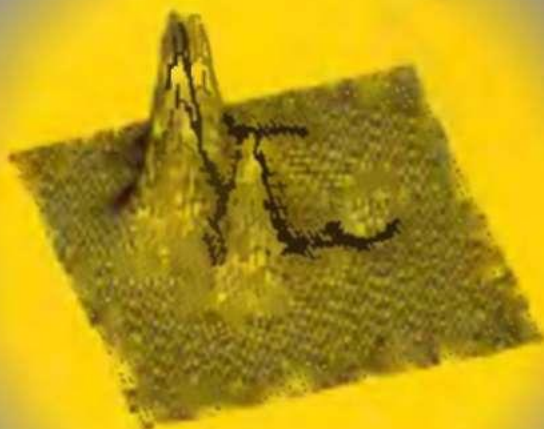


ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ ●

Н.Ф. Степанов

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ



Издательство «МИР»

Издательство Московского университета

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ

Н. Ф. Степанов

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

*Рекомендовано Советом по химии
УМО университетов
в качестве учебника для студентов
химических факультетов университетов*



Москва «Мир»
Издательство Московского университета
2001

УДК 530.145 + 541.1

ББК 17.8

C79

Степанов Н. Ф.

C79 **Квантовая механика и квантовая химия.** — М.: Мир, 2001. — 519 с., ил. (Теоретические основы химии).

ISBN 5-03-003414-5

Учебное издание соответствует программе учебных курсов университетов. Подробно излагаются основные положения квантовой теории и ее химические приложения. Каждая глава снабжена набором вопросов и задач для самостоятельной работы.

Для студентов университетов и технических вузов.

ББК 17.8

Издание осуществлено совместно с Издательством Московского университета

Редакция литературы по химии

Учебное издание

Николай Федорович Степанов

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Зав редакцией канд хим наук Т. И. Почкаева. Ведущий редактор Р. Г. Есакова

Художник Э. А. Смирнов. Художественный редактор Н. В. Зотова

Технический редактор Е. В. Денюкова. Корректор Н. Ф. Мазотова

Лицензия ЛР № 010174 от 20.05.97 г

Подписано в печать 22.03.01. Формат 60×90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура NewtonС. Объем 16,25 бум. л. Усл. печ. л. 32,50. Уч.-изд. л. 31,23

Изд. № 3/9781. Тираж 5000 экз. Зак. 1395

Издательство «Мир»

Министерства РФ по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций

107996, ГСП-6, Москва, 1-й Рижский пер., 2

ППП «Типография Наука»

121099, Москва, Шубинский пер., 6

ISBN 5-03-003414-5

© «Мир», 2001

Предисловие

Курс квантовой механики и квантовой химии на химических факультетах университетов представляет собой начальное введение в основной раздел современной теоретической химии, без знания которого работать в химии, конечно, можно, как можно работать без знания математики. Любая теория, однако, дает определенную широту взгляда, позволяет увидеть общие стороны казалось бы разнородных явлений и открывает возможности для сравнения различных объектов и проведения аналогий между их свойствами. Математически оформленная теория дает к тому же и возможность рассчитать свойства объектов. Так, классическая теория химического строения позволяет сказать, пусть на основе только лишь феноменологических построений, какова может быть структура химического соединения, каковы особенности этой структуры и свойств рассматриваемого соединения сравнительно с другими соединениями, каков набор химических и физико-химических свойств должен быть присущ этому соединению. Квантовая теория оперирует более детальной информацией о строении вещества, что позволяет ей объяснять и предсказывать многие свойства химических соединений (и особенности проявления этих свойств), в том числе такие, которые подчас неподвластны классической теории, например свойства возбужденных состояний, хотя, конечно, по своей общности выводов квантовая теория в чем-то и уступает классической теории.

Квантовая химия – это раздел теоретической химии, в котором строение и свойства химических соединений, их взаимодействия и превращения рассматриваются на основе представлений квантовой механики и экспериментально установленных закономерностей, в том числе описываемых классической теорией химического строения. Одно из наиболее важных ее направлений – изучение элементарных актов химических превращений, подчас выделяемое в последние годы отдельно как химическая динамика. Квантовая химия использует математический аппарат и методы квантовой механики для описания и расчета свойств химических соединений, начиная с атомов и простейших молекул и кончая такими высокомолекулярными соединениями, как белки, и

конденсированными фазами, где подчас невозможно уже рассматривать лишь отдельные низкомолекулярные фрагменты. Начало развитию квантовой химии положили работы, выполненные в период становления квантовой механики, т.е. во второй половине 20-х и начале 30-х годов. Многие из основоположников этой науки упомянуты в тексте книги в связи с теми идеями и методами, которые были ими высказаны и разработаны.

С момента своего возникновения квантовая химия была связана главным образом с изучением электронного строения молекул, т.е. электронного распределения в стационарных состояниях, а также состава входящих в волновую функцию молекулярных орбиталей, взаимного расположения уровней энергии занятых и виртуальных орбиталей и т.п. Были предприняты многочисленные попытки интерпретировать такие понятия классической теории, как валентность, химическая связь, кратность химической связи и др. Одновременно были введены и многие новые понятия, такие как гибридизация, σ - и π -связи, трехцентровые связи и т.д., часть из которых прочно вошла в язык современной химической науки, тогда как другие оказались менее удачными и сейчас уже хорошо забыты. К тому же и содержание большинства понятий, возникающих внутри квантовой химии, заметно трансформировалось с течением времени. В квантовой химии было введено большое число различных корреляций между экспериментально наблюдаемыми для вещества и вычисляемыми для отдельных молекул величинами. Сама по себе химия является в существенной степени корреляционной наукой, базирующейся прежде всего на установлении соответствия между свойствами соединений и их строением и последующем предсказании требуемой информации для других соединений. По этой причине богатейший набор информации о строении, в том числе электронном строении соединений, предоставляемый квантовой химией, оказался как нельзя кстати для дальнейшего активного развития химической науки. Так, на основе квантовохимических представлений была развита качественная теория реакционной способности молекул, были сформулированы правила сохранения орбитальной симметрии, сыгравшие важную роль при исследовании и интерпретации реакций химических соединений.

Развитие квантовой химии шло обычным для науки путем, примечательным тем, что по мере достижения совершенства на каком-либо уровне появлялось достаточное число примеров, убеждающих в явной недостаточности этого уровня во многих

аспектах. Например, развитие вычислительных методов квантовой химии показало сначала слишком упрощенный характер целого ряда исходных качественных ее представлений, затем – после бурного расцвета полуэмпирических методов – выявило их многочисленные недостатки, что постепенно привело к пониманию необходимости расчетов в неэмпирических вариантах метода молекулярных орбиталей, т.е. в приближении Хартри–Фока. И как только здесь была достигнута возможность пользоваться результатами неэмпирического расчета в широкой повседневной практике, назрело понимание того, что для достижения результатов, сравнимых с лучшими экспериментальными, требуется существенное усложнение конструкции волновой функции и переход к многоконфигурационным приближениям, к учету электронной корреляции. Конечно, после каждого этапа достижения того или иного совершенства остается четкое представление о том, где более простые подходы обеспечивают правильный ответ, а где нужен переход к новому уровню приближений. Однако появление все новых классов соединений, новых типов возбужденных состояний, новых химических реакций дает основание надеяться на то, что спокойной жизни ни химикам, ни квантовым химикам в будущем ждать не приходится. К счастью, такая беспокойная жизнь связана, в основном, с избытком, а не с недостатком возможностей для работы.

Сегодня квантовая химия позволяет с высокой точностью вычислять равновесные межъядерные расстояния и валентные углы, барьеры внутреннего вращения, энергии образования и энергии диссоциации, частоты и вероятности переходов под влиянием электромагнитного излучения в весьма широком диапазоне длин волн (от рентгеноэлектронных спектров до спектров ЯМР), энергии активации, сечения и константы скорости простейших химических реакций. В ходе квантовохимических расчетов для многих молекул было обнаружено, с одной стороны, существование значительного числа минимумов на потенциальных поверхностях, разделенных часто невысокими барьерами (нежесткие молекулы), была установлена высокая чувствительность электронного распределения к изменениям ядерной конфигурации, а с другой стороны, были подтверждены и постулируемые классической теорией возможности переноса локальных характеристик отдельных фрагментов молекул в рядах родственных соединений и т.п. Квантовая химия значительно облегчает интерпретацию различных экспериментальных спектров,

позволяя привлекать для анализа данные не только по частотам переходов, но и по интенсивностям и по контурам полос. Она играет определяющую роль при получении информации о межмолекулярных взаимодействиях, при разработке моделей влияния среды на молекулу, в том числе в задачах адсорбции и гетерогенного катализа. В настоящее время быстро развиваются квантовохимические подходы к описанию эволюции химических систем, в частности эволюции возбужденных молекул после воздействия на них того иного внешнего поля, например лазерного излучения. Можно упомянуть и о роли квантовой химии при изучении высокомолекулярных соединений, при построении моделей в молекулярной биологии и квантовой фармакологии, а также в химическом материаловедении.

Очевидно, что при первоначальном знакомстве с квантовой механикой и квантовой химией все многообразие проблем затрагивать не имеет смысла. Такое знакомство должно лишь дать представление о самой науке и о тех основных методах, которыми она пользуется при получении результатов. К тому же квантовая химия подчас опирается на такой математический аппарат, который в университетских курсах по математике для студентов химического профиля отсутствует, что также не позволяет ввести ряд ее важных разделов в начальный курс. По этим соображениям в настоящем учебнике опущены разделы по динамике молекул при их возбуждении и химических превращениях, по использованию методов вторичного квантования и функции Грина, по квантовохимическим проблемам теории твердого тела и т.п. В лучшем случае они лишь бегло упоминаются. Кроме того, почти не представлена теория атома, поскольку имеется учебник И. В. Абаренкова, В. Ф. Братцева и А. В. Тулуба "Начала квантовой химии", в котором этот раздел изложен подробно и хорошо. И наконец, не представлены и очень многие качественные подходы, особенно распространенные в органической химии, которые возникли на базе квантовохимических представлений путем настолько значительных их упрощений, что превратились, по- существу, в некоторое подобие мнемонических правил, весьма полезных для практики, но уже заметно выходящих за рамки квантовой химии.

Построение учебника таково. Первые главы посвящены началам квантовой механики. Далее следуют главы, в которых представлен основной каркас системы приближений, вводимых при рассмотрении молекулярных задач, а также принципы отвечающих этим приближениям квантовохимических методов. Наконец, в

последующих главах представлены прикладные и более специальные задачи квантовой химии. Каждая глава нумеруется римской цифрой, каждая формула в тексте – номером главы, параграфа и порядковым номером в параграфе (при ссылке на формулу из этого же параграфа указывается лишь ее порядковый номер). Такая же нумерация принята и для рисунков, причем для простоты в номерах формул и рисунков римская цифра заменена на арабскую.

Автор весьма благодарен сотрудникам лаборатории строения и квантовой механики молекул: В. И. Пупышеву, Ю. В. Новиковской, А. В. Щербинину, А. Ю. Ермилову, А. В. Медведеву, а также В. И. Путляеву, М. Н. Путляевой, А. А. Кубасову и Т. И. Пархоменко за исключительно большую помощь в ходе написания и подготовки рукописи книги к изданию. Буду искренне признателен всем, кто выскажет свои замечания по тексту книги и предложения по его улучшению.

Краткая вспомогательная сводка определений и соотношений из линейной алгебры и функционального анализа

Математический аппарат квантовой механики во многом опирается на линейную алгебру и функциональный анализ, поэтому имеет смысл предпослать изложению квантовой механики краткую сводку ряда определений и результатов из этих разделов математики.

а. В векторном пространстве \mathfrak{N} конечной размерности n всегда можно выбрать базис из векторов e_1, e_2, \dots, e_n , так что любой вектор x , принадлежащий \mathfrak{N} (записывается как $x \in \mathfrak{N}$), может быть представлен в виде линейной комбинации базисных векторов:

$$x = x_1 e_1 + x_2 e_2 + \dots + x_n e_n = \sum_{i=1}^n x_i e_i. \quad (0.1)$$

Каждое из чисел x_i , определяющее вектор x в заданном базисе, называется компонентой вектора, так что вектор x задается совокупностью его компонент. Базис фактически определяет систему координат, в которой определен каждый вектор пространства.

Для каждой пары векторов x и y можно определить их скалярное произведение $x \cdot y \equiv (x, y)$ как такое в общем случае комплексное число, которое удовлетворяет следующим требованиям (аксиомам):

- 1°. $(x, y) = (y, x)^*$;
 - 2°. $(ax, y) = a^*(x, y)$;
 - 3°. $(x + z, y) = (x, y) + (z, y)$;
 - 4°. $(x, x) \geq 0$.
- (0.2)

Здесь a – произвольное (комплексное) число, звездочка обозначает знак комплексного сопряжения, и знак равенства в 4° выполняется только при условии, что $x \neq 0$. Из 2° и 1° непосредственно следует, что $(x, ay) = a(x, y)$. Скалярное произведение вектора x на самого себя определяет квадрат его длины: $x^2 = \|x\|^2 = (x, x)$. Два вектора, скалярное произведение которых равно нулю, называются ортогональными.

Если учесть для x и y представление в виде (1), то с учетом

аксиом (2) придем к соотношению:

$$(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{i,j=1}^n x_i y_j (\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j), \quad (0.3)$$

позволяющему сказать, что скалярное произведение любых двух векторов из \mathfrak{N} полностью определяется заданием их компонент x_i и y_j в выбранном базисе и набором чисел $S_{ij} = (\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j)$. Этот набор чисел можно записать в виде матрицы \mathbf{S} с элементами S_{ij} , причем индекс i есть номер строки, а индекс j – номер столбца этой матрицы. Для базиса ортогональных векторов $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = 0$ при $i \neq j$. Кроме того, будем всегда предполагать (если не оговорено противное), что в качестве базисных выбираются векторы единичной длины: $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_i) = 1$ для любого i (что обозначается как $\forall i$). Другими словами, $(\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$, причем δ_{ij} – символ Кронекера, равный 1 при $i = j$ и равный нулю при $i \neq j$. Такой базис называется ортонормированным. Компоненты y_j ($j = 1, 2, \dots, n$) вектора \mathbf{y} допускают запись в виде матрицы с n строками и одним столбцом, т.е. в виде вектор-столбца:

$$\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix}. \quad (0.4)$$

Для каждого вектора наряду с длиной может быть определена и его ориентация относительно выбранного базиса с помощью направляющих косинусов углов между вектором \mathbf{x} и единичными базисными векторами \mathbf{e}_i :

$$\cos \phi_i = (\mathbf{x}, \mathbf{e}_i) / x = (\mathbf{x}/x, \mathbf{e}_i) = (\mathbf{n}, \mathbf{e}_i), \quad (0.5)$$

где \mathbf{n} – единичный вектор в направлении \mathbf{x} .

На векторном пространстве \mathfrak{N} можно определить линейные операторы \mathbf{A} как некоторые преобразования, переводящие векторы из \mathfrak{N} вновь в векторы из этого же пространства \mathfrak{N} (в более общем случае – в векторы другого пространства \mathfrak{N}'):

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}\mathbf{x}, \quad (0.6)$$

и удовлетворяющие требованиям линейности:

$$\begin{aligned} 1^\circ. \mathbf{A}(a\mathbf{x}) &= a\mathbf{A}\mathbf{x}, \text{ где } a \text{ – произвольное число;} \\ 2^\circ. \mathbf{A}(\mathbf{x} + \mathbf{y}) &= \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{A}\mathbf{y}. \end{aligned} \quad (0.7)$$

Поскольку x и y можно представить в виде (1), то соотношение (6) переписется с учетом линейности оператора A :

$$\sum_{j=1}^n y_j \mathbf{e}_j = A \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{e}_i = \sum_{i=1}^n x_i A \mathbf{e}_i. \quad (0.8)$$

Каждый из векторов $A \mathbf{e}_i$ можно тоже разложить по базису векторов \mathbf{e}_j : $A \mathbf{e}_i = \sum a_{ji} \mathbf{e}_j$, так что:

$$\sum_j (y_j - \sum_i x_i a_{ji}) \mathbf{e}_j = 0,$$

или, если учесть, что базисные векторы \mathbf{e}_j , по определению, линейно независимы, то

$$y_j = \sum_{i=1}^n a_{ji} x_i, \quad (0.9)$$

что в матричных обозначениях будет выглядеть следующим образом:

$$\mathbf{y} = A \mathbf{x},$$

где \mathbf{x} и \mathbf{y} – вектор-столбцы, A – матрица с элементами a_{ji} :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что любой линейный оператор, определенный на \mathfrak{R} , допускает представление в виде матрицы A .

б. Для матриц при их классификации вводятся следующие определения. Если числа строк и столбцов у матрицы одинаковы, то она квадратная, если нет – то прямоугольная (имеет вид прямоугольника). Матрица $\tilde{A} = A^T$ с элементами, определенными требованием $\tilde{a}_{ij} = a_{ji}$, называется транспонированной по отношению к A , а матрица A^* с элементами $(a^*)_{ij} = (a_{ji})^*$ – комплексно сопряженной A . Если у матрицы A элементы таковы, что $a_{ij} = a_{ji}$, то она симметрична, если $a_{ij} = -a_{ji}$, то кососимметрична. Если все элементы матрицы A при разных индексах i и j равны нулю, то она диагональна, если к тому же у диагональной матрицы все элементы равны одному и тому же числу a , то она называется скалярной, а при условии $a = 1$ – единичной матрицей E (или I). Сумма диагональных элементов матрицы A называется ее следом и обозначается либо как $\text{Sp}A$, либо как $\text{tr}A$.

Определителем, или детерминантом квадратной матрицы A порядка n называется многочлен, каждый член которого – снабженное определенным знаком произведение n элементов матрицы A , взятых по одному из каждой строки и каждого столбца:

$$\sum (\pm a_{1i_1} a_{2i_2} \dots a_{ni_n}). \quad (0.10)$$

В этом выражении суммирование проводится по всем перестановкам

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix}$$

чисел $1, 2, \dots, n$, и перед произведением берется знак “+”, если перестановка четная и знак “-”, если перестановка нечетная. Таким образом, многочлен (10) содержит $n!$ членов, из которых $n!/2$ входят со знаком “+” и $n!/2$ – со знаком “-”. Для определителя матрицы A приняты обозначения $\det A$, или $\det \|a_{ij}\|$. Так, для матрицы второго порядка

$$\det A = \det \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21};$$

для матрицы третьего порядка

$$\det A = a_{11}a_{22}a_{33} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32}$$

и т. д.

Основные свойства определителей:

1°. Определитель не изменится, если в матрице A строки заменить на столбцы, а столбцы – на строки, т.е. если матрицу A транспонировать: $\det A^T = \det A$.

2°. Определитель меняет знак, если поменять местами любые две строки (или два столбца) матрицы A ; отсюда следует, что если две строки (или столбца) матрицы A пропорциональны, т.е. $a_{ij} = \beta a_{kj}$ для любого j , где β – некоторое число, то $\det A = 0$.

3°. Общий множитель всех элементов любой строки (или столбца) матрицы A можно вынести за знак определителя.

4°. Определитель не меняется, если к элементам какой-либо его строки (столбца) добавить элементы другой строки (столбца), умноженные на произвольный множитель.

Отметим, что в качестве элементов a_{ij} матриц A могут выступать и функции, например $a_{ij}(x, y, z)$. Тогда определители $\det A$ также будут в общем случае функциями соответствующих переменных; они называются функциональными определителями.

Сумма двух матриц A и B , имеющих одинаковое число строк и одинаковое число столбцов, т.е. двух матриц одинаковой размерности, определяется как матрица с элементами $a_{ij} + b_{ij}$. Произведение C двух матриц A и B определяется как матрица с элементами $c_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj}$; следовательно, для существования

произведения C необходимо, чтобы число столбцов у A равнялось числу строк у B . В общем случае произведения AB и BA различны, т.е. другими словами, матрицы A и B не коммутируют. Квадратная матрица A , определитель которой не равен нулю, называется несингулярной, или неособенной, в противном случае – сингулярной, или особенной.

Если для квадратной матрицы A найдется такая матрица B , что $AB = E$, то матрица B называется обратной по отношению к A , что обычно указывается просто символом A^{-1} . Отметим, что $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Определитель произведения двух квадратных матриц одной и той же размерности равен произведению их определителей. Отсюда следует, что если у матрицы A есть обратная, то она неособенная, т.к. $\det(AA^{-1}) = \det A \det A^{-1} = \det E = 1$. Это же соотношение показывает, что $\det(A^{-1}) = (\det A)^{-1}$.

в. Поскольку при действии матрицы A на вектор x вновь получается некоторый вектор z , то с учетом (3) можно определить скалярное произведение вектора z и, например, вектора y ; так, в ортонормированном базисе

$$(y, z) = (y, Ax) = \sum_i y_i^* z_i = \sum_{i,k} y_i^* a_{ik} x_k = \sum_k \left(\sum_i a_{ki}^T y_i^* \right) x_k,$$

и так как сумма не зависит от обозначения индекса суммирования, в последнем выражении можно поменять индексы i и k местами. Тогда

$$(y, Ax) = \sum_i \left(\sum_k (a_{ik}^T)^* y_k \right) x_i = (A^\dagger y, x), \quad (0.11)$$

где A^\dagger – матрица с элементами $(a^\dagger)_{ij} = a_{ji}^*$, т.е. матрица, одновременно транспонированная и комплексно-сопряженная по отношению к A . Такая матрица называется эрмитово-сопряженной матрице A . В том случае, когда $A^\dagger = A$, матрица называется эрмитовой, или самосопряженной. В вещественном пространстве эрмитова матрица является симметричной.

Матрицы, преобразующие векторы пространства \mathfrak{R} без изменения их длины:

$$x \rightarrow Ax, \text{ так что } (Ax, Ax) = (x, x) \text{ для любого } x \in \mathfrak{R},$$

называются унитарными, либо в вещественных пространствах – ортогональными.

Вектор x , сохраняющий с точностью до знака свое направление при действии на него матрицы (оператора) A , но, быть может, меняющий свою длину:

$$Ax = \lambda x, \quad (0.12)$$

называется собственным вектором этой матрицы, а число λ – соответствующим ему собственным значением. Соотношение (12) может быть переписано в виде

$$(A - \lambda E)x = 0, \quad (0.13)$$

показывающем, что имеется система линейных однородных уравнений относительно неизвестных x_i ; нетривиальное решение у такой системы существует только при условии, что определитель матрицы $A - \lambda E$ равен нулю: $\det(A - \lambda E) = 0$. Это условие, называемое вековым уравнением, требует обращения в нуль полинома, не превышающего, очевидно, по своей степени числа строк или столбцов квадратной матрицы A , т. е. ее порядка. Определив λ как корни такого полинома, далее из системы уравнений (13) можно найти компоненты x_i вектора x с точностью до некоторого постоянного множителя, общего для всех компонент.

Характерной особенностью эрмитовых и вещественных симметричных матриц является то, что их собственные векторы образуют полный набор, т.е. для этих матриц порядка n , действующих на векторы n -мерного пространства, число линейно независимых собственных векторов также равно n . Следовательно, собственные векторы могут быть выбраны в качестве базиса в \mathfrak{R} . К тому же они и ортогональны, так как для двух собственных векторов x и y с собственными значениями λ_x и λ_y справедлива цепочка равенств

$$\lambda_x (y, x) = (y, \lambda_x x) = (y, Ax) = (Ay, x) = (\lambda_y y, x) = \lambda_y^* (y, x), \quad (0.14)$$

и, если $\lambda_x \neq \lambda_y^*$, то $(y, x) = 0$, а если $\lambda_x = \lambda_y^*$, то любая линейная комбинация векторов x и y в силу линейности оператора A будет вновь собственным вектором с тем же собственным значением. Поэтому, например, вместо вектора y можно будет взять вектор $c_1 x + c_2 y$, собственный для A с тем же собственным значением, что и для вектора x , но с такими коэффициентами c_1 и c_2 , при

которых он будет ортогонален x . Равенства (14) при $x = y$ одновременно показывают, что $\lambda_x = \lambda_y^*$, т.е. собственное значение эрмитовой матрицы A (или эрмитова оператора A) на произвольном векторе z также всегда вещественно:

$$(z, Az)^* = (Az, z) = (z, Az). \quad (0.15)$$

2. Для множества функций $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots$ также можно определить операции сложения и умножения на число с удовлетворением всех требований, предъявляемых к операциям векторного пространства. Следовательно, это множество может рассматриваться как линейное (векторное) пространство, элементами (векторами) которого служат функции φ_i . Естественно, что в зависимости от того, как определены эти функции, могут получаться разные пространства: например, пространство \mathfrak{C} непрерывных на отрезке $[a, b]$ функций $\varphi_i(x)$ отлично от пространства функций, непрерывных на этом отрезке вместе со своими первыми производными; пространство функций, обращающихся на концах этого отрезка в нуль: $\varphi(a) = \varphi(b) = 0$, отлично от пространства функций, обращающихся на одном из концов, скажем a , в нуль вместе со своей первой производной и т.п.

Тем не менее, для таких функциональных пространств пригодны многие понятия и результаты, получаемые в конечномерных пространствах. Здесь также можно ввести скалярное произведение функций φ_i и φ_j , обозначаемое либо как (φ_i, φ_j) , либо, что более часто используется в квантовой механике, как $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$, и удовлетворяющее аксиомам, аналогичным (2):

- 1°. $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle^*$;
- 2°. $\langle a\varphi_i | \varphi_j \rangle = a^* \langle \varphi_j | \varphi_i \rangle$ (a — число);
- 3°. $\langle \varphi_i + \varphi_j | \varphi_k \rangle = \langle \varphi_i | \varphi_k \rangle + \langle \varphi_j | \varphi_k \rangle$;
- 4°. $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle \geq 0$, равенство выполняется только при $\varphi_i = 0$.

Под символом скалярного произведения $\langle \varphi | \psi \rangle$ могут подразумеваться весьма различные операции, лишь бы при этом выполнялась совокупность требований 1° — 4°. Пространство функций, в котором определено скалярное произведение (16) в физике часто называют гильбертовым, хотя это определение несколько отлично от того, что подразумевают под гильбертовым пространством в математике (где требуется еще и полнота относительно нормы, порождаемой этим скалярным произведением, тогда как в отсутствие этого требования пространство называется предгильбертовым, или унитарным).

В квантовой механике для функций φ , скалярное произведение обычно определяется интегралом вида

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx, \quad (0.17)$$

если функции зависят от одной переменной x , либо интегралом по всей той совокупности переменных, от которых зависят функции φ_i и φ_j . Такое пространство функций носит название пространства \mathfrak{L}_2 . Норма функции φ_i в этом пространстве (аналог длины вектора), определяется как $\|\varphi_i\| = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle^{1/2}$, причем для пространства \mathfrak{L}_2 требуется, чтобы норма была конечна: $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle^{1/2} \leq \infty$.

Функции, скалярное произведение которых равно нулю, называются ортогональными, тогда как функции $\varphi_i / \|\varphi_i\|$ — нормированными. Множество функций, взаимно ортогональных и нормированных, называется ортонормированной системой функций. В гильбертовом пространстве (понимаемом в математическом смысле этого термина) существуют так называемые полные ортонормированные системы функций φ_i , или базисные системы, обладающие тем свойством, что любая функция φ из этого пространства может быть представлена в виде ряда

$$\varphi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad c_i = \langle \varphi_i | \varphi \rangle. \quad (0.18)$$

носящего название ряда Фурье для этой функции. В “физическом” гильбертовом пространстве положение с представлением функций φ в виде рядов Фурье сложнее, в силу чего на более детальном обсуждении этих вопросов мы здесь останавливаться не будем. Отметим лишь, что наряду с суммами вида (18) в этих пространствах появляются и интегралы Фурье от множества функций, дополняющих набор входящих в сумму (18) функций до полного.

Точно также, как и в конечномерных пространствах, в функциональных пространствах (в общем случае бесконечномерных) могут быть введены преобразования функций, т.е. операторы A , различные по своим основным свойствам, матричные элементы операторов, представляемые скалярными произведениями функций φ_i на преобразованные оператором A функции φ_j :

$$A_{ij} = \langle \varphi_i | A | \varphi_j \rangle \quad (0.19)$$

и т. п. Здесь также могут быть выделены линейные операторы и проведена их классификация, в частности, определены симметричные и кососимметричные операторы, эрмитовы, унитарные и другие типы операторов. Подробнее все эти стороны теории операторов

будут излагаться по мере представления аппарата квантовой механики. Отметим лишь, что при необходимости получить более полную (и подчас более строгую) информацию можно обратиться к соответствующей учебной литературе либо, например, к “Математическому энциклопедическому словарю” (М.: Советская энциклопедия, 1988), энциклопедии “Математическая физика” (М.: Большая Российская энциклопедия, 1998), либо к книге Г. Корн и Т. Корн “Справочник по математике для научных работников и инженеров”, издававшейся несколько раз, начиная с 1968 г. (в переводе с английского).

Глава I

Исходные положения квантовой механики

§ 1. Основные понятия и постулаты квантовой механики

Квантовая механика возникла в конце 20-х годов XX столетия¹. Будучи тесно связанной по своим исходным представлениям с классической механикой, она обладает и рядом заметно отличающихся и необычных для классической механики сторон, затрудняющих ее понимание при первоначальном знакомстве с нею. К ней, как и к любой другой науке, надо привыкнуть. Тем не менее, сегодня это уже хорошо сформировавшаяся наука, которую широко используют в физике, химии, молекулярной биологии и ряде других разделов естествознания, и без знания основ которой немислимо понимание языка современной теоретической химии.

а. Исходные понятия. Как и в любом другом разделе теоретической физики, в квантовой механике имеется система понятий, которые вводятся без каких-либо дополнительных определений и предполагаются интуитивно очевидными, например понятия пространства и времени. К ним относится и понятие элементарной частицы как некоторого точечного образования, характеризуемого массой m и зарядом q , а также, если есть в том необходимость, – и другими величинами (например спином, см. § 5 гл. II). Вместо элементарных частиц часто используют термин “микрочастица”, имеющий более широкое толкование, поскольку под микрочастицей может подразумеваться и система, составленная из элементарных частиц, но выступающая в рамках рассматриваемого круга задач как единое точечное бесструктурное образование с фиксированными массой, зарядом и другими характеристиками. Так, при рассмотрении атомных и молекулярных систем к микрочастицам относят атомные ядра, внутренней структурой которых в подавляющем большинстве химических задач можно пренебречь.

¹ Ее предшественница, так называемая старая квантовая теория, была введена датским физиком Нильсом Бором в 1913 г. при объяснении спектров атома водорода; далее она была развита рядом исследователей, в частности немецким физиком Арнольдом Зоммерфельдом.

Положение частицы в пространстве определяется при выбранной системе отсчета (системе координат) ее радиусом-вектором, либо координатами этого вектора. Помимо положения каждой частицы в системе микрочастиц считается заданным и момент времени t . Предполагается, что наряду с указанными исходными понятиями в квантовой теории определены и многие другие аналоги представлений классической механики, такие как импульс частицы, ее момент импульса и т.п. Однако, прежде чем говорить об этих величинах, остановимся на том, как определяется состояние классической и квантовой систем микрочастиц.

В классической механике состояние системы в данный момент времени считается определенным, если известны положения всех входящих в нее материальных точек и их скорости (либо импульсы), а также связи, ограничивающие возможные перемещения этих точек. В квантовой механике ситуация оказывается более сложной. Предполагается, что мы не можем точно указать положение каждой частицы в системе, эти положения могут быть известны нам лишь с вполне определенными вероятностями их появления (при измерении). Квантовое состояние считается заданным, если задана некоторая функция пространственных переменных частиц и времени, которая позволяет вычислить по определенным правилам не только указанные вероятности, но и все остальные характеристики системы частиц. Такая функция, называемая функцией состояния, или волновой функцией, очевидно, должна удовлетворять некоторому уравнению (или уравнениям), которое необходимо ввести наряду с правилами, позволяющими вычислить все требуемые характеристики системы. Это уравнение по аналогии с уравнениями классической механики может быть названо уравнением движения.

Как уже сказано, характерной особенностью квантовой механики с первых шагов ее создания была тесная связь с идеями и аппаратом классической механики. В частности, предполагалось, что уравнения квантовой механики, представленные в достаточно общей форме, должны переходить при определенных условиях, например, при достаточно больших массах частиц, в обычные уравнения классической теории. Другими словами, если сформулировать каким-то образом понятие предельного перехода, то при таком переходе квантовые уравнения должны приобретать вид и смысл уравнений классической механики. Это утверждение, названное принципом соответствия, играет фундаментальную роль в квантово-механических построениях. Оно было весьма существ-

венным на этапе создания квантовой теории, оно продолжает быть таковым и сегодня, когда развитие теории привело к необходимости выявления множества общих для обеих механик результатов и способов их описания, в частности при рассмотрении динамических задач.

б. Функция состояния и операторы наблюдаемых.

Поскольку положения частиц в пространстве и, соответственно, их скорости (или импульсы) не определены, то в квантовой механике нет понятия движения частиц в том смысле, в котором оно используется в классической теории. В общем случае меняются лишь вероятности для каждой частицы системы быть в заданной точке пространства. Это приводит к тому, что нет и перемещений частиц как таковых, а следовательно, и нет смысла говорить, например, о скорости перемещения той или иной частицы. Подобные наводящие соображения подсказывают, что функция состояния, определяющая поведение квантовомеханической системы, должна быть функцией лишь координат частиц и времени, но не их скоростей или импульсов: $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t)$.

Каждой физически наблюдаемой величине должно очевидно отвечать некоторое правило, позволяющее так преобразовать функцию Ψ , чтобы с вновь полученной функцией можно было бы вычислить эту наблюдаемую, причем такое правило не должно зависеть от того, для какого состояния, определяемого функцией Ψ , наблюдаемая величина находится. Другими словами, для каждой наблюдаемой A должен быть задан соответствующий ей оператор A (т.е. правило преобразования), переводящий функцию состояния Ψ в новую функцию Φ , которая вместе с функцией Ψ и позволит определить в конечном итоге численное значение этой наблюдаемой. Как определить последовательность действий при таком вычислении, необходимо было бы выяснять особо, однако вряд ли на данном этапе делать это целесообразно, поскольку наводящие соображения хотя и весьма полезны, но заменить систему постулатов, аксиоматику теории не могут. Они, конечно, помогают адаптироваться к этой системе, помогают понять, пусть на весьма нестрогом уровне, о чем идет речь, тем не менее увлекаться слишком большим их числом пока не будем.

в. Постулаты. Итак, попытаемся дать некоторую начальную аксиоматику квантовой механики, которую на последующих этапах дополним еще некоторыми постулатами и уточнениями.

1. Состояние квантовой системы из N микрочастиц полностью определяется функцией состояния, или волновой

функцией $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t)$, где $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ – радиусы-векторы частиц. В общем случае эта функция является комплексной. Если $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N = \prod d\mathbf{r}_k$ – элемент объема в пространстве переменных N частиц, то величина $dW = |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; t)|^2 d\tau$ пропорциональна вероятности найти в момент времени t первую частицу вблизи точки с радиусом-вектором \mathbf{r}_1 в объеме $d\mathbf{r}_1 \equiv dx_1 dy_1 dz_1$ (т.е. в параллелепипеде с длиной ребер dx_1, dy_1 и dz_1 , одной из вершин которого служит точка \mathbf{r}_1), вторую частицу вблизи точки \mathbf{r}_2 в объеме $d\mathbf{r}_2$ и т.д. Функция $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ при такой интерпретации пропорциональна плотности вероятности, т.е. вероятности, приходящейся на единицу объема (звездочка – символ комплексного сопряжения).

2. Каждая наблюдаемая физическая величина Δ (координата x , сопряженный ей импульс p_x , компоненты момента импульса, например L_x и т.п.) представляется линейным оператором A , и среднее значение $\langle a \rangle$ этой наблюдаемой в квантовом состоянии, определяемом функцией Ψ , задается интегралом вида

$$\langle a \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\tau. \quad (1.1.1)$$

Интегрирование ведется по всей области изменения переменных, например, по каждой декартовой переменной от $-\infty$ до $+\infty$.

Подобного типа интегралы, широко встречающиеся в квантовой механике, обычно обозначаются специальным образом:

$$\int \Psi^* A \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | A | \Psi \rangle; \quad (1.1.2)$$

эти обозначения называются дираковскими (по имени введшего их выдающегося английского физика Поля Дирака).

В частности, оператор координаты, например x , действует на произвольную функцию Φ по весьма простому правилу, согласно которому функция Φ переходит в произведение $x\Phi$. Оператор любой функции $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$, зависящей только от координат, действует аналогично: функция Φ умножается на f и переходит в $f\Phi$.

Оператор импульса, например p_x , переводит функцию Φ в ее частную производную по координате x , канонически сопряженной этому импульсу, и одновременно умножает на $-i\hbar$, где i – мнимая единица, а \hbar – фундаментальная постоянная, носящая название постоянной Планка (по имени выдающегося немецкого физика Макса Планка) и равная $1,0545887 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Все остальные операторы получаются из соответствующих выражений классической механики заменой по указанным правилам координат и импульсов на отвечающие им операторы (при дополнительном условии, о котором речь пойдет ниже: операторы, отвечающие физическим величинам, должны быть эрмитовы).

3. Изменение функции состояния Ψ во времени определяется уравнением Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi. \quad (1.1.3)$$

Это уравнение полностью определяет функцию Ψ при заданной функции состояния в начальный момент времени: $\Psi(\mathbf{r}; t=0) = \Psi_0$. В уравнении (3) H есть не что иное, как оператор Гамильтона, получаемый из обычной классической функции Гамильтона путем замены встречающихся в ней координат и импульсов на соответствующие операторы, представленные в п. 2. Оператор Гамильтона часто называется также гамильтонианом.

Эта система основных положений далее будет дополнена постулатом о спине (§ 5, гл.II) и постулатом о симметрии волновой функции относительно перестановок тождественных частиц (§ 3, гл.IV). Сейчас пока для их введения у нас нет достаточной базы.

г. Примеры. Для одной частицы массы m , положение которой в пространстве определяется ее радиусом-вектором \mathbf{r} , оператор импульса \mathbf{p} имеет в декартовой системе координат следующий вид:

$$\mathbf{p} = p_x \mathbf{i} + p_y \mathbf{j} + p_z \mathbf{k} = \mathbf{i} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) + \mathbf{j} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) + \mathbf{k} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

так что при действии оператора импульса на функцию состояния $\Phi(\mathbf{r}, t)$ частицы получается вектор с компонентами

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x}, \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad \text{и} \quad -i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial z}.$$

Момент импульса \mathbf{L} частицы в классической механике задается выражением $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, где символ \times означает векторное произведение (вектора \mathbf{r} на вектор \mathbf{p}). По определению векторного произведения декартовы компоненты вектора \mathbf{L} имеют вид

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x. \quad (1.1.4)$$

При переходе к квантовомеханическим выражениям мы должны заменить в этих равенствах импульсы p_α ($\alpha = x, y, z$) на соответствующие им операторы, памятуя о том, что операторы координат суть просто умножение на эти координаты:

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y = y \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) - z \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ L_y &= zp_x - xp_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

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

Кинетическая энергия частицы в классической механике определяется равенством: $T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$. Переход к квантовомеханическому оператору должен происходить так, что, например,

$$\begin{aligned} p_x^2 f(x, y, z) &= p_x p_x f(x, y, z) = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x, y, z) = \\ &= (-i\hbar)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, y, z) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, y, z), \end{aligned}$$

где учтено то обстоятельство, что $i^2 = -1$. Поэтому

$$T = \frac{1}{2m} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (1.1.6)$$

Сумма вторых частных производных, стоящая в скобках в последнем равенстве, называется оператором Лапласа. Этот оператор имеет специальное обозначение:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (1.1.7)$$

так что оператор кинетической энергии имеет вид $T = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$.

Если потенциал V , в котором движется частица, зависит только от ее положения в пространстве и времени: $V = V(\mathbf{r}, t)$, то оператор V этого потенциала есть всего лишь умножение соответствующей функции Φ на функцию V .

Функция Гамильтона $H(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ для рассматриваемой задачи об одной частице, находящейся в поле $V(\mathbf{r}, t)$, представляет собой сумму кинетической энергии и потенциала (т.е. потенциальной энергии): $H = T + V$. Следовательно, квантовомеханический оператор Гамильтона, отвечающий этой функции, будет иметь вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t). \quad (1.1.8)$$

Знание этого оператора позволяет записать уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \Psi,$$

решая которое, можно найти и функцию состояния Ψ .

Попробуем теперь написать оператор Гамильтона (а вместе с ним, следовательно, и уравнение Шредингера) для более слож-

ной системы, например для атома гелия. В атоме He имеются три частицы: ядро с массой M и зарядом $Ze = 2e$ и два электрона с массами m и зарядами $-e$, где e – абсолютная величина заряда электрона. Кинетическая энергия такой системы будет складываться из кинетических энергий каждой отдельной частицы:

$$T = T_{\alpha} + T_1 + T_2,$$

где T_{α} – кинетическая энергия ядра He (α -частицы), T_1 и T_2 – кинетические энергии первого и второго электронов. Согласно сказанному выше для одной частицы, ясно, что

$$T_{\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\alpha}, \quad T_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1, \quad T_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2,$$

где каждый из операторов Лапласа содержит вторые частные производные по координатам соответствующей частицы, например

$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$$

и т. п. для второго электрона и ядра.

Потенциал взаимодействия частиц в атоме гелия складывается из попарных потенциалов кулоновского взаимодействия:

$$V = -\frac{2e^2}{R_{\alpha 1}} - \frac{2e^2}{R_{\alpha 2}} + \frac{e^2}{r_{12}},$$

где $R_{\alpha 1}$ и $R_{\alpha 2}$ – расстояния до ядра α от электронов 1 и 2 соответственно, а r_{12} – расстояние между электронами. В этом выражении использована обычно встречающаяся символика: межэлектронные расстояния обозначаются строчной буквой r , а расстояния между электронами и ядрами – прописной буквой R с соответствующими индексами. В молекулах появляются еще и межъядерные расстояния, которые обозначаются как $R_{\alpha\beta}$, где α и β – номера ядер.

Теперь можно написать окончательное выражение для оператора Гамильтона атома He:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{R_{\alpha 1}} - \frac{2e^2}{R_{\alpha 2}} + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (1.1.9)$$

д. Стационарное уравнение Шредингера. В приведенном выше примере построения оператора Гамильтона для атома He встретилось весьма интересное обстоятельство: этот гамильтониан не содержит в явном виде времени. В классической механике это означало бы, что функция Гамильтона постоянна во

времени и равна полной энергии системы. Оказывается, что в квантовой механике отсутствие явной зависимости оператора Гамильтона от времени означает, по-существу, то же самое: сохранение энергии системы. В этом случае явная зависимость от времени может быть только у функции Ψ , причем в качестве частного решения уравнения Шредингера можно попытаться использовать представление $\Psi(\mathbf{r}, t)$ в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от t : $\chi(t)$, а вторая – только от пространственных переменных: $\Phi(\mathbf{r})$, так что

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \chi(t) \cdot \Phi(\mathbf{r}). \quad (1.1.10)$$

Если подставить такую функцию в уравнение Шредингера (1), то в левой его части появится производная по времени только от χ . В правой же части с учетом того, что оператор Гамильтона явно от t не зависит, при действии его на произведение $\chi\Phi$ появятся производные по пространственным переменным лишь от функции $\Phi(\mathbf{r})$, что в итоге приведет к уравнению

$$\Phi(\mathbf{r}) \cdot \left(i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) = \chi(t) \cdot H\Phi(\mathbf{r}).$$

Поделив правую и левую часть на $\Psi = \chi\Phi$ (что допустимо всюду, где Φ и χ не равны нулю), придем к соотношению:

$$\frac{1}{\chi} \left(i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) = \frac{1}{\Phi} H\Phi, \quad (1.1.11)$$

в котором левая часть зависит только от времени, а правая – только от пространственных переменных. Поскольку время и пространственные переменные независимы, то такое равенство может выполняться лишь при условии, что правая и левая его части равны одной и той же постоянной величине E . Как следует из (11), в этом случае мы приходим к двум уравнениям, определяющим отдельно функции χ и Φ :

$$i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} = E\chi(t), \quad (1.1.12a)$$

$$H\Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}). \quad (1.1.12б)$$

Первое из этих уравнений, как нетрудно убедиться прямой подстановкой, имеет решение $\chi(t) = A \exp(-iEt/\hbar)$, где A – некоторая постоянная. Второе уравнение (12б) решать существенно труднее, для большинства задач аналитических решений у него вообще нет. Поэтому приходится вводить численные методы и различные

приближенные подходы, приближенные модели для поиска его решений.

Уравнение (126), носящее название стационарного уравнения Шредингера, и будет основным предметом нашего рассмотрения в последующем изложении. Входящая в него постоянная E имеет ту же размерность, что и оператор Гамильтона, а именно размерность энергии. Более того, как будет показано в § 2, эта постоянная имеет смысл энергии квантовой системы в состоянии, определяемом волновой функцией $\Psi = \Phi(\mathbf{r})\chi(t)$, сомножители которой удовлетворяют уравнениям (12).

Следует заметить, что уравнение (126) в общем случае, конечно, может иметь не одно решение. Разные решения Φ_k будут в общем случае отвечать разным энергиям E_k , хотя возможны к тому же и такие ситуации, когда одной и той же энергии отвечает несколько разных функций состояния Φ_{k_l} ($l = 1, 2, \dots, n$).

е. Система единиц. В квантовой механике атомов, молекул, образованных из них комплексов, кластеров и т.п. объектов удобно пользоваться не теми системами единиц, которые разработаны для макроскопических количеств вещества, например СИ, а теми, которые специально адаптированы к рассмотрению микроскопических объектов. Одной из наиболее часто используемых является атомная система единиц, в которой за основные принимаются следующие:

- единица длины, называемая бор: $1 \text{ бор} = 5,2917706 \cdot 10^{-11} \text{ м в СИ}$;
- единица массы m , равная массе покоя электрона, т. е. $m = 9,109534 \cdot 10^{-28} \text{ г}$;
- единица заряда e , равная абсолютной величине заряда электрона, т. е. $e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} \text{ Кл (кулон)}$;
- постоянная Планка \hbar , равная $1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$.

Эти атомные единицы обычно обозначаются как а.е. массы, а.е. длины и т.п. Через них определяются и другие единицы, например импульса, времени и энергии. Выбор единицы длины определяется тем, что простейшие атомные и молекулярные объекты имеют средние размеры порядка нескольких или нескольких десятков бор; сама же единица 1 бор определена как так называемый боровский радиус для электрона в основном состоянии атома водорода (см. §3, гл.II). Более подробная сводка единиц представлена в Приложении I.

Вид уравнения Шредингера при переходе к атомной системе единиц упрощается. Например, для рассмотренного

примера атома He уравнение Шредингера с гамильтонианом (9) становится таким:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2M} \Delta_{\alpha} - \frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{2}{R_{\alpha 1}} - \frac{2}{R_{\alpha 2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Psi,$$

поскольку $\hbar = 1$, $e = 1$ и $m = 1$. Выражение для временного множителя в функции Ψ в этом случае также приобретает чуть более простой вид: $\chi(t) = A \exp(-iEt)$.

ж. Чистые и смешанные ансамбли. Таким образом, мы ввели основные положения, определяющие состояние квантовой системы, и то основное уравнение движения (уравнение Шредингера), которое позволяет, в принципе, получить функцию состояния такой системы. С функцией состояния далее вычисляются средние значения наблюдаемых величин, характеризующих эту систему.

В квантовой статистической механике, т.е. при наличии большого числа частиц (например, слабо взаимодействующих подсистем – атомов или молекул) имеют дело с состояниями, в которых можно определенно указать лишь вероятность P_i обнаружения того или иного состояния подсистемы, описываемого волновой функцией ψ_i . Следовательно, здесь уже нельзя ввести какую-либо волновую функцию Ψ системы, удовлетворяющую уравнению Шредингера. Можно говорить лишь о некотором “смешанном” состоянии, для которого каким-либо способом определены вероятности обнаружения “чистых” состояний, описываемых волновыми функциями, удовлетворяющими уравнению Шредингера. Такие системы обычно называют смешанными ансамблями, в отличие от чистых ансамблей, находящихся в определенных квантовых состояниях и определяемых каждое своей волновой функцией ψ_i . Поскольку проблемы квантовой статистической теории далее по-существу затрагиваться не будут, то речь ниже будет идти лишь о чистых ансамблях. В следующем параграфе мы более детально остановимся на свойствах волновых функций и на ряде математических аспектов квантовой механики.

Задачи

1. Написать выражение для оператора квадрата момента импульса $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

2. Написать оператор Гамильтона для атома Li; для иона H_2^+ ; для молекулы LiH.

3. Пусть имеется свободная квантовая система, гамильтониан которой явно от времени не зависит. Пусть в момент времени $t = 0$ волновая функция (функция состояния) имеет вид: $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, где c_1 и c_2 – некоторые постоянные, а Ψ_1 и Ψ_2 удовлетворяют стационарному уравнению Шредингера для энергий E_1 и E_2 , соответственно. Как будет выглядеть волновая функция в момент времени t ?

§ 2. Простейшие одномерные задачи

Введение основных положений требует и развития определенного аппарата теории, а также обсуждения ряда вопросов, носящих вспомогательный характер, но определяющих структуру многих квантовомеханических выражений. Прежде всего имеет смысл остановиться на небольшом числе простых задач, иллюстрирующих то, как и какие рассуждения проводятся и какие результаты получаются в квантовой механике.

а. Основные свойства волновых функций. Рассмотрим сначала одномерное стационарное уравнение Шредингера с

оператором Гамильтона $\mathbf{H} = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, которое можно записать, например, следующим образом:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 2m(V(x) - E)\psi. \quad (1.2.1)$$

Существование второй производной требует, чтобы функция ψ была непрерывной вместе со своей первой производной. Вторая же производная определяется поведением потенциала $V(x)$: если он имеет точки разрыва, то разрывной в этих точках будет и вторая производная. Из физических соображений, связанных с вероятностным смыслом $|\psi(x)|^2$ как плотности вероятности обнаружения частицы в точке x , следует требование, чтобы функции ψ были всюду ограниченными.

Вблизи любой точки x_0 , где потенциал ограничен, в том числе и там, где он разрывен (см. рис. 1.2.1а), можно написать

$$\psi = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + O(x - x_0), \quad (1.2.2)$$

где a_0 , a_1 и a_2 – постоянные величины, $O(x - x_0)$ – функция, при

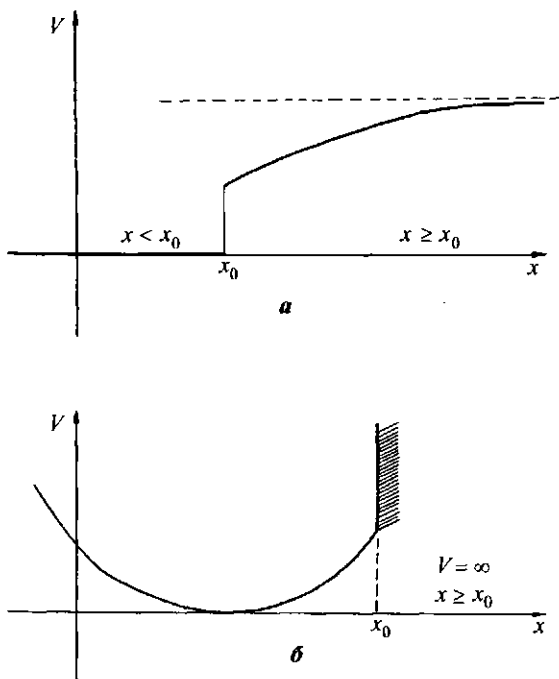


Рис. 1.2.1. Ограниченный потенциал V с точкой разрыва x_0 (а) и потенциал с бесконечно высокой стенкой (б).

$x \rightarrow x_0$ стремящаяся к нулю быстрее, чем $(x - x_0)^2$. Смысл коэффициентов a_i достаточно прост:

$$a_0 = \psi(x_0) \quad \text{и} \quad a_1 = \left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=x_0} \equiv \psi'(x_0),$$

тогда как коэффициент a_2 при наличии точки разрыва различен слева и справа от этой точки и имеет соответствующий смысл половины второй производной ψ по x слева и справа от x_0 . Сказанное означает, что если мы нашли решения ψ_n и ψ_{np} уравнения Шредингера слева (л) и справа (пр) от точки x_0 , то в этой точке они должны удовлетворять так называемым условиям шивания:

$$\psi_n(x_0) = \psi_{np}(x_0) \quad \text{и} \quad \psi_n'(x_0) = \psi_{np}'(x_0). \quad (1.2.3)$$

Несколько отличные условия возникают тогда, когда потенциал $V(x)$ становится равным бесконечности в некоторой области, например при $x \geq x_0$ (рис. 1.2.1б). В области $x \geq x_0$ соотношение (1) будет иметь смысл, только если ψ всюду в этой области обращается в нуль. Другими словами, в этом случае

имеется бесконечно высокая потенциальная стенка, за пределы которой частица не проникает. Слева же от этой стенки функция ψ имеет обычное поведение, например вида (2), так что по существу вводится обычное граничное условие: $\psi_{\text{нр}}(x) = 0$ при $x = x_0$, тогда как первая производная $\psi'_{\text{нр}}(x)$ в точке x_0 при этом не связана какими-либо условиями (кроме, конечно, условия ограниченности).

Если же потенциал $V(x)$ стремится к $\pm\infty$ в точке x_0 , скажем по закону $V(x) = \lambda/|x - x_0|^k$, где λ – постоянная, а $1 \geq k > 0$, то функцию ψ можно представить в виде

$$\psi(x) = a_0 + b|x - x_0|^\epsilon + O(x - x_0), \quad (1.2.4)$$

где $0 < \epsilon < 2$ из тех соображений, что вторая производная в этой точке стремится (по модулю) к бесконечности, а вторая производная функции $O(x - x_0)$ должна быть при этом конечной. Условие же непрерывности производной ψ' в точке x_0 требует и выполнения неравенства $\epsilon \geq 1$.

Подставив выражение (4) в уравнение Шредингера и оставив далее только те члены, которые при $x \rightarrow x_0$ стремятся к бесконечности, получим, в частности, при $k < 1$:

$$\frac{b}{2m} \epsilon(\epsilon - 1)(x - x_0)^{\epsilon-2} = \frac{\lambda a_0}{|x - x_0|^k}. \quad (1.2.5)$$

Это соотношение выполняется лишь при условии $\epsilon - 2 = -k$, т.е. при $\epsilon = 2 - k$, и одновременно при $\frac{b}{2m} \epsilon(\epsilon - 1) = \lambda a_0$, так что в этом случае первая производная в точке x_0 : $\psi'(x_0) = b$ определена через значение функции в этой точке $\psi(x_0) = a$ и параметры задачи.

Для потенциала $V = \lambda/|x - x_0|$, как будет показано в § 3 гл. II при решении задачи об атоме водорода, поведение функции при $x \rightarrow x_0$ определяется выражением $|x - x_0|e^{\alpha|x - x_0|}$, причем параметр α может быть вещественным или мнимым в зависимости от знака λ . Для потенциалов вида $V = \lambda/|x - x_0|^k$ при $k > 1$ можно получить аналогичные оценки, останавливаться детальнее на которых в рамках данного рассмотрения не имеет смысла. Полученных результатов для нас уже достаточно: они вполне определенно свидетельствуют о том, что наличие особенностей у потенциала приводит к дополнительным ограничениям на значения волновых функций и их первых производных в точках этих особенностей.

При переходе к задачам с большим числом измерений

конкретный вид таких ограничений может меняться, однако свойства непрерывности волновой функции и ее первых производных, а также свойство ограниченности ψ остаются существенными и в этих задачах. При рассмотрении задачи с кулоновским потенциалом (задачи об атоме водорода, § 3 гл. II) мы еще вернемся к связи значений волновой функции ψ и ее производной по радиальной переменной в особой точке этого потенциала.

б. Одномерный прямоугольный потенциальный ящик.

В квантовой механике имеется весьма небольшое число аналитически решаемых задач. Задачи, которые обладают простыми решениями, имеют, как правило, весьма важное значение как некоторые модели, аппроксимирующие, по крайней мере качественно, более сложные конструкции и служащие основой для построения более точных подходов. Важным классом таких простых задач являются различные одномерные задачи с прямоугольными потенциалами, когда вся область изменения переменной x разбивается на отдельные отрезки или интервалы, на которых потенциал предполагается постоянным.

Рассмотрим сначала простейшую задачу о нахождении решений стационарного уравнения Шредингера, когда $V(x)$ равен нулю при $x_1 \leq x \leq x_2$ и обращается в бесконечность вне этого отрезка (рис. 1.2.2). Это – так называемая задача о потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками. Пусть для простоты $x_1 = -L/2$, $x_2 = L/2$,

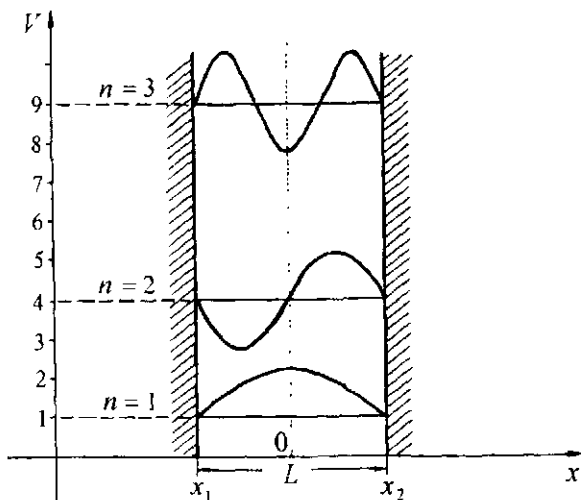


Рис. 1.2.2. Прямоугольный потенциальный ящик. Для первых трех уровней энергии представлены также волновые функции.

где L – некоторая постоянная, определяющая “длину” ящика. В областях $x < x_1$ и $x > x_2$, как следует из п. a , волновая функция ψ равна нулю. В самом же ящике, коль скоро $V(x) = 0$, уравнение Шредингера принимает вид

$$-\frac{1}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (1.2.6)$$

Это дифференциальное уравнение второго порядка имеет в качестве частных решений при заданном E две функции: $\sin kx$ и $\cos kx$, где k определяется при подстановке этих функций в уравнение (6): $k^2 = 2mE$. Общее решение будет иметь вид линейной комбинации частных решений с двумя произвольными постоянными A и B :

$$\psi_E(x) = A \sin \sqrt{2mE}x + B \cos \sqrt{2mE}x. \quad (1.2.7)$$

Полученное решение должно удовлетворять, согласно сказанному в п. a , двум граничным условиям: $\psi_E(-L/2) = \psi_E(L/2) = 0$, т.е.

$$A \sin(-\kappa L/2) + B \cos(-\kappa L/2) = 0 \quad \text{и} \quad A \sin(\kappa L/2) + B \cos(\kappa L/2) = 0.$$

Учитывая далее, что $\sin(-\alpha) = -\sin \alpha$ и $\cos(-\alpha) = \cos \alpha$, из этих двух уравнений нетрудно получить

$$A \sin(\kappa L/2) = B \cos(\kappa L/2) = 0.$$

Так как A и B одновременно обращаться в нуль не могут, как впрочем $\sin(\kappa L/2)$ и $\cos(\kappa L/2)$, то возможны два случая:

$$\text{а) } A = 0, \cos(\kappa L/2) = 0 \quad \text{и} \quad \text{б) } B = 0, \sin(\kappa L/2) = 0.$$

Равенство нулю $\cos \varphi$ означает, что аргумент φ равен $\frac{\pi}{2} + \pi k = \pi \frac{2k+1}{2}$, а равенство нулю $\sin \varphi$ приводит к тому, что $\varphi = \pi k = 2\pi k/2$. Оба эти случая можно представить единообразно следующим образом: $\varphi = \pi n/2$, где $n = 1, 2, \dots$, т.е. произвольное целое число. Поскольку $\varphi = \kappa L/2$, то сразу же получаем: $\pi n = \kappa L$, так что $\kappa = \pi n/L$ или, вспоминая, что $\kappa = \sqrt{2mE}$, окончательно найдем, что уравнение (6) имеет решения, удовлетворяющие граничным условиям, лишь при вполне определенных, дискретных значениях энергии:

$$E_n = \frac{\pi^2}{2mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.2.8)$$

Эти решения имеют вид

$$\psi_n = A_n \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right).$$

Низшему значению энергии E_n отвечает $n = 1$, так что $E_1 = \pi^2/2mL^2$, и (см. рис.1.2.2)

$$\psi_1 = A_1 \sin \frac{\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) = A_1 \cos \frac{\pi x}{L}.$$

Дискретные значения энергии часто называют уровнями энергии, или энергетическими уровнями, а низший уровень – основным. Следующий за основным уровень, называемый первым возбужденным, имеет энергию $E_2 = 4\pi^2/2mL^2 = 4E_1$ и соответствующую волновую функцию (см. рис.1.2.2):

$$\psi_2 = A_2 \sin \frac{2\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) = -A_2 \sin \frac{\pi x}{L}. \quad (1.2.9)$$

Постоянные A_n остаются при этом неопределенными. Как следует в общем случае из уравнения Шредингера (1.1.12), умножение его решения на произвольную постоянную приводит опять к решению этого уравнения с тем же собственным значением E . Это означает, что все решения, различающиеся лишь числовым множителем, отвечают одному и тому же квантовому состоянию. Обычно числовой множитель подбирают на основе некоторого дополнительного условия. Например, если вспомнить про вероятностную интерпретацию $|\psi|^2$, то можно ввести такое условие: вероятность обнаружить частицу где-либо в ящике (но неважно, где конкретно) должна равняться вероятности достоверного события, т.е. 1. В нашем случае это будет означать, что

$$1 = \int_{-L/2}^{L/2} |\psi_n|^2 dx = A_n^2 \int_{-L/2}^{L/2} \sin^2 \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) dx.$$

Воспользовавшись далее простым тригонометрическим соотношением $\sin^2 \varphi = (1 - \cos 2\varphi)/2$ и взяв определенный интеграл от этого выражения, окончательно получим: $1 = A_n^2 L / 2$, так что $A_n = \sqrt{2/L}$ и, следовательно,

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right), \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.2.10)$$

Эти функции позволяют определить плотность распределения вероятности $|\psi_n|^2$ в каждом стационарном квантовом состоянии и, следовательно, позволяют найти средние значения координаты, импульса и других величин в этих состояниях. Так, среднее значение импульса в состоянии φ_n будет получаться как

$$\begin{aligned} \langle p \rangle_n &= \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n p \psi_n dx = \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) \left(-i \frac{d}{dx} \right) \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) dx = \\ &= -i \frac{2\pi n}{L^2} \int_{-L/2}^{L/2} \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) \cos \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) dx, \end{aligned}$$

что после замены переменной x на переменную $\phi = \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right)$ дает

$$\langle p \rangle_n = -\frac{2i}{L} \int_0^{\pi n} \sin \phi \cos \phi d\phi = -\frac{i}{L} \sin^2 \phi \Big|_0^{\pi n} = 0.$$

Среднее значение квадрата импульса в этом состоянии будет равно:

$$\begin{aligned} \langle p^2 \rangle_n &= \frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) \left(-\frac{d^2}{dx^2} \right) \sin \frac{\pi n}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right) dx = \\ &= \frac{\pi^2 n^2}{L^2} \int_{-L/2}^{L/2} \psi_n^2 dx = \frac{\pi^2 n^2}{L^2}. \end{aligned}$$

Зная величины $\langle p^2 \rangle_n$ и $\langle p \rangle_n$, можно без труда найти и дисперсию распределения значений импульса в каждом квантовом состоянии ψ_n :

$$\begin{aligned} D_n(p) &= \langle (p - \langle p \rangle_n)^2 \rangle_n = \\ &= \langle p^2 \rangle_n - 2\langle p \rangle_n \langle p \rangle_n + \langle p \rangle_n^2 = \langle p^2 \rangle_n - \langle p \rangle_n^2, \end{aligned}$$

так что $D_n(p) = (\pi n/L)^2$. Как показывает это соотношение, по мере повышения уровня энергии разброс значений импульса растет линейно в зависимости от n .

Не вдаваясь пока в дальнейшие вычисления различных величин с полученными функциями, отметим лишь, что для координаты, как и для импульса, $\langle x \rangle_n = 0$, а

$$\langle x^2 \rangle_n = \frac{L^2}{12} \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2} \right).$$

Кроме того, отметим еще одно полезное соотношение:

$$\langle p^2 \rangle_n \langle x^2 \rangle_n = \frac{\pi^2 n^2}{12} \left(1 - \frac{6}{\pi^2 n^2} \right) > \frac{1}{4}, \quad (1.2.11)$$

которое потребуется в § 4.

в. Ступенька потенциала. Рассмотрим еще одну задачу такого же типа. Пусть потенциал V равен нулю всюду при $x < 0$ и

равен некоторой конечной величине $V_0 > 0$ при $x \geq 0$ (см. рис. 1.2.3). Слева от нуля ($x < 0$), т.е. в области I, уравнение Шредингера имеет следующие решения:

$$\psi_I = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \equiv a_1 \cos kx + b_1 \sin kx,$$

где $a_1 = A_1 + B_1$, а $b_1 = (A_1 - B_1)i$. Ради простоты получаемых выражений будем пользоваться экспоненциальным представлением функций ψ_{Ia} . Постоянная k определяется непосредственно

из уравнения Шредингера $(-d^2/dx^2)\psi_I = 2mE\psi_I$, так что $k = \sqrt{2mE}$, где m – масса частицы, E – ее энергия. Аналогично в области II ($x \geq 0$) решение уравнения Шредингера $(-d^2/dx^2)\psi_{II} = 2m(E - V_0)\psi_{II}$ может быть записано в виде

а) при $E > V_0$

$$\psi_{IIa} = A_{II} e^{ikx} + B_{II} e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{2m(E - V_0)};$$

б) при $0 < E \leq V_0$

$$\psi_{IIb} = ae^{\lambda x} + be^{-\lambda x}, \quad \lambda = \sqrt{2m(V_0 - E)}.$$

Поскольку λ в ψ_{IIb} – действительная положительная величина, а волновая функция при $x \rightarrow \infty$ должна оставаться ограниченной, то очевидно, что коэффициент a следует выбрать равным нулю, так что $\psi_{IIb} = be^{-\lambda x}$.

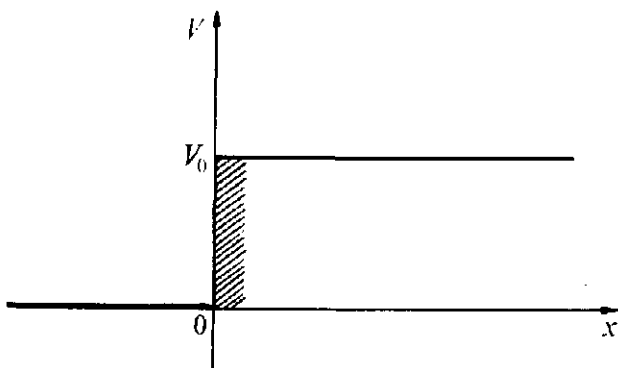


Рис. 1.2.3. Прямоугольная ступенька потенциала.

Функции ψ_I и ψ_{II} , так же как и их производные, должны быть “сшиты” в точке $x = 0$, т.е. в этой точке они должны быть непрерывны. Эти два условия приводят к следующим ограничениям на коэффициенты в выражениях для функций ψ_I и ψ_{II} :

а) при $E > V_0$

$$A_{II} = \alpha A_I - \beta B_I, \quad B_{II} = -\beta A_I + \alpha B_I, \quad \text{где } \alpha = \frac{k + \kappa}{2\kappa}, \quad \beta = \frac{k - \kappa}{2\kappa}; \quad (1.2.12)$$

б) при $E < V_0$

$$b = \frac{2k}{k + i\lambda} A_I, \quad B_I = \frac{ik + \lambda}{ik - \lambda} A_I. \quad (1.2.13)$$

Таким образом, в данной задаче, в отличие от предыдущей, решения существуют при всех $E > 0$. Эти решения, однако, различаются по своему поведению справа от точки разрыва для потенциала: над потенциальной “ступенькой” ψ_{II} представляет собой линейную комбинацию двух экспонент от мнимого аргумента, или, что то же, линейную комбинацию синуса и косинуса kx , тогда как под ступенькой – это затухающая экспонента $e^{-\lambda x}$, стремящаяся к нулю тем быстрее, чем больше λ , т.е. чем ниже соответствующий уровень энергии. В классической механике такому потенциалу отвечало бы два типа движения: при $E > V_0$ материальная точка (шарик) двигалась бы, например, слева направо (от некоторого значения $x < 0$ при $t = 0$) равномерно со скоростью v_i , равной ее скорости в момент времени $t = 0$ и кинетической энергией $mv_i^2/2$; далее при прохождении над ступенькой ее энергия не менялась бы, а скорость уменьшалась скачком до величины $v = \sqrt{2m(E - V_0)}$, а при $E = V_0$ она в этой точке останавливалась бы. При $E < V_0$ картина иная: дойдя до ступеньки, материальная точка отражается от нее и с такой же (по абсолютной величине) скоростью, что и v_i , идет назад.

Попробуем теперь понять соответствующую картину движения в квантовой механике. Для этого прежде всего нам нужно записать решения временного уравнения Шредингера на основе уже полученных решений стационарного уравнения. Любое частное решение имеет вид

$$\psi(x, t) = \psi(x, E)e^{-iEt}, \quad (1.2.14)$$

тогда как общее решение временного уравнения есть не что иное, как произвольная линейная комбинация таких частных решений:

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, E_n) e^{-iE_n t}, \quad (1.2.15)$$

или, если учесть, что E может принимать любое положительное значение, т.е. любое значение на полуоси $[0, \infty)$, вместо линейной

комбинации (15) может выступать и определенный интеграл вида:

$$\psi(x,t) = \int_{E_1}^{E_2} c(E)\psi(x,E)e^{-iEt} dE. \quad (1.2.16)$$

В этом интеграле функция $c(E)$, так же как и коэффициенты c_n в линейной комбинации (15), полностью должна определяться заданием начальных условий $\psi(x, t = 0)$.

Для того, чтобы в дальнейшем детальнее понять поведение функции $\psi(x, t)$ в общем случае, имеет смысл посмотреть сначала, что она собой представляет в том частном случае, когда выписано решение (14) при некотором фиксированном значении энергии E . Так, для функции ψ_1 имеем:

$$\Psi_1 = \psi_1 e^{-iEt} = A_1 e^{i(kx - Et)} + B_1 e^{-i(kx + Et)}. \quad (1.2.17)$$

Выражение $Ae^{i(kx - Et)}$, как хорошо известно из общего курса физики, представляет монохроматическую волну с амплитудой A и круговой частотой $\omega = E$, распространяющуюся в положительном направлении x с (фазовой) скоростью $v = E/k = \sqrt{E / 2m}$. Аналогично $Be^{-i(kx + Et)}$ представляет такую же волну, но распространяющуюся в обратном направлении. Эти выражения можно записать и в виде $C \cos(kx \pm \omega t + \gamma)$, где C равно, например, $A(1 + i) / \sqrt{2}$, а γ – фаза волны, равная при использовании вышеприведенных выражений $\pm \pi/4$.

Линейная комбинация двух волн, распространяющихся в противоположных направлениях, при определенном соотношении коэффициентов A и B дает стоячую волну, представляемую, например, выражением вида $\Phi = \alpha f(kx + \delta_1) \cdot \cos(\omega t + \delta_2)$, где α , δ_1 и δ_2 – некоторые постоянные, а f – некоторая функция, равная, в частности, синусу или косинусу аргумента $kx + \delta_1$. Если сравнить это выражение с (14), то несложно убедиться, что они по своей сути одинаковы (при этом роль f играет ψ , а в качестве временного множителя вместо $\cos(\omega t + \delta_2)$ выступает $e^{i\omega t}$), так что стационарные решения уравнения Шредингера в отличие от других возможных решений, например типа (15), представляют, по существу, стоячие волны, квадрат модуля которых пропорционален плотности вероятности обнаружения частицы в той или иной точке пространства.

Продолжим теперь рассмотрение поведения частицы вблизи ступеньки потенциала. Выберем в качестве начального состояния этой частицы такое, когда $B_1 = 0$, т.е. волна при

отрицательных значениях x распространяется слева направо. При таком условии, как показывают соотношения (12), на правой полуоси (для $E > V_0$):

$$A_{II} = \frac{k + \kappa}{2k} A_I, \quad B_{II} = -\frac{k - \kappa}{2k} A_I. \quad (1.2.18)$$

Поскольку A_{II} стоит перед экспонентой, отвечающей распространению волны в том же направлении (слева направо), а B_{II} — перед экспонентой, отвечающей распространению волны в противоположном направлении, то можно сразу же сказать, что после прохождения над барьером-ступенькой возникают волны, распространяющиеся и в том, и в другом направлении, причем соотношение амплитуд этих волн B_{II}/A_{II} определяется тем, насколько близка энергия частицы к высоте ступеньки V_0 :

$$\mu = \left| \frac{B_{II}}{A_{II}} \right| = \frac{k - \kappa}{k + \kappa} = \frac{\sqrt{2mE} - \sqrt{2m(E - V_0)}}{\sqrt{2mE} + \sqrt{2m(E - V_0)}} = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E - V_0})^2}{V_0}.$$

При $E \gg V_0$ $\mu \approx 0$, тогда как при $E \rightarrow V_0$ $\mu \rightarrow 1$. Если бы у нас была возможность поставить на пути распространения частицы некий фильтр, пропускающий волны только в одном, например положительном направлении, то после прохождения через этот фильтр на правой полуоси амплитуда волны уменьшалась бы и тем больше, чем ближе энергия частицы к V_0 (происходило бы своего рода частичное “отражение” на ступеньке). Эта конструкция отчетливо показывает особенность квантовой задачи по сравнению с классической. Эти особенности не менее значительны и тогда, когда частица распространяется с энергией $E \ll V_0$. Как уже было сказано, для такого случая на правой полуоси волновая функция ψ_{II} хотя и имеет экспоненциально затухающий характер, но тем не менее не равна нулю (в отличие от классической картины упругого отражения от стенки):

$$\psi_{II} = \frac{2k}{k + i\lambda} A_I e^{-\lambda x} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{E} + i\sqrt{V_0 - E}} A_I e^{-\sqrt{2m(V_0 - E)} x}$$

или, если умножить числитель и знаменатель на $k - i\lambda$, то

$$\psi_{II} = 2A_I \frac{E - i\sqrt{E(V_0 - E)}}{V_0} e^{-\sqrt{2m(V_0 - E)} x}. \quad (1.2.19)$$

По мере повышения энергии множитель $V_0 - E$ в этих выражениях уменьшается, так что предэкспоненциальный коэффициент

стремится к $2A_1$, тогда как экспонента становится все медленнее и медленнее убывающей, т.е. частица может быть обнаружена справа от ступеньки с достаточно большой вероятностью, несмотря на то, что ее энергия меньше высоты ступеньки. Факт совершенно необычный с классической точки зрения, долгое время изумлявший людей, занимавшихся квантовой механикой (пока к нему не привыкли и не стали рассматривать как должное). Если бы у нас была не ступенька, а потенциальный барьер типа изображенного на рис. 1.2.3а или б, то, очевидно, что частица при энергиях, меньших V_0 , могла бы пройти с определенной вероятностью под барьером и далее при $x > x_1$ двигаться свободно в положительном направлении оси x . В этих случаях часто говорят, что частица может “просочиться под барьером”, или “туннелировать через потенциальный барьер”. Вероятность туннелирования сильно зависит от массы частицы: при одной и той же высоте барьера V_0 и одной и той же энергии E экспоненциальный множитель для протона в примерно $\sqrt{1840} \approx 43$ раза больше такого же множителя для электрона, что означает, что его волновая функция существенно быстрее затухает под барьером, чем у электрона. Барьер, под которым электрон проходит без труда, оказывается практически непроницаемым для других, более тяжелых частиц.

г. Нормировка волновых функций. Для задачи о потенциальном ящике с бесконечно-высокими стенками у нас не возникло проблем с интерпретацией квадрата модуля волновой функции, как плотности вероятности обнаружения частицы в том или ином месте пространства, поскольку интеграл от $|\psi|^2$ на отрезке $[-L/2, L/2]$, равный вероятности достоверного события (найти частицу в ящике), был равен конечному числу, так что функция ψ могла быть нормирована на единицу. Иное дело – функции, полученные для задачи со ступенькой. Так, квадрат модуля функции ψ_1 равен

$$|\psi_1|^2 = |A_1|^2 + |B_1|^2 + 2|A_1||B_1| \cos(2kx + \delta),$$

где δ есть фаза комплексного числа $A_1 B_1^*$. Интеграл от этой функции по всей области изменения переменной от $-\infty$ до 0 расходится (независимо от того, равен или нет коэффициент B_1 нулю, рассматривается ли случай $E > V_0$ или $E \leq V_0$). Следовательно, здесь уже видеть в $|\psi_1|^2$ плотность вероятности без каких-либо дополнительных оговорок нельзя.

Возникает естественный вопрос: как сохранить исходную интерпретацию квадрата модуля волновой функции в этих задачах?

Чтобы ответить на него, целесообразно обратиться прежде всего к физической сути задачи. Очевидно, что любая реальная задача имеет дело с ограниченным объемом, в котором находится частица. Часто границы находятся достаточно далеко, положения мы их не знаем точно, и они не должны существенно сказываться на результатах. Тем не менее, границы есть, а это означает, что можно всегда поместить частицу в очень большой потенциальный ящик, на дне которого могут быть ступеньки, барьеры и тому подобные неровности, однако области их локализации существенно меньше размера ящика L . Волновые функции, отвечающие стационарным состояниям, в таких задачах обладают интегрируемым квадратом модуля, т.е. они могут быть нормированы. В то же время по мере увеличения L они должны приближаться к тем функциям, которые отвечают непрерывному набору значений E , т.е. к функциям непрерывного спектра.

Несколько иной взгляд, хотя и ведущий по существу к тем же результатам, заключается в том, что каждое квантовое состояние одной частицы или системы частиц каким-то образом создается, приготавливается в определенный момент времени, скажем при $t = 0$. В этот момент времени система, очевидно, должна быть ограниченной в некоторой области пространства, локализованной. Локализация может быть большей или меньшей, однако наиболее важным с рассматриваемых позиций является то, что вероятность обнаружения системы в некотором конечном объеме практически равна вероятности достоверного события, т.е. единице. Другими словами, начальное квантовое состояние системы $\psi(x, t = 0)$ обладает интегрируемым квадратом модуля. Такое состояние может быть описано, например, волновой функцией (16) при условии, что “весовая” функция $c(E)$ обладает интегрируемым квадратом модуля и не зависит явно от времени t . Последнее условие не является на самом деле обязательным, однако для большей наглядности выкладок нам его пока целесообразно сохранить.

Выпишем интеграл от квадрата модуля ψ , задаваемой выражением (16), по всей области изменения переменной:

$$\begin{aligned} N^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\int c^*(E') \psi^*(x; E') e^{iE't} dE' \right] \left[\int c(E) \psi(x; E) e^{-iEt} dE \right]. \end{aligned}$$

Меняя в последнем выражении порядок интегрирования (в предположении, что все необходимые для этого условия выполнены),

приходим к следующему равенству:

$$N^2 = \iint dE' dE c^*(E') c(E) e^{i(E'-E)t} \left(\int dx \psi^*(x; E') \psi(x; E) \right). \quad (1.2.20)$$

Интеграл, заключенный в скобки, отвечает в случае задачи с достаточно большим ящиком нормировочному интегралу для волновой функции $\psi(x; E)$, а при $E' \neq E$, т.е. при $n' \neq n$ этот интеграл обращается в нуль. Постараемся сохранить такое свойство рассматриваемого интеграла в общем случае, положив

$$\int dx \psi^*(x; E') \psi(x; E) = \delta(E' - E), \quad (1.2.21)$$

причем функция $\delta(E' - E)$, называемая δ -функцией Дирака, обладает двумя на первый взгляд простыми свойствами:

а) $\delta(E' - E) = 0$ при $E' \neq E$;

б) $\int_{E_1}^{E_2} dE' f(E') \delta(E' - E) = f(E)$, если E принадлежит отрезку $[E_1, E_2]$, и равен нулю, если E этому отрезку не принадлежит.

Полученная при таком подходе нормировка функции $\psi(x; E)$ называется нормировкой на δ -функцию.

Соотношение (20) при этом переходит в следующее:

$$N^2 = \iint dE' dE c^*(E') c(E) e^{i(E'-E)t} \delta(E' - E) = \int dE |c(E)|^2. \quad (1.2.22)$$

Коль скоро по исходному построению последний интеграл конечен, то для нормировки всей функции Ψ достаточно потребовать, чтобы вместо исходной функции $c(E)$ в интеграле стояла функция $c(E)/N$, отличающаяся от исходной лишь числовым множителем.

Без сомнений, нормировка на δ -функцию пока что выглядит довольно формальной процедурой. Потребовались годы для того, чтобы обосновать существование δ -функций, построить последовательности обычных функций, стремящихся к δ -функциям, показать, каковы свойства δ -функций помимо уже упомянутых и т.д. Эти конструкции привели к обобщению обычного понятия функций и к введению представлений о так называемых обобщенных функциях. Нам пока нет смысла заниматься всеми этими проблемами, ибо они нас уведут в сторону от основных вопросов. По этой причине будем просто полагать, что такие функции существуют и что нормировка на них может быть осуществлена, например при предельном переходе от некоторых, достаточно больших, но конечных пределов интегрирования к бесконечным пределам.

Так, для свободной частицы решениями уравнения Шредингера будут следующие:

$$\psi(x; E) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad (k = \sqrt{2mE}).$$

Возьмем частные решения при $B = 0$: $\varphi = A_k e^{ikx}$. Интеграл от произведения $\psi^*(x; E')\psi(x; E)$ двух таких функций на конечном отрезке от $-L$ до $+L$ будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} f^*(E', E) &= \int_{-L}^L \psi^*(x; E')\psi(x; E)dx = A_{k'}^* A_k \int_{-L}^L e^{i(k-k')x} dx = \\ &= 2A_{k'}^* A_k \frac{\sin(k-k')L}{k-k'}. \end{aligned}$$

В этом выражении величины $A_{k'}$ и A_k — конечны и постоянны, тогда как функция $\sin(k-k')L/(k-k')$ имеет вид, изображенный на рис. 1.2.4. По мере увеличения L точки пересечения ее с осью абсцисс стягиваются к нулю, а высота основного пика растет пропорционально L . К тому же известно, что интеграл от этой функции, например по k , равен конечной величине:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\sin(k-k')L}{k-k'} dk &= \\ &= \int_{-k'L}^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \int_{-k'L}^0 \frac{\sin t}{t} dt + \int_0^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt = \int_{-k'L}^0 \frac{\sin t}{t} dt + \frac{\pi}{2} \leq \pi \end{aligned}$$

[при интегрировании введена замена переменной: $t = (k-k')L$]. Это позволяет отождествить функцию $f(E', E)$ с δ -функцией, умно-

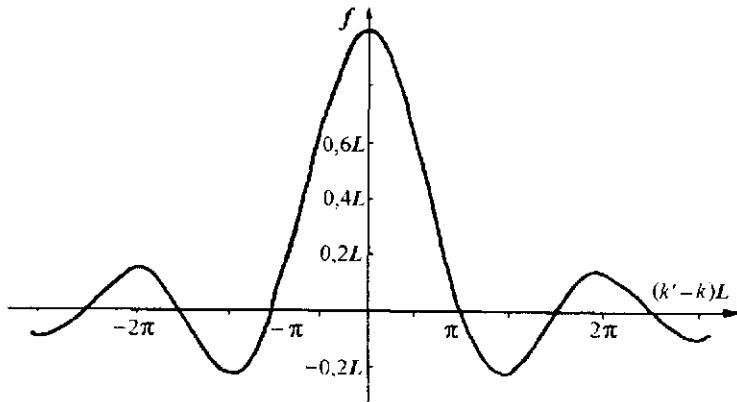


Рис. 1.2.4. Функция $f = \sin(k'-k)L/(k'-k)$.

женной на числовой множитель, определяющий в конечном итоге нормировку функции $\psi(x; E)$.

Отметим, что сводка основных формул, определяющих свойства δ -функций, дана в Приложении 2.

Задачи

1. Найти собственные значения и волновые функции для частицы, если она находится в потенциале, заданном следующими соотношениями:

а) при $x < 0$ $V = \infty$; при $0 \leq x \leq L$ $V = 0$ и при $x > L$ $V = V_0 > 0$;

б) при $|x| > L/2$ $V = 0$; при $-L/2 \leq x \leq +L/2$ $V = -V_0 < 0$;

в) при $|x| > L/2$ $V = 0$; при $-L/2 \leq x \leq +L/2$ $V = V_0 > 0$.

2. Для частицы в яме с бесконечными стенками найти средние значения операторов xp , px , x^2p и p^2x .

§3. Математический аппарат квантовой механики

Операторы, отвечающие физическим величинам, должны удовлетворять ряду требований, которые следуют как из общих физических соображений, так и из тех постулатов, которые были сформулированы в §1.

а. Линейность операторов. Общий вид тех операторов, которые были введены выше, показывает, что эти операторы являются линейными. Линейность оператора означает, что действие его на сумму двух функций приводит к сумме двух функций, каждая из которых есть результат действия этого оператора на каждую отдельную функцию исходной суммы:

$$1^\circ. L(\varphi + \psi) = L\varphi + L\psi \quad (1.3.1a)$$

и, кроме того,

$$2^\circ. L\alpha\psi = \alpha L\psi, \quad (1.3.1б)$$

где α – произвольное число. Иногда оба свойства записывают в общем виде:

$$L(c_1\varphi + c_2\psi) = c_1L\varphi + c_2L\psi, \quad (1.3.2)$$

где c_1 и c_2 – числовые коэффициенты.

Линейность оператора Гамильтона носит весьма фундаментальный характер: поскольку уравнение Шредингера в этом случае также является линейным, это позволяет вводить нормировку волновых функций (за счет умножения на число α). Кроме

того, если φ и ψ – два решения временно́го уравнения Шредингера, то любая их линейная комбинация $\Psi = c_1\varphi + c_2\psi$ также будет являться решением этого уравнения, и коль скоро у нас нет критериев, какие из этих решений не отвечают физической картине мира (кроме очевидного условия конечности волновой функции), то с самых ранних этапов создания и развития квантовой механики в ней было введено утверждение, носящее постулативный характер и получившее название *принципа суперпозиции*: если φ и ψ – волновые функции двух физически реализуемых квантовых состояний, то всегда можно создать такие начальные условия, при которых произвольная линейная комбинация этих функций будет волновой функцией физически реализуемого квантового состояния.

Принцип суперпозиции и требование линейности операторов квантовой механики, отвечающих наблюдаемым физическим величинам, весьма родственны, хотя и не тождественны. Далее мы будем широко использовать свойство линейности, тогда как принцип суперпозиции будет играть роль некоторой исходной посылки.

б. Эрмитовость операторов. Как уже говорилось в § 1, среднее значение физической величины, которой отвечает оператор A , в состоянии ψ определяется выражением

$$\langle a \rangle = \int \psi^* A \psi d\tau = \langle \psi | A | \psi \rangle ,$$

где интегрирование ведется по всей области изменения пространственных переменных, от которых зависит функция ψ . Это среднее значение наблюдаемой, очевидно, должно быть вещественным, так что

$$\langle a \rangle^* = \int \psi (A\psi)^* d\tau = \langle A\psi | \psi \rangle = \langle a \rangle .$$

Используемые в квантовой механике операторы, все средние значения которых вещественны, называют эрмитовыми, или самосопряженными, хотя эти два термина имеют несколько различный смысл в математике (см. заключительный пункт настоящего параграфа).

Эрмитовость оператора можно определить и следующим образом: линейный оператор A эрмитов, если для любых двух функций φ и ψ выполнено соотношение

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle \psi | A \varphi \rangle = \langle A \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | A | \psi \rangle^* . \quad (1.3.3)$$

Следовательно, эрмитов оператор может переноситься от символа второй функции (т.е. φ) в обозначении скалярного произведения к символу первой функции (т.е. ψ). При этом скалярное произведение переходит в комплексно-сопряженное исходному произведению.

Доказательство соотношения (3) достаточно просто. Если обозначить $\langle \psi | A | \psi \rangle$ через a_1 , и $\langle \varphi | A | \varphi \rangle$ через a_2 , то для функции, например, $\Psi = \psi + \lambda \varphi$, где ψ и φ заданы, а λ — произвольное, в общем случае комплексное число, то будем иметь:

$$a = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = a_1 + |\lambda|^2 a_2 + \lambda \langle \psi | A | \varphi \rangle + \lambda^* \langle \varphi | A | \psi \rangle.$$

Перейдем к комплексно-сопряженному выражению, помня, что $a^* = a$ — вещественное число (как a_1 и a_2):

$$\begin{aligned} a = a^* &= a_1^* + |\lambda|^2 a_2^* + \lambda^* \langle \psi | A | \varphi \rangle^* + \lambda \langle \varphi | A | \psi \rangle^* = \\ &= a_1 + |\lambda|^2 a_2 + \lambda^* \langle A \varphi | \psi \rangle + \lambda \langle A \psi | \varphi \rangle, \end{aligned}$$

и возьмем разность двух полученных соотношений для a :

$$0 = \lambda (\langle \psi | A | \varphi \rangle - \langle A \psi | \varphi \rangle) + \lambda^* (\langle \varphi | A | \psi \rangle - \langle A \varphi | \psi \rangle).$$

Поскольку это соотношение выполняется при произвольных λ , в частности, при $\lambda = 1$ и при $\lambda = i$, то оба выражения в скобках по отдельности должны равняться нулю:

$$\langle \psi | A | \varphi \rangle = \langle A \psi | \varphi \rangle (= \langle \varphi | A \psi \rangle^*)$$

и

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle A \varphi | \psi \rangle (= \langle \psi | A \varphi \rangle^*),$$

что и доказывает соотношение (3).

Непрерывные функции, обладающие интегрируемым квадратом модуля, примечательны тем, что на бесконечности они должны стремиться к нулю. Для таких функций эрмитовость операторов квантовой механики может быть проверена непосредственно. Так, если φ и ψ — две функции в трехмерном пространстве, а $p_x = -i\hbar \partial/\partial x$ — оператор компоненты импульса по оси x , то интеграл $\int \varphi^* p_x \psi dx dy dz$ можно преобразовать в соответствии со следующей цепочкой равенств:

$$\begin{aligned} \iiint \varphi^* (p_x \psi) dx dy dz &= -i\hbar \iiint \varphi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi dx dy dz = \\ &= -i\hbar \iint (\varphi^* \psi) \Big|_{x=-\infty}^{x=\infty} dy dz + i\hbar \iiint \left(\frac{\partial}{\partial x} \varphi \right)^* \psi dx dy dz = \\ &= \iiint \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi \right)^* \psi dx dy dz = \iiint (p_x \varphi)^* \psi dx dy dz. \end{aligned}$$

Здесь было использовано интегрирование по частям и учтено то, что произведение $\varphi^* \psi$ при $x = \pm\infty$ обращается в нуль.

Не каждый оператор, получаемый простой подстановкой в классическое выражение операторов координат и импульсов, будет

эрмитовым. Простейший пример – классическое выражение $x p_x$. При подстановке в это выражение соответствующих операторов получим, например, для среднего значения на функции $\varphi(x)$:

$$\langle \varphi | x p_x | \varphi \rangle = \int \varphi^*(x) x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \varphi(x) dx.$$

С другой стороны, пользуясь тем, что операторы x и p_x – эрмитовы, и последовательно переводя их в левую часть угловых скобок, придем к равенству

$$\langle \varphi | x p_x | \varphi \rangle = \langle p_x x \varphi | \varphi \rangle$$

В правой части этого равенства оператор импульса действует на произведение $x\varphi^*$, что можно записать так (опуская пока множитель $-i\hbar$):

$$\frac{\partial(x\varphi^*)}{\partial x} = \frac{\partial x}{\partial x} \varphi^* + x \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} = \varphi^* + x \frac{\partial \varphi^*}{\partial x} = \left(1 + x \frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi^*.$$

Следовательно,

$$\langle p_x x \varphi | \varphi \rangle = \langle (-i\hbar + x p_x) \varphi | \varphi \rangle = i\hbar \langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \varphi | x p_x | \varphi \rangle.$$

Если бы в правой части последнего равенства не было слагаемого $i\hbar \langle \varphi | \varphi \rangle$, то оператор $x p_x$ удовлетворял бы определению эрмитовости (3). Однако это слагаемое есть, и оно обязательно не равно нулю. Поэтому оператор $x p_x$ не является эрмитовым. В операторной форме полученное соотношение можно написать так:

$$x p_x - p_x x = i\hbar.$$

В таких случаях говорят, что операторы x и p_x не коммутируют, а их коммутатор $x p_x - p_x x$, обозначаемый как $[x, p_x]$, равен $i\hbar$. Для двух произвольных линейных операторов A и B коммутатором называют оператор C , определенный соотношением

$$C = AB - BA. \quad (1.3.4)$$

(Отметим, что коммутатор, поделенный на $i\hbar$, часто называют квантовой скобкой Пуассона для операторов A и B). Если коммутатор C равен нулю, то говорят, что операторы A и B коммутируют. Очевидно, произведение двух эрмитовых операторов также будет эрмитовым оператором только в том случае, когда эти операторы коммутируют.

Если операторы не коммутируют, то из исходного классического выражения для физической величины надо построить такой оператор, который будет обладать свойством эрмитовости. Так, в вышеприведенном примере каждый из операторов $x p_x$ и $p_x x$, взятый отдельно, не эрмитов, однако, как легко проверить, их полусумма, отвечающая тому же классическому выражению, –

эрмитов оператор. При переходе от классических выражений к квантовомеханическим операторам за этим обстоятельством надо тщательно следить.

в. Собственные функции и собственные значения.

Если оператор A переводит функцию ψ в функцию, отличающуюся от ψ лишь числовым множителем

$$A\psi = \lambda\psi, \quad (1.3.5)$$

то говорят, что эта функция есть собственная функция оператора A , а числовой множитель λ – собственное значение этого оператора на функции ψ .

Примеры: 1. При поворотах $C_z(\alpha)$ в трехмерном пространстве R_3 вокруг оси z на произвольный угол α любой вектор, направленный по оси z , не меняется, т.е. переходит в себя. Следовательно, он является собственным для таких операторов поворота вокруг оси z с собственным значением, равным 1. При отражении σ_{xy} в плоскости xu каждый из этих векторов умножается на -1 , тогда как любой вектор $(x, y, 0)$, лежащий в плоскости xu , при этом не меняется: $\sigma_{xy}(0, 0, z) = -1 \cdot (0, 0, z)$ и $\sigma_{xy}(x, y, 0) = 1 \cdot (x, y, 0)$, так что такие векторы являются также собственными для оператора σ_{xy} (выше символ (x, y, z) обозначает вектор с декартовыми компонентами x, y и z соответственно).

2. Пусть заданы функции двух переменных $f(x_1, x_2)$, например $f = x_1^2 x_2$. При перестановке местами переменных x_1 и x_2 , что можно представить себе как результат действия (линейного) оператора перестановки $P_{1,2}$, функции $f(x_1, x_2)$ переходят в новые функции $g(x_1, x_2) \equiv f(x_2, x_1)$, в указанном примере – в функцию $x_1 x_2^2$. Попробуем найти такие функции f , которые были бы собственными для $P_{1,2}$: $P_{1,2}f = \lambda f$. Подействуем на правую и левую части равенства еще раз оператором $P_{1,2}$: $P_{1,2}(P_{1,2}f) = \lambda(P_{1,2}f)$. Полученное соотношение показывает, во-первых, что функция $g = P_{1,2}f$ наряду с f также является собственной для оператора $P_{1,2}$ (что, конечно, достаточно тривиально). Оно, во-вторых, показывает, что $(P_{1,2} \cdot P_{1,2})f = \lambda^2 f$ и, поскольку $P_{1,2} \cdot P_{1,2}$ ничего не меняет в функции f (так называемая единичная операция), то $\lambda^2 = 1$. Следовательно, если у $P_{1,2}$ есть собственные функции, то собственные значения для этого оператора на таких функциях равны ± 1 . Собственное значение $+1$ означает, что функция f не меняется при перестановке переменных x_1 и x_2 , т.е. такая функция является симметричной (или, что то же, полносимметричной) относительно

перестановки переменных x_1 и x_2 . Так, в приведенном выше случае $x_1^2 x_2 \neq x_2^2 x_1$, тогда как сумма $x_1^2 x_2 + x_2^2 x_1$ при перестановке $P_{1,2}$ не меняется, т.е. она является полносимметричной. С другой стороны, разность $x_1^2 x_2 - x_2^2 x_1$ при перестановке $P_{1,2}$ меняет знак, т.е. она также является собственной для оператора $P_{1,2}$, но уже с собственным значением -1 . Такие функции называют антисимметричными относительно перестановки $P_{1,2}$.

3. Найдем теперь функции ψ , собственные для оператора импульса $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$:

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

Решения такого дифференциального уравнения первого порядка для одномерного случая имеют вид

$$\psi(x, k) = A e^{ikx/\hbar}, \quad (1.3.6)$$

где A – произвольная постоянная, а собственное значение k может принимать любое значение на вещественной числовой оси. Эта величина имеет смысл постоянного импульса свободной частицы, движущейся вдоль оси x .

В трехмерном случае собственной функцией для операторов p_x , p_y и p_z будет следующая:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = A_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}/\hbar}, \quad (1.3.7)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор частицы, а \mathbf{k} – так называемый волновой вектор из собственных значений операторов p_α ($\alpha = x, y, z$), т.е. из k_x , k_y и k_z .

4. Наконец, еще один пример, который был фактически рассмотрен выше: если потенциал для квантовой системы явно от времени не зависит, то волновую функцию, являющуюся решением уравнения Шредингера, можно записать в виде произведения двух множителей, из которых один зависит только от времени, а другой (функция Ψ) – только от пространственных переменных. Множитель Ψ является решением стационарного уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi,$$

представляющего собой не что иное, как уравнение на собственные значения.

Собственные значения оператора Гамильтона H в общем случае могут относиться к дискретному спектру (задача предыдущего параграфа о частице в потенциальном ящике с бесконеч-

но высокими стенками) и к непрерывному, или существенному спектру, где собственное значение E может принимать любое значение, например из интервала $[0, \infty)$. У одной и той же задачи могут быть такие области изменения E , где имеется только дискретный спектр, и такие, где имеется непрерывный спектр, который в физике часто называют также сплошным.

Характерной особенностью функций дискретного спектра является наличие у них интегрируемого квадрата модуля, т.е. эти функции могут быть нормированы на единицу. Коль скоро интеграл по всему пространству переменных, от которых зависят такие функции, сходится, то очевидно, что при стремлении переменных к бесконечности плотность вероятности должна стремиться к нулю, причем достаточно быстро, так чтобы интеграл $\langle \Psi | \Psi \rangle$ не расходился. Задача со “ступенькой” из предыдущего параграфа показывает, что если при $x \rightarrow \infty$ разность $E - V(x) < 0$ при всех x , то волновая функция будет стремиться к нулю по закону $e^{-\lambda x}$, где λ – некоторая положительная постоянная. Другими словами, волновая функция экспоненциально затухает.

Если потенциал произвольной квантовой системы при стремлении пространственных переменных к бесконечности стремится к некоторому конечному значению $V(\infty)$, то при $E < V(\infty)$ у волновой функции будет наблюдаться такого же типа экспоненциальное затухание, а если одновременно и $E < V(-\infty)$, то у системы будет дискретный спектр. В противном случае, если E больше хотя бы одного предельного значения, то, как правило, у системы появляется непрерывный спектр. Непрерывный спектр характерен и для задач с периодическими потенциалами, заданными во всей области изменения переменной x (такие потенциалы обычны при рассмотрении задач о твердом теле). Правда, для многомерных задач положение может оказаться не столь простым, однако на подобных, более сложных, ситуациях мы пока останавливаться не будем. Будем лишь считать, что функции дискретного спектра нормируемы на единицу, тогда как функции сплошного спектра всюду ограничены и нормируемы на δ -функцию.

2. Ортогональность собственных функций эрмитовых операторов. Пусть теперь у некоторого эрмитова оператора A имеются две собственные функции ψ_1 и ψ_2 с разными собственными значениями a_1 и a_2 соответственно. Рассмотрим сначала интеграл вида

$$\langle \psi_1 | A | \psi_1 \rangle = \int \psi_1^* A \psi_1 dx = a_1 \int \psi_1^* \psi_1 dx \quad (1.3.8)$$

Воспользовавшись эрмитовостью A , можем далее написать

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | A | \psi_1 \rangle &= \langle A \psi_1 | \psi_1 \rangle = \\ &= \int (A \psi_1)^* \psi_1 d\tau = \int (a_1 \psi_1)^* \psi_1 d\tau = a_1^* \int \psi_1^* \psi_1 d\tau. \end{aligned}$$

Коль скоро левые части в этих цепочках равенств одинаковы, должны совпадать и правые части, что вполне определенно свидетельствует о том, что a_1 должно быть вещественным. По существу, этот результат у нас уже был получен в п. б, где речь шла о средних значениях вида $\langle \psi | A | \psi \rangle$. Равенство (8) к тому же показывает, что если функция ψ_1 (или ψ_2) нормирована на единицу, среднее значение оператора A на такой (собственной для него) функции равно собственному значению.

Перейдем теперь к интегралу, включающему обе функции:

$$\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle \equiv \int \psi_1^* A \psi_2 d\tau = a_2 \int \psi_1^* \psi_2 d\tau. \quad (1.3.9)$$

Такой интеграл в общем случае для произвольных функций ψ_1 и ψ_2 носит название матричного элемента оператора A на этих функциях. Поскольку оператор A эрмитов, опять-таки можно далее преобразовать интеграл (9):

$$\langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = \langle A \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int (A \psi_1)^* \psi_2 d\tau = a_1^* \int \psi_1^* \psi_2 d\tau.$$

Но a_1 как собственное значение эрмитова оператора вещественно. Сравнивая правые части (9) и этой последней цепочки, приходим к равенству:

$$a_2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = a_1 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle.$$

Если $a_2 \neq a_1$, то это равенство будет выполняться только при условии $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$. Две функции, удовлетворяющие такому соотношению, называются (взаимно) ортогональными. Следовательно, собственные функции эрмитова оператора, принадлежащие различным собственным значениям, должны быть ортогональны.

Пусть теперь две собственные функции φ и ψ эрмитова оператора A принадлежат одному и тому же собственному значению, например a (в этом случае говорят, если, конечно, эти функции не пропорциональны друг другу, что это собственное значение двукратно вырождено). Тогда воспользоваться теми же рассуждениями, что и приведенные выше, уже нельзя. Однако можно вспомнить, что эрмитов оператор линеен. Если взять вместо функций φ и ψ их линейную комбинацию $c_1 \varphi + c_2 \psi$, то при действии на эту комбинацию оператора A без труда можно установить, что

она также является собственной для A с тем же собственным значением a :

$$A(c_1\varphi + c_2\psi) = c_1A\varphi + c_2A\psi = a(c_1\varphi + c_2\psi).$$

Запишем интеграл

$$\langle \psi | c_1\varphi + c_2\psi \rangle = c_1\langle \psi | \varphi \rangle + c_2\langle \psi | \psi \rangle$$

и подберем коэффициенты c_1 и c_2 так, чтобы правая часть этого равенства обратилась в нуль. Ради простоты при этом будем предполагать, что функция ψ обладает интегрируемым квадратом модуля. Следовательно, c_2 можно выбрать равным $-c_1\langle \psi | \varphi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$.

Тогда новая функция $\Psi = c_1\varphi + c_2\psi = c_1(\varphi - \frac{\langle \psi | \varphi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \psi)$ будет собственной для A с собственным значением a и, кроме того, ортогональной ψ , так что вместо двух исходных функций φ и ψ можно взять без потери общности эквивалентный им набор двух линейно независимых функций ψ и Ψ , которые уже являются взаимно ортогональными.

Таким образом, собственные функции эрмитова оператора всегда можно считать взаимно ортогональными, независимо от того, принадлежат ли они разным или одинаковым собственным значениям. Для дискретного спектра они к тому же могут быть выбраны нормированными на единицу. Средние значения оператора A на таких функциях, как уже было сказано, равны соответствующим собственным значениям A на исходных функциях.

д. Полнота системы собственных функций эрмитова оператора. В задаче о потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками мы получили собственные функции

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} \left(x + \frac{L}{2} \right), \quad n = 1, 2, \dots \quad (-L/2 \leq x \leq L/2), \quad (1.3.10)$$

которые при таком выборе постоянного множителя перед синусом нормированы на единицу и, как нетрудно убедиться, взаимно ортогональны. Ради простоты дальнейших рассуждений сместим начало отсчета для координаты x на $L/2$ влево, т.е. поместим начало отсчета у левой стенки потенциального ящика. Тогда функции Ψ_n переписутся так:

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x, \quad n = 1, 2, \dots \quad (0 \leq x \leq L), \quad (1.3.11)$$

Эти функции на концах отрезка $[0, L]$ обращаются в нуль. Хорошо

известно, что любую функцию $f(x)$, заданную на конечном отрезке $[0, L]$ и удовлетворяющую условию $f(0) = f(L)$, можно представить в виде ряда Фурье:

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin \frac{n\pi}{L} x.$$

Если $f(0) = 0$, то $a_0 = 0$, так что любую такую функцию можно записать в виде ряда по собственным функциям Ψ_n :

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \Psi_n(x), \quad b_n = a_n \sqrt{L/2}. \quad (1.3.12)$$

Следовательно, для всех возможных линейных комбинаций (в том числе и с бесконечным числом членов) функции $\Psi_n(x)$ образуют своего рода базис, в котором и записываются эти линейные комбинации. По аналогии с обычными векторными пространствами (например, в трехмерном случае, когда любой вектор \mathbf{b} записывается в виде $(b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j} + b_z \mathbf{k})$, функции $\Psi_n(x)$ называют базисными, либо говорят о них как о базисных векторах (по своей роли аналогичных векторам \mathbf{i} , \mathbf{j} и \mathbf{k} , только в бесконечномерном пространстве). На этом языке формула (12) интерпретируется следующим образом: все возможные (конечные или бесконечные) линейные комбинации базисных векторов $\Psi_n(x)$ образуют линейное пространство \mathfrak{L}_2 , в котором любой вектор $f(x)$ может быть представлен в виде (12).

Для нахождения коэффициентов b_n , определяющих заданную функцию $f(x)$, можно поступить следующим образом. Умножим обе части равенства (11) слева на $\Psi_m^*(x)$ и проинтегрируем по x от 0 до L :

$$\int_0^L \Psi_m^*(x) f(x) dx \equiv \langle \Psi_m | f \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle.$$

Коль скоро функции Ψ_n ортогональны и нормированы (т.е. ортонормированы), то $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn}$, где δ_{mn} – символ Кронекера. Учитывая это обстоятельство, сразу же находим:

$$b_n = \langle \Psi_n | f \rangle,$$

так что

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Psi_n | f \rangle \Psi_n(x). \quad (1.3.13)$$

Система любых функций $\Psi_n(x)$, $n = 1, 2, \dots$ называется полной, если произвольная функция из рассматриваемого пространства, например \mathfrak{L}_2 , допускает представление в виде ряда (13). При этом

само пространство \mathfrak{L}_2 включает все функции, обладающие интегрируемым квадратом модуля (отсюда индекс 2 у символа \mathfrak{L}_2) и удовлетворяющие граничным условиям $f(0) = f(L) = 0$.

Можно показать, что любой эрмитов оператор A обладает полной системой собственных функций, так что любую волновую функцию квантовой системы частиц можно представить в виде ряда по собственным функциям такого оператора. Если у оператора A есть наряду с дискретным также и непрерывный спектр, то такое разложение в ряд приобретает несколько более сложный вид:

$$f(x_1, \dots, x_N) = \sum_n a_n \Psi_n(x_1, \dots, x_N) + \int a(E) \Psi_E(x_1, \dots, x_N) dE, \quad (1.3.14)$$

сумма берется по всем собственным функциям Ψ_n дискретного спектра, нумеруемых индексом n , а интеграл – по всем функциям Ψ_E непрерывного спектра.

е. Замечание. В квантовой механике волновые функции обычно считают принадлежащими гильбертову пространству \mathfrak{H} , под которым в функциональном анализе подразумевается следующее (см. также “Краткую вспомогательную сводку...” перед гл.1). Во-первых, это линейное пространство, т.е. в нем определены операции сложения и умножения на действительные или комплексные числа. А во-вторых, в \mathfrak{H} введена числовая функция $\langle \psi | \varphi \rangle$ от пары элементов ψ и φ , называемая их скалярным произведением и удовлетворяющая следующим аксиомам:

1. $\langle \psi_1 + \psi_2 | \varphi \rangle = \langle \psi_1 | \varphi \rangle + \langle \psi_2 | \varphi \rangle$;
2. для любого числа a : $\langle \psi | a\varphi \rangle = a \langle \psi | \varphi \rangle$;
3. $\langle \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^*$;
4. $\langle \psi | \psi \rangle > 0$ при $\psi \neq 0$; $\langle \psi | \psi \rangle = 0$ тогда и только тогда, когда $\psi = 0$.

Скалярное произведение для волновых функций определяется уже не раз использованным интегралом: $\langle \varphi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^* \psi dt$, где интегрирование ведется по всей области изменения переменных, от которых зависят волновые функции. Скалярное произведение функции ψ на себя определяет ее норму $\|\psi\| = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2}$, а “расстояние” между двумя функциями ψ и φ полагается равным $\rho(\psi, \varphi) = \langle \psi - \varphi | \psi - \varphi \rangle^{1/2}$. (Помимо двух указанных выше требований, для гильбертова пространства часто вводят и третье: это пространство должно быть полным в том смысле, что для

любой сходящейся последовательности Коши его векторов, т.е. функций ψ , предел существует и принадлежит этому пространству).

Эрмитовым оператором A в гильбертовом пространстве называется оператор, для которого $\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle A \psi | \psi \rangle$. Если этот оператор является к тому же и ограниченным (т.е. таким, для которого отношение $\|A\psi\| / \|\psi\|$ ограничено при любой функции из \mathfrak{H}), то он называется самосопряженным. У самосопряженного оператора все собственные значения ограничены. В квантовой механике, особенно при первоначальном ее построении, понятия самосопряженного и эрмитова оператора не различают: при первом знакомстве можно не делать различий между гильбертовыми и конечномерными пространствами. Тем не менее, эти различия есть. Например, не все собственные функции эрмитовых операторов, определяемые как решения соответствующих уравнений на собственные значения, в общем случае принадлежат гильбертову пространству. Поэтому приходится переходить к некоторым более общим конструкциям, называемым оснащенными гильбертовыми пространствами, в которых системы собственных функций эрмитовых операторов полны. Обсуждать подобные конструкции мы не будем, ограничившись лишь указанием на необходимость их введения при строгом построении теории квантовой механики.

Задачи

1. Убедиться, что операторы координаты x , импульса p_x , момента импульса L_x , а также их квадратов x^2 , p_x^2 и L_x^2 линейны; показать, что оператор перестановки $P_{1,2}$ также линеен.

2. Пусть в классической функции Гамильтона для одной частицы встречаются слагаемые $x p_x^2$ и $x p_y^2$. Как построить отвечающие им квантовомеханические операторы, которые являются эрмитовыми?

3. Найти следующие коммутаторы: $[x, p_y]$, $[x, p_x]$, $[x^2, p_x]$, $[x, p_x^2]$, $[x, L_x]$, $[x, L_y]$, $[p_x, L_x]$, $[p_x, L_y]$, $[p_x^2, L_y^2]$.

§4. Матричное представление операторов

а. Разложение по базису. Функция φ , которая получается при действии линейного оператора A на некоторую функцию ψ : $\varphi = A\psi$, предполагается обычно принадлежащей тому же пространству \mathfrak{L}_2 , что и исходная функция ψ . Если в этом пространстве

выбрать базис, например из собственных функций χ_i эрмитова оператора B :

$$B\chi_i = b_i\chi_i \quad (i = 1, 2, \dots),$$

то обе функции, φ и ψ , можно разложить в ряд по функциям χ_i :

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \chi_i \quad \text{и} \quad \varphi = \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i \chi_i, \quad (1.4.1)$$

так что будет справедлива последовательность равенств:

$$\varphi = \sum_{k=1}^{\infty} \mu_k \chi_k = A\psi = A \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \chi_i = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i A\chi_i.$$

Умножим слева обе части равенств на χ_m^* и проинтегрируем по всему пространству изменения переменных. Тогда с учетом ортонормированности базисных функций χ_k , собственных для оператора B , получим:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda_i \langle \chi_m | A | \chi_i \rangle \quad (m = 1, 2, \dots), \quad (1.4.2)$$

так что коэффициенты μ_m разложения функции φ определяются коэффициентами λ_i разложения исходной функции и интегралами $A_{mi} = \langle \chi_m | A | \chi_i \rangle$, которые, как уже говорилось, называются матричными элементами оператора A (в базисе ε функций χ_i). Задание матричных элементов A_{mi} полностью определяет результат действия оператора A на произвольную функцию ψ рассматриваемого пространства. Если бы пространство, в котором определен базис из функций χ_i , было конечномерным, например $i = 1, 2, \dots, M$, то числа A_{mi} образовали бы обычную квадратную матрицу с номерами строк, определяемыми индексом m , и номерами столбцов, определяемыми индексом i . В этой записи матрица A оператора A имеет вид:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1M} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2M} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ A_{M1} & A_{M2} & \dots & A_{MM} \end{pmatrix}. \quad (1.4.3)$$

В общем случае \mathfrak{L}_2 бесконечномерно, так что матрица A также имеет бесконечное число строк и столбцов.

Запись функций φ и ψ в виде рядов (1.4.1) предполагает, что базисные функции относятся к дискретному спектру. Можно

было бы написать вместо эти рядов более общие выражения, включающие интегралы по функциям непрерывного спектра, однако ни здесь, ни далее делать этого не будем, чтобы не загромождать текст; лишь тогда, когда такая запись потребуется специально, будем выписывать все необходимые слагаемые.

Возвращаясь вновь к соотношениям (2) для конечного числа измерений, мы можем написать не только числа $\langle \chi_m | A | \chi_l \rangle$ в виде матрицы, но и представить коэффициенты μ_m и λ_l в виде векторов-столбцов

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \dots \\ \dots \\ \mu_M \end{pmatrix}, \quad \lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \dots \\ \lambda_M \end{pmatrix}, \quad (1.4.4)$$

что позволяет переписать (2) в весьма компактном матричном виде:

$$\mu = A\lambda. \quad (1.4.5)$$

Векторы μ и λ в общем случае, как и матрица A , бесконечномерны.

Вектор-столбцы (4) и матрица (3) полностью определяют функции φ и ψ , а следовательно, и переход от ψ к φ с помощью оператора A . Эти векторы и матрицы носят название матричного представления функций и операторов в базисе функций χ_i . Матричное представление позволяет перейти от тех или иных операций над функциями к простым операциям сложения и умножения, выполняемым с этими матрицами. Кроме того, оно позволяет выделять из всей матрицы определенные блоки, приближенно представляющие всю эту матрицу, если, например, остальные матричные элементы малы и ими на начальном этапе рассмотрения задач можно пренебречь.

б. Потенциальный ящик. Попробуем в качестве примера найти матрицы, представляющие операторы координаты x и импульса $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$ для задачи о потенциальном ящике с бесконечно высокими стенками. Используя волновые функции для этой задачи, выписанные в п. б § 2, можно вычислить и матричные

элементы. Для оператора координаты они будут следующими:

$$x_{mn} = \int_0^L \psi_m^*(x) x \psi_n(x) dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{\pi m}{L} x\right) x \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right) dx =$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L x \cos\left(\frac{\pi(m-n)}{L} x\right) dx - \frac{1}{L} \int_0^L x \cos\left(\frac{\pi(m+n)}{L} x\right) dx,$$

где использовано соотношение $2\sin\alpha\sin\beta = \cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)$.

Интегралы $\int x \cos \lambda x dx = \frac{1}{\lambda} \int x d(\sin \lambda x)$ можно взять по частям, что приводит к соотношениям ($m \neq n$):

$$x_{mn} = -\frac{8L}{\pi^2} \frac{mn}{(m-n)^2(m+n)^2}, \text{ если } m-n \text{ нечетно, и}$$

$$x_{mn} = 0, \text{ если } m-n \text{ четно.}$$

Кроме того, $x_{mm} = L/2$. Следовательно, матрица \mathbf{X} оператора координаты будет иметь вид:

$$\mathbf{X} = L \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{16}{9\pi^2} & 0 & -\frac{32}{225\pi^2} & \dots \\ -\frac{16}{9\pi^2} & \frac{1}{2} & -\frac{48}{25\pi^2} & 0 & \dots \\ 0 & -\frac{48}{25\pi^2} & \frac{1}{2} & -\frac{96}{49\pi^2} & \dots \\ -\frac{32}{225\pi^2} & 0 & -\frac{96}{49\pi^2} & \frac{1}{2} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (1.4.6)$$

Аналогично можно найти и матрицу оператора импульса p_x :

$(p_x)_{mn} = i\hbar \frac{4}{L} \frac{mn}{m^2 - n^2}$, если $m - n$ нечетно, и $(p_x)_{mn} = 0$, если $m - n$ четно, в том числе при $m = n$:

$$\mathbf{P} = -i\hbar \frac{4}{L} \begin{pmatrix} 0 & 2/3 & 0 & 4/15 & \dots \\ -2/3 & 0 & 6/5 & 0 & \dots \\ 0 & -6/5 & 0 & 12/7 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (1.4.7)$$

Зная эти матрицы, можно сразу же сказать, что будет получаться при действии оператора координаты или импульса, а также различных их произведений на произвольную функцию, заданную на отрезке $[0, L]$ и обращающуюся в нуль на концах его. Так, собственной функции ψ_1 отвечает вектор из коэффициентов λ_i , у которого лишь первая компонента равна 1, а все остальные равны 0. Следовательно, при действии на ψ_1 оператора координаты получается функция $\varphi = x\psi_1 = \sum_{i=1}^{\infty} \mu_i \psi_i$, у которой коэффициенты μ_i определяются матричными элементами x_{i1} матрицы X :

$$\varphi = x\psi_1 = \frac{L}{2}\psi_1 - \frac{16L}{9\pi^2}\psi_2 - \frac{32L}{225\pi^2}\psi_4 - \dots \quad (1.4.8)$$

Эти выражения нам потребуются в дальнейшем при рассмотрении переходов между различными состояниями частицы в потенциальном ящике.

в. Матрицы эрмитовых операторов. Соотношение, определяющее эрмитовы операторы

$$\langle \varphi | A | \psi \rangle = \langle A \varphi | \psi \rangle,$$

при записи его для базисных функций ψ_m и ψ_n приводит к тому, что

$$A_{mn} = \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle = \langle A \psi_m | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | A | \psi_m \rangle^* = A_{nm}^*.$$

Следовательно, матрица A является эрмитовой: при переходе одновременно к транспонированной и комплексно-сопряженной она не меняется

$$(A^T)^* \equiv A^\dagger = A. \quad (1.4.9)$$

Это обстоятельство позволяет нам сразу же воспользоваться всем тем богатым арсеналом средств и результатов, который накоплен в теории матриц для эрмитовых, или самосопряженных матриц, по крайней мере в тех случаях, когда оператор может быть представлен в базисе конечной размерности (например, в том или ином приближении).

В частности, известно, что эрмитов оператор в n -мерном пространстве имеет n собственных векторов \mathbf{c}_i ($i = 1, 2, \dots, n$), которые можно записать в виде вектор-столбцов:

$$A \mathbf{c}_i = a_i \mathbf{c}_i, \quad (1.4.10)$$

Собственные значения a_i матрицы A вещественны, а собственные векторы взаимно ортогональны: $\mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{c}_j = 0$ при $i \neq j$. К тому же они

всегда могут быть нормированы на единицу: $c_i^\dagger c_i = 1$. Если последовательно выписать вектор-столбцы c_i в виде строки (c_1, c_2, \dots, c_n) , то получится квадратная матрица C . Умножим эту матрицу слева на матрицу A . Тогда по классическому правилу “строка на столбец” в полученной матрице на месте столбца c_i получится столбец $A c_i$, т. е. каждый столбец c_i умножится на соответствующее число a_i : $AC = (a_1 c_1, a_2 c_2, \dots, a_n c_n)$, а это в свою очередь будет означать, что матрица C умножится справа на диагональную матрицу a , составленную из собственных значений a_i :

$$AC = Ca. \quad (1.4.11)$$

Поскольку столбцы матрицы C взаимно ортогональны и нормированы на единицу, эта матрица неособенная и более того – унитарная (либо ортогональная, если A – вещественная): $C^\dagger C = I$, что в конечномерных пространствах означает и справедливость равенства $CC^\dagger = I$. Умножая соотношение (11) на C^\dagger слева, придем к выражению

$$C^\dagger AC = a,$$

показывающему, что эрмитова матрица A может быть преобразованием базиса с помощью унитарной (ортогональной) матрицы C сведена к диагональному виду.

В зависимости от того, какая система базисных функций выбрана, оператор A будет представляться различными матрицами, однако у всех этих матриц собственные значения будут одни и те же.

г. Коммутирующие операторы. Возьмем два каких-либо эрмитовых оператора A и B , которые коммутируют: $AB = BA$. Например, для одной частицы в трехмерном пространстве таковыми являются операторы x и y , x и p_y , x и $l_x = yp_z - zp_y$ и др. Пусть далее ψ_1 – собственная функция A с собственным значением λ_1 : $A\psi_1 = \lambda_1\psi_1$. Подействуем на левую и правую часть этого равенства оператором B и учтем то, что он линеен и коммутирует с A : $BA\psi_1 = A(B\psi_1) = \lambda_1(B\psi_1)$. Функция $B\psi_1$, как показывает последнее равенство, также есть собственная функция оператора A с тем же самым собственным значением λ_1 , что и исходная.

Если данному собственному значению λ_1 принадлежит лишь одна собственная функция ψ_1 (с точностью до произвольного множителя), т. е. это собственное значение является невырожденным, то сформулированное в предыдущем предложении утверждение означает справедливость равенства: $B\psi_1 = \mu\psi_1$, так

что функция ψ_l одновременно является собственной и для оператора B с собственным значением μ . То же самое можно сказать и о любой другой невырожденной собственной функции оператора A .

Если же некоторое собственное значение λ вырождено, то что получится тогда? Вырождение собственного значения означает, что имеется несколько линейно независимых функций ψ_l , принадлежащих этому собственному значению, которые можно считать к тому же ортонормированными. Будем пока предполагать, что кратность вырождения, равная k (т.е. максимальное число таких линейно независимых функций), конечна: $l = 1, 2, \dots, k$. Поступая так же, как и в невырожденном случае, при действии оператора B найдем: $A(B\psi_l) = \lambda(B\psi_l)$. Очевидно, $B\psi_l$ – функция, собственная для оператора A с собственным значением λ , но уже не обязательно совпадающая с ψ_l . Единственно, что можно утверждать, так это следующее: $B\psi_l$ есть линейная комбинация функций, собственных для A с собственным значением λ , так что

$$B\psi_l = \sum_{j=1}^k b_{lj} \psi_j.$$

Умножая это равенство слева на ψ_l^* ($l = 1, 2, \dots, k$) и интегрируя по всей области изменения переменных, от которых зависят функции ψ_l , а также учитывая ортонормированность этих функций, получим:

$$\langle \psi_l | B | \psi_l \rangle = \sum_{j=1}^k b_{lj} \langle \psi_l | \psi_j \rangle = b_{ll}.$$

Следовательно, коэффициенты b_{ll} представляют собой матричные элементы эрмитова оператора B в базисе функций ψ_l . Они образуют эрмитову матрицу B размерности $k \times k$ (т.е. порядка k). Вместо исходных функций ψ_l можно ввести их линейные комбинации

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^k u_{ij} \psi_j, \quad (1.4.12)$$

от коэффициентов u_{ij} которых потребуем, чтобы Φ_i были линейно независимы, и более того – ортонормированы. Такое условие всегда можно удовлетворить, поскольку независимых соотношений ортонормировки $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$ будет $k(k+1)/2$ [для ортогональности: число сочетаний из k функций по две, что равно $k(k-1)/2$; для нормировки: k , тогда как число исходных произвольных коэффициентов u_{ij} равно k^2 , что при $k > 1$ всегда

больше $k(k+1)/2$]. Вводимая таким образом матрица U из коэффициентов u_{ij} будет произвольной унитарной матрицей. Для унитарного преобразования характерно то, что матрицей, обратной U , является U^\dagger , т.е. матрица, эрмитово сопряженная U . Следовательно, $\sum (U^\dagger)_{ki} (U)_{ij} = \sum u_{ik}^* u_{ij} = \delta_{kj}$, что позволяет выразить из (12) ψ_k через φ_i при умножении обеих частей равенства на u_{ik}^* и суммировании по i :

$$\psi_k = \sum_i u_{ik}^* \varphi_i. \quad (1.4.13)$$

Подставляя это выражение в матричные элементы оператора B в базисе функций ψ_k , можно представить их через матричные элементы этого же оператора в базисе функций φ_j :

$$b_{il}^{(\psi)} = \sum_{j,i,k} u_{jl} \langle \varphi_j | B | \varphi_k \rangle u_{ki}^* = \sum_{j,k} (U^\dagger)_{ik} b_{kj}^{(\varphi)} (U)_{jl},$$

что в матричном виде запишется следующим образом:

$$B^{(\psi)} = U^\dagger B^{(\varphi)} U \quad \text{и} \quad B^{(\varphi)} = U B^{(\psi)} U^\dagger.$$

Коль скоро матрица $B^{(\psi)}$ эрмитова, то при соответствующем выборе унитарного преобразования она может быть сведена к диагональной матрице $B^{(\varphi)}$ с диагональными элементами b_i . Это в свою очередь будет означать, что базис функций φ_i представляет собой набор собственных для оператора B функций с собственными значениями b_i : $B\varphi_i = b_i\varphi_i$.

Таким образом, коммутация операторов A и B и в этом случае будет означать, что у них может быть выбрана общая система собственных функций. Все функции φ_j будут относиться к одному и тому же собственному значению оператора A , но каждая из них — к вполне определенному собственному значению b_j оператора B (которые могут хотя бы отчасти и совпадать друг с другом).

д. Соотношения неопределенностей. Если операторы не коммутируют, то для них рассуждения предыдущего пункта справедливы уже не будут. Тем не менее, и здесь можно получить ряд весьма полезных результатов, правда уже не для волновых функций и собственных значений, а для средних значений операторов.

Итак, пусть $AB - BA = iC$, где, как нетрудно убедиться, оператор C эрмитов, если эрмитовы A и B :

$$\begin{aligned} \text{а) } (AB - BA)^\dagger &= (AB)^\dagger - (BA)^\dagger = B^\dagger A^\dagger - A^\dagger B^\dagger = \\ &= BA - AB = -(AB - BA); \\ \text{б) } (iC)^\dagger &= i^* C^\dagger = -iC^\dagger. \end{aligned}$$

Сравнивая правые части этих равенств с исходным соотношением коммутации, приходим к выводу, что $C^\dagger = C$, т.е. C – эрмитов.

Возьмем теперь некоторую функцию состояния ψ , из которой построим две новые функции: $A\psi$ и $B\psi$, после чего возьмем следующую их линейную комбинацию:

$$\Psi = A\psi + i\lambda B\psi = (A + i\lambda B)\psi, \quad (1.4.14)$$

где λ – вещественный числовой множитель. Очевидно, что

$$\int |\Psi|^2 d\tau \geq 0,$$

причем равенство нулю выполняется, только если $\Psi = 0$. Учтем теперь то, что Ψ имеет вполне конкретный вид (14), и преобразуем данный интеграл:

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \int (A\psi + i\lambda B\psi)^* (A\psi + i\lambda B\psi) d\tau = \int \psi^* (A - i\lambda B)(A + i\lambda B)\psi d\tau,$$

где учтено то, что операторы A и B – эрмитовы, а i при комплексном сопряжении меняет знак. Произведение операторов под интегралом может быть записано через коммутатор iC операторов A и B :

$$\begin{aligned} \int |\Psi|^2 d\tau &= \int \psi^* (A^2 + \lambda^2 B^2 + i\lambda(AB - BA))\psi d\tau = \\ &= \lambda^2 \langle \psi | B^2 | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | C | \psi \rangle + \langle \psi | A^2 | \psi \rangle \geq 0. \end{aligned}$$

Это неравенство должно выполняться при любом λ . Интеграл при λ^2 неотрицателен (как и свободный член этого выражения), поскольку $\langle \psi | B^2 | \psi \rangle = \langle B\psi | B\psi \rangle = \int |B\psi|^2 d\tau$. Квадратный же трехчлен с положительным коэффициентом перед λ^2 при любом λ может быть неотрицателен только тогда, когда дискриминант соответствующего квадратного уравнения меньше или, в крайнем случае, равен нулю:

$$\langle \psi | C | \psi \rangle^2 - 4 \langle \psi | A^2 | \psi \rangle \langle \psi | B^2 | \psi \rangle \leq 0.$$

Таким образом,

$$\langle \psi | A^2 | \psi \rangle \langle \psi | B^2 | \psi \rangle \geq \frac{1}{4} \langle \psi | C | \psi \rangle^2. \quad (1.4.15)$$

Прежде чем двигаться дальше, отметим еще одно обстоятельство. Если $AB - BA = iC$, то и $(A - \alpha I)(B - \beta I) - (B - \beta I)(A - \alpha I) = iC$, где α и β – некоторые вещественные числа, а I – единичный оператор, который далее ради простоты выписывать не будем. По этой причине соотношение (14) будет справедливо

не только для средних значений операторов A^2 и B^2 , но и для средних значений операторов $(A - \alpha I)^2$ и $(B - \beta I)^2$. Подберем теперь действительные числа α и β так, чтобы величины $\langle \psi | (A - \alpha)^2 | \psi \rangle$ и $\langle \psi | (B - \beta)^2 | \psi \rangle$ были бы минимальны. Поскольку

$$F(\alpha) = \langle \psi | (A - \alpha)^2 | \psi \rangle = -2\alpha \langle \psi | A | \psi \rangle + \langle \psi | \psi \rangle,$$

то требование минимума $dF/d\alpha = 0$ будет означать, что

$$\alpha = \langle \psi | A | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle,$$

т.е. минимум достигается на среднем значении оператора A в состоянии с волновой функцией ψ . Будем далее без потери общности считать, что эта функция нормирована на единицу (в противном случае можно перейти к нормированной функции $\psi / \langle \psi | \psi \rangle^{1/2}$, либо, если функция ψ относится к непрерывному спектру, ввести нормировку на δ -функцию). Таким образом, минимум левой части в неравенстве (15) также достигается при $\alpha_{\min} = \langle \psi | A | \psi \rangle$ и $\beta_{\min} = \langle \psi | B | \psi \rangle$.

Интеграл $\langle \psi | A | \psi \rangle$ можно записать следующим образом:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int \psi^* A \psi d\tau = \int (\psi^* \psi) \left(\frac{1}{\psi} A \psi \right) d\tau,$$

и, если $\psi^* \psi$ интерпретировать как плотность вероятности обнаружить частицу в точке \mathbf{r} (или систему частиц в соответствующей точке конфигурационного пространства), то функцию $A\psi / \psi$ тогда можно той случайной величиной, среднее значение которой мы вычисляем и которая отвечает наблюдаемой физической величине, задаваемой в исходном построении оператором A . Для оператора A^2 аналогично можем написать

$$\langle \psi | A^2 | \psi \rangle = \langle A\psi | A\psi \rangle = \int (\psi^* \psi) \left(\frac{1}{\psi} A\psi \right)^* \left(\frac{1}{\psi} A\psi \right) d\tau,$$

что, по крайней мере для вещественных операторов и функций, приобретает тот же смысл, что и среднее значение оператора A . При таком подходе среднее значение оператора $(A - \alpha_{\min})^2$ будет представлять собой дисперсию соответствующей случайной величины, распределенной с функцией плотности вероятности $\rho = \psi^* \psi$:

$$D_A = \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle \psi | (A - \alpha_{\min})^2 | \psi \rangle.$$

Согласно соотношению (15) дисперсии двух физических величин, которым отвечают некоммутирующие операторы A и B , в квантовой механике всегда таковы, что их произведение больше

некоторого неотрицательного числа, зависящего от того, каков коммутатор A и B . Другими словами, разбросы значений, или неопределенности в значениях физических величин, характеризующие дисперсиями D_A и D_B , удовлетворяют неравенству, называемому соотношением неопределенностей:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} \langle C \rangle^2, \quad (1.4.16)$$

где iC – коммутатор A и B .

е. Примеры. 1. Простейший пример двух некоммутирующих операторов – канонически сопряженные (т.е. связанные друг с другом уравнениями Гамильтона в классической механике) координата и импульс. Для этих операторов имеем:

$$xp_x - p_x x = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x = i\hbar I.$$

Следовательно, оператор C в этом случае равен $\hbar I$, так что для нормированных функций

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p_x)^2 \rangle \geq \hbar^2 / 4 \quad (1.4.17)$$

(в атомных единицах справа должна, очевидно, стоять $1/4$). Это соотношение часто записывают также в виде

$$\Delta x \Delta p_x \geq \hbar / 2, \quad (1.4.18)$$

а под Δx и Δp_x подразумеваются величины $\langle (\Delta x)^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle (\Delta p_x)^2 \rangle^{1/2}$ соответственно. Поскольку среднеквадратичное отклонение от среднего всегда меньше корня из среднего значения квадрата соответствующей величины (представляемой оператором A^2), то последнее соотношение часто используют для оценки среднеквадратичных значений импульса частиц в достаточно локализованной системе при использовании в качестве Δx некоторого приближенного “размера” системы:

$$\langle p_x^2 \rangle^{1/2} \geq \hbar / 2\Delta x.$$

Например, свободные атомы в основном состоянии локализованы в областях пространства с линейными размерами в несколько десятых нанометра. Если учесть, что $\hbar \approx 10^{-34}$ Дж с = 10^{-34} м² кг с⁻¹,

то для атомов $\langle p_x^2 \rangle^{1/2} \geq \frac{10^{-34}}{2 \cdot 10^{-10}} \text{ м кг с}^{-1} \approx 10^{-24} - 10^{-25} \text{ м кг с}^{-1}$.

Для электрона, масса которого примерно равна 10^{-30} кг, оценка для линейной скорости его классического движения в атоме получается следующей (если принять $v_x = p_x/m$): $\langle v_x^2 \rangle^{1/2} \geq 10^5 - 10^6 \text{ м с}^{-1}$.

Отметим, что оценку типа (18) для задачи о движении частицы в потенциальном ящике мы уже получили в п. б §2, не имея еще, как такового, соотношения неопределенностей для координаты и импульса.

2. Еще один простой пример некоммутирующих операторов для одной частицы: оператор координаты, к примеру x , и некоммутирующий с ним оператор момента импульса L_y или L_z :

$$xL_y - L_yx = x(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)x = z(xp_x - p_x x) = i\hbar z,$$

так что оператор C равен $\hbar z$. Соотношение неопределенностей в этом случае будет иметь вид

$$\langle(\Delta x)^2\rangle \cdot \langle(\Delta L_y)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \langle z \rangle^2.$$

В отличие от того, что было получено для координаты и импульса, здесь правая часть зависит от квадрата среднего значения координаты z , т.е. от величины, присущей заданному квантовому состоянию частицы. Поэтому подобные соотношения несколько менее популярны, хотя и они подчас позволяют получить полезные выводы. В качестве достаточно тривиального вывода можно отметить, например, тот, что если функция ψ , с которой вычисляются все величины в последнем соотношении неопределенностей, собственная для оператора L_y с нулевым собственным значением, то $\langle z \rangle$ также должно равняться обязательно нулю.

ж. Результаты измерений. Соотношения неопределенностей в квантовой механике очень часто связывают с разбросом значений, получаемых для физических величин при экспериментальных измерениях. Сама по себе проблема измерений в квантовой теории достаточно сложна, хотя бы уже потому, что измерительные приборы являются макрообъектами, тогда как измеряются величины, относящиеся к микрообъектам. В настоящем курсе у нас нет возможности сколько-нибудь детально входить в эту проблему, а потому мы остановимся лишь на одном из наиболее часто используемых при ее обсуждении подходов (хотя он в целом и не бесспорен).

Предполагается, что при воздействии измерительного прибора на микрообъект последний переводится из исходного квантового состояния, описываемого волновой функцией ψ , в одно из состояний, собственных для оператора B , который представляет измеряемую физическую величину b . При этом прибор регистрирует отвечающее этому состоянию собственное значение b_i . Вероятность W_i перевода

исходного состояния (ψ) в i -е собственное (φ_i) определяется квадратом модуля коэффициента c_i в разложении функции ψ по функциям φ_i (считая, что совокупность $\{\varphi_i\}$ представляет собой полный набор базисных функций):

$$\psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i, \quad W_i \propto |c_i|^2. \quad (1.4.19)$$

При измерении свойства b с вероятностью $W_i \propto |c_i|^2$ получается результат измерения b_i : $B\varphi_i = b_i\varphi_i$.

Если имеется множество систем, каждая из которых находится в состоянии ψ , то при измерении свойств каждой из этих систем собственные значения b_i будут появляться с вероятностью, пропорциональной $|c_i|^2$, так что среднее значение физической величины b в состоянии ψ будет представлено выражением:

$$\langle b \rangle = \sum_i b_i W_i = A \sum_i b_i |c_i|^2,$$

где A – некоторый коэффициент пропорциональности. С другой стороны, если воспользоваться для ψ рядом (19), считая ради простоты, что все функции φ_i нормированы на единицу, то можно написать:

$$\begin{aligned} \langle \psi | B | \psi \rangle &= \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle \varphi_i | B | \varphi_j \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j b_j \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \\ &= \sum_{i,j} c_i^* c_j b_j \delta_{ij} = \sum_i b_i |c_i|^2. \end{aligned}$$

Сравнивая этот результат с предыдущим равенством, приходим к выводу, что при нормированных базисных функциях, в качестве которых используются собственные функции оператора B , коэффициент пропорциональности A равен единице и $|c_i|^2$ дает непосредственно вероятность W_i . Этот результат по существу не изменится, если у оператора B все или часть собственных значений относятся к непрерывному спектру.

Если же прибор устроен так, что он сразу регистрирует некоторое среднее по множеству отдельных “элементарных” актов измерения, то это среднее должно совпадать с $\langle b \rangle$. Для такого среднего можно, учитывая вероятностный характер отдельных значений, ввести понятие дисперсии и считать, что те дисперсии, которые фигурируют в соотношении неопределенностей, как раз и имеют смысл дисперсий измерения физических величин для системы, находящейся в квантовом состоянии ψ . Поэтому соотношения неопределенностей допускают еще одну интерпре-

тацию: произведение дисперсий для двух физических величин, измеряемых у квантовой системы, которая находится в состоянии ψ , всегда больше (одной четвертой) квадрата среднего значения того оператора, который соответствует коммутатору операторов, отвечающих измеряемым величинам. Если эти операторы коммутируют, то результат оказывается тривиальным (дисперсии неотрицательны), а если не коммутируют, как то имеет место для канонически сопряженных величин, то появляется новый элемент: две такие физические величины не могут быть измерены точно в состоянии ψ . Даже если это состояние – собственное для одного из операторов (A) и дисперсия оказывается равной нулю, то для другого оператора (B) оно обязательно не будет собственным (операторы A и B не коммутируют), а потому в силу соотношения неопределенностей дисперсия измерения b оказывается бесконечно большой, т.е. при отдельных измерениях могут получаться любые результаты. Так, в состоянии, в котором точно определен импульс системы для одной частицы, т.е. в состоянии с волновой функцией вида Ae^{ikr} , нельзя ничего сказать о конкретном местоположении частицы: в любой точке пространства ее можно найти с равной вероятностью. Наоборот, если частица локализована в некоторой малой области пространства, то становится неопределенным ее импульс.

3. Соотношение неопределенностей энергия–время.¹

Если в формуле (14) использовать вместо операторов A и B операторы t и $p_t = i\hbar \partial/\partial t$, для которых справедливо коммутационное соотношение $p_t t - t p_t = i\hbar$, то для квадрата нормы функции получим

$$\begin{aligned} & \langle (t + i\lambda p_t) \psi | (t + i\lambda p_t) \psi \rangle = \\ & = t^2 \langle \psi | \psi \rangle + i\lambda (\langle t \psi | p_t \psi \rangle - \langle p_t \psi | t \psi \rangle) + \lambda^2 \langle p_t \psi | p_t \psi \rangle. \end{aligned} \quad (1.4.20)$$

Оператор p_t не является эрмитовым, поскольку скалярное произведение определено как интеграл по пространственным переменным, а p_t от них не зависит. В то же время он очень похож

¹ В квантовой механике время играет роль параметра, определяемого часами, находящимися вне квантовой системы. Поэтому неопределенность во времени может для квантовой системы лишь означать, что измерение или воздействие на систему осуществляется не мгновенно, а за конечный промежуток времени. Однако соотношения, представленные в этом пункте, от этого различия наблюдаемых величин и времени не меняются, что и дало возможность кратко обсудить их в настоящем параграфе.

на эрмитов оператор, что показывает следующая цепочка равенств:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | p_t | \psi \rangle &= i\hbar \int \varphi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi \, dt = i\hbar \int \left[\frac{\partial}{\partial t} (\varphi^* \psi) - \frac{\partial \varphi^*}{\partial t} \psi \right] dt = \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int \varphi^* \psi \, dt + \int \left(i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* \psi \, dt = \langle p_t \varphi | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (1.4.21)$$

(первый интеграл в левой части последнего равенства обращается в нуль за счет ортогональности функций φ и ψ). Таким образом, для оператора $p_t = i\hbar \partial/\partial t$ получается такого же типа соотношение, как для эрмитова оператора.

Если теперь вернуться к правой части (20), то выражение в скобках можно преобразовать к виду

$$F = \langle t\psi | p_t \psi \rangle - \langle p_t \psi | t\psi \rangle = \langle \psi | t p_t | \psi \rangle - \langle \psi | p_t t | \psi \rangle - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (t \langle \psi | \psi \rangle),$$

что окончательно с учетом коммутатора $t p_t - p_t t = -i\hbar$ и нормировки функции φ на 1 (или на δ -функцию) дает $F = -2i\hbar$. Соотношение (20) при этом приобретает вид:

$$0 \leq \langle (t + i\lambda p_t) \psi | (t + i\lambda p_t) \psi \rangle = \lambda^2 \langle p_t \psi | p_t \psi \rangle + 2\hbar\lambda + t^2.$$

Будем теперь считать, что функция ψ описывает состояние квантовой системы, т.е. удовлетворяет уравнению Шредингера:

$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = p_t \psi = H\psi$. Подставляя $H\psi$ в первый интеграл правой части, с учетом эрмитовости H найдем:

$$\lambda^2 \langle \psi | H^2 | \psi \rangle + 2\hbar\lambda + t^2 \geq 0.$$

Совершенно аналогичное соотношение можно получить, если вместо t и p_t использовать $\Delta t = t - t_0$ и $\Delta p_t = p_t - E_0$, где E_0 — некоторая постоянная, а t_0 — начальный момент времени. Выбирая в качестве E_0 среднее значение $\langle \psi | H | \psi \rangle$ гамильтониана в состоянии ψ , получим, как и ранее:

$$\langle \psi | (H - \langle H \rangle)^2 | \psi \rangle \Delta t^2 \geq \hbar^2 / 4. \quad (1.4.22)$$

Это соотношение носит название соотношения неопределенностей для энергии и времени, причем первый множитель слева отвечает дисперсии в значениях энергии, среднее значение которой равно $E_0 = \langle H \rangle$. Оно показывает, что при измерении энергии за конечный промежуток времени Δt мы не можем получить точного значения энергии (как это имеет место в состоянии, собственном для H), а только лишь некоторое среднее значение с конечной дисперсией. При таком измерении энергии состояние, собственное для H , перестает

быть собственным, переводится в некоторое нестационарное состояние с определенным лишь средним значением энергии, которое к тому же может меняться с течением времени. Для энергии появляется некоторая полоса значений, в которую и попадают измеряемые величины энергии такой системы. Энергетический уровень перестает иметь точное значение, перестает быть бесконечно узким и приобретает некоторую конечную ширину.

Задачи

1. Пусть матрицы (6) и (7) операторов координаты и импульса представлены лишь верхними диагональными блоками второго порядка:

$$\mathbf{X} = L \begin{pmatrix} 1/2 & -16/9\pi^2 \\ -16/9\pi^2 & 1/2 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{P} = -(i\hbar/L) \begin{pmatrix} 0 & 8/3 \\ 8/3 & 0 \end{pmatrix}.$$

Написать коммутатор для этих матриц и вывести соотношение неопределенностей, используя в качестве функции произвольный нормированный вектор

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

2. Сделать то же, что и в задаче 1, но с верхними диагональными блоками матриц \mathbf{X} и \mathbf{P} третьего порядка.

3. Найти собственные значения и собственные векторы матриц в задачах 1 и 2; каков их физический смысл? (Предварительно вспомнить, что собой представляют векторы и в каком базисе для рассматриваемых задач они заданы.)

4. Найти общий вид эрмитовых, унитарных и эрмитовых унитарных матриц второго порядка, если их элементы – комплексные числа.

5. Найти общий вид матриц второго порядка, удовлетворяющих условиям: а) $\mathbf{A}\mathbf{A}^\dagger + \mathbf{A}^\dagger\mathbf{A} = \mathbf{I}$; б) $\mathbf{B}\mathbf{B}^\dagger - \mathbf{B}^\dagger\mathbf{B} = \mathbf{I}$. Могут ли матрицы \mathbf{A} и \mathbf{B} быть эрмитовыми?

6. Пусть имеются 3 эрмитовых матрицы \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 и \mathbf{S}_3 второго порядка и матрица \mathbf{S}_3 диагональна. Найти вид матриц \mathbf{S}_1 и \mathbf{S}_2 , если для матриц \mathbf{S}_i справедливы равенства:

$$\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_2\mathbf{S}_1 = \mathbf{S}_3; \quad \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_3\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_1; \quad \mathbf{S}_3\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 = \mathbf{S}_2.$$

7. Вывести соотношения неопределенностей для операторов:

$$а) p_x^2/2m \text{ и } x; \quad б) p_x \text{ и } L_y.$$

§5. Одномерное движение.

Задача о гармоническом осцилляторе

а. Общая характеристика одномерного движения.

Стационарная задача о движении частицы в одном измерении уже отчасти была рассмотрена в § 2 на примере различных прямоугольных потенциалов. В общем случае любой гладкий потенциал можно приблизить ступенчатой функцией (рис. 1.5.1), причем для каждой ступеньки решение одномерного уравнения Шредингера имеет достаточно простой вид:

$$\varphi_i = A_i e^{k_i x} + B_i e^{-k_i x},$$

где $k_i = \sqrt{2m(V_i - E)}$, V_i — постоянный потенциал ступеньки с номером i , E — энергия частицы с массой m , A_i и B_i — постоянные, определяемые условиями сшивания функций φ и их первых производных в точках скачка потенциала. Выбирая ширину ступенек достаточно малой, придем к решению, близкому к точному во всей области изменения переменной x . Если $V_i < E$, то k_i может быть представлено как $i\lambda_i$, с вещественным λ_i , т.е. в этой области φ_i есть линейная комбинация $\sin\lambda_i x$ и $\cos\lambda_i x$. Если же $V_i > E$, то k_i вещественно, и в качестве решения выступают экспоненты от вещественного аргумента, затухающие по мере проникновения под потенциальный барьер. Функции, которые представляют собой решения одномерного уравнения Шредингера при условиях, что для каждого собственного значения E потенциал всюду справа от некоторой точки x_r и всюду слева от некоторой точки x_l превосходит E ($V - E > 0$ при $x > x_r$ и при $x < x_l$), отвечают финитному движению, т.е. движению в конечной области, и обладают интегри-

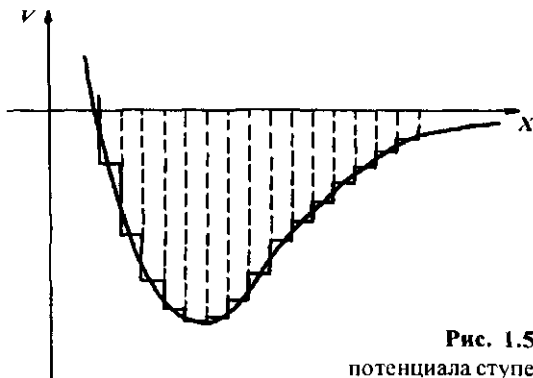


Рис. 1.5.1. Аппроксимация гладкого потенциала ступенчатой функцией.

руемым квадратом модуля. В противном случае они принадлежат непрерывному (существенному) спектру и нормируемы на δ -функцию.

Собственные функции для одномерного гамильтониана, как и для любого эрмитова оператора, ортогональны, если они относятся к разным собственным значениям. Более того, в одномерных задачах функции, отвечающие финитному движению, всегда невырождены, т.е. каждому собственному значению принадлежит лишь одна собственная функция. Если же энергия такова, что она отвечает непрерывному спектру, то кратность вырождения не превышает двух. Эти два утверждения (как, впрочем, и ряд других, представленных ниже) следуют из теории линейных дифференциальных уравнений второго порядка, и на доказательстве их мы останавливаться не будем, т.е. будем принимать как должное.

К числу таких утверждений относится и следующее. Пусть одномерный потенциал $V(x)$ ограничен справа ($x > x_r$) и слева ($x < x_l$) бесконечно высокими стенками, так что на границах в точках x_r и x_l волновая функция обращается в нуль. Тогда, при расширении потенциального ящика, т.е. при переходе к новым границам $x_r' > x_r$ и (или) $x_l' < x_l$, все собственные значения понижаются ($E_k' < E_k$), а при его сужении повышаются. Для прямоугольного ящика с постоянным потенциалом внутри него ($V = 0$ при $x_l \leq x \leq x_r$) это очевидно, коль скоро уровни энергии, согласно уравнению (2.8), обратно пропорциональны квадрату ширины ящика.

Еще одно полезное утверждение заключается в том, что волновая функция низшего по энергии состояния дискретного спектра не имеет узлов, т.е. обращается в нуль лишь на концах интервала, где потенциал конечен. По мере увеличения номера собственного значения число узлов растет, причем оно оказывается равным k , где k – номер уровня (если номер низшего уровня принят равным 0). Это – так называемая теорема Гильберта.

Если потенциал $V(x)$ непрерывен на отрезке $x_l \leq x \leq x_r$, а вне его обращается в бесконечность, то система собственных функций стационарного уравнения Шредингера с потенциалом $V(x)$ является полной в пространстве \mathfrak{L}_2 функций, заданных на этом отрезке, так что любую функцию $f(x)$, $x \in [x_l, x_r]$ можно разложить в ряд Фурье по собственным функциям такой системы.

Что же касается непосредственного нахождения решений для одномерных задач, то здесь положение таково. В ряде случаев для сравнительно простых потенциалов удается свести стацио-

нарное уравнение Шредингера к одному из стандартных обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка, для которого известны аналитические решения либо в замкнутой форме, либо в форме рядов, коэффициенты которых определяются по известному алгоритму. Обычно подобного типа задачи и бывают представлены в учебниках по квантовой механике. Само существование таких решений не столь уж и важно для качественного анализа решений уравнения Шредингера при рассмотрении конкретных систем. Однако существует множество одномерных задач, которые приближенно сводятся к предыдущим, что дает возможность пользоваться различными процедурами уточнения при поиске их решений, опираясь на результаты точно решаемых задач. К тому же при первом знакомстве с квантовой механикой аналитические выражения оказываются весьма полезными, ибо позволяют отчетливо представить характер и особенности решений, а также связь различных решений между собой.

Как правило, аналитические решения одномерных задач представляются с помощью полиномов специального вида, а уравнение Шредингера после некоторых простых преобразований сводится к уравнению вида

$$p_2(x) \frac{d^2 f}{dx^2} + p_1(x) \frac{df}{dx} + p_0 f = 0, \quad (1.5.1)$$

где $p_2(x)$ – полином от x не выше второй степени; $p_1(x)$ – полином не выше первой степени и p_0 – действительное число. Такие дифференциальные уравнения имеют решения в виде так называемых гипергеометрической, вырожденной гипергеометрической, цилиндрической и других подобных функций и детально изучаются в теории специальных функций (см., например: Никифоров А. Ф., Уваров В. Б. Основы теории специальных функций. – М.: Наука, 1974).

Ниже мы не будем рассматривать общие конструкции со специальными функциями, а лишь познакомимся с некоторыми частными случаями таких функций и их свойствами на примерах конкретных задач о гармоническом осцилляторе и атоме водорода. И прежде чем переходить к задаче о гармоническом осцилляторе подчеркнем лишней раз, что решения большинства задач квантовой механики, в том числе и одномерных, все же ищутся либо численно, либо в рамках тех или иных приближенных подходов.

б. Гармонический осциллятор. Задача об одномерном гармоническом осцилляторе, т.е. о частице, движущейся в одном

измерении x под воздействием гармонического потенциала $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$, где $k > 0$ – некоторая постоянная, характеризующая раствор параболы и равная второй производной потенциала в любой точке: $k = d^2V/dx^2$. Коль скоро в классической механике сила, действующая на частицу, определяется соотношением $F = -dV/dx = -kx$, то k называют силовой постоянной.

Напомним кратко, что получается при решении задачи с таким потенциалом в классической механике. Уравнение Ньютона имеет вид:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

Это уравнение имеет решения

$$x = A \sin(\omega t + \delta), \quad (1.5.2a)$$

в которых постоянные A (амплитуда колебаний) и δ (фаза колебаний) определяются начальными условиями, а $\omega = \sqrt{k/m}$ есть частота колебаний. Энергия частицы

$$E = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \frac{kx^2}{2} = A^2 \left[\frac{m\omega^2}{2} \cos^2(\omega t + \delta) + \frac{k}{2} \sin^2(\omega t + \delta) \right] = A^2 \frac{k}{2}, \quad (1.5.2b)$$

т.е. для колеблющейся по гармоническому закону частицы энергия пропорциональна квадрату амплитуды колебаний и квадрату частоты ($k = m\omega^2$). В точках $x_{\pm} = \pm \sqrt{2E/k} = \pm A$ скорость частицы обращается в нуль и далее частица начинает двигаться в противоположном направлении. Максимальную скорость, равную $v = A\omega$, частица имеет в точке $x = 0$.

Перейдем теперь к квантовомеханическому рассмотрению задачи. Коль скоро $V(x)$ явно от времени не зависит, то в исходном уравнении Шредингера можно отделить временную переменную и перейти к стационарному уравнению:

$$H\psi = \left(-\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 \right) \psi(x) = E\psi(x). \quad (1.5.3)$$

Потенциал $V(x)$ при $x \rightarrow \pm\infty$ также стремится к бесконечности. Поэтому волновая функция $\psi(x)$ должна при $x \rightarrow \pm\infty$ стремиться к нулю, т.е. решения задачи должны отвечать классическому финитному движению частицы. Представим ψ в виде экспоненты

$e^{-f(x)}$, в которой пока неизвестная функция $f(x)$ должна быть такой, чтобы выполнялись граничные условия $\psi(\pm\infty) = 0$, т.е. $f(x)$ должна расти при $x \rightarrow \pm\infty$. Подставляя эту экспоненту в уравнение (3) и учитывая, что она почти всюду должна быть отлична от нуля, получим уравнение для $f(x)$:

$$\frac{1}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{1}{2m} \left(\frac{df}{dx} \right)^2 + \frac{k}{2} x^2 = E.$$

Если при достаточно больших значениях $|x|$ вторая производная $f(x)$ растет медленнее, чем первая, то ею, так же как и постоянной E , можно пренебречь, что приводит к уравнению:

$$\frac{1}{2m} \frac{df}{dx} = \pm \sqrt{km} x, \text{ т.е. } f(x) = \pm \frac{\sqrt{km}}{2} x^2.$$

Возвращаясь вновь к представлению $\psi = e^{-f(x)}$, находим, что из полученных двух функций $f(x)$ нужно из-за граничных условий взять лишь ту, которая при $x \neq 0$ положительна:

$$\psi = P(x) e^{-\sqrt{km} x^2 / 2}.$$

Введение функции $f(x)$ служило лишь некоторой наводящей конструкцией, которая показывает, что решения исходного уравнения (3) можно попытаться искать в виде произведения экспоненты на некоторую функцию $P(x)$:

$$\psi = P(x) e^{-\xi x^2 / 2} \quad (\xi = \sqrt{km}).$$

Подставляя это выражение в (3) и деля на $\xi e^{-\xi x^2 / 2}$, приходим к уравнению для $P(x)$:

$$\frac{1}{\xi} \frac{d^2 P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + 2nP = 0, \quad n = \frac{mE}{\xi} - \frac{1}{2}. \quad (1.5.4)$$

Если ввести теперь новую переменную $y = \xi^{1/2} x$, то получающееся дифференциальное уравнение оказывается совпадающим с хорошо известным уравнением Эрмита:

$$\frac{d^2 S}{dy^2} - 2y \frac{dS}{dy} + 2nS = 0, \quad S(y) = P(\xi^{-1/2} y). \quad (1.5.5)$$

Отметим, что с использованием переменной y волновую функцию ψ можно представить в виде:

$$\psi(\xi^{-1/2} y) = S(y) e^{-y^2 / 2}, \quad (1.5.6)$$

тогда как исходный оператор Гамильтона запишется так:

$$H\psi = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{k}{2} x^2 = -\frac{\xi}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{k}{2\xi} y^2 = \frac{\omega}{2} \left(\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right). \quad (1.5.7)$$

Предположим, что функцию $S(y)$ можно представить в виде ряда, не конкретизируя пока, сходится ли он или нет:

$$S(y) = \sum_{i=0}^{\infty} a_i y^i. \quad (1.5.8)$$

Тогда, пользуясь тем, что сумма не зависит от обозначения индекса, по которому ведется суммирование, можем написать:

$$\frac{d^2 S}{dy^2} = \sum_{i=2}^{\infty} i(i-1) a_i y^{i-2} \equiv \sum_{i=0}^{\infty} (i+2)(i+1) a_{i+2} y^i,$$

поскольку индекс суммирования i можно заменить на $i+2$ с соответствующим изменением пределов суммирования. Кроме того,

$$2y \frac{dS}{dy} = 2 \sum_{i=0}^{\infty} i a_i y^i,$$

а уравнение (5) переходит в следующее:

$$\sum_{i=0}^{\infty} [(i+2)(i+1) a_{i+2} - 2(i-n) a_i] y^i = 0.$$

Чтобы это равенство выполнялось при любом y , требуется обращение в нуль всех коэффициентов ряда, т.е.

$$a_{i+2} = 2 \frac{i-n}{(i+2)(i+1)} a_i. \quad (1.5.10)$$

Если n фиксировано, то при достаточно больших i можно написать $a_{i+2}/a_i \approx 2i/i^2 = 2/i$, т.е. отношение этих коэффициентов такое же, как и отношение двух последовательных коэффициентов в разложении e^{2y^2} по степеням y^2 : $e^{2y^2} = \sum \frac{2^i}{i!} (y^2)^i$. Следовательно, этот ряд при больших y в общем случае должен вести себя как указанная экспонента, т.е. стремиться к бесконечности.

С учетом представления функции ψ в виде $S(y)e^{-y^2/2}$ можно сразу сказать, что такое решение для описания функций дискретного спектра не годится.

Тем не менее решения, которые приемлемы для описания функций дискретного спектра, у данной задачи существуют. Действительно, если n – целое положительное число или нуль, то при

$i = n$ коэффициент a_{i+2} , как, впрочем, и все последующие коэффициенты, обращаются в нуль. Следовательно, при целом $n > 0$ вместо исходного ряда (8) для $S(y)$ получается полином конечной степени n . В этом полиноме коэффициенты a_0 и a_1 задаются, вообще говоря, произвольно и старшим членом служит $a_n y^n$, где a_n получается последовательным применением формулы (10) до $i = n - 2$. Характерно то, что формула (10) связывает коэффициенты a_{i+2} и a_i . Поэтому, если одновременно и a_0 , и a_1 отличны от нуля, то либо для четных, либо для нечетных i ряд оборвется на n -й степени, тогда как на нечетных (либо на четных) i он продолжится до бесконечности. Чтобы не возникало опять неприемлемых решений, нужно ввести еще одно условие: коэффициент a_1 либо a_0 (в зависимости от четности n) должен быть принят равным нулю. Такие полиномы конечной степени обычно обозначаются как $H_n(y)$.

Итак, мы получили окончательно решения в виде:

$$\psi_n = H_n(y) e^{-y^2/2} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (1.5.11)$$

и, поскольку в уравнении (5) n имело вид, приведенный в формуле (4), то

$$E_n = \frac{\hbar \omega}{n} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \sqrt{\frac{k}{m}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \omega \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (1.5.12)$$

Величины E_n определяют энергию гармонического осциллятора. Они образуют дискретный спектр, и только при этих значениях E_n у исходного уравнения (3) имеются решения, стремящиеся к нулю при $|x| \rightarrow \infty$. Эти решения, как можно показать, обладают интег-

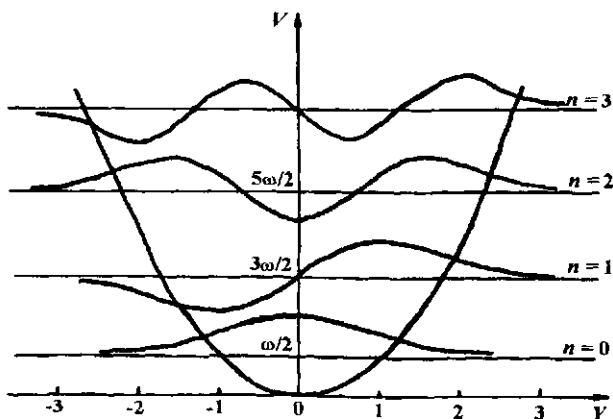


Рис. 1.5.2. Волновые функции низших состояний гармонического осциллятора.

рируемым квадратом модуля (и могут быть нормированы), а как собственные функции эрмитова оператора H в уравнении (3) они должны быть к тому же взаимно ортогональны. В этом спектре все соседние уровни отстоят друг от друга на одну и ту же величину ω .

Сравнение с классической задачей показывает, что у квантовомеханического осциллятора в отличие от классического энергия зависит только от частоты и может иметь только определенные, дискретные значения (называемые уровнями энергии).

Волновые функции низших состояний таковы:

$$\begin{aligned} \psi_0 &= A_0 e^{-y^2/2}; \\ \psi_1 &= A_1 y e^{-y^2/2}; \\ \psi_2 &= A_2 (2y^2 - 1) e^{-y^2/2}; \\ \psi_3 &= A_3 (2y^3 - 3y) e^{-y^2/2}; \\ \psi_4 &= A_4 (4y^4 - 12y^2 + 3) e^{-y^2/2}; \\ &\dots \end{aligned} \tag{1.5.13}$$

где A_n – нормировочные коэффициенты. Графически эти функции представлены на рис.1.5.2, причем для наглядности каждая из функций изображена возле отвечающего ей уровня энергии, так что для каждой из функций по оси ординат отложено ее значение (а не энергия!), и нулем отсчета служит соответствующий энергетический уровень.

Полиномы $H_n(y)$, обычно называемые полиномами Эрмита, были впервые исследованы русским математиком П. Л. Чебышевым (1859 г.) и французским математиком Ш. Эрмитом (1864 г.). Они допускают несколько различные представления, в частности

$$S_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}. \tag{1.5.14}$$

При такой записи полиномов Эрмита для функций ψ_n (6), которые по аналогии называют функциями Эрмита, нормировочными множителями служат величины $B_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$, так что

$$\psi_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2} S_n(y) e^{-y^2/2}. \tag{1.5.15}$$

Множители B_n связаны с коэффициентами A_n в равенствах (12) весьма просто: $A_n = B_n 2^{n/2}$, если n четное, и $A_n = 2^{(n-1)/2} B_n$, если n нечетное.

в. Операторы повышения–понижения. Задача о гармоническом осцилляторе играет весьма заметную роль в квантовой

механике, поскольку она позволяет не только получить аналитические решения, но и проследить различные подходы к их нахождению. Один из таких весьма примечательных подходов заключается в построении операторов, которые переводят одну собственную функцию в другую. Оператор, который из функции ψ_n n -го энергетического уровня получает собственные функции более высоких уровней, называется при этом оператором повышения, а более низких – оператором понижения. Как строятся подобные операторы для задачи о гармоническом осцилляторе, можно без труда понять из вида собственных функций (15) и представления (14), а также вида коэффициентов B_n . Так,

$$\begin{aligned}\psi_n &= B_n S_n(y) e^{-y^2/2} = (-1)^n B_n e^{y^2/2} \frac{d}{dy} \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} = \\ &= (-1)^n B_n e^{y^2/2} \frac{d}{dy} e^{-y^2/2} \left(e^{y^2/2} \frac{d^{n-1}}{dy^{n-1}} e^{-y^2} \right).\end{aligned}$$

Выражение в скобках есть не что иное, как $(-1)^{n-1} B_{n-1} \psi_{n-1}$, что позволяет далее после ряда простых операций написать

$$\psi_n = \frac{B_n}{B_{n-1}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{2n}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \psi_{n-1}(y).$$

Очевидно, что в качестве оператора повышения от некоторого уровня $n-1$ к следующему уровню n должен выступать оператор

$$\sqrt{2n} \left(y - \frac{d}{dy} \right) = \sqrt{2n} \left[y - i \left(-i \frac{d}{dy} \right) \right].$$

Стоящее в круглых скобках выражение есть не что иное, как записанный в атомных единицах оператор импульса, канонически сопряженного переменной y . Обычно в качестве оператора повышения берут лишь оператор, стоящий в скобках, ибо тогда он не зависит от n , и обозначают его как a_+ :

$$a_+ = p_y + iy. \quad (1.5.16)$$

Умножение оператора a_+ слева на оператор $a_- = p_y - iy$ позволяет получить последовательность равенств:

$$(p_y - iy)a_+ = (p_y - iy)(p_y + iy) = p_y^2 + i(p_y y - y p_y) + y^2 = p_y^2 + y^2 + 1,$$

где при переходе к последнему равенству учтено то, чему равен коммутатор импульса и координаты. Нетрудно заметить, что оператор $p_y^2 + y^2$ тесно связан с оператором Гамильтона (7) исходной

задачи в “у-представлении”, так что в итоге можем написать:

$$\begin{aligned} H(y) &= (\omega/2)(p_y^2 + y^2) = (\omega/2)[(p_y - iy)(p_y + iy) - 1] = \\ &= (\omega/2)[(p_y + iy)(p_y - iy) + 1]. \end{aligned} \quad (1.5.17)$$

Коль скоро функции ψ_n – собственные для $H(y)$, т.е. и для $a_+ a_-$, причем a_+ переводит каждую функцию ψ_n в функцию ψ_{n+1} (с точностью до нормировочного множителя), то оператор $a_- = p_y - iy$ переводит ψ_n в функцию ψ_{n-1} , а потому является оператором понижения. Если нам известна хотя бы одна функция ψ_n , собственная для H , то с помощью операторов a_- и a_+ (называемых также лестничными операторами) можно построить все остальные.

Пусть, например, известна $\psi_0 = A_0 e^{-y^2/2}$. Тогда $a_+ \psi_0 = 2iA_0 y e^{-y^2/2}$, что с точностью до нормировочного множителя должно совпадать с ψ_1 . С другой стороны, $a_- \psi_0 = 0$, и следовательно, ψ_0 отвечает низшему собственному значению. Таким образом, операторы повышения и понижения дают возможность получить все собственные функции оператора Гамильтона для гармонического осциллятора.

Выражение (17) для оператора Гамильтона позволяет без труда найти такие множители для операторов a_+ и a_- , которые переводят нормированные функции ψ_n вновь в нормированные функции ψ_{n+1} и ψ_{n-1} . Действительно, запишем, например, интеграл

$$\langle \psi_n | \frac{2}{\omega} H + 1 | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | a_- a_+ | \psi_n \rangle = \langle a_- \psi_n | a_+ \psi_n \rangle,$$

где мы воспользовались тем, что операторы p_y и y , входящие в a_- , – эрмитовы, а оператор i , т.е. умножение на мнимую единицу, при переходе на первое место в угловых скобках меняет знак на обратный (i переходит в $i^* = -i$). Пусть далее $a_+ \psi_n = \lambda_{n+} \psi_{n+1}$, где ψ_n и ψ_{n+1} нормированы на единицу. Тогда приведенные выше интегралы можно переписать так:

$$\frac{2}{\omega} \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle + \langle \psi_n | \psi_n \rangle = (2n + 1) + 1 = |\lambda_{n+}|^2 \langle \psi_{n+1} | \psi_{n+1} \rangle$$

или

$$|\lambda_{n+}| = \sqrt{2(n+2)}; \quad \lambda_{n-} = \sqrt{2n}, \quad (1.5.18)$$

где сразу же выписано выражение и для λ_{n-} в соотношении $a_- \psi_n = \lambda_{n-} \psi_{n-1}$. Более детальное рассмотрение показывает, что

$$\lambda_{n-} = i\sqrt{2(n+2)}; \quad \lambda_{n+} = -i\sqrt{2n}. \quad (1.5.19)$$

И наконец, с помощью равенств (19) найдем еще одно полезное для дальнейшего соотношение:

$$y\psi_n = -\frac{i}{2}(a_+ + a_-)\psi_n = \sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}. \quad (1.5.20)$$

Оно, в частности, показывает, что для оператора координаты у отличными от нуля будут только следующие интегралы:

$$\langle \psi_{n+1} | y | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \quad \text{и} \quad \langle \psi_{n-1} | y | \psi_n \rangle = \sqrt{\frac{n}{2}}. \quad (1.5.21)$$

г. Сравнение с классической теорией. Выше было отмечено, что энергия гармонического осциллятора связана с его частотой, а не с амплитудой, которая вообще не определена в квантовой теории. Однако можно попробовать ввести некоторый аналог амплитуды, например следующим образом:

$$A^2 = \langle \psi_n | x^2 | \psi_n \rangle_x = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) x^2 \psi_n(x) dx = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(\xi^{-1/2} y) (\xi^{-1/2} y)^2 \psi_n(\xi^{-1/2} y) d(\xi^{-1/2} y) = \xi^{-1} \langle \psi_n | y^2 | \psi_n \rangle_y,$$

где $\xi = \sqrt{km}$. Для вычисления последнего интеграла дважды воспользуемся соотношением (20):

$$y^2 \psi_n = \sqrt{\frac{(n+1)(n+2)}{4}} \psi_{n+2} + \frac{2n+1}{2} \psi_n + \sqrt{\frac{n(n-1)}{4}} \psi_{n-2},$$

после чего сразу же можем написать (с учетом того, что $\xi = k/\omega$):

$$A^2 = (\xi^{-1})(n+1/2) = \omega/k(n+1/2) = E_n/k.$$

Следовательно, соотношение здесь получается на самом деле тем же, что и в классической механике (см.(2)), поскольку в классическом случае $\langle x^2 \rangle = A^2/2$. Наиболее вероятное значение x_0 координаты x будет получаться из обычного условия экстремума $|\psi_n(x)|^2$. Так, для основного состояния

$$\psi_0 = (\xi/\pi)^{1/4} e^{-\xi x^2/2},$$

так что $x_0 = 0$, для первого возбужденного состояния

$$\psi_1 = (4\xi^3/\pi)^{1/4} x e^{-\xi x^2/2},$$

так что $x_0 = \xi^{-1/2} = (\omega/k)^{1/2} = (2E_1/3k)^{1/2}$. Необычным с классических позиций для квантовомеханического гармонического осциллятора является наличие максимума при $x = 0$ у плотности

распределения основного состояния, тогда как по мере роста n среднее распределение у плотности становится также все более похожим на классическое.

И еще одно существенное отличие от классической картины заключается в дискретности энергетического спектра. Тем не менее, если имеется система из большого числа гармонических осцилляторов, которые могут обмениваться друг с другом энергией (как это происходит – пока не важно), то в такой системе устанавливается термодинамическое равновесие, причем число осцилляторов с энергией E_n при равновесии пропорционально, как следует из статистической термодинамики, больцмановскому множителю $e^{-E_n/kT}$, где k – постоянная Больцмана, а T – температура системы. Средняя энергия такой системы определяется равенством

$$E_{\text{ср}} = \frac{\sum_n E_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}, \quad (1.5.21)$$

причем в знаменателе стоит число, пропорциональное полному числу осцилляторов в системе. Если $E_n = \omega(n + 1/2)$, то $E_{\text{ср}}$ вычисляется довольно просто. Заметим, что

$$E_{\text{ср}} = \frac{-\frac{d}{d\beta} \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n\beta} \right)}{\sum_n e^{-E_n\beta}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \left(\sum_n e^{-E_n\beta} \right),$$

где $\beta = 1/kT$ и, кроме того, $e^{-E_n\beta} = e^{-\omega n\beta} e^{-\omega\beta/2}$, так что $\sum_n e^{-E_n\beta} = e^{-\omega\beta/2} \sum_n e^{-\omega n\beta}$ представляет собой (с точностью до множителя $e^{-\omega\beta/2}$) сумму убывающей геометрической прогрессии с начальным членом 1 ($n = 0$) и знаменателем $q = e^{-\omega\beta}$. Эта сумма, как хорошо известно, равна $(1 - e^{-\omega\beta})^{-1}$. Следовательно

$$E_{\text{ср}} = -\frac{d}{d\beta} \left(-\frac{\omega\beta}{2} - \ln(1 - e^{-\omega\beta}) \right) = \frac{\omega}{2} + \frac{\omega e^{-\omega\beta}}{1 - e^{-\omega\beta}} = \frac{\omega}{2} + \frac{\omega}{e^{\omega\beta} - 1}. \quad (1.5.22)$$

Если бы отсчет энергии велся не от минимума потенциала, а только от нулевого уровня E_0 , то в этом выражении для $E_{\text{ср}}$ остался бы только второй член, который обычно и записывается для средней энергии.

Классическое выражение для $E_{\text{ср}}$ включает вместо суммы (21) интеграл вида:

$$E_{\text{ср}} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{-E\beta} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E\beta} dE} = \frac{1}{\beta},$$

что соответствует выражению (22), если ω достаточно мало по сравнению с β и экспоненту $e^{\omega\beta}$ можно разложить в ряд, ограничившись далее линейным членом по $\omega\beta$: $E_{\text{квант}} - \omega/2 \approx 1/\beta = E_{\text{клас}}$. Если же $\omega\beta \approx 0,2$, то необходимо брать и члены более высоких степеней по $\omega\beta$, что в свою очередь повлечет за собой заметные различия не только в энергии, но и в других термодинамических свойствах.

Задачи

1. Используя выражения для λ_n и λ'_n , найти среднее значение квадрата импульса p_x^2 в состоянии ψ_n .
2. Дать качественное обоснование тому, как будут вести себя уровни энергии при переходе от потенциала $kx^2/2$ к потенциалу:
 - а) $(kx^2/2) + ax + b$; б) lx^4 ; в) $-kx^2/2$ ($k \geq 0$).

Указание: использовать решения для прямоугольного потенциального ящика, барьера и гармонического осциллятора.

3. Найти квантовое и классическое выражение для теплоемкости $c = dE/dT$ системы гармонических осцилляторов.

Глава II

Центральное поле и момент количества движения

§ 1. Движение частицы в центральном поле

В предыдущей главе были рассмотрены простейшие одномерные задачи, при изложении которых наметились те характерные различия результатов, которые присущи классическому и квантовомеханическому описанию одних и тех же систем. Описание поведения частицы в трехмерном пространстве, находящейся в некотором потенциальном поле, является следующим этапом на пути перехода к квантовомеханическому анализу столь сложных объектов, какими являются атомы и молекулы. Потенциал, в котором движется частица, может быть достаточно произвольным, однако начнем мы с наиболее простой задачи о частице в центральном поле. Термин центральное поле означает, что имеется некоторый фиксированный, например, в начале системы координат, силовой центр, с которым и взаимодействует частица. Таким силовым центром может быть, в частности, положительно заряженное ядро, в поле которого движется электрон. Будем предполагать, что центральное поле не зависит явно от времени, хотя на начальных этапах рассмотрения задачи это предположение по существу не сказывается.

а. Переход к сферической системе координат. Итак, пусть имеется частица в потенциальном поле $V(r)$, зависящем только от ее расстояния r до начала координат, где находится силовой центр, и не зависящем от направления радиуса-вектора \mathbf{r} частицы. Стационарное уравнение Шредингера

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \Delta + V(r) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1.1)$$

(μ – масса частицы) для подобных задач удобно решать в таких системах координат, в которых расстояние r является одной из трех координат, определяющих положение частицы. И, по-видимому, наиболее подходящей является сферическая система координат, включающая одну радиальную, r , и две угловые, ϑ и φ ,

переменные, задание которых проще всего понять из рис. 2.1.1. В этой системе угол ϑ есть угол между направлением оси z исходной декартовой системы $Oxyz$ и направлением вектора \mathbf{r} , тогда как угол φ – между направлением оси x и направлением проекции \mathbf{r} на плоскость Oxy . Угол ϑ меняется от 0 до π , угол φ – от 0 до 2π . Угол φ отсчитывается в положительном направлении: поворот

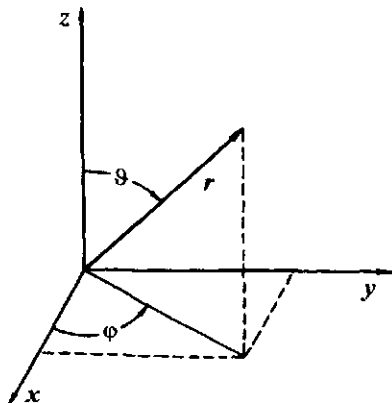


Рис. 2.1.1. Сферическая система координат.

совершается против часовой стрелки вокруг оси z .

Координаты x , y и z частицы, как легко можно установить из рисунка, связаны со сферическими координатами следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\vartheta \cos\varphi, \\ y &= r \sin\vartheta \sin\varphi, \\ z &= r \cos\vartheta. \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

При записи оператора Лапласа в новых координатах нам потребуются выражения первых, а затем и вторых частных производных по x , y и z через соответствующие частные производные по r , ϑ и φ . Для такого перехода к новым координатам следует учесть, что $x = x(r, \vartheta, \varphi)$, $y = y(r, \vartheta, \varphi)$ и $z = z(r, \vartheta, \varphi)$, так что для произвольной непрерывной функции $f(x, y, z)$ будем иметь:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial z} \quad (2.1.3)$$

и такого же типа соотношения для $\partial f/\partial \vartheta$ и $\partial f/\partial \varphi$. Далее в этих выражениях символ функции f будем просто опускать, записывая, например, вместо $\partial f/\partial r$ лишь оператор $\partial/\partial r$.

С помощью соотношений (2) и (3) можно получить следующие равенства:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r} &= \sin\vartheta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin\vartheta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos\vartheta \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} &= r\cos\vartheta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r\cos\vartheta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial y} - r\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} &= -r\sin\vartheta\sin\varphi \frac{\partial}{\partial x} + r\sin\vartheta\cos\varphi \frac{\partial}{\partial y},\end{aligned}\quad (2.1.4)$$

которые можно разрешить относительно $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ и $\partial/\partial z$, а затем найти вторые частные производные и, наконец, оператор Лапласа. Не приводя здесь все эти несколько громоздкие выкладки, выпишем лишь окончательное выражение:

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \\ &= \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi},\end{aligned}\quad (2.1.5)$$

где символами Δ_r и $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ обозначены первое слагаемое правой части и сумма в квадратных скобках соответственно.

б. Разделение переменных. Вернемся теперь к уравнению Шредингера для рассматриваемой задачи:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right) + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi). \quad (2.1.6)$$

Умножим это уравнение на r^2 и сгруппируем отдельно те члены, которые зависят в операторах только от r , и те, которые зависят только от углов:

$$\left[r^2 \left(-\frac{1}{2\mu} \Delta_r + V(r) - E \right) - \frac{1}{2\mu} \Delta_{\vartheta, \varphi} \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = 0. \quad (2.1.7)$$

Прежде чем обсуждать это уравнение, заметим следующее. Пусть оператор $A(x, y)$ есть сумма двух операторов $B(x)$ и $C(y)$, каждый из которых зависит от "своей" совокупности переменных (символы x и y в общем случае обозначают такие совокупности). Тогда частное решение уравнения на собственные значения

$$A(x, y)\Psi(x, y) = [B(x) + C(y)]\Psi(x, y) = a\Psi(x, y) \quad (2.1.8)$$

можно искать в виде

$$\Psi(x, y) = \phi(x) \chi(y).$$

Действительно, подставим это выражение в (8) и поделим правую и левую части полученного соотношения на $\phi(x)\chi(y)$. Тогда с учетом линейности операторов квантовой механики и того, что операторы B и C действуют только на функции, зависящие от “своих” переменных, найдем:

$$\frac{1}{\phi(x)} B(x)\phi(x) + \frac{1}{\chi(y)} C(y)\chi(y) = a.$$

(Это равенство справедливо всюду, где ϕ и χ отличны от нуля). Первое слагаемое в левой части равенства зависит только от переменных x , которые не зависят от y , второе – только от переменных y , которые не зависят от x . И в то же время сумма этих двух членов постоянна. Очевидно, что это может быть только тогда, когда каждое слагаемое постоянно, например $\chi^{-1}C\chi = \lambda$ и $\phi^{-1}B\phi = a - \lambda$. Умножая первое из этих соотношений слева на χ , а второе – на ϕ , приходим к уравнениям:

$$\begin{aligned} C\chi &= \lambda\chi, \\ B\phi &= (a - \lambda)\phi. \end{aligned} \tag{2.1.9}$$

Если у них есть решения, то уравнение (8) имеет частное решение – произведение функций ϕ и χ . Такой подход носит название метода разделения переменных: от исходного уравнения (8) мы переходим к двум уравнениям (9), каждое из которых зависит только от набора “своих” переменных.

Использование этого приема применительно к уравнению (7) приводит к двум уравнениям – радиальному и угловому:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \Delta_r + V(r) + \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) = ER(r), \tag{2.1.10}$$

$$-\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vartheta, \varphi} Y(\vartheta, \varphi) = \lambda Y(\vartheta, \varphi), \tag{2.1.11}$$

причем

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi). \tag{2.1.12}$$

В уравнении (11) возможно дальнейшее разделение переменных, т.к. оператор $\Delta_{\vartheta, \varphi}$, будучи умножен на $\sin^2\vartheta$, опять-таки становится суммой двух операторов, зависящих от разных переменных, что в итоге дает:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \lambda \sin^2\vartheta \right] Y(\vartheta, \varphi) - \frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} Y(\vartheta, \varphi) = 0.$$

Разделение переменных ϑ и φ приводит к следующему результату:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \lambda \sin^2\vartheta \right] \Theta(\vartheta) = \nu \Theta(\vartheta), \quad (2.1.13)$$

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \Phi(\varphi) = \nu \Phi(\varphi). \quad (2.1.14)$$

Последнее уравнение совсем просто: вторая производная от функции $\Phi(\varphi)$ равна самой этой функции, умноженной на постоянную величину $\kappa^2 = 2\mu\nu$. Решение такого уравнения у нас уже встречалось в задаче об одномерном потенциальном ящике. В данном случае

$$\Phi(\varphi) = Ae^{k\varphi} + Be^{-k\varphi},$$

причем в отличие от задач § 2 гл. I функция $\Phi(\varphi)$ должна удовлетворять не граничным условиям, а условию периодичности: $\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi)$, что приводит к соотношению

$$A(e^{k(\varphi+2\pi)} - e^{k\varphi}) = -B(e^{-k(\varphi+2\pi)} - e^{-k\varphi})$$

или, что то же,

$$Ae^{k\varphi} (e^{2\pi k} - 1) = -Be^{-k\varphi} (e^{-2\pi k} - 1).$$

Умножая обе части равенства на $e^{k\varphi}$, получим равенство

$$A(e^{2\pi k} - 1) e^{2k\varphi} = -B(e^{-2\pi k} - 1),$$

в котором правая часть постоянна, а левая зависит от φ . Это возможно лишь при условии, что $A = 0$, и тогда $e^{-2\pi k} - 1 = 0$, либо что $e^{2\pi k} - 1 = 0$. Следовательно, $\kappa = \sqrt{2\mu\nu}$ должно равняться mi , где m – натуральное (целое положительное) число либо нуль, а i – мнимая единица, так что ν должно быть отрицательно. Поэтому

$$\Phi(\varphi) = Ae^{im\varphi} + Be^{-im\varphi} \quad \text{и} \quad \nu = -\frac{m^2}{2\mu}. \quad (2.1.15)$$

Решение уравнения (13) оказывается заметно более сложным, и детально им заниматься мы не будем. Отметим лишь, что если вместо переменной ϑ в этом уравнении ввести временно переменную $u = \cos\vartheta$, то его после некоторых преобразований можно переписать так:

$$(1-u^2) \frac{d^2\Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} + \left(2\mu\lambda - \frac{m^2}{1-u^2} \right) \Theta = 0. \quad (2.1.16)$$

Это опять уравнение того же типа, что и упоминавшиеся в начале § 3 гл. I. Оно имеет непрерывные однозначные решения с интегрируемым квадратом модуля на отрезке $[-1, 1]$, т.е. на отрезке изменения $u = \cos\vartheta$ при изменении ϑ от 0 до π , только если выполнено условие $2\mu\lambda = l(l+1)$, причем l – целое неотрицательное

число либо нуль. Уравнение (16) при этом становится так называемым присоединенным уравнением Лежандра¹, а его решениями служат присоединенные полиномы Лежандра, обозначаемые обычно как $P_l^m(u) = P_l^m(\cos\vartheta)$. В качестве m при этом берется всегда $|m|$.

Присоединение полиномы Лежандра могут быть вычислены по следующей простой формуле:

$$P_l^m(u) = (-1)^l \frac{(1-u^2)^{m/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{du^{l+m}} (1-u^2)^l,$$

так что

$$P_l^m(\cos\vartheta) = (-1)^l \frac{\sin^m \vartheta}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{(d\cos\vartheta)^{l+m}} \sin^{2l} \vartheta. \quad (2.1.17)$$

Нормированными на единицу функциями $\Theta_l^m(\vartheta)$ будут следующие:

$$\Theta_l^m(\vartheta) = \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\vartheta). \quad (2.1.18)$$

Следовательно, уравнение (13), если его вновь поделить на $\sin^2\vartheta$, имеет в качестве решений собственные функции $\Theta_l^m(\vartheta)$, даваемые равенством (18), а собственными его значениями служат $\lambda = l(l+1)/2\mu$. Эти же значения λ входят и в радиальное уравнение (10).

Отметим, что функции $\Theta_l^m(\vartheta)$ при различных l и одном и том же m ортогональны друг другу, так что

$$\langle \Theta_{l'}^{m'} | \Theta_l^m \rangle = \int_0^\pi \Theta_{l'}^{m'}(\vartheta) \Theta_l^m(\vartheta) \sin\vartheta d\vartheta = \delta_{l'l} \delta_{m'm}.$$

“Весовая” функция $\sin\vartheta$ в этом интеграле появляется из-за того, что при переходе к сферической системе координат элемент объема $dx dy dz$ переходит в $r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi$.

Первые нормированные присоединенные полиномы Лежандра имеют вид

$$\Theta_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \Theta_1^0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \cos\vartheta, \quad \Theta_1^{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sin\vartheta,$$

¹ Лежандр Адриен Мари (1752 – 1833) – французский математик, член Парижской Академии наук. Первым открыл и применил в вычислениях метод наименьших квадратов. Ввел полиномы Лежандра, преобразование Лежандра, в вариационном исчислении установил признак существования экстремума.

$$\Theta_2^0 = \sqrt{\frac{5}{8}}(3\cos^2\vartheta - 1), \quad \Theta_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\vartheta\cos\vartheta, \quad \Theta_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\vartheta$$

и т.д.

Таким образом, в центральном поле волновые функции частицы представляются в виде произведения трех функций

$$\varphi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta_l^{|m|}(\vartheta)\Phi_m(\varphi),$$

причем, как показывает уравнение (10), радиальная функция $R(r)$ и энергия частицы E зависят от λ , т.е. от l , и не зависят от m .

Угловые функции $\Theta_l^{|m|}$ и Φ_m не зависят от вида центрального потенциала $V(r)$, а также и от массы частицы μ .

в. Рассеяние на силовом центре. Если потенциал $V(r)$ таков, что он стремится к некоторой постоянной c , например равной нулю, при $r \rightarrow \infty$, то в этом случае у задачи о частице в центральном поле при энергиях $E > c$, вообще говоря, будут существовать решения, отвечающие непрерывному (сплошному) спектру (рис.2.1.2), причем собственные функции для такого спектра будут получаться при решении именно радиального уравнения. Эти функции детальнее мы обсудим при рассмотрении задачи с кулоновским потенциалом. Как уже говорилось, решения для непрерывного спектра не отвечают классическому финитному движению частицы. Они, по существу, служат лишь исходной конструкцией для построения таких их линейных комбинаций,

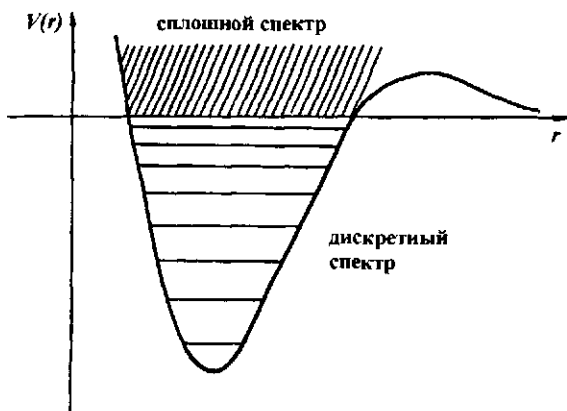


Рис. 2.1.2. Области дискретного и непрерывного (сплошного) спектра.

удовлетворяющих уже не стационарному, а временному уравнению Шредингера, которые описывают распространение в пространстве некоторых приготовленных тем или иным путем в начальный момент времени квантовых состояний (так называемых волновых пакетов). Тем не менее, именно с этих “строительных” позиций знание их свойств весьма существенно.

Угловые части волновых функций, как показывает предшествующее рассмотрение, не зависят от того, есть ли дискретный (или непрерывный) спектр у конкретной задачи. Определяющую роль здесь играет лишь потенциал радиального уравнения:

$$V_l(r) = V(r) + l(l+1)/2\mu r^2$$

(см. рис. 2.1.3). Этот потенциал отличается от исходного $V(r)$

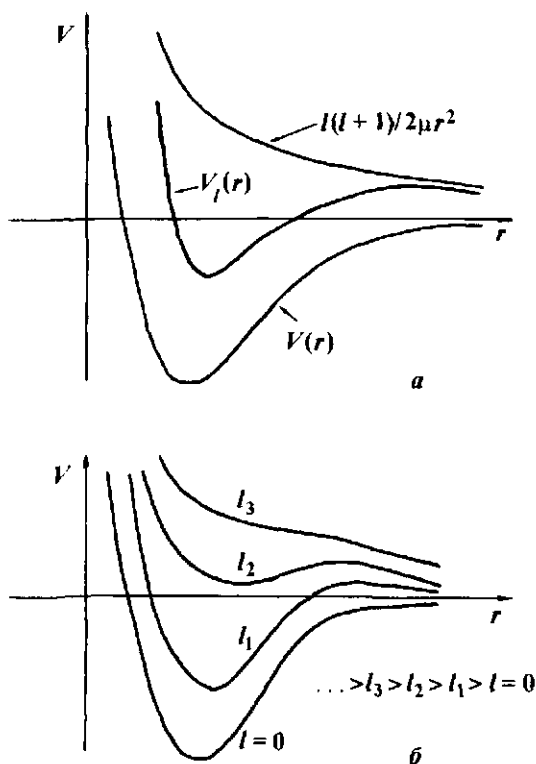


Рис. 2.1.3. Влияние центробежного члена на форму потенциала: a – изменение потенциала $V(r)$ при добавлении центробежного члена; b – потенциалы $V_l(r)$ при различных l .

дополнительным неотрицательным членом, который играет все большую роль по мере роста l (при больших l он практически пропорционален l^2) и приводит к тому, что, начиная с некоторого l , любой потенциал, при $r \rightarrow 0$ стремящийся к минус бесконечности медленнее чем r^{-2} (например, по закону $r^{-2+\epsilon}$, где ϵ – произвольное положительное малое число), становится всюду неотрицательным (см. рисунок), т.е. другими словами – отталкивательным. Для такого потенциала связанных состояний, т.е. состояний дискретного спектра уже не существует. Следовательно, при таких l любая частица будет рассеиваться на силовом центре: подходя к нему, она будет испытывать все большее отталкивание, дойдет до некоторого минимального расстояния, после чего начнет удаляться от него (использован для наглядности классический образ).

г. Описание движения частицы в центральном поле в классической механике. Уравнения движения в классической механике, например уравнения Лагранжа или уравнения Гамильтона, также допускают разделение переменных r , ϑ и φ . Не останавливаясь на том, как это конкретно делается, напомним лишь основные получаемые для этой задачи результаты. У частицы в центральном поле сохраняется, т.е. не меняется во времени вектор \mathbf{L} момента количества движения. Если выбрать систему координат так, что этот вектор будет направлен по оси z , то движение частицы будет происходить в плоскости $\sigma(xy)$ и, очевидно, $L_x = L_y = 0$. Координата ϑ при этом будет иметь фиксированное значение: $\vartheta = \pi/2$. Зависимость координаты φ от времени получается при решении уравнения $\mu r^2 \dot{\varphi} = L_z$. Для радиального уравнения решения зависят от того, будет ли энергия частицы E меньше или больше потенциала в некоторой конечной области значений r : в зависимости от этого частица совершает финитное либо инфинитное движение, соответственно.

д. Замечание о задачах с нецентральной потенциальной энергией. Если потенциал $V(r)$ не является центральным или, что то же, сферически симметричным, то переход к сферической системе координат уже не является столь продуктивным. Приходится при анализе соответствующей задачи использовать другие системы координат. Например, в задаче о поведении электрона в молекулярном катионе H_2^+ , где имеются два протона, которые будем предполагать фиксированными на оси z в точках $R/2$ и $-R/2$, сферической симметрии уже нет. Однако потенциал $V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r})$, образованный потенциалом $V_1(\mathbf{r})$ взаимодействия электрона с одним протоном и

потенциалом $V_2(\mathbf{r})$ взаимодействия его с другим протоном, в этой задаче не зависит от угла φ поворота вокруг оси z , так что здесь удобно использовать, например, цилиндрическую систему координат (рис. 2.1.4): расстояние ρ электрона до оси z , проекцию его радиуса-вектора на эту ось z и угол φ поворота вокруг оси z . При этом, как и в задаче с центральным потенциалом, переменную φ можно отделить от двух других переменных и получить уравнение, аналогичное уравнению (14).

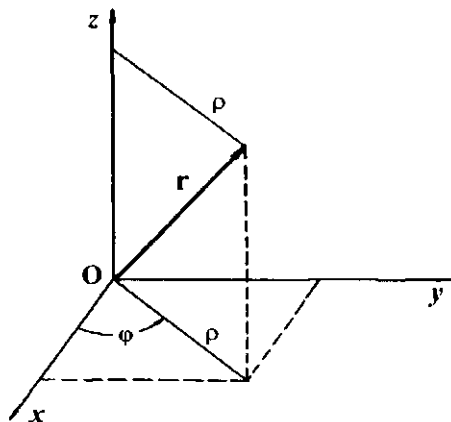


Рис. 2.1.4. Цилиндрическая система координат.

Нецентральные потенциалы с одним силовым центром, но зависящие в сферических координатах не только от радиальной, но и от угловых переменных, например $V = V(r)\cos\theta$, часто называют анизотропными потенциалами. Они широко используются при рассмотрении взаимодействий тех или иных частиц с удаленными от них молекулами, когда потенциал, создаваемый каждой такой молекулой в рассматриваемой точке, можно приближенно моделировать некоторым анизотропным потенциалом, зависящим от того, как повернута молекула. Так, взаимодействие атома Ag (находящегося в точке \mathbf{r}) с удаленной от него линейной молекулой CO_2 , ядро атома углерода которой находится в начале системы координат, а ядра атомов O – на оси z , можно моделировать потенциалом вида $V(r)(1 + b\cos^2\theta)$, где b – некоторая постоянная.

В более общих случаях, когда имеется три или большее число силовых центров, задачу, как правило, можно решать уже либо только численно, либо на основе тех или иных приближенных подходов.

Задачи

1. Выразить из соотношений (4) частные производные $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ и $\partial/\partial z$ через производные $\partial/\partial r$, $\partial/\partial \vartheta$ и $\partial/\partial \varphi$, решая эту систему трех линейных уравнений относительно трех неизвестных.

2. Найти выражение для оператора Лапласа в сферических координатах.

3. Пусть решение радиального уравнения (14) ищется в виде $R(r) = \frac{1}{r} S(r)$. Какому уравнению удовлетворяет функция $S(r)$?

4. Предположим, что радиальное уравнение (14) решается при $l = 0$ (т.е. при $\lambda = 0$) с потенциалом $V(r) = 0$ при $0 \leq r < r_0$ и $V(r) = \infty$ при $r \geq r_0$ (так называемая сферическая потенциальная яма). Найти решения и сравнить получаемые результаты с тем, что было найдено для одномерной задачи с прямоугольным ящиком.

5. Проверить непосредственной подстановкой, что функции $\Theta(\vartheta)$ из (18) удовлетворяют уравнению (16), а также то, что они нормированы и взаимно ортогональны (с весом $\sin\vartheta$).

6. Что можно сказать о решениях задачи с анизотропным потенциалом вида $V(r, \vartheta) = V_r(r) + V_\vartheta(\vartheta)$? Можно ли в этом случае разделить переменные?

§2. Теория момента количества движения

Момент количества движения, или момент импульса, в квантовой механике играет не менее существенную роль, чем в классической. Выше мы уже упомянули, что в классической механике момент количества движения частицы в центральном поле сохраняется. Следовательно, он сохраняется и у свободной частицы и у системы частиц, на которую не действуют внешние силы, либо момент внешних сил, действующих на эту систему, равен нулю. Знание таких сохраняющихся при движении величин (их также называют интегралами движения) всегда полезно, хотя бы по той причине, что если $f(x, y, z) = c$, то из этого соотношения можно выразить, например, x через y и z : $x = x(y, z)$; подставив это соотношение в уравнения движения, можно исключить переменную x из этих уравнений и уменьшить число фигурирующих в них переменных. Посмотрим теперь, что можно сказать о моменте импульса в квантовой механике.

а. Операторы момента импульса. Согласно сказанному в § 1 гл. I операторы момента импульса одной частицы в декар-

товой системе координат имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y = -i \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \\ L_y &= zp_x - xp_z = -i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \\ L_z &= xp_y - yp_x = -i \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (2.2.1)$$

Длина вектора момента \mathbf{L} определяется в классической механике выражением $L = \sqrt{\mathbf{L}^2}$, где $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$. Соответствующее выражение для оператора L^2 получается подстановкой в эту сумму операторов (1).

Запишем теперь операторы компонент момента импульса в сферических координатах. Для этого вновь воспользуемся соотношениями (2.1.2), рассматривая x , y и z как функции r , ϑ и φ , и запишем производные по r , ϑ и φ согласно (2.1.4):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} &= \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial}{\partial \vartheta} &= r \cos \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial z}, \\ \frac{\partial}{\partial \varphi} &= -r \sin \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y}. \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

Последнее равенство может быть сразу записано с учетом соотношений (2.1.2) в виде

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} = i L_z$$

либо после умножения справа и слева на $-i$:

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (2.2.3)$$

Такое представление оператора L_z отчетливо показывает, что его можно рассматривать как оператор импульса, канонически сопряженного координате φ .

Если же второе равенство из соотношений (2) умножить на $\sin \vartheta \sin \varphi$, а третье – на $\cos \vartheta \cos \varphi$, а потом их сложить и вычесть,

то после несложных преобразований можно получить еще два равенства:

$$\begin{aligned} L_x &= i \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \cos\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right), \\ L_y &= i \left(-\cos\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{\cos\vartheta \sin\varphi}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right). \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

Полученные выражения позволяют найти также оператор $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$:

$$L^2 = -\frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin^2\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (2.2.5)$$

Сравнение этого выражения с $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ в гамильтониане (2.1.5) показывает, что они совпадают друг с другом, так что $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ есть не что иное, как оператор квадрата момента импульса частицы.

Операторы L_x , L_y и L_z , а также L^2 зависят только от двух угловых переменных ϑ и φ . При выводе выражений (3) и (4) первое из соотношений (2) нам даже не понадобилось.

б. Коммутационные соотношения. Как показывают равенства (1), операторы L_α ($\alpha = x, y, z$) и L^2 удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} L_x L_y - L_y L_x &= iL_z; \\ L_y L_z - L_z L_y &= iL_x; \\ L_z L_x - L_x L_z &= iL_y; \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

$$L_x L^2 - L^2 L_x = L_y L^2 - L^2 L_y = L_z L^2 - L^2 L_z = 0. \quad (2.2.7)$$

Следовательно, все операторы L_α коммутируют с L^2 , но не коммутируют друг с другом.

Рассмотрим теперь собственные функции этих операторов. При этом проще всего начать с собственных функций оператора L_z :

$$L_z \phi_m(\varphi) = i \frac{\partial}{\partial\varphi} \phi_m(\varphi) = m \phi_m(\varphi),$$

где m – собственное значение. Это равенство показывает, что

$$\phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad (2.2.8)$$

и для того, чтобы выполнялось условие цикличности $\phi_m(\varphi + 2\pi) = \phi_m(\varphi)$,

необходимо потребовать, чтобы m было целым (положительным, отрицательным или нулем). Непосредственная проверка позволяет убедиться в том, что эта функция при действии оператора L^2 переходит в ту же функцию с собственным значением $m^2/\sin^2\vartheta$, зависящим от угла ϑ .

Для операторов L_x и L_y эта функция собственной уже не будет. Интересно, однако, что из операторов L_x и L_y можно построить такую линейную комбинацию $aL_x + bL_y$, которая переводит функцию $\phi_m(\varphi)$ вновь в собственную функцию для оператора L_z . Для этого достаточно положить $a = 1$, $b = \pm i$, т.е. определить два оператора:

$$L_+ = L_x + iL_y \quad \text{и} \quad L_- = L_x - iL_y. \quad (2.2.9)$$

Действительно, возьмем функцию $L_+\phi_m(\varphi)$ и подействуем на нее оператором L_z . Тогда с учетом коммутационных соотношений (6) будем иметь:

$$\begin{aligned} L_z[L_+\phi_m(\varphi)] &= L_z(L_x + iL_y)\phi_m(\varphi) = [(L_x + iL_y)L_z + (iL_y + L_x)]\phi_m(\varphi) = \\ &= L_+(L_z + 1)\phi_m(\varphi) = (m + 1)(L_+\phi_m). \end{aligned}$$

Следовательно, функция $L_+\phi_m$ — собственная для L_z с собственным значением, на единицу большим, чем у ϕ_m . Аналогично можно показать, что оператор L_- переводит функцию ϕ_m также в собственную для оператора L_z , но с собственным значением, на единицу меньшим. Вспоминая то, что было сказано при рассмотрении задачи о гармоническом осцилляторе (гл. I, § 5), можно сразу же сказать, что операторы L_+ и L_- суть операторы повышения и понижения соответственно.

Эти операторы могут заменить L_x и L_y в четверке операторов момента L_α ($\alpha = x, y, z$) и L^2 . Коммутационные соотношения для них с оператором L_z мы только что нашли:

$$\begin{aligned} L_z L_+ - L_+ L_z &= L_+, \\ L_z L_- - L_- L_z &= -L_-. \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

С оператором L^2 они, очевидно, оба коммутируют. И наконец,

$$L_+ L_- - L_- L_+ = 2L_z. \quad (2.2.11)$$

Отметим еще очень интересные соотношения следующего вида:

$$\begin{aligned} L_+ L_- &= (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 - i(L_x L_y - L_y L_x) = \\ &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 - L_z^2 + L_z, \end{aligned}$$

которые приводят к следующим двум соотношениям:

$$\begin{aligned} L_+ L_- &= L^2 - L_z^2 + L_z, \\ L_- L_+ &= L^2 - L_z^2 - L_z. \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

в. Собственные функции. Коль скоро операторы L_z и L^2 коммутируют, у них всегда может быть выбрана общая система собственных функций, что было доказано выше (см. п. г § 4 гл. I). У оператора L^2 , коль скоро он совпадает с $\Delta_{\vartheta, \varphi}$, собственными функциями, как показано в § 1, будут

$$\psi_{l,m} = \Theta_l^m(\vartheta) \Phi_m(\varphi) = B_{l,m} P_l^m(\cos\vartheta) \Phi_m(\varphi),$$

причем $B_{l,m}$ – нормировочный множитель, а $P_l^m(\cos\vartheta)$ – присоединенный полином Лежандра. Эти функции будут одновременно и собственными для L_z , если вместо линейной комбинации экспонент $e^{im\varphi}$ и $e^{-im\varphi}$ использовать только одну из них, например $e^{im\varphi}$, (как то было введено в § 1). Тогда:

$$\begin{aligned} L^2 \psi_{l,m} &= l(l+1) \psi_{l,m}, \\ L_z \psi_{l,m} &= m \psi_{l,m}. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

Оператор L^2 представляет собой сумму трех неотрицательных операторов: L_x^2 , L_y^2 и L_z^2 . Поэтому среднее значение этого оператора на любой нормированной функции $\Psi(\vartheta, \varphi)$ всегда больше или равно среднему значению одного из них, скажем L_z^2 :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | L^2 | \Psi \rangle &= \langle \Psi | L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 | \Psi \rangle = \\ &= \langle \Psi | L_x^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | L_y^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | L_z^2 | \Psi \rangle \geq \langle \Psi | L_z^2 | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

поскольку первые два слагаемых в левой части неравенства неотрицательны. В частности, если в качестве $\Psi(\vartheta, \varphi)$ взять функцию $\psi_{l,m}$, то приведенное неравенство будет означать, что

$$l(l+1) \geq m^2. \quad (2.2.14)$$

Поделимся теперь на функцию $\psi_{l,m}$ оператором L_+ . При этом она перейдет в функцию $\psi_{l,m+1}$ (после дополнительной нормировки, если в этом есть необходимость). Последовательное применение операторов L_+ будет постепенно увеличивать собственные значения L_z на получаемых функциях. Но рано или поздно m

достигнет такой величины, что для этого m неравенство (14) будет выполнено, тогда как для $m + 1$ оно уже будет нарушено. Обозначим такое собственное значение оператора L_z через m_+ . Аналогично, действуя последовательно оператором L_- , можно получить функцию с минимальным собственным значением m_- , при дальнейшем действии на которую оператором L_- должно было бы получиться собственное значение $m - 1$, нарушающее неравенство (14). Следовательно, коль скоро неравенство (14) таких нарушений не допускает, должны быть справедливы соотношения

$$L_+ \psi_{l, m_+} = 0, \quad L_- \psi_{l, m_-} = 0, \quad (2.2.15)$$

а числа m_- и m_+ должны отличаться друг от друга на некоторое целое число.

Воспользуемся для определения m_- и m_+ соотношениями (12). Подействуем оператором $L L_+$ на функцию ψ_{l, m_+} , а оператором $L_+ L_-$ — на функцию ψ_{l, m_-} . С учетом (15) тогда получим:

$$(L^2 - L_z^2 - L_z) \psi_{l, m_+} = [l(l+1) - m_+^2 - m_+] \psi_{l, m_+} = 0,$$

$$(L^2 - L_z^2 + L_z) \psi_{l, m_-} = [l(l+1) - m_-^2 + m_-] \psi_{l, m_-} = 0.$$

Это означает, что $l(l+1) - m_+(m_+ + 1) = 0$ и $l(l+1) - m_-(m_- - 1) = 0$. У первого из этих уравнений (относительно m_+) решения $m_+ = l$ или $m_+ = -(l+1)$, причем второе противоречит неравенству (14). У второго по тем же причинам остается в качестве решения лишь $m_- = -l$. Таким образом, собственные значения оператора L_z при заданном l меняются от $-l$ до $+l$ через единицу, пробегая всего $2l + 1$ значений: $-l, -l+1, \dots, l-1, l$. Каждому из этих значений отвечает своя собственная функция $\psi_{l, m}$, причем по отношению к оператору L^2 все эти $2l + 1$ функции являются собственными с одним и тем же собственным значением $l(l+1)$.

В заключение этого пункта выясним еще, как действуют операторы L_+ и L_- на нормированные функции $\psi_{l, m}$. Мы уже знаем, что они переводят их в функции $\psi_{l, m+1}$ и $\psi_{l, m-1}$, нарушая, быть может, лишь нормировку. Поэтому можно написать

$$L_+ \psi_{l, m} = a_{l, m}^+ \psi_{l, m+1} \quad \text{и} \quad L_- \psi_{l, m} = a_{l, m}^- \psi_{l, m-1}. \quad (2.2.16)$$

Действуя на обе части первого соотношения оператором L_- , получим

$$L_- L_+ \psi_{l, m} = a_{l, m}^+ a_{l, m+1}^- \psi_{l, m} = [l(l+1) - m^2 - m] \psi_{l, m}. \quad (2.2.17)$$

При вычислении среднего значения оператора $L_- L_+$ на функции $\psi_{l, m}$

можно воспользоваться эрмитовостью операторов L_x и L_y и получить

$$\begin{aligned} \langle \psi_{l,m} | L_- L_+ | \psi_{l,m} \rangle &= \langle L_+ \psi_{l,m} | L_+ \psi_{l,m} \rangle = \\ &= (a_{l,m}^+)^* a_{l,m}^+ \langle \psi_{l,m} | \psi_{l,m} \rangle = |a_{l,m}^+|^2, \end{aligned}$$

где мы учли, что $(L_-)^\dagger = L_+$, а звездочка обозначает комплексное сопряжение. Возвращаясь вновь к равенству (17), видим, что, во-первых, $a_{l,m+1}^- = (a_{l,m}^+)^*$ и, во-вторых,

$$|a_{l,m}^+| = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}. \quad (2.2.18)$$

Отметим также, что $L_+ + L_- = 2L_x$, а потому

$$L_x \psi_{l,m} = \frac{L_+ + L_-}{2} \psi_{l,m} = a_{l,m}^+ \psi_{l,m+1} + a_{l,m}^- \psi_{l,m-1}. \quad (2.2.19)$$

Подобное же соотношение можно написать и для оператора L_y . Таким образом, операторы L_x и L_y переводят функцию $\psi_{l,m}$ в линейную комбинацию (при $m = \pm l$) двух собственных функций L_z с собственными значениями $m \pm 1$.

Из соотношений типа (19) для L_x и L_y следует к тому же, что средние значения этих операторов на функциях, собственных для L_z , равны нулю. Действительно, коль скоро L_z – эрмитов оператор, его собственные функции взаимно ортогональны. С другой стороны, оператор L_x действует согласно соотношению (19), так что

$$\langle \psi_{l,m} | L_x | \psi_{l,m} \rangle = a_{l,m}^+ \langle \psi_{l,m} | \psi_{l,m+1} \rangle + a_{l,m}^- \langle \psi_{l,m} | \psi_{l,m-1} \rangle = 0.$$

2. Векторная модель. В классической механике вектор L момента количества движения (углового момента) для свободной системы не меняется во времени, т.е. сохраняет свою длину и направление при ее движении. В лабораторной (инерциальной) системе координат $Oxyz$ сохраняются, следовательно, все три его проекции. При движении твердого тела можно ввести еще одну систему координат – $Ox'y'z'$, связанную с главными осями эллипсоида инерции этого твердого тела и называемую обычно подвижной системой. Эта система вращается вместе с твердым телом, инерциальной системой она уже не является. Возьмем ради простоты такое твердое тело, у которого два главных момента инерции равны друг другу: $I_{xx'} = I_{yy'} = I_1$, а третий момент от них отличен: $I_{zz'} = I_2$. Тогда, если твердое тело поступательно не движется, а только вращается, то в лабораторной системе координат вектор,

направленный по оси z' , будет вращаться вокруг направления вектора углового момента L , которое можно считать совпадающим с осью z , причем это вращение происходит с постоянной угловой скоростью ω . В этих случаях говорят, что проекция L_z вектора L прецессирует вокруг оси z (рис. 2.2.1). В более общем случае, когда все три главных момента инерции различны, ось z' не только прецессирует вокруг оси z , но вдобавок периодически то подходит к ней ближе, то удаляется от нее, т.е. говоря тем же языком, заимствованным из астрономии и теории летательных аппаратов, ось z' совершает не только прецессию, но и нутацию (лат. *nutatio* - кивать, колебаться).

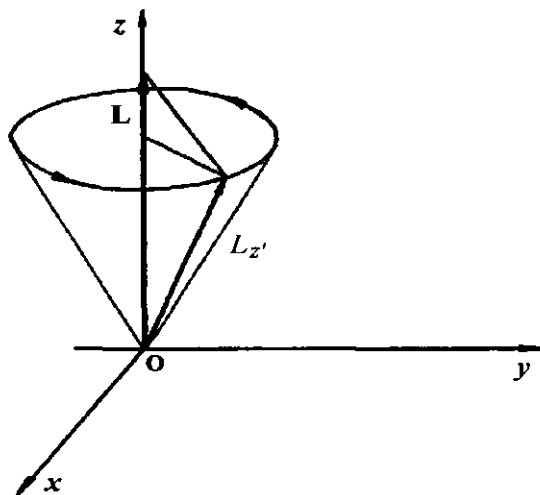


Рис. 2.2.1. Классическая прецессия проекции L_z вокруг вектора L момента импульса твердого тела, совпадающего по направлению с осью z .

Эти наглядные представления можно попробовать перенести на квантовомеханическую почву, хотя сделать это строго, конечно, затруднительно, поскольку приходится иметь дело не с векторами как таковыми, а с операторами и отвечающими им собственными значениями. Прежде всего заметим, что “длина вектора” L в состоянии, собственном для оператора L^2 , равна $\sqrt{l(l+1)}$, а его проекция на ось z может равняться любому из чисел $m = -l, -l+1, \dots, l$, равных собственным значениям оператора L_z . Поскольку в этом случае длина всегда больше модуля любой из проекций m , то вектор L , представляющий оператор L , никогда

не совпадает с осью z (рис. 2.2.2а). Каждой проекции отвечает свой угол между этой осью и направлением вектора \mathbf{L} . Число различных проекций равно $2l + 1$. С другой стороны, проекции на оси x и y не только не определены, но и их средние значения равны нулю. В классической картине это может быть изображено вектором \mathbf{L} , прецессирующим с некоторой частотой ω вокруг оси z , для которого средние по времени проекции на оси x и y равны нулю. Другими словами, вместо вектора \mathbf{L} можно рассматривать конус, образованный этим вектором при вращении вокруг оси z (рис. 2.2.2б), как раз и соответствующий прецессии вектора \mathbf{L} вокруг оси z .

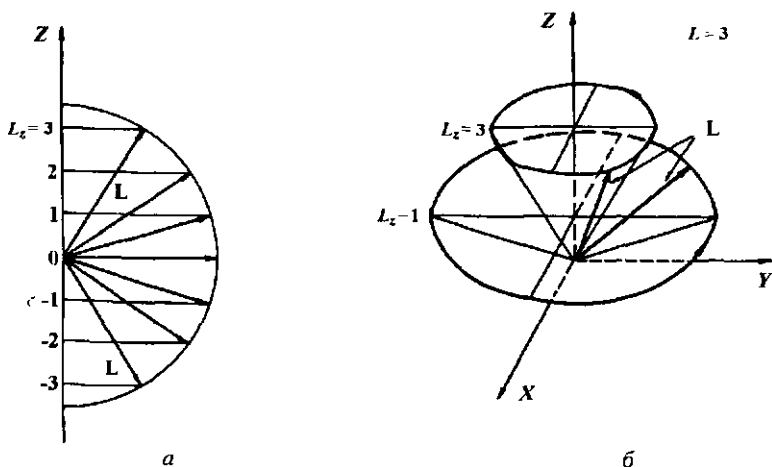


Рис. 2.2.2. Векторная схема связи проекции L_z и вектора \mathbf{L} (а) и конусы, образуемые при прецессии \mathbf{L} вокруг оси z (б).

д. Сложение моментов. Для системы двух частиц (с индексами 1 и 2) в классической механике угловой момент записывается как сумма моментов отдельных частиц: $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$. В квантовой механике такому вектору будет отвечать четверка операторов: $L_\alpha = L_{1\alpha} + L_{2\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) и $L^2 = (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2)^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_1 L_2 + L_2 L_1$. Каждый из операторов $L_{i\alpha}$ ($i = 1, 2$) действует только на функции, зависящие от переменной i -й частицы. Поэтому с учетом того, что для суммы двух операторов, зависящих каждый только от своих переменных, собственную функцию можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых собственна для одного из этих операторов, другая – для другого, собственную функцию

оператора L_z можно искать в виде произведения $\psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}$:

$$\begin{aligned} L_z \psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2} &= (L_{1z} \psi_{l_1, m_1}) \psi_{l_2, m_2} + \psi_{l_1, m_1} (L_{2z} \psi_{l_2, m_2}) = \\ &= (m_1 + m_2) \psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}. \end{aligned}$$

Такая функция имеет в качестве собственного значения величину $m = m_1 + m_2$, так что проекции момента L на ось z могут, очевидно, меняться от $-(l_1 + l_2)$ до $(l_1 + l_2)$ при переборе всех функций ψ_{l_1, m_1} и ψ_{l_2, m_2} и построении из них всех возможных произведений. С другой стороны, одному и тому же значению m могут отвечать различные произведения, поскольку $m = m_1 + m_2 = (m_1 - 1) + (m_2 + 1) = (m_1 + 1) + (m_2 - 1) = \dots$, так что имеется в общем случае вырождение по этому числу m . Исключение составляют лишь функции ψ_{l_1, m_1} и ψ_{l_2, m_2} , которые являются собственными для L_z с собственными значениями $l_1 + l_2$ и $-(l_1 + l_2)$.

Прежде чем говорить о том, как ведут себя подобные произведения функций при действии оператора L^2 , отметим, что

$$L^2 = L_1^2 + L_2^2 + 2(L_{1x}L_{2x} + L_{1y}L_{2y} + L_{1z}L_{2z}).$$

Заменяя здесь L_{1x} на $(L_{1+} + L_{1-})/2$, L_{1y} - на $(L_{1+} - L_{1-})/2i$, а также L_{2x} и L_{2y} - на соответствующие выражения, получим:

$$L^2 = (L_1^2 + L_2^2 + 2L_{1z}L_{2z}) + L_{1+}L_{2-} + L_{1-}L_{2+}. \quad (2.2.20)$$

Стоящий в скобках в правой части оператор примечателен тем, что для него любая из функций $\psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}$ - собственная:

$$\begin{aligned} (L_1^2 + L_2^2 + 2L_{1z}L_{2z}) \psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2} &= \\ &= [l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1) + 2m_1m_2] \psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}. \end{aligned}$$

В то же время два последних оператора в формуле (20) переводят такие произведения в другие функции за исключением лишь двух указанных случаев: $m_1 = l_1$, $m_2 = l_2$ и $m_1 = -l_1$, $m_2 = -l_2$. В этих двух случаях оператор $L_{1+}L_{2-} + L_{1-}L_{2+}$ (либо за счет операторов L_{1+} , либо за счет операторов L_{1-}) переводит функцию в нуль, так что она оказывается собственной для L^2 с собственным значением $l_1(l_1 + 1) + l_2(l_2 + 1) + 2l_1l_2 = (l_1 + l_2)(l_1 + l_2 + 1)$. Для того, чтобы построить другие собственные функции для L^2 , нужно составить линейные комбинации функций вида $\psi_{l_1, m_1} \psi_{l_2, m_2}$ с одним и тем же значением $m = m_1 + m_2$. Не останавливаясь на этом построении детальнее, сформулируем лишь окончательный итог: из всевозможных

произведений функций, собственных для L_1^2, L_{1z}, L_2^2 и L_{2z} , можно построить функции, которые будут собственными для L^2 с собственными значениями, задаваемыми числами (для определенности считаем, что $l_1 \geq l_2$)

$$l = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2.$$

При этом для каждого значения l будет иметься весь набор функций, собственных для L_z с собственными значениями m от $-l$ до $+l$.

Такое построение наглядно представляется векторной моделью, т.е. моделью сложения векторов, как показано на рис. 2.2.3. При этом надо ясно понимать всю условность подобной картины. Векторы L_1 и L_2 определены по длине на функциях ψ_{l_1, m_1} и ψ_{l_2, m_2} и на их линейных комбинациях, поскольку и те и другие будут собственными и для L_1^2 , и для L_2^2 . В то же время проекции L_{1z} и L_{2z} на линейных комбинациях, собственных для L^2 , в общем случае не определены, поскольку $m = m_1 + m_2 = (m_1 - 1) + (m_2 + 1) = \dots$. Определена только лишь проекция L_z . По этой причине изображение векторов L_1 и L_2 на рисунке не вполне адекватно тому, что должно бы быть. Лучше было бы иметь, например, систему накладывающихся рисунков, отвечающих одному и тому же вектору L , но со всеми возможными парами проекций для L_1 и L_2 : $\{m_1, m_2\}$, $\{m_1 - 1, m_2 + 1\}$ и т.д.

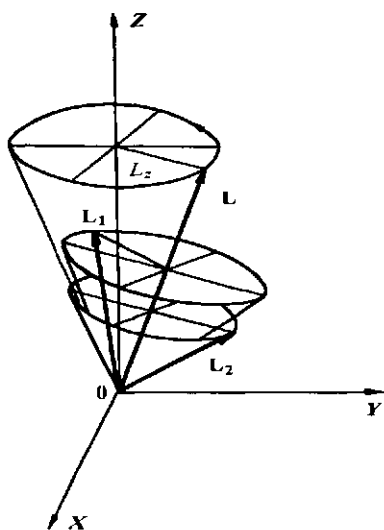


Рис. 2.2.3. Векторная модель сложения моментов: сначала складываются проекции L_{n1} и L_{n2} на направление L , а затем по этой суммарной проекции определяется квантовое число L полного момента L . В свою очередь, вектор L прецессирует вокруг оси z .

Построение собственных функций оператора L^2 по собственным функциям L_1^2 и L_2^2 носит название сложения моментов. Иллюстрацией этого сложения и является рис. 2.2.3.

е. Матричное представление операторов углового момента. Если имеется множество функций ψ_i ($i = 1, 2, \dots, N$), то с этими функциями для заданного оператора A можно вычислить совокупность чисел, определяемых каждое двумя индексами: $A_{ij} = \langle \psi_i | A | \psi_j \rangle$. Эти числа называются, как уже было сказано, матричными элементами оператора A . Они могут быть записаны в виде матрицы, причем номером строки матрицы служит, например, индекс i , а номером столбца — j . Если бы функции ψ образовывали полный набор, то такая матрица полностью представляла бы оператор A , т.е. задавала бы этот оператор в полном базисе функций ψ_i .

Если базисные функции ψ_i являются собственными для некоторого оператора B , то говорят, что оператор A задан в B -представлении, например, если такими функциями служат собственные функции оператора импульса p , говорят о p -представлении (или, что то же самое, — об импульсном представлении) оператора A .

Найдем матричное представление операторов L_x , L_y , L_z и L^2 в базисе собственных функций L^2 и L_z . Коль скоро такие функции, относящиеся к заданному l , образуют набор из $2l + 1$ функций, преобразующихся друг через друга при действии операторов L_x и L_y , можно для дальнейшего ограничиться именно таким набором, полным при заданном l . Начнем рассмотрение с матрицы L^2 оператора L^2 , для которой матричные элементы таковы:

$$\langle \psi_{l,m_i} | L^2 | \psi_{l,m_j} \rangle = l(l+1) \langle \psi_{l,m_i} | \psi_{l,m_j} \rangle = l(l+1) \delta_{ij}. \quad (2.2.21)$$

У матрицы L^2 на диагонали стоит одно и то же число $l(l+1)$, а все недиагональные элементы равны нулю, т.е. эта матрица скалярная: $L^2 = l(l+1)\mathbf{I}$, где \mathbf{I} — единичная матрица порядка $2l + 1$. У матрицы L_z оператора L_z картина похожая:

$$\langle \psi_{l,m_i} | L_z | \psi_{l,m_j} \rangle = m_j \langle \psi_{l,m_i} | \psi_{l,m_j} \rangle = m_j \delta_{ij}, \quad (2.2.22)$$

т.е. матрица опять-таки будет диагональной, но на диагонали на сей раз стоит весь набор чисел от $-l$ до $+l$. (Например, как это обычно делают, в порядке возрастания, так что $m_1 = -l$, $m_2 = -l + 1, \dots$, и поэтому увеличению j будет соответствовать также увеличение m_j).

Нетрудно заметить, что по существу здесь скрыто общее утверждение: любой эрмитов оператор представляется в собственном базисе диагональной матрицей из собственных значений.

С операторами L_+ , L_- , L_x и L_y положение будет уже иным. Используя соотношения (16) и (18), найдем (помня, что увеличению m_j на единицу соответствует увеличение j также на единицу):

$$\begin{aligned} (L_+)_{ij} &= \langle \psi_{l,m_j} | L_+ | \psi_{l,m_j} \rangle = a_{l,m_j}^+ \langle \psi_{l,m_j} | \psi_{l,m_{j+1}} \rangle = a_{l,m_j}^+ \delta_{i,j+1} = \\ &= \sqrt{l(l+1) - m_j(m_j + 1)} \delta_{i,j+1}, \end{aligned} \quad (2.2.23)$$

и, аналогично, с учетом того, что $a_{l,m}^- = (a_{l,m-1}^+)^*$,

$$(L_-)_{ij} = \sqrt{l(l+1) - m_j(m_j + 1)} \delta_{i,j+1}. \quad (2.2.24)$$

Поэтому у матрицы L_+ будут отличны от нуля элементы только на побочной диагонали, стоящей сразу же под главной, а у матрицы L_- – на побочной диагонали, стоящей над главной диагональю:

$$L_+ = \begin{pmatrix} 0 & a & & & \mathbf{0} \\ & 0 & b & & \\ & & 0 & 0 & \dots \\ & & & \dots & \dots & d \\ \mathbf{0} & & & & & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & & & \mathbf{0} \\ a & 0 & 0 & & \\ & b & 0 & \dots & \\ & & & \dots & \dots & 0 \\ \mathbf{0} & & & & & d & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы L_x и L_y получаются из L_+ и L_- обычным путем: $L_x = (L_+ + L_-)/2$, $L_y = (L_+ - L_-)/2i$.

Пример. Пусть $l = 1$. В этом случае $2l + 1 = 3$ и матрицы операторов углового момента при использовании формул (21) – (24) находятся без особого труда:

$$L^2 = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad L_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad L_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2.25)$$

и, наконец,

$$L_x = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}; \quad L_y = \begin{pmatrix} 0 & i/\sqrt{2} & 0 \\ -i/\sqrt{2} & 0 & i/\sqrt{2} \\ 0 & -i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2.26)$$

Собственные векторы для L^2 и L_z , отвечающие функциям $\psi_{1,1}$, $\psi_{1,0}$ и $\psi_{1,-1}$ соответственно, представляются в этом случае следующим образом:

$$\mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{c}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \mathbf{c}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Вектор $\mathbf{c} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$ отвечает линейной комбинации $\psi = a\psi_{1,1} + b\psi_{1,0} + c\psi_{1,-1}$. Например, при действии L_x на \mathbf{c}_2 получается следующий результат:

$$L_x \mathbf{c}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 0 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix},$$

что соответствует (нормированной) функции $(\psi_{1,1} + \psi_{1,-1})/\sqrt{2} = \psi_x$. При действии же матрицы L_y на вектор \mathbf{c}_2 получается вектор, отвечающий функции $L_y \psi_{1,0} = -i(\psi_{1,1} - \psi_{1,-1})/\sqrt{2} = \psi_y$. Если вспомнить представление функций $\psi_{l,m}$ в сферической системе координат, то можно написать (для нормированных функций; см. п. б § 1):

$$\psi_{1,1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\vartheta e^{i\varphi}; \quad \psi_{1,0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\vartheta; \quad \psi_{1,-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\vartheta e^{-i\varphi},$$

так что

$$\begin{aligned} \psi_x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\vartheta \frac{(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi})}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\vartheta \cos\varphi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{x}{r}, \\ \psi_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\vartheta \frac{(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi})}{2i} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \sin\vartheta \sin\varphi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{y}{r}. \end{aligned} \quad (2.2.27)$$

ж. Графическое изображение функций $\psi_{l,m}$. Функции $\psi_{l,m}$ зависят от двух переменных ϑ и φ , так что они (либо их линейные комбинации) могут быть представлены графически в обычном трехмерном пространстве некоторыми поверхностями, отвечаю-

щими значениям этих функций при заданных ϑ и φ . Так, функция $\psi_{0,0} = \sqrt{1/4\pi}$ вообще не зависит от этих переменных, т.е. имеет одно и то же значение для каждой пары $\{\vartheta, \varphi\}$; графически эта функция, следовательно, будет представляться сферой радиуса $\sqrt{1/4\pi}$. С функциями $\psi_{1,m}$ возникает то осложнение, что $\psi_{1,1}$ и $\psi_{1,-1}$ комплексны. Однако переход от этих функций к ψ_x и ψ_y (27) позволяет ввести вещественные функции, которые наряду с $\psi_z = \psi_{1,0}$ уже могут быть представлены так, как это показано на рис. 2.2.4.

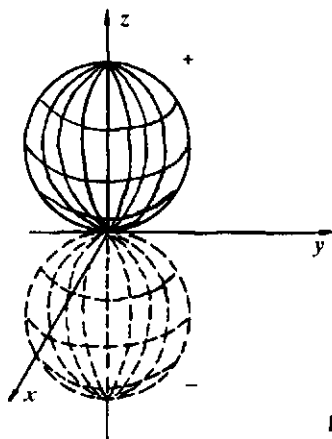


Рис. 2.2.4. Представление функции ψ_z .

Очень часто вместо пространственного изображения таких функций используют плоские сечения, отвечающие тому или иному фиксированному значению угла φ , причем в качестве такой плоскости используют ту, в которой лежит максимальное по модулю значение функции. Для функции $\psi_{0,0}$ в сечении (при любых φ и ϑ) получится окружность, для функции ψ_z (при любом φ) – две соприкасающиеся окружности, как показано на рис. 2.2.5, тогда как для функций ψ_x и ψ_y – такие же графики, что и для ψ_z , но при использовании сечений плоскостями Oxz и Oyz соответственно.

3. Замечания о терминологии. 1. Числа l и m обычно называют квантовыми числами, определяющими то или иное состояние квантовой системы, в данном случае, коль скоро угловой момент связан с вращением, то вращательными квантовыми числами. Такая же терминология очень часто используется и в общем случае: если квантовое состояние характеризуется некоторым набором чисел (не обязательно целых), определяющих полностью или частично это состояние, то такие числа называют

квантовыми числами. Энергию системы, например, к квантовым числам не относят, однако если она для ряда состояний выражается закономерно через некоторое число (числа), то такое число относят в разряд квантовых чисел.

2. Функции $\psi(r, \vartheta, \varphi)$, являющиеся решениями уравнения Лапласа

$$\Delta\psi(r, \vartheta, \varphi) = 0$$

в сферических координатах, называются сферическими гармониками. После отделения радиальной переменной в этом уравнении,

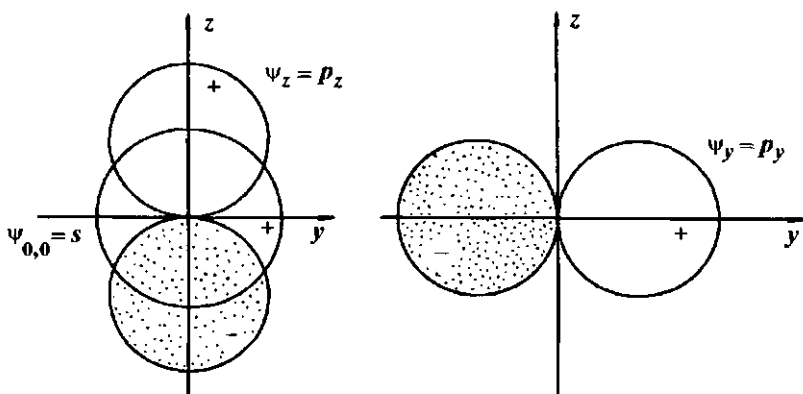


Рис. 2.2.5. Сечение функций s , p_z и p_y плоскостью yz (при постоянном r).

получается уравнение, содержащее только угловые переменные ϑ и φ , частными решениями которого служат функции $\psi_{l,m}$. Функции $\psi_{l,m}$, собственные для операторов L^2 и L_z и записанные в сферических координатах, называют поэтому сферическими поверхностными гармониками ($r = \text{const}$, т.е. на поверхности сферы). Далее, действительные функции типа ψ_x и ψ_y , представляющие собой линейные комбинации $\psi_{l,m}$ и $\psi_{l,-m}$, называют тессеральными, или кубическими сферическими гармониками (латинское *tessera* означает куб). Однако, как правило, в квантовой механике и квантовой химии всех этих дополнительных подразделений в наименованиях не используют, говоря лишь просто о сферических функциях (или сферических гармониках).

Задачи

1. Проверить справедливость коммутационных соотношений (10).
2. Используя выражения для присоединенных полиномов Лежандра, найти непосредственным интегрированием нормировочные множители $B_{l,m}$ в функциях $\psi_{l,m}$ при $l = 0, 1$ и 2 .
3. Построить матрицы L^2 , L_z , L_x и L_y для случая $l = 2$.
4. Построить графики функций $\psi_{2,0}$, $\psi_{2,1} \pm \psi_{2,-1}$, $\psi_{2,2} \pm \psi_{2,-2}$ и их сечения (т.е. изображение этих функций на соответствующих плоскостях).

§ 3. Атом водорода

Начало настоящей главы было связано с задачей о движении частицы в центральном поле. Рассмотрим теперь несколько более сложную задачу о двух частицах, взаимодействующих между собой в отсутствие какого-либо внешнего воздействия. Примером такой системы из двух частиц может служить атом водорода, включающий протон (или ядро соответствующего изотопа: дейтон либо тритон) и электрон, которые взаимодействуют между собой по кулоновскому закону $V = -e^2/r$, где r – расстояние между ними, $-e$ – заряд электрона и $+e$ – заряд протона. Аналогично атому водорода можно рассмотреть любой атомный катион с зарядом ядра Ze , либо систему из позитрона и электрона или из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженного мезона. К числу таких задач относятся также задачи о столкновении двух нейтральных или заряженных частиц и т.п.

а. Отделение центра масс. Запишем оператор Гамильтона для системы из ядра (с зарядом Ze) и второй частицы, например электрона, пользуясь атомной системой единиц:

$$H = \frac{1}{2m_1} p_1^2 + \frac{1}{2m_2} p_2^2 + V(r) = -\frac{1}{2m_1} \Delta_1 - \frac{1}{2m_2} \Delta_2 - \frac{Z}{r},$$

где индекс 1 относится к ядру, а индекс 2 – ко второй частице. Декартовы координаты ядра – x_1, y_1, z_1 ; декартовы координаты второй частицы (электрона) – x_2, y_2, z_2 .

В классической механике такая система в отсутствие внешних сил движется как целое поступательно с постоянной скоростью, или, что то же, с постоянным импульсом, так что в

функции Гамильтона можно выделить координаты и импульс центра масс и далее отделить это поступательное движение от других видов движения системы, поместив начало системы координат в центр масс. Переход от исходных радиус-векторов частиц \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 к координатам центра масс осуществляется следующим образом: вводится радиус-вектор центра масс $\mathbf{R} = (m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2)/M$, где $M = m_1 + m_2$, а также еще один вектор $\mathbf{r} = a\mathbf{r}_1 + b\mathbf{r}_2$, причем коэффициенты a и b подбираются так, чтобы этот вектор был линейно независим от \mathbf{R} и чтобы выполнялось условие, которое мы введем несколько позже. Векторы \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 можно выразить через \mathbf{R} и \mathbf{r} :

$$\mathbf{r}_1 = \frac{bM}{bm_1 - am_2} \mathbf{R} - \frac{m_2}{bm_1 - am_2} \mathbf{r};$$

$$\mathbf{r}_2 = -\frac{aM}{bm_1 - am_2} \mathbf{R} + \frac{m_1}{bm_1 - am_2} \mathbf{r}.$$

Кроме того, для записи операторов импульса нам потребуются выражения для частных производных по координатам векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 через частные производные по координатам X , Y и Z вектора \mathbf{R} и координатам x , y , z вектора \mathbf{r} :

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial X}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + a \frac{\partial}{\partial x};$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial X}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_2} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} + b \frac{\partial}{\partial x}$$

и т.п. для координат y , и z .

При переходе к оператору Гамильтона получим:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - \frac{1}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = -\frac{1}{2m_1} \left(\frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + a \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{m_1}{M} \frac{\partial}{\partial X} + a \frac{\partial}{\partial x} \right) - \\ & -\frac{1}{2m_2} \left(\frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} + b \frac{\partial}{\partial x} \right) \left(\frac{m_2}{M} \frac{\partial}{\partial X} + b \frac{\partial}{\partial x} \right) = \\ & = -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2} \left(\frac{a^2}{m_1} + \frac{b^2}{m_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{a+b}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x}. \end{aligned}$$

Чтобы упростить последующие выражения, потребуем равенства нулю коэффициента перед смешанной производной: $a + b = 0$, т.е.

$b = -a$, и, поскольку величина оставшегося при этом коэффициента пока что произвольна, будем считать, что $a = 1$. Такой выбор коэффициентов приводит к следующим соотношениям:

$$\mathbf{R} = (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2)/M; \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2; \quad (2.3.1)$$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{M} \mathbf{r}; \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{M} \mathbf{r};$$

$$H = -\frac{1}{2M} \Delta_R - \frac{1}{2\mu} \Delta - \frac{Z}{r}, \quad (2.3.2)$$

где

$$\Delta_R = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

и $\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1}$ – так называемая приведенная масса системы двух частиц 1 и 2; r – длина вектора \mathbf{r} . Если m_1 – масса протона (т.е. ≈ 1836), а m_2 – масса электрона (т.е. 1), то $\mu \approx 0,9995$, т.е. практически совпадает с массой электрона.

Оператор Гамильтона (2) не зависит явно от времени, что позволяет сразу же перейти к стационарному уравнению Шредингера: $H\Psi = E\Psi$. К тому же первое слагаемое в (2) зависит от переменных X , Y и Z , тогда как второе – только от x , y и z . Следовательно, волновую функцию можно искать в виде произведения $\Psi = \chi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r})$ и тем самым разделить переменные:

$$-\frac{1}{2M} \Delta_R \chi(\mathbf{R}) = \epsilon \chi(\mathbf{R}), \quad \left(-\frac{1}{2\mu} \Delta - \frac{Z}{r} \right) \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}), \quad (2.3.3)$$

где E равно полной энергии системы двух частиц за вычетом поступательной энергии ϵ . Первое уравнение (3) соответствует свободному движению “частицы” с массой M и радиус-вектором \mathbf{R} , так что $\chi(\mathbf{R}) = A e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}$, $\mathbf{k} = \sqrt{2M\epsilon} \mathbf{n}$, \mathbf{n} – единичный вектор в направлении движения частицы, A – нормировочный множитель. Такие функции мы уже встречали в п. σ § 3 гл. I. Второе уравнение также уже было рассмотрено в § 1 настоящей главы, хотя и без конкретизации вида потенциала.

Это второе уравнение отвечает задаче о частице с массой μ в центральном поле $-Z/r$. При переходе к сферическим координатам можно разделить радиальную r и угловые ϑ и φ переменные

и получить два уравнения – радиальное (2.1.10) и угловое (2.1.11):

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} \right] \Phi = E\Phi \quad (2.3.4)$$

и

$$-\frac{1}{2\mu} \Delta_{\vartheta, \varphi} Y(\vartheta, \varphi) = \frac{l(l+1)}{2\mu} Y(\vartheta, \varphi). \quad (2.3.5)$$

Уравнение (5) и его решения детально изучены в §§ 1 и 2. Остается рассмотреть решения так называемого радиального уравнения (4).

б. Радиальное уравнение. Как уже говорилось, решения уравнений типа (4) и (5) записываются обычно после приведения их к виду, известному для некоторых хорошо изученных уравнений. Поступим именно так и с уравнением (4). В качестве первого шага введем в этом уравнении новую переменную x согласно равенству $r = \lambda x$, где λ – постоянная, после чего умножим правую и левую часть (4) на $-2\mu\lambda^2$:

$$\left[\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{d}{dx} \right) + \frac{2\mu\lambda Z}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] \Phi = -2\mu\lambda^2 E\Phi,$$

причем $\Phi = \Phi(\lambda x)$. Если ввести теперь новые обозначения

$$n = 2\mu\lambda Z \text{ и } b = -2\mu\lambda^2 E = -\frac{n^2}{2\mu Z^2} E, \quad (2.3.6)$$

то последнее уравнение приобретет вид

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d}{dx} - b + \frac{n}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] \Phi = 0. \quad (2.3.7)$$

Для кулоновского потенциала, стремящегося к нулю при $r \rightarrow \infty$, решения с $E > 0$ должны, согласно сказанному в гл. I, относиться к непрерывному спектру (это так называемая задача рассеяния частицы на кулоновском центре). Рассмотрение решений при $E \geq 0$ оставим пока на более поздний срок, а сейчас выясним, что можно сказать о решениях уравнения (6) при $E < 0$. Как следует из определения, параметр b при этом условии положителен, так что при $x \rightarrow \infty$ для регулярных решений (т.е. однозначных и имеющих в каждой точке непрерывную конечную производную), которые только и допускаются к рассмотрению квантовой механикой, уравнение (7) переходит в следующее: $d^2\Phi/dx^2 = b\Phi$, т.е. $\Phi(x \rightarrow \infty) \cong e^{-\sqrt{b}x}$ (решение с

$+\sqrt{b}$ не является конечным при $x \rightarrow \infty$, а потому не может отвечать какой-либо функции состояния). Поэтому будем искать решение (7) в виде: $\Phi(\lambda x) \equiv \varphi(x) = F(x) e^{-\sqrt{b}x}$. Подставляя это выражение в уравнение (7), приходим к уравнению, определяющему $F(x)$:

$$\frac{d^2 F}{dx^2} + \frac{1}{x}(2 - 2\sqrt{b}x) \frac{dF}{dx} + \frac{1}{x}(n - 2\sqrt{b} - \frac{l(l+1)}{x})F = 0. \quad (2.3.8)$$

И наконец, еще одна подстановка: для того, чтобы исключить член с $l(l+1)/x$, вместо $F(x)$ введем функцию $f(x)$, определяемую равенством $F(x) = x^l f(x)$. Функция $f(x)$, как следует из (8), удовлетворяет уравнению

$$x \frac{d^2 f}{dx^2} + (2l + 2 - 2\sqrt{b}x) \frac{df}{dx} + [n - 2(l+1)\sqrt{b}]f = 0. \quad (2.3.9)$$

Полученное уравнение имеет регулярные решения, если $2\sqrt{b}=1$, а $\beta = 2l + 1$ и $\alpha = n + l$ – положительные целые числа, причем $\alpha - \beta = n - l - 1 \geq 0$. При этих условиях дифференциальное уравнение (9) совпадает с так называемым уравнением для присоединенных полиномов Лагерра $L_\alpha^\beta(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x)$ ($n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, \dots, n - 1$), определяемых равенством

$$L_\alpha^\beta(x) = \frac{d^\beta}{dx^\beta} \left[e^x \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} (x^\alpha e^{-x}) \right]. \quad (2.3.10)$$

Возвращаясь последовательно к решениям радиального уравнения (4), мы видим, что они представляются в виде

$$\Phi_{n,l}(r) = \Phi_{n,l} \left(\frac{n}{2\mu Z} x \right) = \Phi_{n,l}(x) = A_{n,l} x^l e^{-x/2} L_{n+l}^{2l+1}(x), \quad (2.3.11)$$

причем $A_{n,l}$ – нормировочный множитель. Если вспомнить, что в сферических координатах элемент объема имеет вид $r^2 \sin\vartheta dr d\varphi d\vartheta$, то нормировка $\Phi_{n,l}(r)$ будет определяться равенством ($\lambda_n = n/2\mu Z$):

$$\int_0^\infty \Phi_{n,l}^*(r) \Phi_{n,l}(r) r^2 dr = \lambda_n^3 \int_0^\infty \Phi_{n,l}^*(\lambda_n x) \Phi_{n,l}(\lambda_n x) x^2 dx = 1.$$

При вычислении интегралов от функций, определяемых равенством (11), окончательно получим следующее выражение для норми-

ровочного коэффициента у радиальных функций $\Phi_{n,l}(r)$:

$$A_{n,l} = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n^4 [(n+1)!]^3}} (\mu Z)^{3/2}. \quad (2.3.12)$$

Можно к тому же показать, что функции $\Phi_{n,l}(r)$ и $\Phi_{n',l}(r)$ при $n \neq n'$ ортогональны:

$$\int_0^{\infty} \Phi_{n,l}^*(r) \Phi_{n',l}(r) r^2 dr = \delta_{n,n'}.$$

Выпишем в качестве иллюстрации несколько первых радиальных волновых функций $\Phi_{n,l}(r)$ для водородоподобных атомов (обозначив для сокращения записи $\mu Z r$ через ρ и $(\mu Z)^{3/2}$ через α):

n	l	Радиальная функция ($\rho = \mu Z r, \alpha = (\mu Z)^{3/2}$)
1	0	$\Phi_{1,0} = 2\alpha e^{-\rho}$
2	0	$\Phi_{2,0} = \frac{\alpha}{2\sqrt{2}} (2 - \rho) e^{-\rho/2}$
2	1	$\Phi_{2,1} = \frac{\alpha}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\Phi_{3,0} = \frac{2\alpha}{81\sqrt{3}} (27 - 18\rho + 2\rho^2) e^{-\rho/3}$
3	1	$\Phi_{3,1} = \frac{2\sqrt{2}\alpha}{81\sqrt{3}} (6\rho - \rho^2) e^{-\rho/3}$
3	2	$\Phi_{3,2} = \frac{2\sqrt{2}\alpha}{81\sqrt{15}} \rho^2 e^{-\rho/3}$

Как было сказано, для атома водорода μ отличается от 1 на $5 \cdot 10^{-4}$, для более тяжелых ядер это отличие еще меньше. Поэтому при всех рассуждениях, не претендующих на сверхвысокую точность, в формулах, приведенных выше, можно положить $\mu = 1$. Для атома водорода к тому же и $Z = 1$, так что $\rho = r$, а $\alpha = 1$. Качественный характер графиков радиальных функций показан на рис. 2.3.1.

Число n для задачи об атоме водорода и о водородоподобных атомах называется главным квантовым числом, а число l – орбитальным квантовым числом, определяющим орбитальный,

или угловой момент электрона. Главное квантовое число указывают цифрой, а орбитальное – курсивной строчной латинской буквой соответственно значению l :

l	0	1	2	3	4	...
обозначение	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	...

(начиная с *f* буквы идут в алфавитном порядке). Поэтому квантовое состояние указывается, например, следующими парами символов: $1s, 2s, 2p, \dots$. Если необходимо, то для состояний с $l \neq 0$

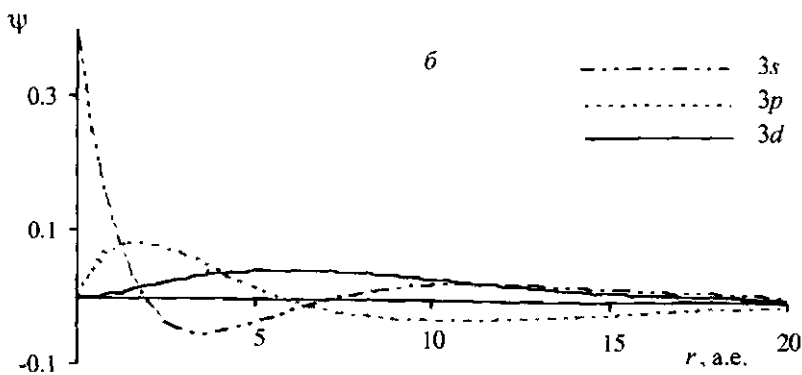
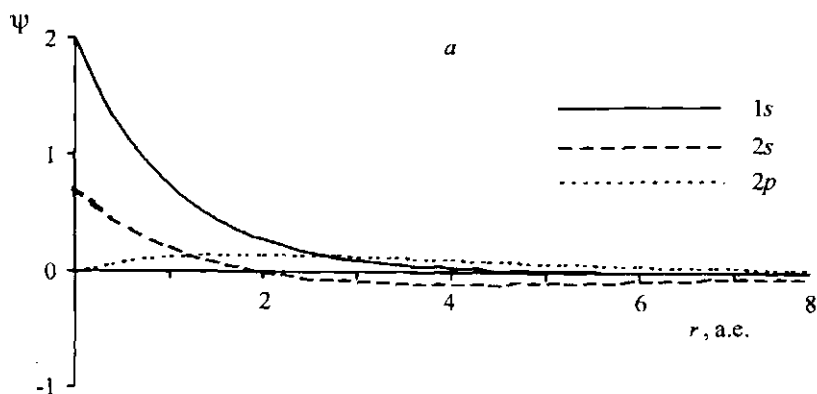


Рис. 2.3.1. Радиальные функции для атома водорода ($\mu Z = 1, \alpha = 1$): *a* – функции $1s, 2s$ и $2p$; *б* – функции $3s, 3p$ и $3d$. (Обратите внимание на различие функций при одном и том же главном квантовом числе n и на различие в масштабах радиальной переменной).

указывают справа внизу и значение квантового числа m , называемого магнитным по той причине, что оно задает смещение уровня энергии в магнитном поле (см. § 4 и § 1 гл. III): $2p_{-1}$, $2p_0$ и $2p_{+1}$; $3d_{-2}$ и т.п.

В качестве общих характеристик радиальных функций можно отметить следующие:

1. Каждая из функций $\Phi_{n,l}(r)$ представляет собой произведение экспоненты на полином вида $r^l P_{n-l-1}(r)$. Поэтому у этих функций имеется $n-l-1$ узлов, т.е. точек, где функция обращается в нуль (не считая $r=0$ и $r=\infty$). Функции с $l=0$ при $r=0$ отличны от нуля, тогда как с $l \neq 0$ они в этой точке обращаются в нуль.

2. По мере увеличения n радиальные функции имеют все меньшие максимальные (по модулю) значения и все большую протяженность.

3. Производная радиальной функции при $r \rightarrow 0$ должна стремиться, как показывает уравнение (7), к величине, определяемой уравнением

$$2 \frac{d\phi}{dx} + (n - \frac{l(l+1)}{x})\phi = 0. \quad (2.3.13)$$

При $l=0$ с учетом того, что $x = \frac{2\mu Z}{n} r$:

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=0} = -\mu Z \Phi(0). \quad (2.3.14)$$

С другой стороны, при $l \neq 0$ в этом выражении доминирует второй член в скобках, так что производная в нуле будет либо равна значению полинома $L_{n+l}^{2l+1}(x)$ при $l=0$, либо нулю при $l \geq 1$.

Выше уже говорилось, что числа l и m , которые появляются при рассмотрении волновых функций, зависящих от углов ϑ и φ , носят название квантовых чисел. Число n также имеет смысл квантового числа: оно задает радиальную волновую функцию (наряду с l) и полностью определяет энергию системы, поскольку из (6) следует, что

$$E_n = -\frac{\mu Z^2}{2n^2} \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (2.3.15)$$

в. Средние значения. Полная волновая функция каждого квантового состояния определяется произведением радиальной и угловой частей: $\Psi(r, \vartheta, \varphi) = \Phi_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\vartheta, \varphi)$. Вероятность

обнаружить электрон в заданной точке пространства с координатами r , ϑ и φ равна

$$P(r, \vartheta, \varphi) dr d\vartheta d\varphi = |\Phi_{n,l}(r)\Psi_{l,m}(\vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi.$$

В частности, в s -состояниях плотность вероятности $P(r, \vartheta, \varphi)$ не зависит от углов и определяется только величиной

$$P_n(r) = |\Phi_{n,0}(r)|^2 r^2.$$

В отличие от $\Phi_{n,0}(r)$ функция $P_n(r)$ в нуле обращается в нуль, а при $0 < r < \infty$ она всюду неотрицательна. Ее экстремумы определяются обычным условием равенства нулю первой производной

$$\frac{dP_n(r)}{dr} = 2r|\Phi_{n,0}(r)|^2 + 2r^2\Phi_{n,0} \frac{d\Phi_{n,0}}{dr}, \quad (2.3.17)$$

т.к. $\Phi_{n,0}$ вещественна.

Так, для $1s$ -функции (см. приведенную выше таблицу) в случае атома водорода ($Z = 1$)

$$\frac{dP_1(r)}{dr} = 2r \cdot 4e^{-r} - 8r^2 e^{-r} = 8r(1-r)e^{-r}.$$

Равенство нулю этой производной показывает, что максимальная плотность вероятности обнаружить электрон на некотором расстоянии от ядра достигается при $r_0 = 1$. Это расстояние, заданное в атомной системе единиц, называется боровским радиусом. При переходе к системе СИ величина r_0 будет определяться следующим образом: $r_0 = \hbar^2/\mu e^2 = 5,29 \cdot 10^{-9}$ м, причем в качестве μ берется масса электрона (см. § 1 гл. I). Для $2s$ -функции условие (17) приводит к двум расстояниям с максимальной плотностью: $r_{1,2} = 3 \pm \sqrt{5}$, причем отношение плотностей в этих максимумах $P_2(r_2)/P_2(r_1) \approx 3,7$, т.е. второму максимуму отвечает более высокая плотность.

Среднее значение радиуса r в $1s$ -состоянии

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} (2e^{-r})^2 r^3 dr = 4 \int_0^{\infty} r^3 e^{-2r} dr = \frac{3}{2},$$

т.е. оно в 1,5 раза превышает боровский радиус.

Для состояний $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$ и т.д. картина получается более сложной. Для всех состояний, кроме s , есть еще угловая

зависимость. Например, для $2p_z$ -функции

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-r/2} \cos\vartheta$$

плотность вероятности будет определяться равенством

$$P_{2p_z} = \frac{1}{32\pi} r^4 \cos^2\vartheta \sin\vartheta e^{-r}.$$

Функция $\cos^2\vartheta \sin\vartheta$ меняется от нуля до максимального значения $2/3\sqrt{3}$ при $\sin\vartheta = 1/\sqrt{3}$, а затем вновь достигает нуля при $\vartheta = \pi/2$. Функция $r^4 e^{-r}$ имеет максимум при $r = 4$. Следовательно, поверхности постоянной плотности вероятности $P_{2p_z} = c$ имеют вид торов, получающихся при вращении фигуры на рис. 2.3.1 вокруг оси z .

г. Краткий итог и сравнение с классической задачей. Решение задачи об атоме водорода при $E < 0$ приводит к волновым функциям $\Phi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$, представляющим собой произведение радиальной и угловой частей, при этом получается дискретный набор уровней с энергиями $E_n = -1/(2n^2)$, зависящими только от главного квантового числа n (рис. 2.3.2). Для каждого данного n

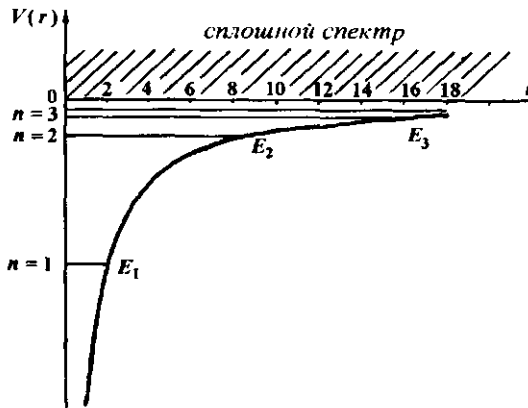


Рис. 2.3.2. Уровни энергии для атома водорода.

существуют квантовые состояния с различными $l = 0, 1, \dots, n-1$ и, кроме того, для каждого l имеется $2l+1$ состояний, различающихся квантовым числом m проекции момента количества движения на некоторую ось. Следовательно, каждый уровень энергии при заданном n вырожден, и кратность вырождения равна

$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$. По мере увеличения n уровни сближаются, имея в качестве предельной точки накопления $E = 0$, а кратность их вырождения растет по квадратичному закону. Одновременное вырождение по l и m – эффект кулоновского поля. Если поле остается центральным, но перестает быть кулоновским, то вырождение по l пропадает, хотя вырождение по m сохраняется. Так, если считать, что в многоэлектронном атоме на данный электрон действует поле ядра и усредненное поле всех остальных электронов, обладающее сферической симметрией, то в целом потенциал для этого электрона уже кулоновским не будет и уровни энергии, отвечающие различным l при заданном n , будут разными.

В классической механике при движении в центральном поле сохраняется угловой момент \mathbf{L} , причем движение частицы, например электрона, совершается в плоскости, проходящей через начало системы координат и перпендикулярной направлению \mathbf{L} . Траекторией финитного движения является эллипс, в одном из фокусов которого находится силовой центр. Если уравнение этого

эллипса написать в виде $\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1$ при $b < a$, то выражения для большой a и малой b полуосей будут следующими ($E < 0$) :

$$a = -\frac{1}{2E} \quad \text{и} \quad b = \sqrt{-\frac{1}{2mE}} l,$$

где l – длина вектора \mathbf{L} , E – энергия частицы (электрона) в поле силового центра. Чем выше (меньше по модулю) энергия, тем больше полуось a , тогда как “вытянутость” эллипса определяется отношением b/a (либо его эксцентриситетом $\epsilon = \sqrt{1 - (b/a)^2}$), которое зависит не только от энергии E , но и от величины l : $b/a = \sqrt{-2E/m} l$. При $l = 0$ финитное движение если и происходит, то по прямой: частица, ускоряясь, налетает на силовой центр, проходит через него (если это возможно), далее замедляется, останавливается и начинает двигаться в обратном направлении. Проекция m углового момента \mathbf{L} на заданную ось могут быть любыми.

Сравнение с результатами квантовой механики здесь менее наглядно, тем более, что заряженная частица (электрон), двигаясь ускоренно по эллиптической орбите, должна была бы, как следует из теории электромагнитного поля, излучать и терять свою энергию (вплоть до падения на силовой центр). Даже если не

учитывать этого обстоятельства, энергия классической частицы может быть любой, тогда как в квантовомеханическом случае она ограничена снизу ($n = 1$). К тому же классическая энергия частицы зависит от l . Далее, в квантовой механике случаю $l = 0$ соответствует сферически симметричная функция s -типа. Такое перечисление различий можно было бы продолжить, однако сказанного достаточно, чтобы подтвердить ту мысль, что у задачи об атоме водорода квантовомеханические особенности проявляются весьма ярко.

д. Положительные энергии и непрерывный спектр.

При $E > 0$ в радиальном уравнении (7) параметр b будет отрицательным, так что при $x \rightarrow \infty$ ($x = \lambda r$) это уравнение переходит в следующее:

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = b\Phi.$$

Его решения, как то уже говорилось не один раз, имеют вид:

$\Phi = Ae^{i\sqrt{-b}x} + Be^{-i\sqrt{-b}x}$. Будучи приемлемыми при больших x , эти решения регулярны, а потому могут быть волновыми функциями. Для построения решений, регулярных вблизи нуля, выражение для $\Phi(x)$ надо домножить на $x^l P(x)$, где $P(x)$ – некоторая функция, определяемая с помощью так называемой вырожденной гипергеометрической функции. Полученное таким образом решение радиального уравнения будет непрерывным вместе со своей первой производной и конечным. Следовательно, если его домножить на решения углового уравнения (5) $\psi_{l,m}(\vartheta, \varphi)$, то получатся волновые функции, отвечающие непрерывному спектру (такие решения могут быть получены при любом $b < 0$). Эти функции отвечают несвязанным состояниям: говоря языком классической теории, кинетическая энергия электрона настолько велика, что он лишь рассеивается силовым центром.

Задачи

1. В квантовой химии вместо водородоподобных радиальных функций часто используют функции вида $\Phi(r) = Ar^n e^{-\xi r}$. Объяснить, чем они качественно отличаются от водородоподобных. Найти нормировочный множитель A при $n = 1$ и 2 .

2. Найти средние значения z^2 для $1s$ -, $2s$ - и $2p_z$ -функций.

3. Найти среднее значение r^2 в $2p_z$ -состоянии.

§ 4. Внешнее электромагнитное поле

При рассмотрении задачи об атоме водорода было установлено, что каждый уровень с заданным главным квантовым числом $n > 1$ вырожден, причем кратность вырождения растет пропорционально n^2 . Если поле перестает быть кулоновским, то вырождение частично или полностью снимается, так что имеет смысл понять, в каких случаях такое снятие вырождения будет происходить и как конкретно будут расщепляться уровни. При этом будем предполагать, что изменение кулоновского поля вводится внешним электромагнитным полем, на влиянии которого мы и должны будем остановиться детальнее.

а. Электромагнитное поле. Введем сначала те величины, которые определяют электромагнитное поле, и уравнения, их связывающие. Как известно, этими величинами являются следующие векторы:

\mathbf{E} – напряженность электрического поля;

\mathbf{H} – напряженность магнитного поля;

$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ – электрическая индукция (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды);

$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}$ – магнитная индукция (μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, μ – относительная магнитная проницаемость среды).

Для вакуума ϵ и μ равны 1. В системе СГС ϵ_0 и μ_0 также равны 1, в СИ, однако, $\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{Ф м}^{-1}$ и $\mu_0 = 12,56637 \cdot 10^{-7} \text{Г м}^{-1}$ (Ф – фарадей, Г – гаусс).

Помимо указанных векторов вводятся и величины, определяющие систему зарядов в поле: ρ – плотность электрического заряда и \mathbf{j} – плотность электрического тока ($\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$, где \mathbf{v} – скорость движения заряда).

Векторы \mathbf{E} , \mathbf{H} , \mathbf{D} , \mathbf{B} , а также ρ и \mathbf{j} связаны друг с другом уравнениями Максвелла (c – скорость света):

СГС	СИ
$\text{rot } \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0,$	$\text{rot } \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0,$
$\text{rot } \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j},$	$\text{rot } \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{j},$

(2.4.1)

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 4\pi\rho,$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho,$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0,$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0.$$

Как видно из этих уравнений, переход от системы СГС к СИ осуществляется заменой:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &\Rightarrow \mathbf{E}, & \frac{1}{c} \mathbf{B} &\Rightarrow \mathbf{B}, & \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} &\Rightarrow \mathbf{j}, \\ \mathbf{H} &\Rightarrow \mathbf{H}, & \frac{1}{c} \mathbf{D} &\Rightarrow \mathbf{D}, & 4\pi\rho &\Rightarrow \rho. \end{aligned}$$

В соотношениях (1) также использованы следующие обозначения (для дивергенции и ротора произвольного вектора \mathbf{a}):

$$\operatorname{div} \mathbf{a} \equiv \nabla \cdot \mathbf{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z}; \quad (2.4.2)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{a} \equiv \nabla \times \mathbf{a} = \left(\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) \mathbf{k}.$$

Далее также будет использован градиент скалярной функции φ , определяемый равенством:

$$\operatorname{grad} \varphi \equiv \nabla \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \mathbf{k}.$$

Векторы \mathbf{E} и \mathbf{B} (а следовательно, и \mathbf{D} , и \mathbf{H}) имеют в общей сложности 6 компонент, не все из которых независимы. Поэтому подчас бывает удобнее, особенно в ходе промежуточных выкладок, перейти к другой системе величин, в качестве которых обычно выбирают 3 компоненты так называемого векторного потенциала \mathbf{A} и скалярный потенциал φ :

СГС	СИ
$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi,$	$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi$
$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$	$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$

(2.4.3)

(при переходе от СГС к СИ $\mathbf{A} \Rightarrow c\mathbf{A}$ и $\varphi \Rightarrow \varphi$).

Классическая частица с зарядом q при движении в электромагнитном поле испытывает действие силы, имеющей вид (далее выписываем все соотношения только в системе СГС, переходя при необходимости к СИ с помощью указанных замен,

что определяется большей легкостью перехода к атомной системе единиц от системы обозначений в СГС):

$$\mathbf{F} = q \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \right), \quad (2.4.4)$$

где $\dot{\mathbf{r}}$ – скорость движения частицы. Эта сила носит название силы Лоренца¹. Для нее можно написать обобщенный потенциал (откуда и видно, почему \mathbf{A} и φ также называются потенциалами)

$$W = -\frac{q}{c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}) + q\varphi, \quad (2.4.5)$$

функцию Лагранжа

$$L = T - W = \frac{m\dot{\mathbf{r}}^2}{2} + \frac{q}{c} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{r}) - q\varphi$$

и обобщенный импульс $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$:

$$\mathbf{p} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \mathbf{i} + \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} \mathbf{j} + \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} \mathbf{k} = m\dot{\mathbf{r}} + \frac{q}{c} \mathbf{A}. \quad (2.4.6)$$

Для функции Гамильтона получается следующее выражение:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A} \right)^2 + q\varphi, \quad (2.4.7)$$

которое позволяет далее написать оператор Гамильтона при обычной замене импульса \mathbf{p} на оператор

$$-i\hbar\nabla = -i\hbar \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

а функции координат $\mathbf{A}(x, y, z)$ и $\varphi(x, y, z)$ оставить, по существу, без изменений. Если в системе имеется две или большее число частиц, то у импульсов и радиусов-векторов появляются соответствующие индексы частиц, а кроме того добавляется потенциал V взаимодействия частиц между собой, так что оператор Гамильтона приобретет вид:

$$H = \sum_k \left\{ \frac{1}{2m_k} \left[-i\hbar\nabla_k - \frac{q_k}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_k) \right]^2 + q_k \varphi(\mathbf{r}_k) \right\} + V. \quad (2.4.8)$$

¹ Лоренц Хендрик Антон (1853 – 1927) – нидерландский физик и математик, создатель электронной теории, ввел так называемые преобразования Лоренца для координат и времени (1904) до появления специальной теории относительности.

Возвращаясь теперь на время к гамильтониану для одной частицы, можем возвести в квадрат оператор $\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}$ и получить:

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{1}{2m} \left[p^2 - \frac{q}{c} (\mathbf{pA} + \mathbf{Ap}) + \frac{q^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right] + q\varphi = \\
 &= -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \Delta - \frac{q}{c} i\hbar (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla) - \frac{q^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right] + q\varphi. \quad (2.4.9)
 \end{aligned}$$

Оператор, стоящий в круглых скобках, при действии на произвольную функцию $\phi(\mathbf{r})$ дает:

$$\begin{aligned}
 (\nabla \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \nabla)\phi(\mathbf{r}) &= \\
 &= \frac{\partial}{\partial x} (A_x \phi) + \frac{\partial}{\partial y} (A_y \phi) + \frac{\partial}{\partial z} (A_z \phi) + A_x \frac{\partial \phi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \phi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \phi}{\partial z} = \\
 &= \underbrace{\left(\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \right)}_{\text{div} \mathbf{A}} \phi + 2\mathbf{A} \cdot \nabla \phi.
 \end{aligned}$$

Следовательно, в операторе Гамильтона (9) можно выделить те члены, которые включают операторы импульса, и те, которые зависят только от координат:

$$H = -\frac{1}{2m} \left[\hbar^2 \Delta - 2\hbar \frac{q}{c} i\mathbf{A} \cdot \nabla \right] + \frac{q}{2mc} \text{div} \mathbf{A} + \frac{q^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 + q\varphi. \quad (2.4.10)$$

С учетом подобных преобразований можно написать и оператор (8) для системы многих частиц.

б. Однородные постоянные поля. Выделим теперь два частных, но весьма важных случая: однородное постоянное электрическое поле ($\mathbf{E} = \mathbf{E}_0$, $\mathbf{B} = 0$) и однородное постоянное магнитное поле ($\mathbf{E} = 0$, $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$). В первом случае, как следует из соотношений (3), вектор \mathbf{A} есть градиент некоторой функции $f(\mathbf{r})$, поскольку $\text{rot}(\text{grad} f) = 0$. В теории электромагнитного поля существует утверждение о так называемой градиентной (или калибровочной) инвариантности: при добавлении к векторному потенциалу \mathbf{A} градиента некоторой функции, например $\text{grad} f(\mathbf{r}, t)$, а к скалярному потенциалу φ – функции $-\frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$ уравнения Максвелла (1) не меняются. По этой причине для постоянного электрического поля можно просто положить $\mathbf{A} = 0$. Тогда $\mathbf{E}_0 = -\text{grad} \varphi$ и,

следовательно, $\varphi = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}$. Считая, что \mathbf{E}_0 и \mathbf{r} записаны в атомной системе единиц, оператор Гамильтона можно упростить:

$$H = -\frac{1}{2m} \Delta - q\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r} + V(\mathbf{r}), \quad (2.4.11)$$

где $V(\mathbf{r})$ – потенциал взаимодействия с другими полями, например полем, создаваемым фиксированным силовым центром. Так, для электрона в атоме водорода, принимая направление вектора \mathbf{E}_0 за ось z , получим

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} + E_{0z}z \quad (q = -1). \quad (2.4.12)$$

Для решения задачи с таким гамильтонианом сферическая система координат возможно уже будет не столь удобной, как ранее, ибо последний член в уравнении (12) содержит $z = r \cos \vartheta$, т.е. и радиальную, и угловую переменные. Тем не менее, отсутствие зависимости в этом члене от угла φ означает, что эту переменную можно вновь отделить, и вырождение по квантовому числу m , по-видимому, будет сохраняться. Что же касается квантового числа l , то оно здесь вообще не появляется, поскольку момент количества движения L^2 уже не коммутирует с оператором Гамильтона H (именно из-за члена с $r \cos \vartheta$), а коммутирует лишь проекция момента L_z , так что сохраняется лишь одна проекция момента.

Во втором случае (однородное постоянное магнитное поле) $\mathbf{E} = 0$ и первое из соотношений (3) показывает, что $\partial A / \partial t = -c \operatorname{grad} \varphi$. Коль скоро поле постоянно, то A и φ явно от времени зависеть не должны, что приводит к равенству $\operatorname{grad} \varphi = 0$, т.е. φ есть некоторая постоянная, которую можно просто положить равной нулю. При этом все уровни энергии всего лишь сдвинутся на эту величину, т.е. изменится лишь начало отсчета для энергии. Второе же соотношение (3), как легко убедиться непосредственной подстановкой, допускает следующее решение: $A = \frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}$, так что, подставляя его в (10), получим:

$$H = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{q}{2mc} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) \mathbf{p} + \frac{q}{4mc} \operatorname{div}(\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) + \frac{q^2}{2mc^2} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r})^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.4.13)$$

Если теперь учесть¹, что $(\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) \cdot \mathbf{p} = \mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) = (\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \cdot \mathbf{B}_0 = L \cdot \mathbf{B}_0$,

¹ Использована возможность в смешанном произведении трех векторов циклически переставлять сомножители: $\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{c} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})$.

где L – оператор момента импульса частицы, а также то, что $\operatorname{div}(\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) = 0$, то для оператора Гамильтона в постоянном магнитном поле получим:

$$H = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{q}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r})^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.4.14)$$

При достаточно слабом магнитном поле третий член в правой части (14), квадратично зависящий от \mathbf{B}_0 , будет мал. По этой причине мы им пока пренебрежем. Кроме того, коль скоро \mathbf{B}_0 – вектор постоянный, выберем его направление за ось z . Тогда уравнение (14) окончательно преобразуется к виду

$$H = \left(-\frac{1}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) - \frac{q}{2mc} L_z B_{0z}, \quad (2.4.15)$$

где круглыми скобками выделена та часть гамильтониана, которая остается и в отсутствие поля, т.е. не зависит от него.

Например, для атома водорода круглые скобки в (15) содержат обычный гамильтониан, который, как было показано в предыдущем параграфе, определяет поведение электрона (а точнее – частицы с приведенной массой μ) в центральном поле – поле протона. Этот гамильтониан коммутирует с L^2 и L_z , так что состояния, собственные для H , являются одновременно собственными и для операторов момента с собственными значениями $l(l+1)$ и m соответственно. Добавление к исходному гамильтониану члена, зависящего от $L_z B_{0z}$, не меняет собственные функции: они остаются собственными и для нового гамильтониана. А вот собственные значения, равные в случае дискретного спектра атома водорода $E_n = -1/2n^2$, меняются: к величинам E_n добавляется член, зависящий от проекции углового момента:

$$E_{n,m} = -\frac{1}{2n^2} - \frac{q}{2\mu c} m B_{0z}. \quad (2.4.16)$$

При заданном l квантовое число m имеет целочисленные значения от $-l$ до l . Поэтому вырождение по m снимается, появляется $2l+1$ уровень с одним и тем же расстоянием между соседними уровнями, равным $\frac{q}{2\mu c} B_{0z}$ и пропорциональным напряженности поля.

Такое расщепление вырожденных энергетических уровней в магнитном поле может быть обнаружено по спектральным переходам между уровнями под влиянием электромагнитного излучения

соответствующей частоты. Оно называется эффектом Зеемана¹. Как показывает рассмотрение классического выражения (4) для силы Лоренца, в однородном магнитном поле компонента импульса по направлению поля не меняется, тогда как его составляющая, перпендикулярная направлению поля, вращается вокруг вектора \mathbf{B} с постоянной угловой скоростью, так что в среднем направление движения частицы сохраняется. В неоднородном же магнитном поле возникает дополнительный эффект: частицы с разными проекциями момента импульса по-разному отклоняются от исходного направления своего движения, что приводит к расщеплению пучка частиц с одним и тем же начальным импульсом (см. следующий параграф).

в. Дипольный и магнитный моменты. Выражение (11) показывает, что в однородном электрическом поле к гамильтониану исходной свободной системы частиц надо добавить выражение

$$W_e = - \left(\sum_k q_k \mathbf{r}_k \right) \mathbf{E}_0 = - \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.4.17)$$

в котором множитель, заключенный в скобки, есть не что иное, как электрический дипольный момент системы. Поправка к гамильтониану в поле определяется, очевидно, проекцией дипольного момента \mathbf{d} системы на направление поля.

Если бы поле \mathbf{E} было неоднородным, но неоднородность была бы достаточно слабой, то \mathbf{E} для каждой частицы можно было бы разложить в ряд, например, вблизи начала системы координат, и ограничиться лишь линейными членами ($\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(0)$):

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0 + \left. \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{r}_i=0} x_i + \left. \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial y_i} \right|_{\mathbf{r}_i=0} y_i + \left. \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial z_i} \right|_{\mathbf{r}_i=0} z_i + \dots$$

При этом уравнение $\text{grad}\varphi = -\mathbf{E}$ вновь можно проинтегрировать и получить выражение вида

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = -\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{r}_i - \frac{1}{2} x_i^2 \frac{\partial E_x}{\partial x_i} - x_i y_i \left(\frac{\partial E_x}{\partial y_i} + \frac{\partial E_y}{\partial x_i} \right) - x_i z_i \left(\frac{\partial E_x}{\partial z_i} + \frac{\partial E_z}{\partial x_i} \right) - \dots,$$

т.е. выражение, зависящее уже от компонент градиентов E_x , E_y и E_z .

¹ Обнаружен голландским физиком Питером Зееманом в 1896 г. по расщеплению спектральных линий натриевого пламени при наложении внешнего однородного магнитного поля.

Введение однородного магнитного поля проявляется в двух дополнительных членах (линейном и квадратичном по полю):

$$W_m = -\frac{q}{2mc} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}_0 + \frac{q^2}{8mc^2} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r})^2. \quad (2.4.18)$$

Вектор $\frac{q}{2mc} \mathbf{L} \equiv \boldsymbol{\mu}$ по аналогии с электрическим дипольным моментом называется магнитным дипольным моментом, или просто магнитным моментом заряженной частицы. Ему отвечает и соответствующий оператор магнитного момента, включающий оператор L , как то записано в соотношении (18). Для системы частиц магнитный момент определяется суммой:

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} \mathbf{L}_i. \quad (2.4.19)$$

Если имеется система частиц с одинаковыми зарядами и одинаковыми массами ($q_i = q$ и $m_i = m$ для любого i), например система электронов, то магнитный момент будет пропорционален полному угловому моменту этой системы: $\boldsymbol{\mu} = (q/2mc) \mathbf{L}$. Обычно коэффициент пропорциональности $\mu = |q| \hbar / 2mc$ называют магнетоном для соответствующей частицы и записывают указанное соотношение в виде $\boldsymbol{\mu} = \text{sign} q (\mu / \hbar) \mathbf{L}$. В частном случае системы электронов абсолютная величина коэффициента пропорциональности $\mu_B = e \hbar / 2mc$ носит название магнетона Бора ($q = -e$). Если бы использовалась атомная система единиц, то для магнетона Бора получилось бы выражение $\mu_B = 1/2c$, причем в этой системе $c \approx 137,036$.

Второе слагаемое в (18), квадратично зависящее от компонент вектора магнитной индукции (или напряженности магнитного поля) может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} W_2 &= \frac{q^2}{8mc^2} (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) \cdot (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r}) = \frac{q^2}{8mc^2} \mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{r} \times (\mathbf{B}_0 \times \mathbf{r})) = \\ &= \frac{q^2}{8mc^2} (\mathbf{B}_0^2 \cdot \mathbf{r}^2 - (\mathbf{B}_0 \cdot \mathbf{r})^2), \end{aligned}$$

где сначала было использовано соотношение $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c} = (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a}$, а затем соотношение $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$, причем точка означает скалярное произведение. Нетрудно убедиться, что это соотношение можно переписать в матричной форме, если ввести симметричную матрицу третьего порядка с элементами, квадратичными

по компонентам радиуса-вектора заряженной частицы

$$\chi = \frac{q^2}{4mc^2} \begin{pmatrix} x^2 - r^2 & xy & xz \\ xy & y^2 - r^2 & yz \\ xz & yz & z^2 - r^2 \end{pmatrix}. \quad (2.4.20)$$

В результате для W_2 получим равенство:

$$W_2 = -\frac{1}{2} \mathbf{B}_0 \cdot \chi \mathbf{B}_0. \quad (2.4.21)$$

Совокупность 9 величин (из них только 6 различных), образующих элементы матрицы χ , носит название тензора диамагнитной восприимчивости. Для системы частиц этот тензор складывается из отдельных тензоров для каждой частицы.

Тензор диамагнитной восприимчивости не зависит от того, есть у системы угловой момент или нет. Однако коль скоро поправка с χ квадратично зависит от напряженности поля, то при малых напряженностях, как уже было отмечено, она играет малую роль, заметно меньшую, чем первое слагаемое в (18).

г. Поля, создаваемые заряженными частицами. В данном изложении почти всюду (кроме заключительных замечаний о релятивистской квантовой механике систем частиц) предполагается, что частица создает вокруг себя электрическое кулоновское поле и взаимодействие заряженных частиц между собой определяется прежде всего именно кулоновским потенциалом. В то же время в квантовой механике обычно приходится иметь дело не с одной заряженной частицей, а с их системами, например атомами или молекулами, что привносит дополнительное своеобразие в теорию.

Действительно, пусть имеется система n частиц с зарядами q_i и радиусами-векторами \mathbf{r}_i . Предположим, что эти частицы локализованы в некоторой сфере радиуса ρ , и рассмотрим потенциал, создаваемый всеми частицами вне этой сферы в точке с таким радиусом-вектором \mathbf{R} , что $R \gg r_i, \forall i$ (см. рис. 2.4.1). В точке, определяемой концом этого вектора, электрический потенциал, создаваемый частицей с номером i , имеет кулоновский вид: $\varphi_i = q_i |\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|^{-1}$, так что суммарный потенциал $\varphi = \sum \varphi_i$ в этой точке представляется следующим образом:

$$\varphi = \sum_i \frac{q_i}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.4.22)$$

Поскольку $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i| = \sqrt{(X - x_i)^2 + (Y - y_i)^2 + (Z - z_i)^2}$ и $R \gg r$, то каждое слагаемое в этой сумме можно разложить в ряд по степеням x, y и z . Чтобы не загромождать текст, выпишем такое

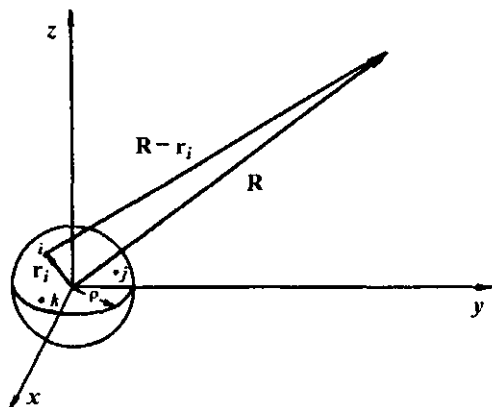


Рис. 2.4.1. К определению потенциала в точке \mathbf{R} , создаваемого системой зарядов вблизи начала координат ($r < \rho \ll R$).

разложение лишь для одного члена $|\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|$, пока опустив индекс у \mathbf{r}_i и заменив x на x_α , y на x_2 и z на x_3 , а X, Y и Z — на X_α , $\alpha = 1, 2, 3$ соответственно:

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3) &= |\mathbf{R} - \mathbf{r}|^{-1} = \\ &= f(0) + \sum \left. \frac{\partial f}{\partial x_\alpha} \right|_{\mathbf{r}=0} x_\alpha + \frac{1}{2} \sum \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right|_{\mathbf{r}=0} x_\alpha x_\beta + \dots = \\ &= \frac{1}{R} + \sum_{\alpha=1}^3 \frac{X_\alpha}{R^3} x_\alpha + \frac{3}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left[\frac{X_\alpha X_\beta}{R^5} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3} \right] x_\alpha x_\beta + \dots, \end{aligned}$$

где использовано то обстоятельство, что, например,

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left[(X_1 - x_1)^2 + (X_2 - x_2)^2 + (X_3 - x_3)^2 \right]^{-1/2} = \\ &= -\frac{1}{2} \left[(X_1 - x_1)^2 + (X_2 - x_2)^2 + (X_3 - x_3)^2 \right]^{-3/2} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (X_\alpha - x_\alpha)^2 = \frac{X_\alpha - x_\alpha}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|^3}. \end{aligned}$$

Следовательно, потенциал φ при таком подходе можно записать в виде ряда по степеням компонент радиуса-вектора \mathbf{R} :

$$\varphi = \frac{q}{R} + \frac{1}{R^3} \sum_{\alpha} X_{\alpha} d_{\alpha} + \frac{1}{2R^5} \sum_{\alpha, \beta} X_{\alpha} Q_{\alpha\beta} X_{\beta} + \dots, \quad (2.4.23)$$

где $q = \sum q_i$; $d_{\alpha} = \sum_{i=1}^n q_i x_{i\alpha}$ и, как уже было сказано, величины d_{α} суть компоненты вектора (электрического) дипольного момента системы; $Q_{\alpha\beta} = \sum_i q_i (3x_{i\alpha} x_{i\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta})$ – компоненты (электрического) квадрупольного момента системы. Если записать компоненты векторов \mathbf{R} и \mathbf{d} в виде векторов-столбцов, а элементы $Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$ – в виде симметричной матрицы \mathbf{Q} , то соотношение (23) может быть переписано и так:

$$\varphi = \frac{q}{R} + \frac{\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{d}}{R^3} + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{R}^{\dagger} \mathbf{Q} \mathbf{R}}{R^5} + \dots \quad (2.4.24)$$

Представление потенциала в виде (23) или (24) четко показывает, что он может быть выражен через такие суммарные характеристики системы частиц, как ее полный заряд q , дипольный момент \mathbf{d} , квадрупольный момент \mathbf{Q} и т.д. Это представление широко используется при исследовании межмолекулярных взаимодействий, когда расстояние между молекулами заметно превышает их некие средние “размеры”, т.е. линейные размеры той области, где в основном сосредоточена плотность вероятности распределения каждой из частиц молекулы.

Движущиеся заряженные частицы создают в каждой точке пространства не только электрическое кулоновское, но и магнитное поле, векторный потенциал которого может быть получен при решении уравнений, возникающих при подстановке выражений (3) в уравнения Максвелла. Эту процедуру, требующую к тому же введения дополнительных предположений, не имеет смысла рассматривать в настоящем изложении. Если же ограничиться только лишь ее результатами, то можно сказать, что векторный потенциал \mathbf{A} , создаваемый в точке \mathbf{r} частицей с номером i и зарядом q_i и находящейся в точке \mathbf{r}_i , в основном передается следующим выражением:

$$\mathbf{A}_i(\mathbf{r}) = \frac{\mu_i \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3},$$

где $(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ – вектор, направленный из точки нахождения частицы

в рассматриваемую точку, где вычисляется A , а μ_i – магнитный момент частицы, определенный согласно (19) равенством $\mu_i = (q/2m_i c)L_i$, причем в выражении для момента импульса L_i , должен фигурировать радиус-вектор $(\mathbf{r}, -\mathbf{r})$, как если бы начало системы координат находилось в точке \mathbf{r} (а если эта точка перемещается, то аналогично берется и импульс относительно импульса этой точки, например, при рассмотрении потенциала, создаваемого частицей i в точке, где находится частица j).

Для системы движущихся частиц векторный потенциал будет складываться из потенциалов отдельных частиц.

д. Замечания. 1. Использованные выше исходные выражения для векторных величин, определяющих электромагнитное поле, имели чисто классический характер. При переходе к квантовой механике предполагается, что для системы частиц вместо классических величин вводятся соответствующие операторы, а сама система в каждом состоянии описывается некоторой волновой функцией Ψ , зависящей от переменных частиц, но не зависящей от переменных, определяющих поле. Часто говорят, что такой переход означает выполнение квантования исходного описания для рассматриваемой системы частиц. При этом электромагнитное поле такой же процедурой не затрагивается, т.е. для поля сохраняется классическая картина. Никаких построений, связанных с переходом к квантовой теории поля, не вводится. Функцию Гамильтона и соответствующий ей гамильтониан записывают лишь для системы частиц во внешнем потенциальном поле. Это обстоятельство следует помнить при обсуждении в квантовой механике тех или иных эффектов, обусловленных электромагнитным полем.

2. Описание влияния электромагнитного поля на систему (даже если оно рассматривается классически) весьма сложно, поскольку в общем случае приходится учитывать неоднородность поля, т.е. наличие градиентов компонент поля E_α и H_α ($\alpha = 1, 2, 3$), вторых производных этих компонент и т.д., а также то, что у самой системы имеется отклик на влияние поля, например перераспределение электронной плотности, что определяет поляризуемость системы, ее магнитную восприимчивость и тому подобные характеристики. И еще больше усложняет картину наличие у частиц собственных магнитных моментов, обусловленных их спином, о чем речь пойдет в следующем параграфе.

3. При рассмотрении многих достаточно тонких эффектов,

таких как структура спектров электронного парамагнитного резонанса или ядерного магнитного резонанса, приходится учитывать те члены в гамильтониане, о которых выше сказано ничего не было и которые, в частности, обусловлены взаимодействием магнитных моментов частиц с полем и между собой. Об этих слагаемых гамильтониана речь будет идти тогда, когда будут обсуждаться соответствующие эффекты (см. § 1 гл. VIII).

§5. Спин

В 1925 г. американские физики С. Гаудсмит и Дж. Уленбек при объяснении оптических спектров атомов, а затем и поведения пучка атомов серебра в постоянном магнитном поле (опыты О. Штерна и В. Герлаха, 1922) сформулировали весьма интересную идею о наличии у электрона собственного магнитного момента. Эта идея в существенной степени уже назрела среди физиков того времени (например, в виде признания необходимости изменения тех или иных квантовых чисел на $1/2$) и пусть не в столь явной форме, но высказывалась и А.Ланде, и В.Паули, и самими авторами эксперимента по расщеплению пучка атомов серебра. В опытах Штерна – Герлаха изучались атомы серебра в основном состоянии, в котором электронный угловой момент должен был бы равняться нулю. Однако в сильно неоднородном магнитном поле пучок таких атомов расщеплялся на две компоненты, что свидетельствовало о том, что у этих атомов есть какой-то магнитный момент, не связанный непосредственно с орбитальным моментом. Расщепление на две компоненты к тому же говорило о том, что для этого момента $2l + 1 = 2$, так что $l = 1/2$. Этот совсем уж необычный результат заставил искать правдоподобные объяснения, что сначала привело к мысли о вращении электронов вокруг некоторой собственной оси (подобно планетам) и наличии связанного с таким вращением дополнительного момента количества движения. По этой причине дополнительный момент был назван спином (англ. *to spin* — вращаться подобно веретену) и обозначен символом s . Однако дальнейший анализ привел к выводу, что такое объяснение неудовлетворительно, так как тогда электрон должен был бы иметь конечные размеры, а это вызвало бы новые затруднения в построении теории.

а. Релятивистская теория. Попытки объяснения существования дополнительного момента стали выглядеть гораздо

более реалистичными, когда возникло стремление построить релятивистскую квантовую теорию. Для одного электрона релятивистское уравнение было введено П.А.М.Дираком в 1928 г.¹ Оно получило название уравнения Дирака и имеет вид, формально аналогичный уравнению Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H_D \Psi, \quad (2.5.1)$$

однако гамильтониан Дирака H_D кардинально отличается от того, что есть в уравнении Шредингера. Он, во-первых, линеен по импульсам:

$$H_D = \alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z - mc^2 \beta, \quad (2.5.2)$$

а во-вторых, коэффициенты α_x , α_y , α_z и β представляют собой уже не обычные числа, а матрицы размера 4×4 . Как удалось придти к такому гамильтониану, обсуждать не будем, хотя это и весьма интересно. Тем не менее из того, что α_i и β – матрицы, следовало простое утверждение: функция Ψ должна быть не обычной, привычной скалярной волновой функцией, а вектором с четырьмя компонентами

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}, \quad (2.5.3)$$

из которых две – χ_1 и χ_2 – при скоростях движения электрона, заметно меньших скорости света c , должны быть существенно меньше двух других – Φ_1 и Φ_2 . Плотность вероятности обнаружения электрона в данной точке пространства задается выражением

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^\dagger \Psi = \Phi_1^* \Phi_1 + \Phi_2^* \Phi_2 + \chi_1^* \chi_1 + \chi_2^* \chi_2.$$

Уравнение (1) и гамильтониан H_D (2) были введены так, чтобы они не менялись при различных поворотах систем координат (в общем случае – при преобразованиях, не меняющих расстояний между точками). Такое же условие в действительности выполнялось и для уравнения Шредингера: повороты системы координат,

¹ Дирак Поль Адриен Морис (1902 – 1984), английский физик, создатель релятивистской квантовой теории электрона, один из создателей метода вторичного квантования.

отражения в плоскостях и инверсия (см. гл. IV) не меняют ни оператора Лапласа, ни потенциала в этом уравнении. Существенное отличие преобразований, выполняемых при рассмотрении релятивистского уравнения Дирака, заключается в том, что эти преобразования выполняются не в обычном трехмерном пространстве, а в четырехмерном пространстве, включающем 3 пространственные и 1 временную переменные. Такие преобразования носят название преобразований Лоренца. При рассмотрении того, какие величины являются инвариантными при преобразованиях Лоренца и коммутируют с гамильтонианом Дирака, было найдено весьма интересное следствие: угловой момент количества движения L^2 и проекции L_x , L_y и L_z с H_D не коммутируют, тогда как для видоизмененной, модифицированной векторной величины $L + S$, также имеющей смысл момента импульса, такие коммутационные соотношения выполняются. Следовательно, собственные функции оператора H_D должны быть одновременно собственными для оператора $J^2 = (L + S)^2$ и, например, для оператора $J_z = L_z + S_z$ (либо какой-нибудь другой проекции).

О чем говорит полученное следствие? Оно говорит о том, что если правила построения операторов координат и импульсов, сформулированные в § 1 гл. I, были правильными, то при переходе к моменту импульса эти правила должны быть изменены: вместо углового момента L необходимо в действительности рассматривать момент $L + S$. Добавка S имеет такие же общие свойства, что и у обычного, углового момента: имеются 4 оператора S_x , S_y , S_z и S^2 , удовлетворяющие обычным для момента коммутационным соотношениям:

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z; \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x; \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y;$$

$$[S_x, S^2] = [S_y, S^2] = [S_z, S^2] = 0, \quad (2.5.4)$$

причем эти операторы коммутируют с операторами углового момента: $[L_\alpha, S_\beta] = 0$, $\alpha, \beta = x, y, z$.

б. Матричное представление операторов спина. При рассмотрении теории момента количества движения было установлено, что операторы момента могут быть записаны в виде матриц порядка $2l + 1$. Для спина они определяются матрицами α_x , α_y , α_z , имеющими следующую структуру

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix}, \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix},$$

где σ_x , σ_y и σ_z – квадратные матрицы размерности 2×2 . Если пренебречь в волновой функции Ψ (3) малыми компонентами χ_1 и χ_2 , то останутся лишь векторы в двумерном пространстве

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix},$$

на которые собственно и будут действовать матрицы σ_i ; $\sigma_i \Psi$. Из теории, базирующейся на релятивистском уравнении Дирака и коммутационных соотношениях, следует, что матрицы σ_i могут быть выбраны в следующем виде:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.5.6)$$

Эти матрицы носят название матриц Паули. Операторы спина связаны с матрицами Паули весьма простым образом:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x; \quad S_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y; \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z \quad \text{и} \quad (2.5.7)$$

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Собственные функции для операторов S^2 и S_z при таком выборе матриц σ_i будут определяться следующим равенством:

$$S_z \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}.$$

Из второго равенства следует, что $\lambda = \hbar/2$ или $-\hbar/2$. Если $\lambda = \hbar/2$, то ему отвечает собственная функция

$$\Psi_1 = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \Phi_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

тогда как собственному значению $\lambda = -\hbar/2$ отвечает функция

$$\Psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \Phi_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Очень часто функцию Ψ_1 записывают как $\Phi_1 \alpha$, а функцию Ψ_2 как $\Phi_2 \beta$, где α и β – символы, указывающие, какому собственному значению оператора S_z принадлежит та или другая функция: $+\hbar/2$ или $-\hbar/2$. В атомной системе единиц эти собственные значения

равны $1/2$ и $-1/2$, соответственно. По аналогии с функциями Φ_1 и Φ_2 символы α и β часто также называют спиновыми функциями, или спин-функциями, хотя все изложенное выше свидетельствует о том, что аналогия такого рода имеет достаточно формальный характер аналогии такого рода.

Как и для обычного момента, для операторов спина можно ввести операторы повышения–понижения:

$$S_+ = S_x + iS_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = S_x - iS_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.5.8)$$

Например, при действии S_+ на функцию $\Psi_1 = \Phi_1\alpha$ она переходит в нуль, а при действии его на функцию $\Psi_2 = \Phi_2\beta$ она переходит в $\hbar\Phi_2\alpha$:

$$S_+ \Psi_1 = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad S_+ \Psi_2 = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \Phi_2 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Спин для каждой частицы определяется спиновым квантовым числом s , входящим в собственное значение оператора S^2 . Он присущ как элементарным, так и составным частицам, например ядрам атомов тех или иных элементов. Обычно число s также называют спином частицы: для электрона $s = 1/2$, для протона $s = 1/2$, для дейтрона ${}^2\text{H}$ $s = 1$, а, например, для ядра атома бора ${}^{10}\text{B}$ спин $s = 3$. (Отметим, что для одной частицы используется, как правило, строчная буква s , для системы частиц – прописная буква S , тогда как спин ядер обычно обозначается буквой I).

в. Сложение спинов. Для системы частиц спин вводится согласно равенству: $S = \sum_i S_i$, при этом каждый из операторов S_i должен действовать только на ту спиновую функцию, которая связана с i -й частицей. Так, для двух электронов получаются следующие спиновые функции (пространственные функции типа Φ_1 и Φ_2 выписывать не будем, ибо на них операторы спина не действуют):

$$\varphi_1 = \alpha(1)\alpha(2), \quad \varphi_2 = \beta(1)\alpha(2), \quad \varphi_3 = \alpha(1)\beta(2), \quad \varphi_4 = \beta(1)\beta(2) \quad (2.5.9)$$

(в скобках указаны номера электронов, к которым относятся соответствующие спиновые функции).

Подействуем на эти функции оператором $S_z = S_{z1} + S_{z2}$ и учтем, например, то обстоятельство, что спиновые функции $\alpha(1)$ и $\alpha(2)$ являются собственными для операторов S_{z1} и S_{z2} с одним и тем же собственным значением, равным $1/2$ в атомных единицах:

$$S_z \varphi_1 = (S_{z1} + S_{z2})\alpha(1)\alpha(2) = [S_{z1}\alpha(1)]\alpha(2) + \alpha(1)[S_{z2}\alpha(2)] = \\ = \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2) + \frac{1}{2}\alpha(1)\alpha(2) = 1 \cdot \alpha(1)\alpha(2) = 1 \cdot \varphi_1,$$

$$S_z \varphi_2 = 0, \quad S_z \varphi_3 = 0 \quad \text{и} \quad S_z \varphi_4 = -1 \cdot \varphi_4.$$

Действие оператора $S^2 = (S_1 + S_2)^2 = S_1^2 + 2S_1 \cdot S_2 + S_2^2$ осложняется присутствием перекрестного члена $S_1 \cdot S_2$, который можно представить в виде

$$S_1 \cdot S_2 = S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y} + S_{1z}S_{2z} = (S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+}) + S_{1z}S_{2z}. \quad (2.5.10)$$

С учетом этого представления далее уже не столь сложно найти, что

$$S^2 \varphi_1 = [S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z}S_{2z} + (S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+})]\alpha(1)\alpha(2) = \\ = 1 \cdot (1 + 1)\alpha(1)\alpha(2) = 1(1 + 1)\varphi_1, \quad (\text{т.е. } S = 1);$$

$$S^2 \varphi_2 = \varphi_2 + \varphi_3;$$

$$S^2 \varphi_3 = \varphi_3 + \varphi_2;$$

$$S^2 \varphi_4 = 1 \cdot (1 + 1) \varphi_4.$$

Следовательно, функции φ_1 и φ_4 – собственные для S^2 с собственным значением $S(S + 1) = 1 \cdot (1 + 1) = 2$. Функции же φ_2 и φ_3 таковыми не являются, однако их линейные комбинации ($\varphi_2 + \varphi_3$) и ($\varphi_2 - \varphi_3$) – собственные для S^2 с собственными значениями $1 \cdot (1 + 1)$ и $0 \cdot (0 + 1)$ соответственно. В итоге получаются 3 функции, относящиеся к собственному значению со спиновым квантовым числом $S = 1$ и различающиеся проекциями на ось z : $+1$, 0 и -1 , а также одна функция, относящаяся к собственному значению со спиновым квантовым числом $S = 0$. Число, указывающее количество различных спиновых функций при данном S и равное $2S + 1$, носит название мультиплетности состояния; компоненты мультиплета отличаются друг от друга проекциями на некоторую ось, например, ось z . В рассмотренном примере функции $\alpha(1)\alpha(2)$, $\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$ и $\beta(1)\beta(2)$ суть компоненты триплета, а $\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$ – синглетная функция. Для одного электрона возможны две функции $\alpha(1)$ и $\beta(1)$, относящиеся к одному и тому же собственному значению с $s = 1/2$, так что эти две функции – компоненты дублета.

2. Спин и магнитное поле. Как было сказано в предыдущем параграфе, при наличии внешнего однородного магнитного поля в гамильтониане появляется дополнительный член, определяемый магнитным моментом частицы: $-\mu \mathbf{B}_0$. При учете спина

магнитный момент будет складываться из орбитального и спинового магнитных моментов: $\mu_l + \mu_s$, и если для электрона $\mu_l = (q/2mc)L$, то для спинового магнитного момента электрона вновь возникает несколько неожиданное, хотя и следующее из теории и опыта выражение: $\mu_s = (q/mc)S$, так что полный магнитный момент для системы электронов в этом случае приобретает следующий вид

$$\mu = \frac{q}{2mc} (L + 2S). \quad (2.5.11)$$

Для других частиц, имеющих ненулевой собственный момент (спин), множитель перед S будет другим: так, для протона этот множитель равен 5,5854, а для ядра ^{17}O атома кислорода он равен $-0,7572$ (отметим, что спин этого ядра равен $5/2$). В общем случае, следовательно

$$\mu = \sum_k \frac{q_k}{2m_k c} (L_k + g_k S_k),$$

причем g_k носит название гиромагнитного отношения.

Даже если система находится в состоянии с нулевым орбитальным моментом, у нее может быть ненулевой спин, что приводит, как и в случае атомов серебра, к проявлению в магнитном поле состояний с различными проекциями спина.

д. Спин и симметрия волновой функции. Если в квантовой системе имеется несколько одинаковых частиц, например электронов или протонов, обладающих одними и теми же зарядом и массой, то различить эти частицы, сказать, какая из них первая, а какая вторая и т. д. невозможно. Эта неразличимость приводит к тому, что при перестановках индексов одинаковых частиц в волновой функции плотность вероятности меняться не должна, т. е. волновая функция при таких перестановках может лишь менять знак либо вообще должна оставаться без изменений. Оказывается, что волновая функция ведет себя различно при таких перестановках в зависимости от спина одинаковых частиц, входящих в систему: если спин s каждой частицы в системе одинаковых (тождественных) частиц равен полуцелому числу, как, например, для электронов, то при любой перестановке пары индексов этих частиц волновая функция должна менять знак на противоположный; если же спин s равен целому числу, например для дейтрона $I = 1$, для ядра атома ^6Li $I = 1$ и т. п., то в этом случае волновая функция при любой такой перестановке должна оставаться без изменений. Другими словами, волновая функция системы частиц

с полуцелым спином s антисимметрична относительно перестановок индексов частиц, а с целым спином полносимметрична. При этом под индексом частицы подразумевается ее номер как в пространственной, так и спиновой части волновой функции.

Сформулированное утверждение о симметрии волновых функций относительно перестановок индексов частиц было доказано В.Паули в 1940 г.¹; оно было введено задолго до этого доказательства, в самом начале развития квантовомеханических представлений, и часто носит название принципа Паули. Это же название обычно используется и для упрощенной формулировки принципа, когда волновая функция системы электронов записывается через одноэлектронные функции (орбитали).

е. Пример. Пусть для системы двух электронов волновая функция имеет вид: $\Psi(1,2) = \phi(1,2)\alpha(1)\beta(2)$, где 1 и 2 – номера (индексы) электронов. Переставим в этой функции местами индексы первого и второго электронов: $\Psi(2,1) = \phi(2,1)\alpha(2)\beta(1)$. Ни функция $\Psi(1,2)$, ни функция $\Psi(2,1)$ в общем случае не являются ни симметричной, ни антисимметричной. Однако из них можно составить такую их линейную комбинацию, которая требуемым свойством обладать будет. Действительно, функция

$$\psi(1,2) = \Psi(1,2) - \Psi(2,1) = \phi(1,2)\alpha(1)\beta(2) - \phi(2,1)\alpha(2)\beta(1)$$

при перестановке индексов 1 и 2 меняет знак на противоположный, т.е. является антисимметричной относительно такой перестановки.

Задачи

1. Построить для системы трех электронов спиновые функции, собственные для операторов S_x и S^2 .

2. Что произойдет с триплетным уровнем (например, атома углерода в основном состоянии) при наложении постоянного магнитного поля?

² Паули Вольфганг (1900 – 1958), выдающийся швейцарский физик, один из главных участников создания квантовой теории. Им также было введено (1927) квазирелятивистское уравнение для электрона, предсказано существование нейтрино и сделан заметный шаг в развитии теории относительности. В исходном варианте (1925) указанный принцип был сформулирован как принцип запрета на наличие в атоме двух эквивалентных электронов, для которых значения всех четырех квантовых чисел совпадают.

Глава III

Приближенные методы решения задач квантовой механики

§ 1. Вариационный метод

Необходимость в методах отыскания приближенных решений уравнения Шредингера определяется тем, что круг точно решаемых задач весьма ограничен, тогда как такие задачи, как определение квантовых состояний молекулярных систем, вообще точных решений не имеют. К тому же в большинстве случаев такие решения и не нужны, поскольку всегда требуется знать молекулярные свойства лишь с определенной точностью, знать поведение системы в тех или иных условиях лишь при определенном интервале изменений, допуске начальных данных о системе, например, знать поведение систем в химических реакциях лишь при определенном статистическом усреднении результатов по отдельным элементарным актам химических реакций и т.п. Подчас нужна даже более качественная информация: будет ли система стабильной в заданных условиях, будет ли она сравнительно легко реагировать с заданными другими системами и т.п. Для установления закономерностей в изменении тех или иных величин также обычно не требуется слишком уж высокая точность. Поэтому нужны такие приближенные подходы, которые при оптимальной затрате сил и времени давали бы возможность получать результаты требуемого уровня точности.

а. Вариационный подход. Одним из наиболее широко используемых является вариационный метод, базирующийся на следующем построении. Каждое дифференциальное уравнение, как правило, может рассматриваться как уравнение, определяющее такие функции, на которых те или иные функционалы достигают экстремальных значений. При этом под функционалом подразумевается правило, которое ставит в соответствие каждой функции из некоторого класса функций число. Например, каждой ограниченной функции $\varphi(x)$, заданной на отрезке $[a, b]$, ставится в соответствие ее значение в некоторой точке x_0 этого отрезка: $F_1[\varphi(x)] = \varphi(x_0)$, в частности, в точке a или в точке b , либо интеграл от этой функции

по всему отрезку: $F_2[\varphi(x)] = \int_a^b \varphi(x) dx$, либо интеграл от ее квадрата модуля: $F_3[\varphi(x)] = \int_a^b |\varphi(x)|^2 dx$ и т.п. Все это будут различные функционалы на данном классе функций. В квантовой механике функционалами являются, например, средние значения операторов $\langle a \rangle = \int \psi^* A \psi dx$ на функциях, имеющих смысл волновых функций квантовой системы, т.е. непрерывных вместе со своими первыми производными, ограниченных и обладающих интегрируемым квадратом модуля, либо нормируемых на δ -функцию.

При рассмотрении функционалов на заданном классе функций, например функций с интегрируемым квадратом модуля, можно, как и для обычных функций, сформулировать задачу о поиске их экстремумов, т.е. о поиске таких функций из этого класса, на которых функционал достигает экстремальных значений. Так, можно попытаться найти среди всех возможных функций вида

$\psi = P_n(x)e^{-\xi x^2}$, где $P_n(x)$ – полином не выше n -й степени, такую функцию, которая на всей оси была бы наиболее близка заданной функции $f(x)$, например в смысле среднеквадратичного отклонения:

$$\min \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(x) - P_n(x)e^{-\xi x^2} \right]^2 dx,$$

причем в функциях ψ можно менять как коэффициенты полинома (лишь бы они были конечны), так и параметр $\xi > 0$.

Условия, определяющие экстремумы функционалов, очень похожи на те, которые имеются для обычных функций. Для функций достаточным условием экстремума служит обращение первой производной в некоторой точке x_0 в нуль. Для функционалов также рассматриваются их приращения при изменениях тех функций, на которых они определены. Если функция $\varphi(x)$ получает приращение $\delta\varphi(x)$, то функционал $F[\varphi(x)]$ получает приращение $F[\varphi(x) + \delta\varphi(x)] - F[\varphi(x)]$. Главная линейная по $\delta\varphi$ часть этого приращения обозначается как $\delta F[\varphi(x)]$ и носит название (первой) вариации функционала F , тогда как $\delta\varphi$ называется вариацией функции φ . Для того, чтобы функционал F достигал экстремума на функции φ , достаточным условием служит обращение его вариации в нуль: $\delta F = 0$.

Рассмотрим в качестве примера функционал энергии

$$I(\psi) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (3.1.1)$$

и дадим функции ψ приращение $\delta\psi$, считая для простоты, что функция ψ и ее вариация вещественны. Приращение функционала I будет определяться равенством:

$$I(\psi + \delta\psi) - I(\psi) = \langle \psi + \delta\psi | \mathbf{H} | \psi + \delta\psi \rangle - \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle = \\ = \langle \delta\psi | \mathbf{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{H} | \delta\psi \rangle + \langle \delta\psi | \mathbf{H} | \delta\psi \rangle.$$

Линейная по $\delta\psi$ часть этого приращения есть вариация функционала I :

$$\delta I[\psi] = \langle \delta\psi | \mathbf{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \mathbf{H} | \delta\psi \rangle. \quad (3.1.2)$$

Для функционалов типа (1) характерно то, что умножение функции ψ на произвольный множитель α приводит к умножению функционала на $|\alpha|^2$. Поэтому любое значение $I(\psi)$ можно уменьшить или увеличить при умножении ψ на соответствующий множитель α (кроме случая $I(\psi) = 0$). Это означает, что ставить задачу об экстремуме функционала (1) не имеет смысла до тех пор, пока мы не учтем, что среднее значение $\langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle$ отвечает энергии системы только на нормированных функциях ψ .

Для того, чтобы учесть условие нормировки, напишем вместо (1) такое представление функционала энергии, которое автоматически сводит все к нормированным функциям:

$$I[\varphi] = \frac{\langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \langle \psi | \mathbf{H} | \psi \rangle, \quad (3.1.3)$$

где $\psi = \langle \varphi | \varphi \rangle^{-1/2} \varphi$, т.е. ψ – нормированная функция, а φ – не обязательно таковая. Дадим теперь функции φ приращение $\delta\varphi$. Тогда приращение функционала I будет выглядеть следующим образом:

$$I[\varphi + \delta\varphi] - I[\varphi] = \frac{\langle \varphi + \delta\varphi | \mathbf{H} | \varphi + \delta\varphi \rangle}{\langle \varphi + \delta\varphi | \varphi + \delta\varphi \rangle} - \frac{\langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \\ = \frac{\langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle + \langle \varphi | \mathbf{H} | \delta\varphi \rangle + \langle \delta\varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle + \langle \delta\varphi | \mathbf{H} | \delta\varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle + \langle \delta\varphi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \delta\varphi \rangle + \langle \delta\varphi | \delta\varphi \rangle} - \\ - \frac{\langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}.$$

Считая интегралы с приращениями в знаменателе первой дроби значительно меньшими $\langle \varphi | \varphi \rangle$, можно разложить первую дробь в ряд по степеням приращений в знаменателе и оставить далее лишь линейную по $\delta\varphi$ часть. Тогда вариация функционала как главная

линейная по $\delta\varphi$ часть приращения будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \delta I[\varphi] &= \frac{\langle \delta\varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle + \langle \varphi | \mathbf{H} | \delta\varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} - \\ &= \frac{\langle \varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \cdot \frac{\langle \delta\varphi | \varphi \rangle + \langle \varphi | \delta\varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \\ &= \langle \varphi | \varphi \rangle^{-1} [(\langle \delta\varphi | \mathbf{H} | \varphi \rangle - I[\varphi] \langle \delta\varphi | \varphi \rangle) + \\ &\quad + (\langle \varphi | \mathbf{H} | \delta\varphi \rangle - I[\varphi] \langle \varphi | \delta\varphi \rangle)]. \end{aligned}$$

Функционал $I[\varphi]$ – вещественное число, которое можно ввести под символ интегралов $\langle \delta\varphi | \varphi \rangle$ и $\langle \varphi | \delta\varphi \rangle$, а равенство δI нулю определяет достаточное условие экстремума этого функционала:

$$\langle \delta\varphi | (\mathbf{H} - I) | \varphi \rangle + \langle \varphi | (\mathbf{H} - I) | \delta\varphi \rangle = 0,$$

либо, поскольку оператор \mathbf{H} – эрмитов, то

$$\langle \delta\varphi | (\mathbf{H} - I) | \varphi \rangle + \langle (\mathbf{H} - I)\varphi | \delta\varphi \rangle = 0. \quad (3.1.4)$$

Чтобы понять, что стоит за этим соотношением, необходимо сформулировать еще одно утверждение, известное как основная лемма вариационного исчисления:

если интеграл $\int_a^b \delta\varphi(x) f(x) dx$ равен нулю при произвольных вариациях $\delta\varphi(x)$, то подынтегральная функция $f(x)$ всюду на отрезке $[a, b]$ равна нулю.

Эта лемма справедлива как при одной, так и при нескольких переменных интегрирования, причем пределы интегрирования могут становиться и равными $\pm \infty$, лишь бы интеграл, написанный выше, существовал. Используя эту лемму применительно к (4), приходим с учетом вещественности φ , $\delta\varphi$ и I к равенству

$$(\mathbf{H} - I)\varphi = 0, \quad (3.1.5)$$

т.е. функция φ , если она обеспечивает экстремум функционалу $I[\varphi]$, должна удовлетворять уравнению на собственные значения, причем сам функционал на этой функции должен быть равен соответствующему собственному значению. Уравнение (5) представляет собой как раз то дифференциальное уравнение, которое определяет функции, называемые экстремалами, т.е. функции, на которых функционал I достигает экстремума.

Для комплексных функций φ при эрмитовом операторе \mathbf{H}

получается аналогичное утверждение. Действительно, пусть $\varphi = a + ib$, а $\psi = (H - I)\varphi = c + id$. Тогда соотношение (4), как нетрудно убедиться, при условии вещественности функций a, b, c и d , т. е. при выполнении равенств $\langle \delta a | c \rangle = \langle c | \delta a \rangle$ и т. п., приводит к следующему уравнению: $\langle \delta a | c \rangle + \langle \delta b | d \rangle = 0$. Функции a и b , очевидно, можно варьировать независимо, а это означает в свою очередь, что основная лемма вариационного исчисления приводит к двум равенствам: $c = d = 0$, т. е. к тому, что $\psi = (H - I)\varphi = 0$.

Уравнение (4) показывает, что поиск экстремума функционала $I[\varphi]$, заданного выражением (3), в конечном итоге сводится к поиску экстремума несколько отличного функционала

$$F[\psi] = \langle \psi | H | \psi \rangle - I \langle \psi | \psi \rangle,$$

где $\psi = \varphi \langle \varphi | \varphi \rangle^{-1/2}$, а I — некоторое число. Оба подхода к поиску экстремалей, т. е. на основе выражения (3) с ненормированной функцией φ и на основе функционала $F[\psi]$ с нормированной функцией ψ , эквивалентны. Число I при этом называется неопределенным множителем Лагранжа. Следовательно, нахождение безусловного экстремума функционала (3) эквивалентно нахождению условного экстремума функционала $I[\psi]$, т. е. экстремума $I[\psi]$ при условии $\langle \psi | \psi \rangle = 1$, с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа: вместо $I[\psi]$ надо рассмотреть функционал $F[\psi] = I[\psi] - \lambda \langle \psi | \psi \rangle$, где λ — неопределенный множитель, который после решения вариационной задачи и нахождения функции ψ в общем случае как функции λ определяется окончательно из соотношения $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Для временно́го уравнения Шредингера можно также построить функционал, определяющий решения этого уравнения как экстремали некоторого функционала, однако конструкция здесь получается более сложной (прежде всего из-за того, что оператор $i\partial/\partial t$ не является эрмитовым (об этом уже упоминалось в § 4 гл. I), и останавливаться на ней мы не будем.

б. Вариационный метод. Итак, задачу нахождения решений дифференциального уравнения Шредингера можно свести к задаче поиска экстремалей функционала энергии. На основе этого утверждения можно предложить следующий подход к приближенному решению этого уравнения: выберем некоторый класс функций (например, содержащих параметры), составим функционал энергии на этих функциях и, варьируя функции в пределах выбранного класса (меняя параметры в них), найдем те, на которых функционал

энергии будет иметь экстремум. Полученные таким образом функции будут приближенными оценками для точных функций, и по мере расширения класса пробных функций эти оценки должны стремиться к точным функциям.

При таком построении остается открытым вопрос, к каким именно точным функциям являются приближениями полученные оценки. И здесь дать более определенный ответ на вопрос можно не для всех, а только для так называемых ограниченных снизу (или сверху) операторов, к числу которых, как правило, относятся операторы Гамильтона, в частности для атомных и молекулярных задач. Ограниченным снизу оператором A называется оператор, во всей области определения которого, т.е. для произвольной нормированной функции φ из этой области, справедливо соотношение

$$\langle \varphi | A | \varphi \rangle \geq C, \quad (3.1.6)$$

где C – некоторая постоянная. Если для оператора Гамильтона H той или иной конкретной задачи неравенство (6) выполнено и если существует такая функция φ_0 , на которой в этом соотношении достигается равенство, то очевидно, что функционал энергии на этой функции $\langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle$ будет иметь минимум и, следовательно, согласно вариационному подходу, функция φ_0 должна быть собственной для H : $H\varphi_0 = E_0\varphi_0$, а постоянная E_0 и будет минимальным значением функционала энергии¹. На всех других функциях φ функционал энергии будет иметь значения, большие E_0 (в общем случае значению E_0 могут отвечать несколько функций φ_0 , т.е. минимальное собственное значение может быть вырожденным):

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle \geq E_0. \quad (3.1.7)$$

Это неравенство носит название *вариационного принципа квантовой механики*: среднее значение оператора Гамильтона на любой функции φ из класса допустимых нормированных функций всегда больше минимального значения энергии E_0 для рассматриваемой квантовомеханической системы; оно становится равным ему тогда и только тогда, когда функция φ совпадает с собственной функцией H , относящейся к собственному значению E_0 .

¹ То, что функции φ_0 , на которых достигается равенство, существуют не для любого оператора A , можно убедиться на конкретном примере оператора импульса $p_x = -i\partial/\partial x$, если в качестве области определения его рассматривать лишь функции из \mathfrak{L}_2 (с интегрируемым квадратом модуля): как уже говорилось в гл. I, собственные функции p_x в этом пространстве не содержатся (можно, однако, показать, что они могут быть определены как пределы некоторых последовательностей из \mathfrak{L}_2).

Состояние с минимальной энергией носит название основного, все остальные состояния с большей энергией – возбужденных. Следовательно, та функция из класса пробных функций, которая дает минимальное значение функционалу энергии на этом классе, будет служить оценкой для точной функции основного состояния. Коль скоро при этом ищется минимум функционала энергии, то говорят, что полученная оценка на данном классе функций является наилучшей по энергии.

Естественно, что при таком подходе остается проблема возбужденных состояний. Однако и для них можно сформулировать утверждения типа представленного неравенством (7), хотя и в не столь удобной форме. Именно: собственное значение E_1 первого возбужденного состояния служит нижней границей функционала энергии на всех тех функциях φ , которые ортогональны φ_0 , т.е. точной собственной функции основного состояния:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle \geq E_1 \text{ для всех } \varphi \text{ таких, что } \langle \varphi | \varphi_0 \rangle = 0. \quad (3.1.8)$$

Минимум этого функционала достигается на той функции φ_1 , которая является собственной для H с собственным значением E_1 : $H\varphi_1 = E_1\varphi_1$.

Для следующего (второго) возбужденного состояния поиск должен вестись среди функций φ , ортогональных одновременно точным собственным функциям φ_0 и φ_1 и т.д.

в. Линейный вариационный метод. Часто пробные функции φ выбирают в виде линейной комбинации некоторых известных функций χ_k ($k = 1, 2, \dots, n$), которые задают на основе тех или иных физических соображений, отвечающих конкретной физической задаче:

$$\varphi = \sum_{k=1}^n c_k \chi_k. \quad (3.1.9)$$

Следовательно, меняться в функции φ могут лишь коэффициенты c_k (при условии, что $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$), тогда как функции χ_k играют роль некоторого базиса, на который натягивается пространство линейных комбинаций (9), представляющих пробные функции φ (поэтому функции χ_k и называются базисными).

Функционал энергии имеет в этом случае вид:

$$I[\varphi] = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = \sum_{k,l=1}^n c_k^* c_l \langle \chi_k | H | \chi_l \rangle = \sum_{k,l=1}^n c_k^* c_l H_{kl},$$

где $H_{kl} = \langle \chi_k | H | \chi_l \rangle$ – величины, которые могут быть вычислены,

поскольку функции χ_k известны. Их обычно называют матричными элементами гамильтониана в базисе функций χ_k . Для нормированных функций

$$1 = \langle \varphi | \varphi \rangle = \sum c_k^* c_l \langle \chi_k | \chi_l \rangle = \sum c_k^* c_l S_{kl},$$

где так называемые интегралы перекрытия $S_{kl} \equiv \langle \chi_k | \chi_l \rangle$ также могут быть вычислены. Как было сказано выше, поиск экстремума $I[\varphi]$ при условии нормировки функции φ эквивалентен поиску безусловного экстремума функционала $F[\varphi] = I[\varphi] - \epsilon \langle \varphi | \varphi \rangle$, а в данном конкретном случае – поиску безусловного экстремума квадратичной функции переменных c_k и c_l :

$$F[\varphi] \equiv f(c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{k,l} c_k^* c_l (H_{kl} - \epsilon S_{kl}). \quad (3.1.10)$$

Базисные функции χ_k всегда могут быть выбраны нормированными, тогда как ортогональными друг другу они быть не обязаны: $S_{kk} = 1$, и в общем случае $S_{kl} \neq 0$ при $k \neq l$ (согласно неравенству Коши – Шварца $S_{kl} \leq 1$). Экстремум функционала $F[\varphi]$ – это то же, что и экстремум функции f , и достаточными условиями для его существования будут следующие: $df / dc_k = 0$ и $df / dc_k^* = 0$ для любого k (если c_k вещественны, то эти два условия совпадают, если же комплексны, то c_k и c_k^* можно считать независимыми переменными, поскольку $c_k = a_k + ib_k$, $c_k^* = a_k - ib_k$, вещественные величины a_k и b_k независимы, так что коэффициент c_k^* линейно независим от c_k).

Итак,

$$\frac{\partial f}{\partial c_k^*} = \sum_l (H_{kl} - \epsilon S_{kl}) c_l = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad (3.1.11)$$

$$\frac{\partial f}{\partial c_k} = \sum_l (H_{lk} - \epsilon S_{lk}) c_l^* = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n.$$

Вторая система уравнений, отвечающая условиям $df/dc_k = 0$, отличается от первой переходом к комплексно-сопряженным величинам, поскольку $H_{lk} = \langle \chi_l | H | \chi_k \rangle = \langle \chi_k | H | \chi_l \rangle^* = H_{kl}^*$ и аналогично $S_{lk} = S_{kl}^*$. Если перейти от df/dc_k к $(df/dc_k)^*$, то получится та же самая система уравнений, что и первая, но вместо ϵ будет стоять ϵ^* . Беря тогда разности соответствующих пар уравнений, получим соотношения вида $(\epsilon - \epsilon^*) \sum_l S_{kl} c_l = 0$, показываю-

вающие, что $\varepsilon = \varepsilon^*$, т.е. множитель ε – вещественный¹. По этой причине вторую систему можно далее не рассматривать, оставив лишь первую.

Система уравнений (11) есть система линейных однородных уравнений относительно неизвестных c_l . Она имеет нетривиальные решения только тогда, когда ее определитель из коэффициентов $H_{kl} - \varepsilon S_{kl}$ перед неизвестными обращается в нуль:

$$\det\{H_{kl} - \varepsilon S_{kl}\} = 0. \quad (3.1.12)$$

Этот определитель, если его развернуть по обычным правилам вычисления определителей, будет представлять собой полином n -й степени относительно ε , а корни полинома будут определять те значения ε , при которых у системы (11) есть нетривиальное решение. Матрицы с элементами H_{kl} и S_{kl} – эрмитовы. В этом случае существует теорема, согласно которой уравнение (12), называемое вековым (или секулярным) уравнением², будет иметь n вещественных корней, из которых для оценки энергии основного состояния нужно выбрать низший (т.е. минимальный). После нахождения корней ε_i ($i = 1, 2, \dots, n$), для каждого из них можно получить соответствующее решение системы (11), причем для каждого i у коэффициентов c_l при этом должен быть введен индекс, указывающий номер решения, например c_{li} . Каждое решение будет определять лишь относительные величины коэффициентов c_{li} (уравнения однородны!), тогда как абсолютные их величины можно найти, если воспользоваться условиями нормировки:

$$\sum_{k,l} c_{ki}^* c_{li} S_{kl} = 1 \text{ для любого } i.$$

Записав коэффициенты c_{li} ($l = 1, 2, \dots, n$) в виде вектор-столбца \mathbf{c}_i , а интегралы H_{kl} и S_{kl} – в виде матриц \mathbf{H} и \mathbf{S} , можем представить систему уравнений (11) в матричном виде:

$$(\mathbf{H} - \varepsilon_i \mathbf{S})\mathbf{c}_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3.1.13)$$

¹ Суммы $\sigma_k = \sum_l S_{kl} c_l$ для всех k равняться нулю не могут, поскольку $\sigma_k = \sum_l \langle \chi_k | \chi_l \rangle c_l = \sum_l \langle \chi_k | c_l \chi_l \rangle = \langle \chi_k | \varphi \rangle$, т.е. функция φ , если бы все $\sigma_k = 0$, была бы ортогональна всему пространству функций, натягнуемому на χ_k , а коль скоро она сама принадлежит этому пространству, то $\varphi = 0$.

² Название происходит от вековых возмущений движения планет, при описании которых появляются подобного типа уравнения (лат. *secula* – век).

И наконец, если выписать последовательно друг за другом все столбцы c_1, c_2, \dots, c_n , образовав из них квадратную матрицу C , а числа ϵ_j записать в виде квадратной диагональной матрицы E (с нулевыми недиагональными матричными элементами), то уравнения (13) могут быть записаны в наиболее общем виде:

$$HC = SCE. \quad (3.1.14)$$

В линейном вариационном методе, называемом также методом Релея – Ритца, получается n решений, отвечающих n собственным значениям задачи (14), причем эти решения взаимно ортогональны и могут быть нормированы:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{k,l} c_{ik}^* c_{jl} S_{kl} = c_i^\dagger S c_j = \delta_{ij}. \quad (3.1.15)$$

Левая часть последнего равенства в этой записи представлена в виде скалярного произведения вектора c_i на вектор c_j , или, что то же, – в виде произведения вектора-строки c_i^\dagger на вектор-столбец $S c_j$. Матрица S при таком представлении играет роль метрики, определяющей форму задания скалярного произведения для линейного пространства, натянутого на векторы $c = \sum_l \alpha_l c_l$. Из этих решений для описания основного состояния нужно выбрать низшее по энергии.

Возникает естественный вопрос: могут ли быть для чего-либо полезны остальные функции? Оказывается, могут, причем по существу в не меньшей степени, чем та функция, которая отвечает основному состоянию. Существует очень важная теорема (на ее доказательстве останавливаться не будем), которая сводится к тому, что если упорядочить собственные значения (энергетические уровни) точной задачи в порядке их возрастания: $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots$, и упорядочить таким же образом собственные значения линейной вариационной задачи (14): $\epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \dots \leq \epsilon_n$, то каждое из чисел ϵ_i будет оценкой сверху для соответствующего значения E_i ; $\epsilon_i \geq E_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$). При этом каждая из функций (9), отвечающая собственному значению ϵ_i , будет наилучшей по энергии оценкой точной волновой функции i -го состояния системы (принцип минимакса Р. Куранта).

Следовательно, теорема дает обоснование тому, что линейный вариационный метод позволяет получить оценку для возбужденных уровней энергии, а также оценку для соответ-

ствующих волновых функций. Для произвольного вариационного метода, в котором фигурируют нелинейные вариационные параметры, утверждений типа указанной теоремы сформулировать уже нельзя.

г. Пример. Рассмотрим одномерную задачу со следующим оператором Гамильтона:

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + l|x| = H_{h_0} + l|x|. \quad (3.1.16)$$

Если бы в этом операторе не было последнего члена, то мы имели бы обычную задачу о гармоническом осцилляторе с оператором H_{h_0} , решения которой нам известны (см. § 5 гл. I). Попробуем теперь найти оценку для собственных значений и собственных функций гамильтониана (16) с помощью линейного вариационного метода. Выберем для простоты в качестве базиса первые четыре собственные функции гармонического осциллятора [см. равенства (1.5.14) и (1.5.15)]:

$$\chi_0 = \sqrt[4]{\frac{\xi}{\pi}} e^{-\xi x^2/2}; \quad \chi_2 = \sqrt[4]{\frac{\xi}{4\pi}} (2\xi x^2 - 1) e^{-\xi x^2/2}; \quad (3.1.17)$$

$$\chi_1 = \sqrt[4]{\frac{4\xi}{\pi}} \xi^{1/2} x e^{-\xi x^2/2}; \quad \chi_3 = \sqrt[4]{\frac{9\xi}{\pi}} \left(\frac{2}{3} \xi^{3/2} x^3 - \xi^{1/2} x \right) e^{-\xi x^2/2},$$

причем $\xi = \sqrt{mk}$.

Запишем пробную функцию вариационного метода в виде

$$\varphi = \sum_{j=0}^3 c_j \chi_j,$$

тогда функционал энергии будет таким $I = \sum c_i^* c_j \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle$, и учтем далее, что $H = H_{h_0} + V$, причем функции χ_j — собственные для оператора H_{h_0} :

$$H_{h_0} \chi_j = \omega(j + \frac{1}{2}) \chi_j = E_j \chi_j, \quad \omega = \sqrt{km}.$$

Поэтому $\langle \chi_i | H | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | H_{h_0} + V | \chi_j \rangle = E_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle + \langle \chi_i | V | \chi_j \rangle = E_j \delta_{ij} + V_{ij}$, где учтено то обстоятельство, что функции χ_i и χ_j взаимно ортогональны ($S_{ij} = \delta_{ij}$), а также введено обозначение $V_{ij} = \langle \chi_i | V | \chi_j \rangle$. Используя обычную процедуру вариационного исчисления при поиске экстремума I с дополнительным условием

нормировки φ , найдем уравнения для определения коэффициентов c_j :

$$\sum_{i=0}^3 (H_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}) c_j = \sum_{j=0}^3 [(E_j - \varepsilon) \delta_{ij} + V_{ij}] c_j = 0 \quad (i=0, 1, 2, 3) \quad (3.1.18)$$

Прежде чем приступить к решению этой системы уравнений,

необходимо найти интегралы $V_{ij} = \langle \chi_i | V | \chi_j \rangle = \int \chi_i |x| \chi_j dx$. Отметим, что при замене переменных $x \rightarrow -x$ функции χ_0 и χ_2 переходят в себя, не меняя знака, т.е. являются четными функциями; четной функцией является и $|x|$; в свою очередь, функции χ_1 и χ_3 – нечетные: они при такой замене переменных меняют знак на обратный. Поэтому интегралы V_{ij} , у которых индексы i и j имеют различную четность, равны нулю, как интегралы от нечетных функций. Выпишем теперь матрицу системы (18), расположив для большей ясности ее структуры функции χ_i в порядке $\chi_0, \chi_2; \chi_1, \chi_3$:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} E_0 - \varepsilon + V_{00} & V_{02} & 0 & 0 \\ V_{20} & E_2 - \varepsilon + V_{00} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_1 - \varepsilon + V_{11} & V_{13} \\ 0 & 0 & V_{31} & E_3 - \varepsilon + V_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.1.19)$$

Для того, чтобы система уравнений (18) имела нетривиальное решение, необходимо обращение в нуль ее определителя, т.е. определителя матрицы (19). Структура матрицы (19) показывает, что он равен произведению двух определителей второго порядка, равенство нулю которых приводит для каждого из них к уравнению второй степени относительно неизвестной ε :

$$\begin{aligned} & (\varepsilon - E_0)^2 - (E_2 - E_0 + V_{00} + V_{22})(\varepsilon - E_0) + \\ & + V_{00}(E_2 - E_0 + V_{22}) - V_{20}V_{02} = 0; \\ & (\varepsilon - E_1)^2 - (E_3 - E_1 + V_{11} + V_{33})(\varepsilon - E_1) + \\ & + V_{11}(E_3 - E_1 + V_{33}) - V_{31}V_{13} = 0. \end{aligned} \quad (3.1.20)$$

Решения первого из этих уравнений:

$$\varepsilon = \frac{E_0 + V_{00} + E_2 + V_{22}}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{(E_2 + V_{22}) - (E_0 + V_{00})}{2} \right]^2 + V_{20}V_{02}}. \quad (3.1.21)$$

Вычисление интегралов с невозмущенными волновыми функциями

(17) оператора Гамильтона гармонического осциллятора приводит к следующим конкретным выражениям для этих интегралов:

$$V_{00} = l \frac{1}{\sqrt{\pi\xi}}; V_{20} = V_{02} = l \frac{1}{\sqrt{2\pi\xi}}; V_{22} = l \frac{5}{2\sqrt{\pi\xi}}.$$

Если $|l|$ достаточно мал, так что квадратичным по l членом под корнем можно пренебречь, то ϵ , как и следовало ожидать, выражается только лишь через диагональные члены (верхняя матрица второго порядка в (19) становится диагональной): $\epsilon_0 = E_0 + V_{00}$ и $\epsilon_2 = E_2 + V_{22}$, что соответствует знакам "–" и "+" перед корнем в (21). Если же величиной $V_{20}V_{02}$ пренебречь нельзя, то корень можно разложить в ряд и ограничиться лишь линейным членом с $V_{20}V_{02}$:

$$\epsilon_0 = E_0 + V_{00} - \frac{V_{02} V_{20}}{(E_2 + V_{22}) - (E_0 + V_{00})}; \quad (3.1.22)$$

$$\epsilon_2 = E_2 + V_{22} + \frac{V_{20} V_{02}}{(E_2 + V_{22}) - (E_0 + V_{00})}.$$

Наконец, подставляя эти выражения в уравнения (18) для определения коэффициентов c_0 и c_2 , получим, например, для функций φ_0 и φ_2 :

$$\varphi_0 = c_0 \left(\chi_0 - \frac{V_{20}}{(E_2 + V_{22}) - (E_0 + V_{00})} \chi_2 \right) = c_0 \left(\chi_0 - \frac{\sqrt{2} l}{4\omega\sqrt{\pi\xi} + 3l} \chi_2 \right), \quad (3.1.23)$$

$$\varphi_2 = c_2 \left(\frac{V_{20}}{(E_2 + V_{22}) - (E_0 + V_{00})} \chi_0 + \chi_2 \right). \quad (3.1.24)$$

Равенства (22) показывают, что при $l > 0$ собственные значения увеличиваются (в основном за счет членов, линейных по l : V_{00} и V_{22}), так что уровни энергии повышаются, причем с учетом величин матричных элементов V_{ii} можно сказать, что повышение второго возбужденного уровня ϵ_2 сильнее, чем основного ϵ_0 . При этом надо помнить, что и та, и другая величина – оценки сверху для точных значений, и насколько они уклоняются от точных значений, сказать на базе вариационного принципа без дальнейшего анализа нельзя. Что же касается волновых функций, то в основном состоянии при $l > 0$ происходит увеличение плотности при значениях x вблизи нуля, а точнее при $|x| < 1/\sqrt{2\xi}$, и уменьшение ее при бóльших значениях $|x|$. При отрицательных l наблюдается

обратная картина (см. рис. 3.1.1). У функции φ_2 , как следует из выражения (24), при $l > 0$ плотность вблизи нуля уменьшается, зато максимумы становятся несколько выше и сдвигаются в сторону меньших значений $|x|$; соответственно меняется картина и при $l < 0$.

Для функций φ_1 и φ_3 и собственных значений ε_1 и ε_3 общие выражения выписываются без труда, если заменить в соотношениях (22–24) индекс 0 на индекс 1, а индекс 2 – на индекс 3. Так,

$$\varepsilon_1 = E_1 + V_{11} - \frac{V_{13}V_{31}}{(E_3 + V_{33}) - (E_1 + V_{11})}, \quad (3.1.25)$$

$$\varphi_1 = c_1 \left(\chi_1 - \frac{V_{31}}{(E_3 + V_{33}) - (E_1 + V_{11})} \chi_3 \right). \quad (3.1.26)$$

Что же касается численных значений матричных элементов V_{11} , V_{31} и V_{33} , то они здесь несколько больше по абсолютной величине, чем в предшествующем случае:

$$V_{11} = l \frac{2}{\sqrt{\pi\xi}}; \quad V_{31} = V_{13} = l \frac{\sqrt{6}}{\sqrt{\pi\xi}}; \quad V_{33} = l \frac{7}{\sqrt{\pi\xi}}.$$

Это, в частности, приводит при отрицательных l к уменьшению расстояния между основным и первым возбужденным уровнем по мере роста $|l|$:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \omega - \frac{|l|}{\sqrt{\pi\xi}} + \frac{18l^2}{\pi\xi\omega}.$$

Аналогичная картина наблюдается для разности

$$\varepsilon_3 - \varepsilon_2 = \omega - \frac{9|l|}{2\sqrt{\pi\xi}} + \frac{11l^2}{2\sqrt{\pi\xi}\omega}.$$

д. Заключительные замечания. Представленный в настоящем параграфе вариационный подход применим к задачам дискретного спектра при условии ограниченности (снизу) оператора Гамильтона. Можно ввести соответствующую конструкцию и для других задач, в том числе и для тех, в которых время фигурирует явно и требуется использовать временное уравнение Шредингера. Хотя эти конструкции часто более сложны, чем представленная выше, тем не менее, вариационный подход в большинстве случаев дает весьма мощные способы построения и отыскания приближенных решений квантовомеханических задач.

Правда, как уже отмечалось, вариационный метод дает

обычно лишь одностороннюю оценку, например сверху. При необходимости получить двусторонние оценки приходится затрачивать существенно больше сил и времени. Обычно вместо построения таких оценок используют интуицию и опыт предшествующих расчетов, позволяющие примерно представить себе, какова возможна ошибка при конкретной реализации того или иного вариационного подхода.

Задачи

1. Для задачи об атоме водорода найти α и β , при которых пробные функции а) $\psi_1 = e^{-\alpha r}$; б) $\psi_2 = e^{-\beta r^2}$ ($\alpha, \beta > 0$) дают минимум функционалу энергии.

2. Для задачи о гармоническом осцилляторе (масса $m = 1$, силовая постоянная $k = \omega^2$) найти вариационную оценку для энергии основного состояния с пробной функцией $\psi = c_1 e^{-\alpha x^2} + c_2 e^{-2\alpha x^2}$ (α — фиксированная постоянная, большая нуля).

3. В эрмитовой матрице \mathbf{A} n -го порядка выделен блок 2×2 из элементов первых двух строк и первых двух столбцов. Что можно сказать о собственных значениях этого блока в сравнении с собственными значениями матрицы \mathbf{A} ?

4. Что изменится, если в линейном вариационном методе перейти от базисных функций χ_α к функциям $\xi_\beta = \sum_\alpha c_{\alpha\beta} \chi_\alpha$?

5. Пусть задан базисный набор линейно независимых функций χ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, K$) с матрицей интегралов перекрывания \mathbf{S} : $S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$. Пусть далее для матрицы \mathbf{S} определены собственные значения и собственные векторы: $\mathbf{S}\mathbf{b}_i = \lambda_i \mathbf{b}_i$. Доказать, что $\lambda_i > 0$ (при любом i).

6. В условиях предыдущей задачи и при нормированных векторах \mathbf{b}_i ($\mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{b}_i = 1$) показать, что

а) матрица $\mathbf{L}_i = \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i^\dagger$ имеет в качестве собственных значений одно значение λ_i и $K - 1$ значение, равное 0;

б) матрица $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^K \lambda_i \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i^\dagger$ имеет те же самые собственные значения и собственные векторы, что и матрица \mathbf{S} , так что она совпадает с \mathbf{S} ;

в) матрица $\mathbf{S}^{1/2} = \sum_{i=1}^K \lambda_i^{1/2} \mathbf{b}_i \mathbf{b}_i^\dagger$ ($\lambda_i > 0$) обладает теми свойствами, что $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}$ и $(\mathbf{S}^{1/2})^\dagger = \mathbf{S}^{1/2}$.

7. Показать, что векторы $\mathbf{C}_i = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{c}_i$, где \mathbf{c}_i – решения уравнения (13), взаимно ортогональны.

8. Показать, что если определить матрицу равенством $\mathbf{S}^{-1/2} = \sum \lambda_i^{-1/2} \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{b}_i^\dagger$, то от набора базисных нормированных функций χ_α ($\chi_\alpha^\dagger \mathbf{S} \chi_\beta = \delta_{\alpha\beta}$) можно перейти к набору базисных ортонормированных функций ξ_β с помощью соотношения $\xi_\beta = \sum_\alpha \chi_\alpha (\mathbf{S}^{-1/2})_{\alpha\beta}$ (такие функции носят название функций, ортонормированных по Лёвдину).

§ 2. Стационарная теория возмущений

Другой метод приближенного решения задач квантовой механики носит название теории возмущений. Постановка задачи здесь весьма проста: по известным решениям некоторой исходной задачи восстановить решения другой, слабо отличающейся от нее задачи. Существует довольно большое число различных вариантов теории возмущений, из которых мы ограничимся в существенной степени лишь одним для стационарных задач и одним – для задач, в которых учитывается явная зависимость от времени. В настоящем параграфе будут рассмотрены стационарные задачи.

а. Общая постановка задачи. Пусть требуется найти решения стационарного уравнения Шредингера для квантовой системы с гамильтонианом \mathbf{H} и пусть известны решения задачи с некоторым гамильтонианом \mathbf{H}_0 , например для модельной системы с тем же числом частиц. При этом \mathbf{H}_0 считается близким к \mathbf{H} , система с гамильтонианом \mathbf{H} рассматривается как возмущенная система по отношению к модельной системе, в качестве оператора возмущения выступает $\mathbf{V} = \mathbf{H} - \mathbf{H}_0$, так что $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$. Что подразумевается под близостью \mathbf{H} к \mathbf{H}_0 , будет пояснено несколько позднее.

Итак, требуется найти собственные функции Ψ_k и собственные значения E_k оператора \mathbf{H} , если известны собственные функции $\Psi_k^{(0)}$ и собственные значения $E_k^{(0)}$ оператора \mathbf{H}_0 . Введем оператор \mathbf{H}_λ согласно равенству $\mathbf{H}_\lambda = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V}$, который совпадает при $\lambda = 0$ с \mathbf{H}_0 , а при $\lambda = 1$ – с \mathbf{H} , и представим собственные функции и собственные значения \mathbf{H}_λ в виде рядов по степеням λ :

$$\Psi_k(\lambda) = \Psi_k(0) + \lambda \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots \quad (3.2.1)$$

$$E_k(\lambda) = E_k(0) + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (3.2.2)$$

Если подставить эти ряды в уравнение Шредингера $H_\lambda \Psi_k(\lambda) = E_k(\lambda) \Psi_k(\lambda)$ и принять, что оно выполняется при всех λ на некотором отрезке изменения λ , например на отрезке $[0, 1]$, то множители, стоящие в правой и левой частях этого уравнения при одинаковых степенях λ , должны быть равны. Это условие приводит к следующей системе равенств (слева выписаны соответствующие степени λ):

$$\begin{aligned} \lambda^0: & [H_0 - E_k(0)] \Psi_k(0) = 0; \\ \lambda^1: & [H_0 - E_k(0)] \Psi_k^{(1)} = (-V + E_k^{(1)}) \Psi_k(0); \\ \lambda^2: & [H_0 - E_k(0)] \Psi_k^{(2)} = (-V + E_k^{(1)}) \Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Psi_k(0); \\ & \dots \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Первое из них показывает, что $E_k(0)$ и $\Psi_k(0)$ совпадают с $E_k^{(0)}$ и $\Psi_k^{(0)}$ соответственно. Второе определяет $\Psi_k^{(1)}$ и $E_k^{(1)}$, третье — $\Psi_k^{(2)}$ и $E_k^{(2)}$ и т.д. При этом будем считать, что мы рассматриваем лишь состояния дискретного спектра, так что функции $\Psi_k^{(0)}$, которые далее ради единообразия будем обозначать как $\Psi_k^{(0)}$, нормированы на единицу.

Умножив второе из равенств (3) на $\Psi_k^{(0)*}$ слева и проинтегрировав по всей области изменения переменных, т.е., другими словами, взяв скалярное произведение $\Psi_k^{(0)}$ и $(H_0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(1)}$, получим

$$\langle \Psi_k^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) | \Psi_k^{(1)} \rangle = -\langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_k^{(0)} \rangle + E_k^{(1)}. \quad (3.2.4)$$

Поскольку оператор H_0 , а вместе с ним и оператор $H_0 - E_k^{(0)}$ эрмитовы, то в левой части равенства $H_0 - E_k^{(0)}$ можно перевести на первое место:

$$\langle \Psi_k^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) | \Psi_k^{(1)} \rangle = \langle (H_0 - E_k^{(0)}) \Psi_k^{(0)} | \Psi_k^{(1)} \rangle = 0.$$

Это показывает, что в равенстве (4) слева стоит нуль. Поэтому

$$E_k^{(1)} = \langle \Psi_k^{(0)} | V | \Psi_k^{(0)} \rangle \equiv V_{kk}. \quad (3.2.5)$$

Умножим теперь то же самое второе равенство слева на

$\Psi_m^{(0)*}$ ($m \neq k$) и проинтегрируем по всей области изменения переменных. Воспользовавшись вновь эрмитовостью H и ортогональностью $\Psi_m^{(0)}$ и $\Psi_k^{(0)}$, получим:

$$(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_k^{(1)} \rangle = -V_{mk}, \quad (3.2.6)$$

где $V_{mk} = \langle \Psi_m^{(0)} | V | \Psi_k^{(0)} \rangle$.

Введем теперь еще одно предположение о системе собственных функций оператора H_0 : будем считать, что эта система является полной (см. п. ∂ § 3 гл. I), так что любую функцию Ψ_k можно записать в виде ряда Фурье по функциям $\Psi_m^{(0)}$:

$$\Psi_k^{(i)} = \sum_m c_{km}^{(i)} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.2.7)$$

Из этого равенства следует, что

$$c_{kn}^{(i)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_k^{(i)} \rangle, \quad (3.2.8)$$

поскольку обычная процедура умножения (7) слева на $\Psi_n^{(0)*}$ и интегрирования ведет сразу же к равенству (8). Таким образом, стоящий в выражении (6) интеграл $\langle \Psi_m^{(0)} | \Psi_k^{(1)} \rangle$ есть не что иное, как коэффициент разложения $\Psi_k^{(1)}$ по функциям $\Psi_m^{(0)}$, и тогда

$$\Psi_k^{(1)} = \sum' \frac{V_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.2.9)$$

Штрих у знака суммы означает, что суммирование ведется по всем тем невозмущенным состояниям, у которых энергия отлична от $E_k^{(0)}$.

Здесь мы встретились с еще одним интересным обстоятельством: в $\Psi_k^{(1)}$ не входят все те функции, которые имеют ту же энергию $E_k^{(0)}$, что и $\Psi_k^{(0)}$, т.е. функции вырожденного набора. Обозначим их через $\Psi_{kl}^{(0)}$ ($l = 1, 2, \dots, K$), где K – кратность вырождения. При записи уравнения (5) молчаливо предполагалось, что данному значению энергии $E_k^{(0)}$ принадлежит лишь одна волновая функция $\Psi_k^{(0)}$. В действительности же K может быть и больше единицы. Более того, при наличии вырождения любая из функций $\Psi_{kl}^{(0)}$, как и любая их линейная комбинация $\sum_l c_l \Psi_{kl}^{(0)}$, должны удовлетворять первому из равенств в (3). Следовательно, $\Psi_k^{(0)}$ не

б. Пример. Рассмотрим пример предшествующего параграфа, а именно, задачу об осцилляторе с гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{2}kx^2 + l|x|$$

на базе теории возмущений. Невозмущенным оператором H_0 будем считать гамильтониан гармонического осциллятора, а возмущением – оператор $V = l|x|$. Невозмущенные уровни энергии являются невырожденными, поэтому вся конструкция теории возмущений здесь может использоваться именно для этого случая. Итак, $E_k^{(0)} = \omega(k + 1/2)$, $k = 0, 1, \dots$ и

$$E_k^{(1)} = V_{kk} = l \langle \Psi_k^{(0)} | |x| | \Psi_k^{(0)} \rangle,$$

$$E_k^{(2)} = \sum_m \frac{V_{km}V_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} = \sum_m \frac{V_{km}V_{mk}}{\omega(k - m)}.$$

Как и при использовании вариационного метода, ограничимся в этих выражениях лишь первыми четырьмя уровнями энергии и соответствующими невозмущенными волновыми функциями. Кроме того, вновь учтем структуру матрицы V , что позволяет без труда выписать следующие соотношения:

а) для основного состояния ($a = \sqrt{\pi\xi}$)

$$E_0^{(0)} = \frac{\omega}{2}; \quad E_0^{(1)} = V_{00} = \frac{l}{a}; \quad E_0^{(2)} = \frac{V_{02}V_{20}}{E_0^{(0)} - E_2^{(0)}} = -\frac{l^2}{4\omega a^2};$$

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} = \frac{\omega}{2} + \frac{l}{a} - \frac{l^2}{4\omega a^2};$$

б) для второго возбужденного состояния

$$E_2^{(0)} = \frac{5\omega}{2}; \quad E_2^{(1)} = V_{22} = \frac{5l}{2a}; \quad E_2^{(2)} = \frac{V_{20}V_{02}}{E_2^{(0)} - E_0^{(0)}} = \frac{l^2}{4\omega a^2};$$

$$E_2 = \frac{5\omega}{2} + \frac{5l}{2a} + \frac{l^2}{4\omega a^2}.$$

Если вспомнить выражения для энергии (3.1.22), полученные в рамках вариационного подхода при условии, что корень в (3.1.21) допускает разложение в ряд, то можно убедиться в наличии единственного различия: оно заключается в отсутствии у поправок

второго порядка $E_0^{(2)}$ и $E_2^{(2)}$ в знаменателях разности $V_{22} - V_{00}$. Это различие подробнее будет обсуждено в следующем пункте.

в. Замечания. 1. Построение рядов теории возмущений осуществляется по достаточно простым алгоритмам, а потому теория возмущений широко используется в расчетах характеристик атомных и молекулярных систем. В отдельных задачах, где матричные элементы V_{kl} вычисляются сравнительно легко, используются и весьма высокие порядки теории возмущений (до сотого). Тем не менее, обычно ограничиваются лишь первым и вторым, а при более точном анализе – третьим и четвертым порядками.

2. За редкими исключениями используется конечный набор невозмущенных функций, что, по существу, приводит к представлению оператора возмущения матрицей \mathbf{V} конечного порядка. Матрица \mathbf{H}_0 невозмущенного оператора Гамильтона в базисе функций, собственных для этого оператора, диагональна, и на диагонали стоят значения энергии невозмущенных состояний: $E_k^{(0)}$. У матрицы \mathbf{V} в общем случае отличны от нуля как диагональные, так и недиагональные элементы. Выделим из \mathbf{V} диагональную матрицу \mathbf{D} , а оставшуюся матрицу обозначим как \mathbf{W} :

$$\mathbf{V} = \mathbf{D} + \mathbf{W}.$$

Матрицу \mathbf{D} далее можно объединить с \mathbf{H}_0 . При этом собственные векторы (т.е. невозмущенные функции) останутся без изменений, а собственные значения (уровни энергии) изменятся: $E_k^{(0)} \Rightarrow E_k^{(0)} + V_{kk}$. Это простое рассуждение показывает, что для теории возмущений существенна лишь недиагональная часть \mathbf{V} , что и проявилось в вариационном методе на примере соотношений (3.1.22): знаменатели в них представляют собой не разности $E_k^{(0)} - E_l^{(0)}$, а величины $(E_k^{(0)} + V_{kk}) - (E_l^{(0)} + V_{ll})$, т.е. как разности собственных значений матрицы $\mathbf{H}_0 + \mathbf{D}$. Если бы мы строили теорию возмущений именно с такой невозмущенной матрицей, то получили бы выражения, точно повторяющие (3.1.22).

Таким образом, невозмущенные уровни энергии можно в существенной степени выбирать произвольно, влияя тем самым на сходимость ряда теории возмущений. При этом соответственным образом будет меняться лишь диагональная часть матрицы \mathbf{V} .

3. Использование теории возмущений оправдано тогда, когда возмущение мало, т.е. когда ряды теории возмущений сходятся. Однако эти ряды подчас можно использовать и тогда, когда сходимости нет, ограничиваясь лишь их первыми членами

(порядками), поскольку при этом получаются оценки, имеющие, как можно показать, отношение к вариационному методу и его модификациям. Недостатком таких подходов является то, что теория возмущений не позволяет сказать, получается ли соответствующая оценка оценкой сверху или снизу. Поэтому разработаны комбинированные подходы, объединяющие достоинства как теории возмущений, так и вариационных методов, и носящие название вариационно-пертурбационных подходов (вторая часть этого термина от англ. *perturbation* – возмущение).

Задачи

1. Выписать формулы теории возмущений для энергии в 3-м порядке и для волновой функции во 2-м порядке.

2. С помощью теории возмущений оценить собственные значения (вплоть до 4-го порядка) и собственные векторы (в первом порядке) матрицы

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} a & c \\ c & b \end{bmatrix},$$

где a , b и c – вещественны. Рассмотреть случай $a = b$.

3. С помощью теории возмущений оценить собственные значения матрицы

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} 2 & -0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 2 & -0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 3 \end{bmatrix}.$$

§ 3. Временная теория возмущений

а. Возмущения, зависящие от времени. Если возмущение явно зависит от времени, то необходимо рассматривать временное уравнение Шредингера

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi(x, t) = [H_0 + V(x, t)] \Phi(x, t). \quad (3.3.1)$$

В этом случае условие малости возмущения, помимо всего прочего, будет определяться моментом времени, в котором рассматривается возмущенное состояние, и начальным состоянием. Будем

считать, что начальное состояние отвечает оператору Гамильтона H_0 , явно от времени не зависящему: $H_0 = H_0(x)$, где x – совокупность только пространственных переменных. Следовательно, мы предполагаем, что до момента времени t_0 возмущение отсутствует. Для такой ситуации частными решениями уравнения (1) с гамильтонианом H_0 будут функции

$$\Phi_{0k}(x,t) = \Psi_{0k}(x) e^{-iE_{0k}t}, \quad (3.3.2)$$

а общим решением – некоторая линейная комбинация частных решений с не зависящими от времени коэффициентами:

$$\Phi_0(x,t) = \sum_k a_k \Phi_{0k}(x,t). \quad (3.3.3)$$

Как и в случае стационарной задачи, будем предполагать, что функции Φ_{0k} в каждый данный момент времени образуют полный набор, т.е. любое решение (1) может быть представлено в виде ряда Фурье по функциям Φ_{0k} , коэффициенты которого, однако, в общем случае явно зависят от времени:

$$\Phi(x,t) = \sum_k c_k(t) \Psi_{0k}(x) e^{-iE_{0k}t}. \quad (3.3.4)$$

Подставим это выражение в (1) и учтем, что функции $\Psi_{0k}(x)$ – собственные для оператора H_0 . Тогда

$$i \sum_k \frac{dc_k}{dt} \Psi_{0k}(x) e^{-iE_{0k}t} = V(x,t) \sum_k c_k \Psi_{0k}(x) e^{-iE_{0k}t},$$

что при скалярном умножении слева на $\Psi_{0l}(x)$ (т.е. при умножении на $\Psi_{0l}^*(x)$ и интегрировании по x) с учетом ортогональности собственных функций эрмитова оператора дает (для любого l):

$$\frac{d}{dt} c_l(t) = -i \sum_k c_k(t) \langle \Psi_{0l} | V(x,t) | \Psi_{0k} \rangle e^{i(E_{0l} - E_{0k})t}. \quad (3.3.5)$$

Таким образом, вместо исходного уравнения (1) мы получим систему вообще говоря бесконечного числа уравнений с неизвестными функциями времени $c_k(t)$, являющуюся системой обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Можно попробовать решать эту систему итерационным путем, однако предварительно для сокращения записей введем дополнительные обозначения: как и ранее, $V_{lk}(t) = \langle \Psi_{0l} | V(x,t) | \Psi_{0k} \rangle$; $\omega_{lk} = E_{0l} - E_{0k}$; $V_{lk}(t, \omega) = V_{lk} e^{i\omega t}$. Матричные элементы $V_{lk}(t)$ и $V_{lk}(t, \omega)$ в общем

случае явно зависят от времени. В этих обозначениях система уравнений (20) имеет вид:

$$\frac{d}{dt} c_l(t) = -i \sum_k V_{lk}(t, \omega) c_k(t) \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (3.3.6)$$

Будем теперь считать, что $c_k(t)$ медленно меняются в зависимости от t , поэтому после включения возмущения в момент времени t_0 за достаточно малый промежуток времени от t_0 до t коэффициенты c_k в правой части уравнения (6) постоянны, например $c_k = c_k(t_0)$. Тогда эту систему уравнений можно проинтегрировать:

$$c_l(t) = -i \sum_k c_k(t_0) \int_{t_0}^t V_{lk}(t', \omega) dt' + \xi_l \quad (t \leq t_1),$$

где ξ_l – постоянная интегрирования. При $t = t_0$ это соотношение переходит в $c_l(t_0) = \xi_l$, так что в первом приближении

$$c_l(t) = c_l(t_0) - i \sum_k c_k(t_0) \int_{t_0}^t V_{lk}(t', \omega) dt'. \quad (3.3.7)$$

Если воспользоваться теперь этим выражением и вновь подставить его в правую часть уравнения (6), а затем проинтегрировать, то получим выражение для функций $c_l(t)$ второго приближения:

$$\begin{aligned} c_l(t) = & c_l(t_0) - i \sum_k c_k(t_0) \int_{t_0}^t V_{lk}(t', \omega) dt' + \\ & + (i)^2 \sum_{k,m} c_k(t_0) \int_{t_0}^t dt' V_{lm}(t', \omega) \int_{t_0}^{t'} dt'' V_{mk}(t'', \omega). \end{aligned} \quad (3.3.8)$$

Продолжая итерации далее, приходим к бесконечному ряду с членами того же типа, что и в уравнении (8), но со все увеличивающимся числом интегралов от t_0 до t в каждом члене. Эта конструкция очень похожа на то, что было в теории возмущений для стационарных задач (т.е. в стационарной теории возмущений): если бы с самого начала перед оператором V в (6) мы поставили параметр λ , то в разложении вида (8) первый член не зависел бы от λ , т.е. это был бы коэффициент a_k в соотношении (3), второй член зависел бы от λ линейно, третий – квадратично и т.д. Другими словами, это было бы разложение коэффициента $c_l(t)$ в ряд по степеням λ . Справедливость подобного разложения зависит прежде всего от того, насколько приемлема начальная аппроксимация коэффициентов $c_l(t)$ постоянными величинами $c_l(t_0)$ на всем

рассматриваемом интервале времени, а также от того, как ведут себя последовательные члены ряда (т.е. члены при последовательных степенях λ): убывают, возрастают, осциллируют и т.д. Отметим, что ограничение в (8) первыми двумя членами носит название первого борновского приближения (по имени известного немецкого физика М.Борна), а первыми тремя – второго борновского приближения. Если в момент времени $t = t_0$ возмущение отсутствует, то волновую функцию в этот момент времени можно записать в виде соотношения (3). Умножая выражение (8) на $\Phi_{0l}(x) e^{-iE_{0l}t}$ и суммируя по l , получим с учетом выражения (4):

$$\Phi(x,t) = \Phi_0(x,t) - i \sum_l \Phi_{0l} \int_{t_0}^t dt \langle \Phi_{0l} | V(x,t) | \Phi_0 \rangle + \quad (3.3.9)$$

$$+ (i)^2 \sum_{l,m} \Phi_{0l} \int_{t_0}^t dt' \langle \Phi_{0l} | V(x,t) | \Phi_{0m} \rangle \int_{t_0}^t dt'' \langle \Phi_{0m} | V(x,t) | \Phi_0 \rangle + \dots$$

Этот ряд уже представляет не отдельные коэффициенты $c_l(t)$, а волновую функцию возмущенной квантовой системы в момент времени t . Здесь также первые два члена в правой части определяют первое борновское приближение, которое, в частности, отчетливо показывает, что интегралы $\int dt \langle \Phi_{0l} | V | \Phi_0 \rangle$ суть не что иное, как коэффициенты разложения поправки первого порядка $\Phi^{(1)}$ к функции Φ_0 в ряд по исходным невозмущенным функциям Φ_{0l} . Далее мы ограничимся лишь первым борновским приближением, считая, что по крайней мере при малых временах после включения возмущения $V(x,t)$ в момент времени $t = t_0$ это приближение справедливо. Рассмотрим тот частный случай, когда возмущение может быть представлено в виде произведения двух сомножителей: $V(x)$, зависящего только от пространственных переменных, и $f(t)$, зависящего только от времени. Такое возмущение появляется, например, когда квантовая система попадает в поле монохроматической световой волны, и в каждой точке напряженность электрического и магнитного полей определяется векторным потенциалом

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0(\mathbf{r})e^{-i\omega t}.$$

В частности, для плоской монохроматической волны $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{00} e^{i\omega \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}$, где \mathbf{n} – направление распространения волны и $\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}$ – скалярное произведение векторов \mathbf{n} и \mathbf{r} , т.е. проекция \mathbf{r} на это направление. При таком представлении потенциала в виде $V(x) \cdot f(t)$

функция $\Phi(x,t)$ первого борновского приближения запишется так:

$$\Phi(x,t) = \Phi_0(x,t) - i \sum_{l,m} a_m \langle \Psi_{0l} | V(x) | \Psi_{0m} \rangle \left(\int_{t_0}^t f(t') e^{i\omega_{lm}t'} dt' \right) \Phi_{0l}, \quad (3.3.10)$$

так что зависимость функции $\Phi(x,t)$ от времени в первом порядке теории возмущений будет определяться интегралом Фурье для функции $f(t)$.

б. Пример: плоская монохроматическая волна. Рассмотрение взаимодействия квантовой системы с электромагнитным полем обычно проводится в предположении, что поле может быть описано классически (см. § 4, гл. 2). Возмущение квантовой системы полем определяется теми членами в гамильтониане \mathbf{H} , которые зависят от потенциалов поля:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \left(\mathbf{p}_i - \frac{q_i}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right)^2 + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) + \sum_{i=1}^n q_i \varphi(\mathbf{r}_i, t), \quad (3.3.11)$$

где \mathbf{r}_i и \mathbf{p}_i – радиус-векторы и векторы импульса каждой частицы системы, q_i – заряды частиц, U – их “внутренний” потенциал взаимодействия между собою, а $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ и $\varphi(\mathbf{r}_i, t)$ – векторный и скалярный потенциалы в точке нахождения частицы i . Следовательно, $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + V$ и

$$\begin{aligned} V = & \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} \left[\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) + \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i \right] + \\ & + \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)^2 + \sum_i q_i \varphi(\mathbf{r}_i, t). \end{aligned} \quad (3.3.12)$$

Монохроматическое электромагнитное излучение характеризуется тем, что потенциалы $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ и $\varphi(\mathbf{r}_i, t)$ могут быть записаны в виде произведений координатной и временной функций:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) = \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i) \cdot e^{-i\omega t},$$

$$\varphi(\mathbf{r}_i, t) = \varphi_0(\mathbf{r}_i) e^{-i\omega t},$$

причем за счет определенного произвола в выборе потенциалов поля (так называемой градиентной инвариантности) скалярный потенциал такого внешнего электромагнитного поля может быть принят равным нулю: $\varphi_0(\mathbf{r}_i) = 0$, а векторный потенциал может

дополнительно удовлетворять условию $\text{div} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i) = 0$. Следовательно, возмущение V с учетом того, что

$$\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i) \psi = \text{div} \mathbf{A}_0 \cdot \psi + \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i) \cdot \bar{\mathbf{p}}_i \psi,$$

может быть представлено так:

$$V = - \sum_i \frac{q_i}{2m_i c} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i) e^{-i\omega t} \cdot \mathbf{p}_i + \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i c^2} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_i)^2 e^{-2i\omega t}. \quad (3.3.13)$$

После того, как возмущение определено, вернемся к функции $\Phi(x, t)$ первого борновского приближения (10) в предположении, что до включения возмущения система находилась в стационарном состоянии $\Phi_0 = \Phi_{0k}(x, t)$, так что согласно определению (3) функции Φ_0 все коэффициенты a_m равны нулю за исключением a_k : $a_m = \delta_{mk}$. Поэтому из соотношения (10) с учетом (13) можно написать:

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) = & \Phi_{0k}(x, t) + \\ & + i \sum_j \langle \Psi_{0l} | \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j | \Psi_{0k} \rangle \int_{t_0}^t e^{i(\omega_{lk} - \omega)t'} dt' \Phi_{0l} - \\ & - \sum_j \langle \Psi_{0l} | \sum_j \frac{q_j^2}{2m_j c^2} \mathbf{A}_0^2 | \Psi_{0k} \rangle \int_{t_0}^t e^{i(\omega_{lk} - 2\omega)t'} dt' \Phi_{0l}. \quad (3.3.14) \end{aligned}$$

Если напряженность внешнего электромагнитного поля мала, то вторым членом возмущения, квадратичным по \mathbf{A}_0 , можно пренебречь. Далее,

$$\begin{aligned} \int_{t_0}^t e^{i(\omega_{lk} - \omega)t'} dt' &= \frac{1}{i(\omega_{lk} - \omega)} e^{i(\omega_{lk} - \omega)t'} \Big|_{t'=t_0}^{t'=t} = \\ &= e^{i(\omega_{lk} - \omega)t_0} \frac{e^{i(\omega_{lk} - \omega)(t-t_0)} - 1}{i(\omega_{lk} - \omega)} = e^{i\Delta\omega(t+t_0)/2} \frac{\sin \frac{\Delta\omega}{2}(t-t_0)}{\Delta\omega/2}, \quad (3.3.15) \end{aligned}$$

где $\Delta\omega = \omega_{lk} - \omega$. Первый множитель в этом выражении по модулю равен единице, так что на определение вероятности перехода он не влияет. Второй множитель (положим в нем ради простоты $t_0 = 0$) представляет собой функцию $f(t; \Delta\omega) = \sin\left(\frac{1}{2}\Delta\omega t\right) / (\Delta\omega / 2)$, параметрически зависящую от $\Delta\omega$ и ведущую себя так, как показано на рис. 3.3.1. Она меняется в пределах от $2/\Delta\omega$ до $-2/\Delta\omega$, причем по мере уменьшения $\Delta\omega$, т.е. по мере приближения частоты

плоской монохроматической волны к частоте ω_{0k} период $f(t; \Delta\omega)$ увеличивается, и при $(\Delta\omega t/2) \leq 1/4$ эта функция представляет собой (в пределах 1%) линейную функцию времени: $f(t; \Delta\omega) = t$.

Чтобы понять, что означает условие, при котором $f(t; \Delta\omega)$

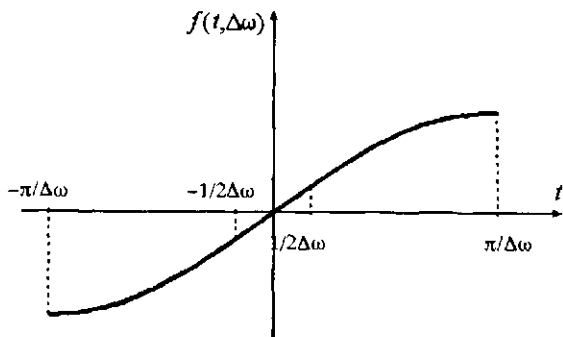


Рис. 3.3.1. Функция $f(t; \Delta\omega) = \sin(\Delta\omega t / 2) / (\Delta\omega / 2)$.

можно заменить на t , вспомним, что выражение $\Delta\omega t/2$ записано в атомных единицах. В этой системе единицей времени служит 1 а.е.в. $\approx 2,565 \cdot 10^{-17}$ с, а единицей энергии 1 а.е.э. $\approx 2,195 \cdot 10^5$ см $^{-1}$. Поэтому, если время взаимодействия световой волны с молекулой отвечает хотя бы нескольким десяткам периодов колебаний, то для излучения в видимой области ($\omega \approx 10^4 + 3 \cdot 10^4$ см $^{-1}$) это время должно составить $\approx 10 - 13$ с, т.е. $\approx 10^4$ а.е.в. Величина $\Delta\omega t/2$ будет меньше 1/4, если $\Delta\omega \leq 1/2t \approx \cdot 10^{-4}$ а.е.э., т.е. ≤ 10 см $^{-1}$; амплитуда функции $f(t; \Delta\omega)$, равная $2/\Delta\omega$, при этом будет не меньше $\approx 10^4$, т.е. будет достаточно большой. Такой результат означает, что коэффициент перед функцией Φ_{0l} в соотношении (10) или (14) становится достаточно большим, что в свою очередь говорит о том, что функция Φ_{0k} к моменту времени t по существу переходит в функцию Φ_{0l} : $\Phi_{0k} \rightarrow \Phi_{0k} + b\Phi_{0l}$, и если $b \gg 1$, то нормированная функция в момент времени t будет практически совпадать с Φ_{0l} . При увеличении времени взаимодействия разность частот $\Delta\omega$ уменьшается обратно пропорционально этому времени, а амплитуда $2/\Delta\omega$ увеличивается линейно со временем взаимодействия. Вероятность же перехода в единицу времени будет определяться квадратом модуля матричного элемента оператора

$$V_l = \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j$$
, к более детальному рассмотрению которого мы теперь и перейдем.

Этот матричный элемент включает интегралы

$$\langle \Psi_{\alpha} | \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_{\beta} \rangle, \quad (3.3.16)$$

которые зависят от конкретного вида координатной части $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ векторного потенциала внешнего поля. Так, для плоской волны $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{00} \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, где \mathbf{k} – волновой вектор в направлении распространения волны (длина которой равна ω/c), а вектор \mathbf{A}_{00} имеет постоянные компоненты (они, в частности, определяют фазы колебаний волны по разным направлениям). Для сферической волны

$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \frac{a_0}{r} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot \mathbf{n}_r$, где \mathbf{n}_r – единичный вектор в сферической системе координат по направлению \mathbf{r} и т.п. Если начало системы координат находится в центре масс молекулы, то существенной для вычисления интеграла (16) является та область изменения r , где волновые функции Ψ_{α} и Ψ_{β} заметно отличны от нуля. Эта область для атомов составляет величины порядка $10^{-1} - 1$ нм, для (неполимерных) молекул обычно $10^0 - 10^2$ нм. Область же частот инфракрасного, видимого и ультрафиолетового диапазона простирается от 10^2 до 10^5 см^{-1} (соответствующие длины волн составляют $10^5 - 10^2$ нм), так что величины $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ для плоской или сферической волны могут меняться в пределах от 10^{-6} до 10^0 . Это означает, что, как правило, длина волны заметно больше “размеров” молекулы и в пределах этих размеров функцию $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ можно либо принять постоянной, либо в крайнем случае считать ее линейной функцией \mathbf{r} :

$$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{00} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{r}, \quad (3.3.17)$$

где \mathbf{A}_{00} – постоянный вектор, а \mathbf{B} – матрица с компонентами $b_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$).

Подставим выражение (17) в интеграл (16):

$$\langle \Psi_{\alpha} | \mathbf{A}_0(\mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j | \Psi_{\beta} \rangle \Rightarrow \mathbf{A}_{00} \langle \Psi_{\alpha} | \mathbf{p}_j | \Psi_{\beta} \rangle + \langle \Psi_{\alpha} | (\mathbf{B} \cdot \mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j | \Psi_{\beta} \rangle,$$

учтем далее то обстоятельство, что представленные в правой части интегралы можно преобразовать на основе следующих соотношений:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_j &= im_j(\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{H}_0), \quad \mathbf{H}_0 \Psi_{\alpha} = E_{\alpha} \Psi_{\alpha}; \\ 2x_j \mathbf{p}_{xj} &= im_j(\mathbf{H}_0 x_j^2 - x_j^2 \mathbf{H}_0) + i; \\ x_j \mathbf{p}_{yj} + y_j \mathbf{p}_{xj} &= im_j(\mathbf{H}_0 x_j y_j - x_j y_j \mathbf{H}_0), \end{aligned} \quad (3.3.18)$$

и, наконец

$$b_{xy} x_j \mathbf{p}_{yj} + b_{yx} y_j \mathbf{p}_{xj} = \frac{b_{xy} + b_{yx}}{2} (x_j \mathbf{p}_{yj} + y_j \mathbf{p}_{xj}) + \frac{b_{xy} - b_{yx}}{2} l_z, \quad (3.3.19)$$

где $l_z = xp_y - yp_x$, а b_{xy} и b_{yx} – некоторые числа. Чтобы не загромождать текст дальнейшими выкладками, обсудим лишь простейшую задачу, когда $\mathbf{V} = 0$, т.е. когда векторный потенциал $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ можно принять постоянным вектором \mathbf{A}_{00} . Конечно, это, казалось бы, противоречит определению векторного потенциала, поскольку он задан всегда с точностью до градиента некоторой функции, в качестве которого можно выбрать вектор \mathbf{A}_{00} , так что в целом векторный потенциал обращается в нуль. Однако при этом следует помнить, что представление вектора $\mathbf{A}_0(\mathbf{r})$ постоянным вектором является лишь локальным, лишь в той небольшой (по сравнению с длиной волны) области, где допустимо разложение в ряд и обрыв его на первых членах.

Итак, пусть $\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{00}$. Тогда

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{0l} | \mathbf{A}_0(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}_j | \Psi_{0k} \rangle &= \mathbf{A}_{00} \langle \Psi_{0l} | \mathbf{p}_j | \Psi_{0k} \rangle = \\ &= i\mathbf{A}_{00}(E_{0l} - E_{0k})m_j \langle \Psi_{0l} | \mathbf{r}_j | \Psi_{0k} \rangle. \end{aligned} \quad (3.3.20)$$

Подставляя это выражение наряду с равенством (15) в выражение (14) и ограничиваясь только линейными по \mathbf{A}_0 членами, получим:

$$\begin{aligned} \Phi(x, t) &= \Phi_{0k}(x, t) + \\ &+ i \sum_l A_{00} \langle \Psi_{0l} | \sum_j \frac{q_j}{m_j c} \mathbf{p}_j | \Psi_{0k} \rangle \frac{\sin[\Delta\omega(t - t_0)/2]}{\Delta\omega/2} e^{i\Delta\omega(t - t_0)/2} \Phi_{0l} = \\ &= \Phi_{0k}(x, t) - \\ &- \frac{i}{c} \sum_l A_{00} \langle \Psi_{0l} | \sum_j q_j \mathbf{r}_j | \Psi_{0k} \rangle \frac{\omega_{lk} \sin[\Delta\omega(t - t_0)/2]}{\Delta\omega/2} e^{i\Delta\omega(t - t_0)/2} \Phi_{0l}. \end{aligned} \quad (3.3.21)$$

В матричном элементе последнего равенства фигурирует оператор $\sum_j q_j \mathbf{r}_j = \mathbf{D}$, т.е. оператор дипольного момента всей совокупности частиц, входящих в рассматриваемый атом или молекулу. Коль скоро этот матричный элемент (а точнее – его квадрат модуля) в конечном итоге и определяет вероятность перехода из состояния Φ_{0k} в состояние Φ_{0l} , мы приходим к заключению, что в первом борновском приближении при взаимодействии монохроматической плоской электромагнитной волны с молекулой вероятность перехода молекулы из одного квантового состояния в другое должна быть пропорциональна квадрату модуля матричного элемента дипольного момента перехода, записанного на функциях Φ_{0l} и Φ_{0k} .

В классической теории картина взаимодействия излучения с молекулой в известной степени похожа. Предполагается, что каждая частица в молекуле совершает периодическое движение, так что в целом у молекулы имеется дипольный момент \mathbf{D} , который может быть представлен в виде ряда Фурье по частотам периодических движений. Ради простоты предположим, что у рассматриваемой системы (“молекулы”) имеется всего одна частота колебаний ω . Тогда:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_0 + \mathbf{D}_1 \cos(\omega t + \delta_1) + \mathbf{D}_2 \cos(2\omega t + \delta_2) + \dots$$

Излучение с частотой ω поглощается такой системой, причем интенсивность поглощения пропорциональна \mathbf{D}_1^2 и кубу частоты ω . Следовательно, вместо квадрата модуля матричного элемента дипольного момента перехода здесь выступает квадрат амплитуды составляющей дипольного момента, колеблющейся с частотой ω .

в. Вероятности переходов. Выше мы получили выражение для коэффициента $c_{li}(t)$ в первом порядке теории возмущений, квадрат модуля которого должен быть пропорционален вероятности перехода из состояния Φ_{0k} в состояние Φ_{0l} . Опуская все промежуточные выкладки, выпишем выражение для вероятности перехода в единицу времени под влиянием внешнего электромагнитного поля:

$$W_{k \rightarrow l} = B_{k \rightarrow l} \rho(\omega_{lk}) = 2\pi/3 |\mathbf{D}_{lk}|^2 \rho(\omega_{lk}),$$

где введено обозначение

$$|\mathbf{D}_{lk}|^2 = \langle \Psi_{0l} | D_x | \Psi_{0k} \rangle^2 + \langle \Psi_{0l} | D_y | \Psi_{0k} \rangle^2 + \langle \Psi_{0l} | D_z | \Psi_{0k} \rangle^2,$$

а $\rho(\omega_{lk})$ – плотность электромагнитного излучения, предполагаемого ради простоты изотропным, т.е. таким, для которого все компоненты вектора \mathbf{A}_{00} одинаковы по модулю: $|A_{00,x}| = |A_{00,y}| = |A_{00,z}|$. Согласно классической электромагнитной теории эта плотность имеет вид:

$$\rho(\omega_{lk}) = \frac{\pi \omega_{lk}^2}{2c} A_{00}^2,$$

где A_{00} – длина вектора \mathbf{A}_{00} .

Если молекула первоначально находилась в состоянии Ψ_{0k} , то под влиянием излучения с частотой ω_{lj} она перейдет в состояние Ψ_{0l} с вероятностью $W_{l \rightarrow j} = B_{l \rightarrow j} \rho(\omega_{lj})$, причем, как следует из рассмотрения предыдущего пункта, $B_{l \rightarrow j} = B_{j \rightarrow l}$, поскольку индексы j и l в этом рассмотрении были равноправны. Этот переход с излучением будет вынужденным, поскольку его определяет внешнее поле. Однако молекула из более высокого по энергии состояния

может переходить в более низкое состояние и самопроизвольно, спонтанно. Пусть вероятность такого перехода будет равна $A_{l \rightarrow j}$. Эту вероятность можно определить на основе процедуры, предложенной А.Эйнштейном и опирающейся на рассмотрение термодинамического равновесия между двумя состояниями с энергиями E_{oj} и E_{ol} . Если число молекул в состоянии с энергией E_{oj} равно N_j , а в состоянии с энергией $E_{ol} - N_l$, то согласно закону Больцмана, определяющему распределение частиц (молекул) по состояниям при равновесии, отношение этих двух чисел будет равно

$$N_j / N_l = e^{-E_{oj}/kT} / e^{-E_{ol}/kT} = e^{-\omega_{lj}/kT},$$

где T – температура, а k – константа Больцмана, равная (если ω_{lj} выражена в см^{-1}) следующей величине:

$$k = 0,69496 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Число молекул, переходящих за единицу времени из состояния j в состояние l , равно

$$C_{j \rightarrow l} = N_j W_{j \rightarrow l},$$

а из состояния l в состояние j

$$C_{l \rightarrow j} = N_l W_{l \rightarrow j} + N_l A_{l \rightarrow j}.$$

При равновесии эти два числа должны быть равны, что приводит к следующему соотношению (с учетом равенства $W_{l \rightarrow j}$ и $W_{j \rightarrow l}$):

$$(e^{-\omega_{lj}/kT} - 1) W_{j \rightarrow l} = A_{l \rightarrow j}.$$

Далее, поскольку $W_{j \rightarrow l} = B_{j \rightarrow l} \rho(\omega_{lj})$, то

$$A_{l \rightarrow j} = (e^{-\omega_{lj}/kT} - 1) \rho(\omega_{lj}) \cdot B_{j \rightarrow l}. \quad (3.3.22)$$

При равновесии излучения с веществом плотность энергии излучения $\rho(\omega_{lj})$ определяется законом распределения излучения Планка:

$$\rho(\omega_{lj}) = 16\pi^2 \omega_{lj}^3 (e^{-\omega_{lj}/kT} - 1)^{-1},$$

что сразу же позволяет преобразовать выражение (22) :

$$A_{l \rightarrow j} = 16\pi^2 \omega_{lj}^3 B_{j \rightarrow l},$$

т.е. вероятность спонтанного излучения также определяется квадратом матричного элемента дипольного момента перехода, но зависимость от частоты иная. Отметим, что величины $A_{j \rightarrow l}$, $A_{l \rightarrow j}$ и $B_{j \rightarrow l}$ носят название коэффициентов Эйнштейна.

г. Дополнительные замечания. 1⁰. В ходе представленного выше рассмотрения было сделано довольно много различных упрощающих предположений, в том числе было принято, что

$\mathbf{A}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{00}$. Если учесть следующие члены разложения \mathbf{A}_0 по степеням x, y, z , то появляются матричные элементы квадрупольного и более высоких электрических моментов, которые становятся определяющими в случаях, когда матричный элемент дипольного момента по тем или иным причинам обращается в нуль. Не были учтены и члены, пропорциональные квадрату векторного потенциала, а эти члены, очевидно, должны становиться значимыми тогда, когда интенсивность излучения велика, например, когда рассматривается мощное лазерное излучение. В этих ситуациях играют заметную или даже доминирующую роль нелинейные по напряженности поля члены, появляющиеся в матричных элементах, содержащих \mathbf{A}^2 .

2^o. При введенных предположениях о виде векторного потенциала напряженность электрического поля определяется соотношением:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = i \frac{\omega}{c} \mathbf{A},$$

а магнитная индукция $\mathbf{B} = \text{rot} \mathbf{A} = 0$, что в конечном итоге и определило то обстоятельство, что интенсивность перехода связана с квадратом матричного элемента электрического дипольного момента \mathbf{D} . Если бы для \mathbf{A} было использовано хотя бы чуть более сложное представление $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{00} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{r}$, то уже в этом случае появился бы матричный элемент магнитного момента перехода, связанный с оператором момента импульса (см. соотношение (19)).

3^o. Наконец, при переходе к более высоким порядкам теории возмущений появятся матричные элементы переходов, обусловленных наведенным дипольным моментом в системе, т.е. поляризуемостью. Оператор поляризуемости α , появляющийся во втором порядке теории возмущений, имеет следующие матричные элементы:

$$\alpha_{kl} = \sum_j c_j (\omega_{kj}, \omega_{jl}, \omega) \langle \Phi_{0k} | \mathbf{D} | \Phi_{0j} \rangle \langle \Phi_{0j} | \mathbf{D} | \Phi_{0l} \rangle, \quad (3.3.23)$$

причем коэффициенты c_j зависят не только от частот падающего света, но и от частот переходов ω_{kj} и ω_{jl} . В общем случае вероятности переходов, определяемые оператором поляризуемости, будут отличны от нуля, если какой-либо матричный элемент оператора дипольного момента $\langle \Phi_{0k} | \mathbf{D} | \Phi_{0j} \rangle$ отличен от нуля и $k = l$ (так называемое релеевское рассеяние света с той же частотой, что и частота падающего света ω), либо если произведение $\langle \Phi_{0k} | \mathbf{D} | \Phi_{0j} \rangle \langle \Phi_{0j} | \mathbf{D} | \Phi_{0l} \rangle$ отлично от нуля, и происходит переход

с так называемой составной частотой $\omega - \omega_{jk}$ (стоксова частота рассеяния) или с частотой $\omega + \omega_{jk}$ (антистоксова частота рассеяния). Оба этих перехода отвечают комбинационному рассеянию света.

§ 4. Нестационарные задачи квантовой механики

Предшествующие главы были в основном посвящены изучению стационарных задач, по крайней мере в тех случаях, когда разбирались конкретные примеры. Ниже будут коротко обсуждены те наиболее существенные аспекты, которые присущи задачам, требующим решения нестационарного (временного) уравнения Шредингера.

а. Общая формулировка. При решении временного уравнения Шредингера встречаются две основные ситуации. В первой из них оператор Гамильтона H явно от времени не зависит, однако начальное состояние квантовой системы таково, что отвечающая ему волновая функция $\Psi(\mathbf{r}, t=0) = \Psi_0(\mathbf{r})$ собственной для оператора H не является. Обычно при этом предполагается, что система собственных функций $\psi_i(\mathbf{r})$ гамильтониана H образует полный набор, так что Ψ_0 может быть представлена в виде ряда Фурье по этому набору $\Psi_0 = \sum_i c_i \psi_i$, а решение временного уравнения Шредингера можно написать следующим образом:

$$\Psi = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}) e^{-iE_i t}, \quad (3.4.1)$$

причем коэффициенты c_i в этом разложении не зависят явно от времени и совпадают с таковыми в разложении $\Psi_0 = \Psi(t=0)$.

Пусть, например, в разложении (1) присутствуют всего две функции ψ_1 и ψ_2 :

$$\Psi(t) = c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t} + c_2 \psi_2 e^{-iE_2 t}, \quad (3.4.2)$$

и пусть к тому же $c_1 = c_2$. Тогда в начальный момент времени, т. е. при $t=0$ $\Psi_0 = c_1(\psi_1 + \psi_2)$, а при $t_1 = \pi/(E_2 - E_1)$ эта функция перейдет в $\Psi(t_1) = c_1 e^{-i\pi E_1/(E_2 - E_1)}(\psi_1 - \psi_2)$, далее еще через промежуток времени t_1 — вновь в функцию Ψ_0 и т.п. Другими словами, будут наблюдаться осцилляции с периодом $\tau = 2\pi/(E_2 - E_1)$, который будет тем больше, чем ближе друг к другу находятся уровни энергии E_1 и E_2 стационарных состояний.

Другой, чуть более сложный пример заключается в следующем. Пусть в начальный момент времени $t=0$ волновая

функция свободной частицы (ради простоты – движущейся в одном измерении) имеет вид нормированного гауссова колокола $\Psi_0 = \sqrt{2\alpha/\pi} e^{-\alpha x^2}$ с максимумом в точке $x = 0$ ¹. Собственные функции гамильтониана свободной частицы относятся к непрерывному спектру и имеют вид $\psi_k = (1/\sqrt{2\pi}) e^{i(kx - E_k t)}$, где k – волновое число, меняющееся от $-\infty$ до $+\infty$ и связанное с E_k соотношением $k^2 = 2mE_k$. Коэффициенты разложения Ψ_0 по функциям ψ_k при $t = 0$ определяются обычным путем:

$$c_k = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x) \Psi_0(x) dx = \\ = \sqrt{\alpha/2\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha[x^2 + 2(ik/2\alpha)x + (ik/2\alpha)^2]} dx e^{\alpha(ik/2\alpha)^2} = \sqrt{1/2\pi\alpha} e^{-k^2/4\alpha}$$

(здесь учтено то, что $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\pi/\lambda}$). Следовательно, в произвольный момент времени t вместо Ψ_0 будем иметь функцию

$$\Psi(x, t) = \sqrt{1/8\pi^3\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2/4\alpha} e^{-k^2(u/2m) + ikx} dk.$$

После небольших преобразований подынтегрального выражения придем к равенству:

$$\Psi(x, t) = \sqrt{1/8\pi^3\alpha} e^{\alpha x^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(k-2i\alpha x)^2/4\alpha} e^{-ik^2 t/2m} dk, \quad (3.4.3)$$

показывающему, что под интегралом один из сомножителей представляет собой осциллирующую функцию $e^{-ik^2 t/2m}$, при $t = 0$ переходящую в единицу.

Если бы в этой функции вместо k^2 стояла первая степень k , то интеграл легко было бы вычислить. В результате получилась бы вновь функция типа гауссова пакета, но перемещающаяся со временем в пространстве как целое. Очевидно, что при наличии осциллирующего множителя с k^2 не только положение исходной функции, но и ее форма будут меняться со временем.

¹ Такого типа образования с волновой функцией, существенно отличной от нуля в локальной области, в квантовой механике обычно называют волновыми пакетами, в данном случае это гауссов волновой пакет.

Во второй из указанных выше ситуаций предполагается, что оператор Гамильтона явно зависит от времени, причем эта зависимость появляется в некоторый момент времени $t = t_0$, например $t_0 = -\infty$ или 0, когда “включается” взаимодействие рассматриваемой системы с внешним полем. До включения взаимодействия квантовая система, как правило, предполагается находящейся в одном из стационарных состояний, отвечающих гамильтониану без взаимодействия. Эта ситуация примерно та же, что и рассмотренная в § 3 при анализе взаимодействия с электромагнитным полем, однако здесь зависящая от времени часть оператора Гамильтона, т.е. $V(\mathbf{r}, t)$, уже не предполагается малой. Как и при рассмотрении временной теории возмущений, волновую функцию можно представить в виде (1), но теперь уже с коэффициентами c_r , зависящими от времени. Далее можно получить систему дифференциальных уравнений для этих коэффициентов и искать ее решения тем или иным методом.

Очень часто во временных задачах волновую функцию конечного состояния Ψ_f (индекс f отвечает английскому *final*), определенную в момент времени t , выражают через функцию Ψ_i начального состояния (при $t = t_0$, индекс i отвечает английскому *initial*) с помощью оператора преобразования $S(t, t_0)$:

$$\Psi_f(t) = S(t, t_0)\Psi_i(t_0). \quad (3.4.4)$$

Этот оператор, носящий название **S**-матрицы, не должен менять норму волновой функции, так что

$$\langle S\Psi_i | S\Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | S^\dagger S | \Psi_i \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle.$$

Поскольку это соотношение должно выполняться для любой волновой функции рассматриваемой системы, то оператор **S** должен быть унитарным:

$$S^\dagger S = I.$$

Пусть теперь начальное состояние Ψ_i совпадает с одним из стационарных состояний, например с $\varphi_k(t) = \psi_k e^{-iE_k t}$, а конечное состояние Ψ_f представлено в виде ряда (1). Тогда, очевидно,

$$c_k(t) = \langle \varphi_k(t) | \Psi_f \rangle = \langle \varphi_k(t) | S | \Psi_i \rangle = \langle \varphi_k(t) | S | \varphi_k(t_0) \rangle = S_{ki}, \quad (3.4.5)$$

т.е. коэффициент $c_k(t)$ равен элементу S_{ki} матрицы **S** в базе функций $\varphi_k(t_0)$ и $\varphi_k(t)$.

При соударении двух подсистем, что отвечает, например, задаче химической кинетики, гамильтониан явно от времени не

зависит, так что полная энергия системы в целом должна сохраняться ($E_j = E_i$). Попробуем теперь оценить вероятность перехода из начального φ_i в некоторое конечное состояние φ_k за единицу времени. Для этого сначала вычислим величину S_{ki}^τ , определяемую равенством

$$S_{ki}^\tau = \int_0^\tau S_{ki}(t, t_0) dt.$$

Матричный элемент S_{ki} с учетом соотношения (1) в отсутствие явной зависимости H от времени может быть записан в виде $S_{ki}(t, t_0) = \lambda T_{ki} e^{i(E_k - E_i)t}$, где T_{ki} не зависит от t , а λ — некоторая постоянная, которую определим далее. Теперь

$$\begin{aligned} S_{ki}^\tau &= \lambda T_{ki} \int_0^\tau e^{i(E_k - E_i)t} dt = \lambda T_{ki} \frac{e^{i(E_k - E_i)\tau} - 1}{i(E_k - E_i)} = \\ &= 2\lambda T_{ki} e^{i(E_k - E_i)\tau/2} \frac{e^{i(E_k - E_i)\tau/2} - e^{-i(E_k - E_i)\tau/2}}{2i(E_k - E_i)} = \\ &= 2\lambda T_{ki} e^{i(E_k - E_i)\tau/2} \frac{\sin[(E_k - E_i)\tau/2]}{E_k - E_i}. \end{aligned}$$

Вероятность перехода из состояния φ_i в состояние φ_k за единицу времени будет определяться выражением

$$W_{i \rightarrow k} = |S_{ki}^\tau|^2 / \tau = 2|\lambda|^2 |T_{ki}|^2 \frac{\sin^2(\alpha\tau/2)}{\alpha^2(\tau/2)}, \quad \alpha = E_k - E_i.$$

При усреднении по достаточно большому промежутку времени можно считать, что $\tau \rightarrow \infty$, и воспользоваться далее хорошо известным в теории δ -функций пределом при $x \rightarrow \infty$ (см. также Приложение 2 и рис. 1.2.4):

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\alpha^2 x} = \pi \delta(\alpha).$$

Следовательно, при достаточно больших временах τ

$$W_{i \rightarrow k} = 2|\lambda|^2 \pi |T_{ki}|^2 \delta(E_k - E_i).$$

Постоянная λ обычно в этих выражениях подбирается так, чтобы $2|\lambda|^2 \pi = 2\pi$, в частности, используют следующий выбор: $\lambda = -i$,

так что для вероятности перехода в итоге получим выражение

$$W_{i \rightarrow k} = 2\pi |T_{ki}|^2 \delta(E_k - E_i). \quad (3.4.6)$$

Таким образом, в тех задачах, где оператор Гамильтона явно от времени не зависит, сохраняется полная энергия системы, что отражено в выражении (6) наличием δ -функции, равной нулю при $E_k \neq E_i$, а вероятность перехода из начального состояния φ_i в конечное состояние φ_j определяется квадратом модуля матричного элемента T_{ji} , также не зависящего от времени. Эти матричные элементы образуют в целом так называемую Т-матрицу. Достоинством использования S- и Т-матриц является то, что рассматривается вполне определенный канал реакции, т.е. переход из вполне определенного начального во вполне определенное конечное состояние, что позволяет выделять наиболее вероятные каналы, находить так называемые запрещенные каналы, для которых вероятность перехода равна нулю и т.п.

б. Возбужденные состояния. При воздействии электромагнитного поля система с вероятностью, зависящей от этого поля, переходит в другие состояния. В частности, система, находившаяся в основном состоянии, переходит в возбужденные, а находившаяся в возбужденном состоянии – в другие возбужденные и в основное состояние. Помимо вероятности такого вынужденного перехода у системы в возбужденном состоянии есть вероятность самопроизвольного, спонтанного перехода в более низкие по энергии состояния¹. Следовательно, в возбужденном состоянии система находится лишь конечное время, называемое ее временем жизни T , а затем переходит в другое состояние. Соотношение неопределенностей “энергия–время” приводит в таком случае к заключению, что энергия квантовой системы в возбужденном состоянии не определена точно, а только лишь с некоторой дисперсией, оцениваемой соотношением $(\Delta E)^2 \geq (T^{-2})/4$, если считать, что неопределенность задания времени определяется величиной T (в известном смысле это верхняя оценка для Δt , хотя и весьма грубая).

Сказанное выше приводит к заключению, что каждое возбужденное состояние в действительности не является стационарным, каждый возбужденный уровень энергии определен лишь с некоторой шириной $E \pm \Delta E$. Представление волновой функции Ψ в виде (1)

¹ В равновесном состоянии при наличии электромагнитного излучения соотношение вероятностей переходов уже было рассмотрено в § 4 гл. II.

показывает, что возможна следующая интерпретация появления той или иной ширины у возбужденного состояния: имеется возбужденное состояние с энергией E_j , но наряду с ним у квантовой системы есть и другие состояния, отвечающие, например, энергиям $E_i < E_j$, а кроме того есть фотоны с энергиями $E_i - E_j$. У квантовой системы как таковой энергии разные, однако у объединенной системы “квантовая система + фотон” имеются вырожденные состояния с энергией E_j , между которыми возможны переходы без каких-либо энергетических затрат. А это как раз и означает появление со временем состояний исходной квантовой системы с энергией $E_j < E_j$ и фотона с энергией $E_j - E_j$, даже если система в начальный момент времени находилась в “чистом” состоянии с энергией E_j . Подобные причины, приводящие к уширению уровней возбужденных состояний, действуют и в системах сложных частиц (например, атомов или молекул) при их столкновениях друг с другом: полная энергия системы сталкивающихся частиц при этом не меняется, однако подсистемы из одних стационарных состояний могут переходить в другие, в том числе за счет перераспределения кинетической энергии подсистем на внутренние степени свободы, т.е. на относительное движение внутри подсистем. При этом у подсистем с разной вероятностью появляются разные стационарные состояния при сохранении полной энергии системы как целого. Такой эффект накладывается на описанную выше естественную ширину уровня, приводя к дополнительному уширению, носящему название уширения давлением.

Мы не будем выводить формулы, определяющие ширину уровня, поскольку это потребовало бы от нас достаточно детальных рассуждений. Пока для нас важен сам факт уширения. Коль скоро химические реакции связаны обычно с переходами в возбужденные состояния, то этот фактор появления более или менее широких энергетических полос (вместо уровней) должен, очевидно, учитываться при разработке кинетических теорий.

в. Туннелирование. При рассмотрении одномерных задач уже отмечалось, что при наличии потенциальных барьеров конечной высоты имеется определенная вероятность найти частицу в области, где высота барьера превышает энергию этой частицы (см. рис. 3.4.1). Даже если в начальный момент времени волновая функция Ψ_0 такова, что она, например, локализована в области I, а вне ее равна нулю, то в последующие моменты времени появятся ненулевые вероятности обнаружить частицу справа от исходной области локализации, т.е. в областях II и III. Другими словами, со временем

частица пройдет, “просочится” через потенциальный барьер и начнет двигаться вправо ($x \rightarrow \infty$). Этот результат, конечно, радикально отличается от того, что получается в классической теории. С ним связано довольно большое число различных хорошо известных эффектов, в частности радиоактивный распад, термоэмиссия электронов, так называемая преддиссоциация молекул, ряд химических реакций при низких температурах и т.п. Для понимания всех этих процессов нельзя обойтись только стационарным подходом, хотя он и может служить исходным шагом, и необходимо в конечном итоге переходить к рассмотрению поведения нестационарных систем во времени.

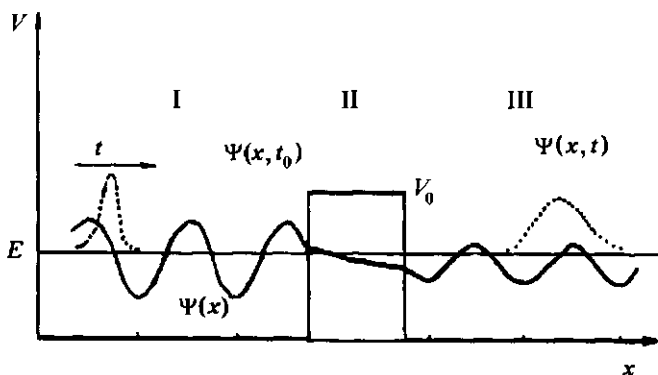


Рис. 3.4.1. Туннельное прохождение частицы через прямоугольный потенциальный барьер высоты V_0 .

Выше уже было сказано, что гауссов волновой пакет с течением времени даже в отсутствие внешних воздействий меняет свою форму. Если же на его пути встречаются препятствия из тех или иных потенциалов, то эти искажения формы становятся еще более значительными. Характерно однако то, что в (1), как уже было сказано, коэффициенты c_i остаются постоянными, если потенциальные препятствия не зависят явно от времени. Поэтому при распространении волнового пакета необходимо знать эти коэффициенты, следующие из разложения Ψ в момент времени $t = 0$, а также и сами базисные функции $\psi_i(\mathbf{r})$, по которым проводится разложение и которые являются решениями стационарной задачи. Зная и то, и другое, можно восстановить всю временную картину. Очень часто, однако, ограничиваются при таком анализе лишь свойствами волновых функций стационарных состояний. Для того, чтобы качественно понять, почему это можно делать, рассмотрим

бегло еще один пример. Пусть опять-таки одномерный потенциал имеет форму, показанную на рис. 3.4.1. Найдем стационарные решения этой задачи. При этом будем предполагать, коль скоро в данной задаче все состояния принадлежат непрерывному спектру, что нас интересуют только те решения в области III, которые отвечают монохроматической волне, распространяющейся в положительном направлении. При таком ограничении общий вид решения $\psi(x)$ будет следующим ($E < V$) :

в области I ($x < 0$): $\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ ($k = \sqrt{2mE}$);

в области II ($0 \leq x \leq a$): $\psi_2 = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ ($\kappa = \sqrt{2m(E - V)}$);

в области III ($x > a$): $\psi_3 = Fe^{ikx}$ ($k = \sqrt{2mE}$). (3.4.7)

Условия сшивания функций и их первых производных в точках разрыва потенциала ($x = 0, x = a$) приводят к выражениям всех коэффициентов через какой-либо один из них, например через A . Не будем выписывать все эти выражения, а представим лишь два из них:

$$F = e^{-ika} \left[2\text{ch}\kappa a - i \left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k} \right) \text{sh}\kappa a \right]^{-1} A, \quad (3.4.8a)$$

$$B = -i \left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k} \right) \text{sh}\kappa a \left[2\text{ch}\kappa a - i \left(\frac{k}{\kappa} - \frac{\kappa}{k} \right) \text{sh}\kappa a \right]^{-1} A. \quad (3.4.8б)$$

Во временной картине функция ψ , представляет собой плоскую волну, распространяющуюся в положительном направлении x . Квадрат модуля ее дает (в некоторых относительных единицах, потому что функция $\psi(x)$ пока еще не нормирована) плотность вероятности найти частицу в соответствующей точке области III:

$$|F|^2 = \frac{\kappa^2 k^2}{4\kappa^2 k^2 + (\kappa^2 + k^2)^2 \text{sh}^2 \kappa a} |A|^2 \quad (3.4.9)$$

(здесь учтено то, что $\text{ch}^2 x - \text{sh}^2 x = 1$). В функции ψ_1 первое слагаемое отвечает такой же волне, хотя и с другой амплитудой, тогда как второе – волне, распространяющейся в отрицательном направлении.

Если теперь записать некоторый волновой пакет

$$\Psi = \int_0^{\infty} c_k \psi(k) dk,$$

то далее из него можно выделить в области I то слагаемое, которое отвечает пакету, распространяющемуся в положительном направ-

лении и представляемому волновой функцией вида

$$\Psi_{1,+} = \int c_k (A_k e^{ikx}) dk, \quad (3.4.10)$$

и пакету, распространяющемуся в отрицательном направлении (функция $\Psi_{1,-}$, соответствующая второму слагаемому выражения $\Psi(k)$ в области I). В области III по выбранному построению будет лишь волновой пакет, распространяющийся в положительном направлении. Пусть (опять-таки ради простоты) коэффициенты c_k отличны от нуля лишь в достаточно узкой области изменения k : $k_1 \leq k \leq k_2$, причем всюду в этой области $c_k = 1/\sqrt{k_2 - k_1}$. Коэффициенты A_k также можно заменить на некоторое их среднее значение A . Тогда квадрат модуля функции (10) сведется к виду

$$\begin{aligned} |\Psi_{1,+}|^2 &= |A|^2 \int dk \int dk' c_k^* c_k e^{i(k-k')x} = \\ &= |A|^2 \frac{2}{(k_2 - k_1)x^2} [1 - \cos(k_2 - k_1)x]. \end{aligned}$$

Аналогично будут записываться и квадраты модулей других компонент функции Ψ . При переходе к моменту времени $t = 0$ появятся более сложные зависимости, однако существенно то, что они будут представлять собой произведения квадратов модулей коэффициентов A , B и т.д. на некоторые более или менее одинаковые функции, зависящие от параметров, задающих волновой пакет. Поэтому о том, как распространяется пакет, какова вероятность обнаружить частицу в той компоненте волновой функции Ψ , которая отвечает пакету в области III, и какова вероятность обнаружить ее в той компоненте, которая в области I распространяется в отрицательном направлении — обо всем этом весьма качественно можно судить по относительным величинам $|A|^2$, $|B|^2$ и $|F|^2$. Поэтому величины $\chi_f = |F|^2 / |A|^2$ и $\chi_r = |B|^2 / |A|^2$ носят название коэффициентов прохождения и отражения соответственно. Если они вычислены для какого-либо определенного k , то говорят, что эти величины относятся к каналу k .

Так, используя выражение (9), получим:

$$\begin{aligned} \chi_f &= \frac{4\kappa^2 k^2}{4\kappa^2 k^2 + (\kappa^2 + k^2)^2 \text{sh}^2 \kappa a} = \\ &= \frac{4(V - E_k)E_k}{4(V - E_k)E_k + V^2 \text{sh}^2 \left[\sqrt{2m(V - E_k)} a \right]}. \end{aligned}$$

При больших значениях ka , т.е. при большой высоте той части барьера $V - E_k$, которая находится над рассматриваемым уровнем энергии E_k , либо при большой ширине барьера a или большой массе частицы m $\hbar ka$ можно приближенно заменить на $e^{ka}/2$, так что выражение для коэффициента прохождения можно упростить до следующего:

$$\chi_f \approx 16 \left(1 - \frac{E_k}{V}\right) \frac{E_k}{V} e^{-2ka}.$$

Таким образом, коэффициент прохождения экспоненциально

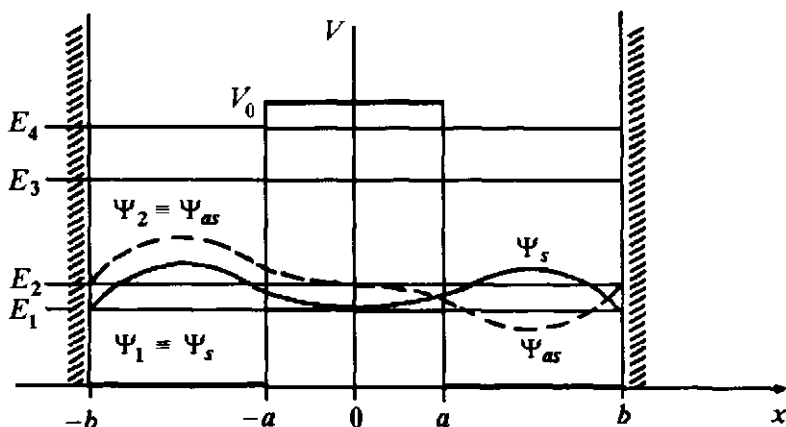


Рис. 3.4.2. Туннельное расщепление в потенциале с двумя ямами.

убывает в зависимости от указанных параметров. Это – весьма важный качественный результат, широко используемый при обсуждении различных квантовых процессов, связанных с эволюцией волновых пакетов¹.

г. Туннельное расщепление. Для того, чтобы выявить ряд дополнительных особенностей, связанных с нестационарными состояниями, рассмотрим еще один модельный пример. Выберем потенциал одномерной задачи в том виде, как он изображен на рис. 3.4.2: $V = \infty$ при $|x| > b$; $V = 0$ при $a \leq |x| \leq b$; $V = V_0 > 0$ при $|x| < a$.

¹ На рассмотрении коэффициента отражения останавливаться не будем, поскольку на основе соотношений (8) можно показать, что $\chi_f + \chi_r = 1$, так что например, по мере увеличения высоты барьера волновой пакет практически полностью будет отражаться от такого препятствия.

Используя обычную процедуру записи решений в областях I, II и III в предположении, что рассматривается лишь ситуация, когда $E < V_0$, получим следующие выражения для волновых функций:

симметричные (относительно инверсии $x \rightarrow -x$) решения

$$\begin{aligned} \Psi_I &= A \sin k(b+x) \quad (k = \sqrt{2mE}); \\ \Psi_{II} &= B \operatorname{ch} \kappa x \quad [\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}, \operatorname{ch} \alpha = (e^\alpha + e^{-\alpha})/2]; \end{aligned} \quad (3.4.11a)$$

$$\Psi_{III} = A \sin k(b-x);$$

антисимметричные решения

$$\begin{aligned} \Psi_I &= A \sin k(b+x); \\ \Psi_{II} &= B \operatorname{sh} \kappa x \quad [\operatorname{sh} \alpha = (e^\alpha - e^{-\alpha})/2]; \\ \Psi_{III} &= -A \sin k(b-x). \end{aligned} \quad (3.4.116)$$

Постоянные A и B , а также допустимые значения k и κ определяются из условий сшивания этих функций и их первых производных в точках $\pm a$, а также из условия нормировки. В частности, для k и κ получаются следующие уравнения:

в случае симметричных решений

$$-k \operatorname{ctg} k(b-a) = \kappa \operatorname{th} \kappa a, \quad (3.4.12a)$$

где $\operatorname{th} \alpha = \operatorname{sh} \alpha / \operatorname{ch} \alpha$;

для антисимметричных решений

$$-k \operatorname{ctg} k(b-a) = \kappa \operatorname{cth} \kappa a, \quad (3.4.126)$$

где $\operatorname{cth} \alpha = 1 / \operatorname{th} \alpha$. Решать эти трансцендентные уравнения не будем, однако качественную картину можно получить, если представить графически правую и левую части этих уравнений и найти точки пересечения этих графиков, которые как раз и отвечают решениям.

При построении графиков удобно перейти к переменной $u = \alpha x$ и к преобразованным параметрам Λ и λ :

$$\Lambda = k/\alpha = (E/V_0)^{1/2}, \text{ где } \alpha = \sqrt{2mV_0}; \quad \lambda = \kappa/\alpha = \sqrt{1 - (E/V_0)}.$$

Такое преобразование удобно прежде всего по той причине, что $\Lambda^2 + \lambda^2 = 1$ и $\Lambda, \lambda \leq 1$. Кроме того, обозначим αa как u , а $\alpha(b-a)$ — как cu . В этих обозначениях уравнения (12) сводятся к следующим:

$$\begin{aligned} -\Lambda \operatorname{ctg} cu \Lambda &= \lambda \operatorname{th} u \lambda, \\ -\Lambda \operatorname{ctg} cu \Lambda &= \lambda \operatorname{cth} u \lambda. \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

На рис. 3.4.3 представлены графики правых и левых частей этих уравнений при $c = 3$, $u = 1$ (сплошные кривые) и при $c = 3$, $u = 2$

(пунктир). Решения Λ_s и Λ_{as} получаются как абсциссы точек пересечения соответствующих графиков. При этом c выбрано равным 3 по той причине, что при меньших значениях в боковые ямы I и III уровни вообще не попадают: они все лежат выше вершины барьера. Симметричные и антисимметричные решения группируются попарно, и расстояние между уровнями каждой пары быстро стремится к нулю по мере роста высоты барьера. Обычно говорят, что эти уровни расщеплены относительно тех своих положений, когда высота потенциального выступа стремится к бесконечности.

Оценить характер зависимости величины расщепления от параметров задачи можно так же, как в предыдущем примере. При больших значениях $u\lambda$ гиперболические тангенс и котангенс могут быть приближенно записаны следующим образом:

$$\operatorname{th} u\lambda = 1 - 2e^{-2u\lambda}, \quad \operatorname{cth} u\lambda = 1 + 2e^{-2u\lambda}.$$

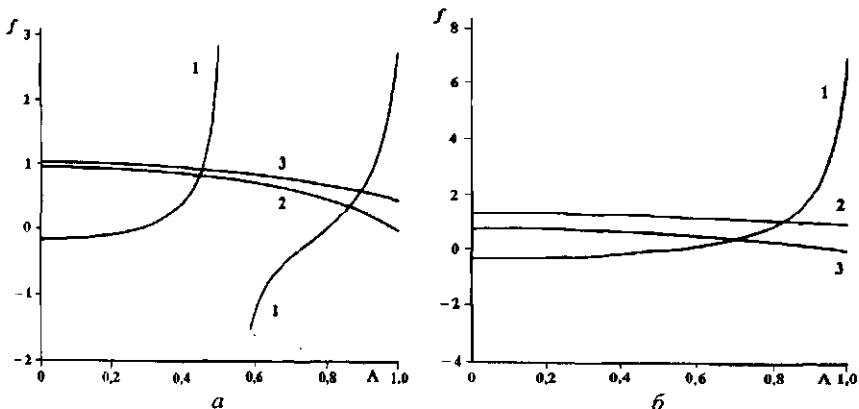


Рис. 3.4.3. Графическое решение уравнений (13) для задачи с потенциалом, изображенным на рис. 3.4.2 ($\Lambda = \sqrt{V/E}$; a – графики функций (1) $f = -\Lambda \operatorname{ctg} \operatorname{ct} u\lambda$ при $c = 3$, (2) $f = \lambda \operatorname{th} u\lambda$, (3) $f = \lambda \operatorname{cth} u\lambda$ при $u = 1$; b – то же при $u = 2$; $\Lambda^2 + \lambda^2 = 1$).

Если эти выражения подставить в (13), то, пренебрегая сначала величиной $2e^{-2u\lambda}$, можно найти некоторое среднее значение $\bar{\Lambda}$, общее для обоих уравнений (13), а потом и соответствующие поправки $\Delta\Lambda_s$ и $\Delta\Lambda_{as}$ к этому среднему для симметричного и антисимметричного решений. Ограничиваясь при этом только нижней парой решений, можно заметить (в том числе и по графику рис. 3.4.3), что $\operatorname{ct} u\lambda$ должно быть примерно равным π , оставаясь тем не менее меньшим π , а Λ должно быть близко к нулю, и так как $\lambda = \sqrt{1 - \Lambda^2}$, то λ должно быть близко к единице.

С учетом всех этих замечаний для величины расщепления

$$\Delta E = E_{as} - E_s = V_0(\Lambda_{as}^2 - \Lambda_s^2) \approx 4V_0\bar{\Lambda}\Delta\Lambda$$

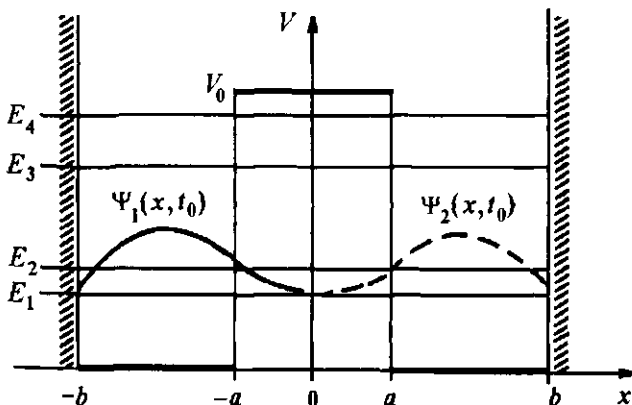


Рис. 3.4.4. Локализация нестационарных решений.

можно после ряда преобразований получить следующую оценку:

$$\Delta E \sim V e^{-2u\lambda} = V e^{-2\sqrt{2m(V-E)}a},$$

где E – некоторое среднее из E_s и E_{as} . Следовательно, для расщепления здесь получается результат, весьма похожий на тот, что был установлен в предыдущем примере для коэффициента прохождения: расщепление экспоненциально убывает с ростом таких ясных по своему физическому смыслу параметров, как масса частицы, расстояние уровня до вершины барьера и ширина барьера.

Вернемся теперь к волновым функциям (11) рассматриваемой пары уровней. При малых различиях k и κ для симметричного и антисимметричного решений малы будут различия и нормировочных множителей A и B . Если теперь взять в некоторый начальный момент времени $t = 0$ волновую функцию $\psi(x, 0)$ в виде нормированной суммы симметричного и антисимметричного решений¹: $[\psi_s(x) + \psi_{as}(x)] / \sqrt{2}$, то такая функция будет фактически локализована в левой яме (рис.3.4.4). В момент времени t , как уже говорилось в п. а,

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_s e^{iE_s t} + \psi_{as} e^{iE_{as} t}) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{iE_s t} (\psi_s + \psi_{as} e^{i\Delta E t}),$$

¹ Множитель $1/\sqrt{2}$ введен для нормировки использованной линейной комбинации функций ψ_s и ψ_{as} , если они сами нормированы. Их же ортогональность обеспечивается различием в типах симметрии.

а для того, чтобы не терять наглядности при общении с комплексными функциями, перейдем к плотности вероятности распределения частицы, т.е. к квадрату модуля волновой функции:

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{1}{2}(\psi_s^2 + \psi_{as}^2 + 2\psi_s\psi_{as}\cos\Delta Et).$$

В момент времени $t_0 = 0$ плотность вероятности сосредоточена в левой яме: $|\psi|^2 = (\psi_s + \psi_{as})^2/2$, тогда как через промежуток времени $\Delta t = t_1 - t_0 = \pi/\Delta E$ она будет сосредоточена в правой яме и т.д. Плотность осциллирует из одной ямы в другую с периодом $2\pi/\Delta E$. Казалось бы этот результат нам уже известен из п. а. Новое здесь то, что теперь у нас есть и оценка для ΔE , которая показывает, как будет меняться этот период в зависимости от параметров задачи.

Каждое из состояний, локализованных в некоторый момент времени в какой-либо потенциальной яме, не является стационарным и со временем переходит из этой ямы в другую (если таковая есть). Так, два оптических изомера одного и того же вещества имеют одну и ту же энергию, и превращение одного из них в другой, как правило, требует достаточно большой энергии. Следовательно, такое превращение можно моделировать на основе только что рассмотренного примера. Тогда становится очевидным, что оба изомера не отвечают стационарным состояниям вещества: стационарные состояния описываются лишь симметричной и антисимметричной функциями и в этих состояниях никакой оптической активности не проявляется. Оптическим изомерам отвечают линейные комбинации этих функций, поскольку при синтезе (в момент $t = 0$) получается, например, какой-либо один из них. Из этой же модели ясно, что оптическим изомерам отвечает одна и та же средняя энергия, сами же изомеры со временем должны превращаться друг в друга. Однако коль скоро в таких задачах энергии симметричного и антисимметричного решений различаются очень слабо, то и периоды превращений могут быть очень велики (годы и более)¹. К тому же в таких “замедленных” задачах активно проявляется и еще один фактор: наличие внешней среды, внешнего окружения других молекул, статистическое влияние потенциала

¹ Состояния с достаточно большими периодами превращений, напоминающие во многом стационарные состояния (в частности, волновые функции которых обладают интегрируемым квадратом модуля), хотя в действительности таковыми и не являющиеся, часто называют метастабильными состояниями.

которых, как правило, приводит к стабилизации тех или иных долгоживущих нестационарных образований. К сожалению, обсуждение этой проблемы выходит за рамки настоящей книги, хотя различные нестационарные состояния встречаются весьма часто в окружающей нас природе.

г. *Непрерывный спектр.* Вероятность найти систему в момент времени t в том же самом состоянии, что и в начальный момент $t = 0$, как следует из результатов п. а, определяется равенством

$$P(t) = |\langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle|^2 = \sum_i c_i^* c_i e^{-iE_i t},$$

что для дискретного набора уровней сводится к комбинации функций типа $\cos[(E_k - E_l)t]$, что также следует из примера того же пункта. В случае непрерывного спектра для вероятности $P(t)$ выполнено аналогичное соотношение с заменой суммирования по дискретному набору уровней на интегрирование по соответствующему интервалу сплошного спектра:

$$P(t) = \left| \int w(E) e^{-iEt} dE \right|^2,$$

где $w(E) \geq 0$ – плотность распределения энергии в начальном состоянии. Если, например, $w(E) = a$ при $0 \leq E \leq E_1$ и $w(E) = 0$ при $E > E_1$, то для случая, когда непрерывный спектр занимает всю положительную полуось энергий, будем иметь

$$P(t) = 2a \frac{\sin(E_1 t / 2)}{t}.$$

Этот результат показывает, что вероятность убывает со временем. Можно показать (В. А. Фок и С. Н. Крылов, 1947 г.), что при достаточно общих требованиях к функции $w(E)$, в частности, требовании непрерывности, вероятность остаться в том же самом состоянии убывает со временем по экспоненциальному закону: $P(t) \sim e^{-\omega t}$, так что привычная нам экспоненциальная форма радиоактивного распада – это довольно общая особенность квантовых систем, связанная с тем, что начальное состояние лежит в области непрерывного спектра.

Задачи

1. Доказать, что при операторе Гамильтона H , явно от времени не зависящем, функция $\Psi = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}) e^{-iE_i t}$, где $\psi_i(\mathbf{r})$ и E_i – собственные функции и собственные значения H , является решением временного уравнения Шредингера, причем коэффициенты c_i от времени не зависят. (Учесть, что функции $\psi_i(\mathbf{r})$ линейно независимы.)

2. Объяснить, что качественно изменится в задаче с двумя потенциальными ямами (п. 2), если ямы становятся различными по глубине.

3. Получить выражения для коэффициентов прохождения и отражения в задаче с прямоугольным потенциальным барьером при $E > V$. Меняются ли эти величины монотонно с ростом E ?

4. Оценить, как качественно изменится форма прямоугольного волнового пакета $\Psi(x, 0) = 0$ при $x < -a$ и при $x > -b$, $\Psi(x, 0) = c$ при $-a \leq x \leq -b$, $a > b > 0$, если он проходит через прямоугольный потенциальный барьер.

Теория симметрии в квантовой механике

§ 1. Законы сохранения

а. Различные представления. Каждая квантовая система в том или ином квантовом состоянии определяется волновой функцией Ψ , которая может быть задана аналитически либо численно (ее значениями в отдельных точках пространства и в заданный момент времени). Она может быть представлена, как уже говорилось, и в виде ряда Фурье по полному набору базисных функций $\{\chi_i\}$, например собственных для некоторого оператора A :

$$\Psi = \sum_i c_i \chi_i \quad (A\chi_i = a_i \chi_i). \quad (4.1.1)$$

В таком случае функция Ψ полностью определяется набором чисел c_i , другими словами – числа c_i задают представление функции Ψ в базисе $\{\chi_i\}$. Эти числа, как уже говорилось, определяются равенством $c_i = \langle \chi_i | \Psi \rangle$. Если χ_i являются собственными для A , то говорят об A -представлении. В рамках стационарной теории возмущений мы пользовались разложением по собственным функциям оператора H_0 , т.е. энергетическим представлением. Возможно разложение в ряд Фурье по собственным функциям оператора импульса P , например для одномерной задачи – по собственным функциям оператора $p = -i\frac{d}{dx}$, т.е. по функциям $\chi_k = A_k e^{ikx}$, где k – любое вещественное число, а A_k – нормировочный множитель, равный $1/\sqrt{2\pi}$ для всех k . Выражения для коэффициентов c_k , зависящих теперь уже от переменной k , определяются аналогично тому, что имело место в случае дискретного спектра:

$$c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx'} \Psi(x') dx',$$

а вместо суммы по i в (1) будет стоять интеграл по переменной k :

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k) \chi_k(x) dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx'} \Psi(x') dx'.$$

(Из этого равенства, коль скоро оно должно быть справедливо для любой функции, например из пространства \mathfrak{E}_2 , следует также, что

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x')} = \delta(x-x'),$$

где $\delta(x-x')$ – δ -функция Дирака).

Возможны и другие представления функции Ψ в зависимости от выбора базиса, причем, очевидно, не только Ψ , но и функций вида $B\Psi$, где B – некоторый эрмитов оператор, не выводящий функции Ψ за пределы исходного гильбертова пространства. Поскольку

$$B\Psi = \sum_k b_k \chi_k,$$

то с учетом (1) можно написать

$$\sum_i c_i B\chi_i = \sum_k b_k \chi_k.$$

Пользуясь ортонормированностью базисных функций χ_k , при скалярном умножении этого равенства на χ_j найдем:

$$\sum_i c_i \langle \chi_j | B | \chi_i \rangle = b_j.$$

Интегралы $B_{ij} = \langle \chi_j | B | \chi_i \rangle$ и образованная из них матрица B с элементами B_{ij} задают представление оператора B в базисе $\{\chi_i\}$ (см. также § 4 гл.1).

б. Коммутационные соотношения. Пусть теперь имеется оператор A , который не зависит явно от времени и коммутирует с оператором Гамильтона. Подействуем этим оператором на левую и правую части временного уравнения Шредингера:

$$A\left(i \frac{\partial}{\partial t} \Psi\right) = i \frac{\partial}{\partial t} (A\Psi) = AH\Psi = H(A\Psi).$$

Следовательно, функция $A\Psi$ наряду с Ψ будет являться решением временного уравнения Шредингера. Если, в частности, в некоторый начальный момент времени функция Ψ была собственной функцией оператора A : $A\Psi(t = t_0) = a\Psi(t = t_0)$, то и во все последующие моменты времени $t = t_0 + \Delta t$ она будет собственной для A с тем же собственным значением. Доказательство этого утверждения базируется на следующем. Пусть Δt мало, так что допустимо представление:

$$\Psi(t_0 + \Delta t) = \Psi(t_0) + \left. \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right|_{t=t_0} \Delta t = \Psi(t_0) - iH\Psi|_{t=t_0} \Delta t.$$

Действуя на правую и левую части этой цепочки равенств оператором A , получим

$$\begin{aligned} A\Psi(t_0 + \Delta t) &= A\Psi(t_0) - iHA\Psi(t_0)\Delta t = a[\Psi(t_0) - iH\Psi(t_0)\Delta t] = \\ &= a\Psi(t_0 + \Delta t). \end{aligned} \quad (4.1.2)$$

Коль скоро это соотношение выполняется при $t = t_0 + \Delta t$, от этого момента времени можно перейти к $t = t_0 + 2\Delta t$ и т.д.¹

Так, если при инверсии I волновая функция $\Psi(t_0)$ меняла знак на обратный: $I\Psi(t_0) = (-1)\Psi(t_0)$, то это ее свойство сохранится и в последующие моменты времени при условии, что оператор I коммутирует с гамильтонианом.

Пусть теперь оператор A таков, что он переводит любое решение Ψ временного уравнения Шредингера вновь в решение этого уравнения: $\Psi' = A\Psi$. В этом случае говорят, что временное уравнение инвариантно относительно A , или инвариантно при преобразовании A . Далее, если временное уравнение инвариантно относительно оператора A и он не зависит явно от времени, то A и H коммутируют: $AH = HA$, что показывается без труда.

Если оператор A , коммутирующий с H , не является самосопряженным, можно утверждать, что оператор A^\dagger , эрмитово-сопряженный A , также коммутирует с H , поскольку

$$A^\dagger H = (HA)^\dagger = (HA)^\dagger = (AH)^\dagger = H^\dagger A^\dagger = HA^\dagger,$$

где мы воспользовались тем, что $H^\dagger = H$. От операторов A и A^\dagger можно перейти к двум самосопряженным операторам $A_s = (A + A^\dagger)/2$ и $A_{as} = (A - A^\dagger)/2i$, которые также будут коммутировать с H . В квантовой механике, как уже говорилось, физически наблюдаемым величинам должны отвечать именно самосопряженные операторы, собственные значения которых вещественны.

в. Законы сохранения. Физические величины, представляемые самосопряженными операторами A , явно от времени не зависящими и коммутирующими с оператором Гамильтона, сохраняются во времени. Это утверждение означает, что среднее значение каждого такого оператора на любой функции состояния не зависит от времени, а функция Ψ , собственная для A в некоторый момент времени t_0 , остается таковой во все последующие моменты времени. Вторую часть этого утверждения мы уже

¹ При доказательстве в разложении по Δt возможно учесть и более высокие производные, однако для настоящего изложения это не столь существенно. Существенно только то, что окончательный результат остается тем же самым.

доказали (см. последовательность равенств (2)). Первая часть доказывается также достаточно просто: если Φ – произвольная функция состояния, то

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Phi | A | \Phi \rangle &= \langle \frac{\partial \Phi}{\partial t} | A | \Phi \rangle + \langle \Phi | \frac{\partial A}{\partial t} | \Phi \rangle + \langle \Phi | A | \frac{\partial \Phi}{\partial t} \rangle = \\ &= \langle \frac{H\Phi}{i} | A | \Phi \rangle + \langle \Phi | A | \frac{H\Phi}{i} \rangle = i \langle \Phi | (HA - AH) | \Phi \rangle = 0, \end{aligned}$$

где использовано то, что A явно от времени не зависит.

Приведем теперь несколько примеров, иллюстрирующих высказанное в начале этого пункта утверждение.

1°. Пусть оператор Гамильтона H явно от времени не зависит. Поскольку он коммутирует сам с собой, его среднее значение $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ на любой функции состояния Ψ от времени не зависит, а если к тому же $\Psi(t_0)$ – собственная функция H , то она сохраняется собственной и в любой другой момент времени t : $H\Psi(t) = E\Psi(t)$, что свидетельствует о законе сохранения энергии системы.

2°. Если квантовая система свободна, т.е. внешний потенциал отсутствует, то оператор Гамильтона такой системы зависит лишь от расстояний между частицами, ее составляющими. Поэтому переход от исходной системы с радиусами-векторами частиц \mathbf{r} , к сдвинутой в пространстве системе с радиусами-векторами $\mathbf{r} + \mathbf{a}$, где \mathbf{a} – некоторый постоянный вектор, будет означать, что

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) &= \Psi(\mathbf{r}) + \sum_i \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x_i} a_x + \frac{\partial \Psi}{\partial y_i} a_y + \frac{\partial \Psi}{\partial z_i} a_z \right) + \dots = \\ &= \Psi(\mathbf{r}) + \sum_i \mathbf{a} \cdot \text{grad}_i \Psi + \dots \end{aligned}$$

Здесь $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. При достаточно малых \mathbf{a} можно ограничиться в этом разложении первыми двумя членами, так что

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = (1 + \sum_i \mathbf{a} \cdot \nabla_i) \Psi(\mathbf{r}) \equiv A\Psi(\mathbf{r}),$$

где ∇_i – векторный оператор градиента (оператор набла) по переменным с индексом i :

$$\nabla_i \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z_i}.$$

Оператор A в этом случае коммутирует с H , поскольку он коммутирует с оператором кинетической энергии T , что достаточно

очевидно, и с оператором V , ибо, например, для одного из слагаемых V будем иметь:

$$A \frac{1}{R_{12}} \Psi = (1 + \mathbf{a} \cdot \sum_i \nabla_i) \frac{1}{R_{12}} \Psi = \left[\mathbf{a} \cdot (\nabla_1 + \nabla_2) \frac{1}{R_{12}} \right] \Psi + \frac{1}{R_{12}} A \Psi. \quad (4.1.3)$$

Первое слагаемое справа содержит производные по координатам обеих частиц от $R_{12}^{-1} = \left((x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right)^{-1/2}$:

$$a_x \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \frac{1}{R_{12}} = a_x \left(-\frac{(x_1 - x_2)}{R_{12}^3} + \frac{(x_1 - x_2)}{R_{12}^3} \right) = 0,$$

и аналогично для производных по y и по z . Таким образом, первое слагаемое в (3) равно нулю, что и свидетельствует о коммутировании A с H . Оператор A есть сумма единичного оператора I и оператора $\sum_i \mathbf{a} \cdot \nabla_i = i\mathbf{a} \cdot \mathbf{P}$, где \mathbf{P} – оператор полного импульса системы. Коль скоро A коммутирует с H при любом смещении \mathbf{a} , то это в конечном итоге означает, что полный импульс свободной системы сохраняется.

3°. Аналогично можно показать, что для свободной системы или для системы со сферически симметричным (относительно начала системы координат) внешним потенциалом с оператором Гамильтона будет коммутировать оператор $I + i\delta\varphi \cdot L$, где $\delta\varphi$ – вектор поворота вокруг некоторой оси на малый угол $\delta\varphi$ (направленный по этой оси), а L – оператор момента количества движения системы как целого (например, при повороте вокруг оси z получим $I + i\delta\varphi \cdot L_z$). Следовательно для таких систем сохраняется проекция момента количества движения на выделенную ось вращения, а коль скоро эта ось произвольна, то сохраняется и скалярный квадрат оператора момента L^2 .

2. *Группа уравнения Шредингера.* Группой G называется (конечное или бесконечное) множество элементов, например g_1, g_2, \dots, g_N , для которых определено произведение, причем множество замкнуто относительно умножения, т.е. если $g_i, g_j \in G$, то и $g_i g_j \in G$; кроме того, для группы требуется:

а) ассоциативность умножения $g_i(g_j g_k) = (g_i g_j)g_k$;

б) наличие единицы, т.е. такого элемента e (например, элемента g_1), для которого справедливы равенства: $eg_i = g_i e = g_i$;

в) наличие обратного элемента g_i^{-1} для каждого элемента группы g , т.е. такого элемента, что $g_i^{-1} g_i = g_i g_i^{-1} = e$.

Операторы, относительно которых временно уравнение Шредингера для заданной квантовой системы является инвариантным, образуют группу A, B, \dots . Действительно, если $A\Psi$ и $B\Psi$ – решения временного уравнения, то в силу инвариантности решением будет и $B(A\Psi)$, т.е. оператор $C = BA$ также принадлежит группе G . Тожественная операция, очевидно, принадлежит G и является ее единицей, а вот что касается обратных операторов, то здесь положение хитрее: по крайней мере, если они существуют, то также принадлежат G . (Останавливаться на доказательстве этого утверждения не будем). Группа G , образованная операторами, коммутирующими с оператором Гамильтона, называется группой уравнения Шредингера. Рассмотрим множество собственных функций χ_i оператора $A \in G$. Это множество можно разбить на подмножества тех функций, которые принадлежат одному и тому же собственному значению оператора A :

$$\underbrace{\chi_{11}, \dots, \chi_{1n_1}}_{a_1}; \quad \underbrace{\chi_{21}, \dots, \chi_{2n_2}}_{a_2}; \quad \dots$$

так что $A\chi_{ik} = a_i\chi_{ik}$ для каждого i . Любая линейная комбинация функций χ_{ik} одного и того же подмножества есть вновь функция, собственная для A с тем же собственным значением a_i . Матричные элементы оператора H в этом случае можно записать так:

$$\begin{aligned} a_i \langle \chi_{jm} | H | \chi_{ik} \rangle &= \langle \chi_{jm} | HA | \chi_{ik} \rangle = \langle \chi_{jm} | AH | \chi_{ik} \rangle = \\ &= \langle A\chi_{jm} | H | \chi_{ik} \rangle = a_j \langle \chi_{jm} | H | \chi_{ik} \rangle. \end{aligned}$$

Сравнивая начало и конец этой цепочки равенств, приходим к выводу, что при $i \neq j$

$$\langle \chi_{jm} | H | \chi_{ik} \rangle = 0 \quad (i \neq j). \quad (4.1.4)$$

Если функции χ_{ik} образуют полный набор (при всех i и k), то оператор H представляется в базисе этих функций блочно-диагональной матрицей, отличные от нуля элементы которой, вообще говоря, отвечают лишь тем значениям индексов, когда $i = j$. Следовательно, функции, собственные для оператора H , всегда могут быть представлены как линейные комбинации функций лишь одного подмножества $\chi_{i1}, \chi_{i2}, \dots, \chi_{in_i}$. Этот вывод составляет одно из

утверждений теоремы Вигнера–Эккарта, о которой речь пойдет в § 4 настоящей главы.

Так, в задаче об атоме водорода мы нашли, что оператор H коммутирует с оператором L^2 , а также с операторами проекций момента L_α ($\alpha = x, y, z$), коммутирующими в свою очередь с L^2 . Исходя из сказанного выше, можно сразу же сделать вывод, что собственные функции оператора H могут быть представлены как линейные комбинации функций, собственных для L^2 с одним и тем же собственным значением $l(l+1)$, а также функций, собственных для одного из операторов L_α , например L_z . При действии на эти функции χ_{lm} операторов L_x и L_y они будут переходить в другие функции, однако, коль скоро L_x и L_y коммутируют с L^2 , то получаемые функции $L_x \chi_{lm}$ и $L_y \chi_{lm}$ будут представляться линейными комбинациями функций, относящихся к тому же значению l . Все это нам уже известно, однако служит теперь подтверждением тому общему заключению о структуре матриц операторов и разбиению собственных функций на подмножества, которое было сформулировано выше. В этом примере операторы L^2, L_x, L_y , и L_z порождают элементы группы уравнения Шредингера для задачи об атоме водорода, отвечающие всевозможным поворотам в трехмерном пространстве. Эта группа включает также всевозможные произведения операторов поворотов и операторов отражения в плоскостях, проходящих через ядро. Операторы же L^2 и L_α являются генераторами такой группы, т.е. такими операторами, с помощью которых можно построить все элементы группы вращений трехмерного пространства.

Если квантовая система не обладает сферической симметрией, то по крайней мере не все операторы L_α коммутируют с H . Так, в однородном магнитном поле гамильтониан содержит член вида $W = \sum_i a_i l_i \cdot \mathbf{H}$, где l_i – операторы момента импульса отдельных частиц, a_i – постоянные, а \mathbf{H} – постоянный вектор напряженности магнитного поля, направление которого может быть выбрано, например, за координатную ось z , так что $W = \sum_i a_i l_{iz} H_z$. В этом случае с оператором Гамильтона будет коммутировать оператор проекции момента $L_z = \sum_i l_{iz}$, а также оператор $L^2 = (\sum_i l_i)^2$, однако операторы L_x и L_y коммутировать с H уже не будут.

Задачи

1. Доказать утверждения последнего абзаца.

2. Доказать, что при повороте на угол $\delta\varphi$ вокруг оси z волновая функция $\Psi(x, y, z, t)$ переходит в функцию

$$(1 + i\delta\varphi L_z)\Psi(x, y, z, t)$$

с точностью до членов более высокого порядка малости по $\delta\varphi$.

Указание: учесть, что при повороте на угол φ вокруг оси z координаты преобразуются следующим образом:

$$x' = \cos\varphi x - \sin\varphi y; \quad y' = \sin\varphi x + \cos\varphi y; \quad z' = z.$$

3. Для гармонического осциллятора группой уравнения Шредингера служит множество двух элементов: единичного и инверсии I , при которой x переходит в $-x$. Какова структура матриц операторов H и $p = -i\frac{d}{dx}$ в базисе функций, собственных для I ?

§ 2. Группы симметрии

а. Операции симметрии. Преобразования переменных в уравнении Шредингера, не меняющие его вида, называются операциями симметрии. Операции симметрии образуют группу, которая, очевидно, является группой уравнения Шредингера: последовательное выполнение двух таких операций не меняет вида уравнения Шредингера, т.е. является операцией, принадлежащей группе; единице соответствует отсутствие преобразования переменных, обратной операции – преобразование от новых переменных к исходным старым. Любое преобразование переменных должно быть неособенным, т.е. должно переводить N независимых переменных вновь в N независимых переменных, так как в противном случае вид уравнения Шредингера изменился бы: вместо исходных N переменных оно содержало бы $M < N$ новых переменных.

К числу операций симметрии относятся:

а) перестановки индексов частиц с одними и теми же зарядами, массами и другими характеристиками, например для двух электронов:

$$\Gamma_1 \Rightarrow \Gamma'_1 = \Gamma_2 \quad \text{и} \quad \Gamma_2 \Rightarrow \Gamma'_2 = \Gamma_1;$$

б) операции точечной симметрии: вращения вокруг некоторой оси, отражения в тех или иных плоскостях, вращения с

последующим отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения и, наконец, инверсия I , при которой каждый радиус-вектор \mathbf{r}_i переходит в $-\mathbf{r}_i$. При всех этих операциях не меняет своего положения хотя бы одна точка пространства, в силу чего группы, образованные такими операциями, носят название точечных;

в) сдвиг всех радиусов-векторов \mathbf{r}_i частиц на постоянный вектор: $\mathbf{r}_i \Rightarrow \mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i + \mathbf{a}$, причем \mathbf{a} может быть произвольным.

На других операциях симметрии остановимся позднее, а пока заметим, что все указанные выше операции являются линейными преобразованиями переменных, а потому могут быть заданы с помощью некоторых линейных операторов или матриц преобразования. Следует при этом отметить, что линейные преобразования, о которых идет речь, могут рассматриваться с двух позиций. Либо задана базисная координатная система (например, ортонормированных) векторов \mathbf{e}_i , преобразуемая операциями симметрии, тогда как векторы \mathbf{r} , задающие положения точек в пространстве, остаются без изменений. Это означает, что операции симметрии выполняются для системы координат, а само пространство остается без изменений:

$$g\mathbf{e}_i = \sum_k \mathbf{e}_k c_{ki}(g).$$

Здесь g – оператор, отвечающий операции симметрии g . Если скоро любой вектор $\mathbf{r} = \sum_i x_i \mathbf{e}_i$ при этом не меняется, то его координаты должны преобразовываться матрицей \mathbf{C}_g^{-1} , обратной матрице \mathbf{C}_g :

$$\mathbf{r} = \sum_{i,k} \left(\sum_m (\mathbf{C}^{-1})_{im} x_m \right) c_{ki} \mathbf{e}_k.$$

Поэтому, если вектор \mathbf{r} задан вектором-столбцом из координат x_i , то при операции симметрии будет выполняться следующее преобразование:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \xRightarrow{g} \mathbf{C}_g^{-1} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \mathbf{C}_{g^{-1}} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}.$$

(матрица \mathbf{C}_g^{-1} , очевидно, представляет элемент группы симметрии, обратный g , т.е. $\mathbf{C}_g^{-1} = \mathbf{C}_{g^{-1}}$).

Либо есть вторая возможность. Система координат, а

следовательно и базисные векторы \mathbf{e}_i остаются на местах, тогда как векторы-столбцы преобразуются матрицами C_g для операций g . Обычно это записывается следующим образом: в первом случае $\mathbf{r} \Rightarrow g^{-1}\mathbf{r}$; во втором случае $\mathbf{r} \Rightarrow g\mathbf{r}$. Ниже мы будем пользоваться именно представлением второго случая.

Итак, если при некоторой операции симметрии g каждый вектор \mathbf{r}_i переходит в вектор $\mathbf{r}'_i = g\mathbf{r}_i$, где g – соответствующий оператор, то функция $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$, зависящая от радиусов-векторов частиц, переходит в следующую:

$$g\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = \Phi(g\mathbf{r}_1, g\mathbf{r}_2, \dots, g\mathbf{r}_N, t).$$

Предположим теперь, что функция Φ – собственная для оператора H с собственным значением E : $H\Phi = E\Phi$. При действии на это равенство оператором g слева найдем:

$$g(H\Phi) = (gH)(g\Phi) = H(g\Phi) = E(g\Phi),$$

где учтено то, что гамильтониан при операциях симметрии не меняется, т.е. $(gH) = H$. Следовательно, функция $g\Phi$ также будет собственной для H с тем же собственным значением E . Если исходное квантовое состояние, описываемое функцией Φ , не вырождено, то $g\Phi$ и Φ должны различаться лишь численными множителями: $g\Phi = \lambda\Phi$, т.е. функция Φ – собственная для g с собственным значением λ . Для любой конечной группы (т.е. группы с конечным числом N элементов) последовательное применение одной и той же операции приведет рано или поздно к тому, что оператор

$$\underbrace{g \cdot g \dots g}_{k \text{ раз}} = g^k \quad (k \leq N)$$

совпадет с единицей: $g^k = e$, а следовательно, $\lambda^k = 1$. Отсюда непосредственно находим, что $\lambda = \sqrt[k]{1} = e^{2\pi i k}$. Если же состояние вырождено и имеется m функций Φ_1, \dots, Φ_m , относящихся к заданному собственному значению E , то при действии на одну из них, например Φ_r , оператором g мы можем получить не ту же функцию Φ_r с точностью до множителя, а линейную комбинацию всех функций вырожденного набора

$$g\Phi_r = \sum_{l=1}^m g_{lr} \Phi_l. \quad (4.2.1)$$

Коэффициенты g_{lr} образуют квадратную матрицу $G(g)$, представляющую оператор g на конечномерном линейном пространстве,

натянутом на функции Φ_r . Любой другой оператор симметрии из группы G также будет задаваться аналогичной квадратной матрицей. Коль скоро мы уже сказали, что $g^k = e$, это означает, что матрица G обладает тем свойством, что ее k -я степень равна единице: $G^k = 1$. Это условие должно быть выполнено для любой из матриц, отвечающих операциям симметрии конечной группы. Оно, в частности, означает, что определитель матрицы G по модулю должен быть равен единице.

б. Представления групп. Множество Γ матриц G_1, G_2, \dots, G_N называется представлением группы G , если каждому элементу $g_i \in G$ соответствует матрица G_i , причем из равенства $g_i g_j = g_k$ следует равенство $G_i G_j = G_k$. Коль скоро в группе у каждого элемента есть обратный, то матрицы G_i все должны быть неособенные. Единице группы отвечает единичная матрица 1 . Матрицы из чисел $g_{ll'}$ в (1) образуют представление группы симметрии G на пространстве функций Φ_l ($l = 1, 2, \dots, m$).

Рассмотренные выше преобразования: вращения, отражения и другие – не меняют расстояний между точками пространства. К тому же они не меняют и норму функций Φ :

$$\langle g\Phi | g\Phi \rangle_r = \langle \Phi | g^\dagger g | \Phi \rangle_r = \langle \Phi | \Phi \rangle_r, \quad (4.2.2)$$

так как

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(gr_1, gr_2, \dots, gr_N; t) \Phi(gr_1, gr_2, \dots, gr_N; t) dr'_1 dr'_2 \dots dr'_N = \\ & = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(r_1, r_2, \dots, r_N; t) \Phi(r_1, r_2, \dots, r_N; t) J dr_1 dr_2 \dots dr_N, \end{aligned}$$

где $r'_i = gr_i$, а J – модуль якобиана преобразования от переменных r'_i к переменным r_i , составленного из производных $\partial x'_{i\alpha} / \partial x_{j\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$), т.е. из элементов матрицы G преобразования координат. Модуль же определителя этой матрицы, как показано в конце предыдущего пункта, равен единице. Соотношение (2) должно выполняться для любой функции Φ , имеющей конечную норму, т.е. конечный интеграл $\langle \Phi | \Phi \rangle$. Отсюда следует, что

$$g^\dagger g = e \quad (4.2.3)$$

и соответственно для представления Γ :

$$G^\dagger G = 1. \quad (4.2.4)$$

Матрицы, удовлетворяющие такому соотношению, называются унитарными. Для конечномерных матриц из соотношения (4) к

тому же следует и равенство $\mathbf{G}\mathbf{G}^\dagger = \mathbf{1}$ (см. задачу 1). Вещественные матрицы, удовлетворяющие (4), называются ортогональными. Определитель унитарных и ортогональных матриц по модулю равен единице.

Таким образом, матрицы \mathbf{G} представления Γ суть унитарные матрицы. Можно доказать, что все возможные представления каждой группы G (в том числе и не обязательно группы точечной симметрии) эквивалентны ее унитарным представлениям, другими словами, при подходящем выборе базиса матрицы любого представления переходят в унитарные матрицы, а потому при рассмотрении представлений достаточно ограничиться лишь унитарными представлениями. Среди всех унитарных представлений всегда есть единичное, или полносимметричное, в котором каждому элементу группы g , отвечает одна и та же матрица размерности 1×1 , а именно единица.

Пусть теперь задано линейное векторное пространство \mathfrak{X} размерности m , на котором определено представление Γ . В этом пространстве имеется ортонормированный базис из векторов \mathbf{e}_i , которые будем записывать в виде строки $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_m)$, тогда как произвольный вектор \mathbf{x} есть произведение этой строки на столбец из проекций вектора \mathbf{x} на базисные векторы:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{pmatrix}.$$

Этот столбец будем обозначать далее также через \mathbf{x} . Унитарные матрицы \mathbf{G} представления Γ преобразуют эти векторы-столбцы без изменения их длины, определяемой соотношением

$$l_x^2 = \|\mathbf{x}\|^2 = \mathbf{x}^\dagger \mathbf{x}.$$

При переходе от исходного базиса векторов \mathbf{e}_i к новому ортонормированному базису должно выполняться равенство

$$(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_m) = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_m) \mathbf{U}^\dagger,$$

где матрица \mathbf{U} опять-таки должна быть унитарной в силу условия сохранения ортонормированности базиса. Векторы \mathbf{x} также преобразуются с помощью матрицы \mathbf{U} , тогда как преобразование матриц представления получается следующим образом: если $\mathbf{y} = \mathbf{G}\mathbf{x}$, то, умножая это равенство слева на \mathbf{U} и вводя между \mathbf{G} и \mathbf{x} единичную

матрицу $\mathbf{1}$, представленную в виде произведения $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U}$, получим:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{Uy} = (\mathbf{UGU}^\dagger)\mathbf{Ux} = \mathbf{G}'\mathbf{x}'.$$

Следовательно, матрицы \mathbf{G} представления Γ преобразуются в матрицы $\mathbf{G}' = \mathbf{UGU}^\dagger$ представления Γ' , и так как эти два представления различаются лишь из-за того, что в векторном пространстве по разному заданы два базиса, то они называются эквивалентными.

Несмотря на то, что у матриц, отличающихся друг от друга преобразованием эквивалентности, соответствующие матричные элементы, вообще говоря, различны, тем не менее у них есть и такие комбинации этих матричных элементов, которые при преобразованиях эквивалентности не меняются, т.е. являются инвариантами преобразований. В частности, не меняется сумма диагональных элементов матрицы, называемая ее следом и обозначаемая либо как Sp (от немецкого *Spur* – след), либо как tr (от английского *trace*):

$$\begin{aligned} \text{SpG}' &= \text{Sp}(\mathbf{UGU}^\dagger) = \sum_i \left(\sum_{k,l} (\mathbf{U})_{ik} g_{kl} (\mathbf{U}^\dagger)_{li} \right) = \\ &= \sum_{k,l} g_{kl} \left(\sum_i (\mathbf{U})_{ik} (\mathbf{U}^\dagger)_{li} \right) = \sum_{k,l} g_{kl} (\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U})_{lk}, \end{aligned}$$

и поскольку $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$, то

$$\text{SpG}' = \sum_{k,l} g_{kl} \delta_{lk} = \sum_k g_{kk} = \text{SpG}.$$

Совокупность следов матриц представления, записанная, например, в виде вектора-столбца, носит название характера представления.

При преобразовании эквивалентности не меняется и определитель матрицы \mathbf{G} . Это следует из того, что определитель произведения матриц равен произведению их определителей (все матрицы в нашем случае – квадратные, следовательно, определитель для каждой из них имеет смысл): $\det \mathbf{U}^\dagger \cdot \det \mathbf{U} \cdot \det \mathbf{G} = \det \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \cdot \det \mathbf{G} = \det \mathbf{G}$. Правда, такой инвариант не очень интересен, ибо определитель всех матриц представления по модулю должен быть равен единице. Есть и другие инварианты у матриц \mathbf{G} , сохраняющиеся при преобразованиях эквивалентности, но мы их обсуждать не будем.

Интересно то, что каждый элемент g группы G можно преобразовать в некоторый элемент этой же группы следующим образом: $g'_i = g_i g_i^{-1}$ для любого индекса i . В представлении Γ

элементу g'_i будет отвечать матрица $G'_i = G_i G G_i^{-1}$, а поскольку матрицы G_i унитарны, так что $G_i^{-1} = G_i^\dagger$, то указанное преобразование есть преобразование эквивалентности, при котором инварианты матрицы G не меняются. Операции g'_i , как и матрицы G'_i , образуют вместе с g (или G) так называемый класс сопряженных элементов. Для матриц представления Γ все матрицы из класса сопряженных элементов имеют один и тот же след (как, впрочем, одинаковы и все другие их инварианты), поэтому таблицы характеров приводятся лишь для классов сопряженных элементов. Таким образом, характеры эквивалентных представлений одинаковы, а следы матриц, отвечающих сопряженным элементам группы, равны друг другу.

в. Приведение представлений. При различных преобразованиях базиса в пространстве \mathfrak{R} может возникнуть такая ситуация, что часть векторов, например e_1, e_2, \dots, e_k ($k < m$), преобразуется матрицами G^\dagger в себя, т.е. в \mathfrak{R} имеется подпространство $\mathfrak{R}_1 \subset \mathfrak{R}$, инвариантное относительно матриц представления Γ . Это означает, что матрицы G имеют следующую структуру:

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & 0 \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix},$$

т.е. верхний правый блок в каждой из матриц G равен нулю. В таком случае говорят, что представление Γ приводимо на пространстве \mathfrak{R} . Верхний диагональный блок G_{11} размерности $k \times k$ действует на подпространстве \mathfrak{R}_1 и не выводит векторы этого подпространства за его пределы. Если к тому же и $G_{21} = 0$ для всех операций группы, то представление Γ называется вполне приводимым: оно по существу составлено из двух представлений Γ_1 и Γ_2 меньшей размерности, определенных на двух линейных пространствах \mathfrak{R}_1 и \mathfrak{R}_2 , что записывается следующим образом: $\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 \oplus \mathfrak{R}_2$ и $\Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2$. Итак, в этом случае:

$$\begin{pmatrix} G_{11} & 0 \\ 0 & G_{22} \end{pmatrix}; \quad x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}; \quad G_{11} x_1 \in \mathfrak{R}_1, \quad G_{22} x_2 \in \mathfrak{R}_2;$$

$$\{G_{11}\} = \Gamma_1; \quad \{G_{22}\} = \Gamma_2,$$

где фигурные скобки обозначают множества матриц G_{11} и G_{22} для всех элементов группы. Вместо исходного представления Γ можно рассматривать лишь представления Γ_1 и Γ_2 . Представления, образованные унитарными матрицами, обладают той хорошей

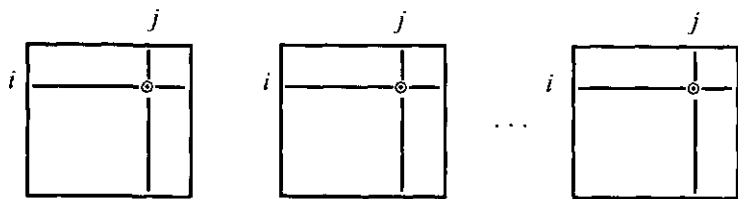
особенностью, что если они приводимы, то они одновременно и вполне приводимы.

Возникает естественный вопрос, сколько у данной группы может быть различных неприводимых неэквивалентных представлений и на какие неприводимые представления при соответствующем выборе базиса может быть разбито данное представление? Ответ на этот вопрос, по крайней мере для группы конечного порядка, дается двумя утверждениями (теоремами), на доказательстве которых мы останавливаться не будем, а только лишь наметим его после формулировки этих утверждений. Первое из них звучит следующим образом: для группы G конечного порядка N сумма квадратов размерностей n_i неэквивалентных неприводимых представлений Γ_i , равна порядку группы: $\sum n_i^2 = N$. Это – так называемая теорема Бернсайда. Например, у группы 2-го порядка может быть только два разных неприводимых представления, причем оба одномерные; у группы 6-го порядка – либо 6 одномерных неприводимых представлений, либо два одномерных и одно двумерное неприводимые представления (поскольку $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$), других же возможностей нет. Второе утверждение заключается в том, что число, указывающее, сколько раз m_i данное неприводимое представление Γ_i встречается в приводимом представлении Γ , определяется формулой:

$$m_i = \frac{1}{N} \sum_g \chi_{\Gamma_i}(g) \chi_{\Gamma}(g) \equiv \frac{1}{N} (\chi_{\Gamma_i}, \chi_{\Gamma}), \quad (4.2.5)$$

где $\chi_{\Gamma_i}(g)$ и $\chi_{\Gamma}(g)$ – следы матриц, отвечающих элементу группы g в представлениях Γ_i и Γ , а χ_{Γ_i} и χ_{Γ} – соответствующие векторы-столбцы, составленные из этих следов. Символ $(\ , \)$ отвечает скалярному произведению таких векторов, определение которого очевидно из формулы (5).

Доказательство этих утверждений обычно основывается на следующем. Выпишем матрицы какого-либо представления и выделим в каждой из них элемент, стоящий на пересечении i -й строки и j -го столбца:



матрица: G_1 G_2 ... G_N
 элемент: $g_{1,j}$ $g_{2,j}$... $g_{N,j}$

Составим из этих элементов вектор-столбец N -мерного пространства

$$\mathbf{g}_y(\Gamma) = \begin{pmatrix} \mathbf{g}_{1,y} \\ \mathbf{g}_{2,y} \\ \dots \\ \dots \\ \mathbf{g}_{N,y} \end{pmatrix}. \quad (4.2.6)$$

Таких векторов-столбцов для данного представления Γ можно построить n^2 , где $n \equiv n(\Gamma)$ – размерность представления. Оказывается, что для неприводимых представлений эти векторы взаимно ортогональны:

$$(\mathbf{g}_y(\Gamma), \mathbf{g}_{kl}(\Gamma)) = \frac{N}{n(\Gamma)} \delta_{ik} \delta_{jl}, \quad (4.2.7)$$

и, следовательно, они линейно независимы. Для двух неэквивалентных неприводимых представлений Γ_1 и Γ_2 они также ортогональны:

$$(\mathbf{g}_y(\Gamma_1), \mathbf{g}_{kl}(\Gamma_2)) = 0 \quad (\forall i, j, k, l). \quad (4.2.8)$$

Эта конструкция показывает, что в N -мерном пространстве с векторами-столбцами из N компонент имеется набор $k = n_1^2 + n_2^2 + \dots + n_S^2$ (S – число неприводимых представлений) линейно независимых взаимно ортогональных векторов вида (6), так что k , по крайней мере, не превышает N . Далее, если выполняются соотношения

$$(\mathbf{g}_{ij}(\Gamma), \mathbf{g}_{kl}(\Gamma)) = \frac{N}{n(\Gamma)} \delta_{ik} \delta_{jl},$$

вытекающие из (7) и (8), то при суммировании по i и j получим так называемые соотношения ортогональности для характеров неприводимых представлений:

$$\frac{1}{N} \sum_g \chi_{\Gamma_1}^*(g) \chi_{\Gamma_2}(g) \equiv \frac{1}{N} (\chi_{\Gamma_1}, \chi_{\Gamma_2}) = \delta_{\Gamma_1 \Gamma_2}. \quad (4.2.9)$$

Таким образом, характеры неприводимых представлений взаимно ортогональны и нормированы на N .

Если приводимое представление составлено из некоторого числа неприводимых, т.е.

$$\Gamma = m_1 \Gamma_1 + m_2 \Gamma_2 + \dots + m_r \Gamma_r,$$

где m_i – числа, указывающие, сколько раз Γ_i встречается в Γ , то

для характера $\chi(\Gamma)$ представления Γ можно написать:

$$\chi(\Gamma) = m_1\chi(\Gamma_1) + m_2\chi(\Gamma_2) + \dots + m_s\chi(\Gamma_s).$$

Умножая $\chi(\Gamma)$ слева скалярно на $\chi(\Gamma_i)$, получим формулу (5).

г. Прямое произведение представлений. Очень часто в прикладных задачах встречаются выражения, которые содержат произведения функций, преобразующихся по тем или иным представлениям точечных групп. В частности, в §§ 2 и 3 предшествующей главы уже встречались интегралы вида $\langle \psi | \mathbf{D} | \varphi \rangle$, в которых как функции ψ и φ , так и оператор дипольного момента могут преобразовываться по различным неприводимым представлениям. Возникает естественный вопрос, по какому представлению в этих случаях будет преобразовываться подинтегральное выражение и как специфика получаемых преобразований будет отражаться на величине указанного интеграла.

Возьмем две функции: $u_i(x)$ и $v_j(y)$, зависящие каждая от своего набора переменных (обозначаемых символами x и y) и принадлежащие двум линейным пространствам \mathfrak{R}_1 и \mathfrak{R}_2 размерности S_1 и S_2 , на которых действуют два представления Γ_1 и Γ_2 , соответственно:

$$g_r u_i(x) = \sum_{k=1}^{S_1} G_{ik}(\Gamma_1; g_r) u_k(x),$$

$$g_r v_j(y) = \sum_{l=1}^{S_2} G_{jl}(\Gamma_2; g_r) v_l(y),$$

где g_r – элемент группы G , $G_{ik}(\Gamma_1; g_r)$ – элемент матрицы $\mathbf{G}(\Gamma_1; g_r)$ представления Γ_1 , отвечающей операции g_r . Произведение функций $u_i(x)v_j(y)$ при операции g_r будет преобразовываться следующим образом:

$$\begin{aligned} g_r u_i(x)v_j(y) &= g_r u_i(x)g_r v_j(y) = \\ &= \sum_{k,l=1} G_{ik}(\Gamma_1; g_r)G_{jl}(\Gamma_2; g_r)u_k(x)v_l(y) = \\ &= \sum_{k,l=1} G_{ij,kl}(\Gamma_1, \Gamma_2; g_r)u_k(x)v_l(y), \end{aligned} \quad (4.2.10)$$

причем величины

$$G_{ij,kl}(\Gamma_1, \Gamma_2; g_r) = G_{ik}(\Gamma_1; g_r) \cdot G_{jl}(\Gamma_2; g_r) \quad (4.2.11)$$

образуют квадратную матрицу порядка $S_1 \cdot S_2$ ($i, k = 1, 2, \dots, S_1$ и $j, l = 1, 2, \dots, S_2$), у которой номером строки являются два индекса –

i и j , а номером столбца – два индекса k и l . Можно показать (см. задачу 6), что матрицы с элементами $G_{ij,kl}$ также образуют представление Γ группы G , которое в общем случае является приводимым. Это представление Γ называется прямым произведением представлений Γ_1 и Γ_2 и обозначается следующим образом: $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ или $\Gamma = \Gamma_1 \otimes \Gamma_2$. Характер представления Γ получается обычным путем при суммировании диагональных элементов $G_{ij,ij}$ по всем возможным значениям индексов i и j :

$$\chi_{\Gamma}(g_r) = \sum_{i,j} G_{ij,ij}(\Gamma_1, \Gamma_2; g_r) = \left(\sum_{i=1}^{S_1} G_{ii}(\Gamma_1; g_r) \right) \left(\sum_{j=1}^{S_2} G_{jj}(\Gamma_2; g_r) \right) = \chi_{\Gamma_1}(g_r) \chi_{\Gamma_2}(g_r). \quad (4.2.12)$$

Следовательно, характер прямого произведения, т.е. представления Γ , равен просто произведению характеров представлений Γ_1 и Γ_2 , его порождающих. Для нахождения того, на какие неприводимые представления распадается Γ , далее надо использовать формулу (5).

Часто встречается такая ситуация, когда функции v_i принадлежат тому же подпространству, что и функции u_i , так что, например, $v_i = u_i$ (например, когда встречается произведение молекулярных орбиталей, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению). В этих случаях от базиса функций $u_i(x)u_i(y)$ имеет смысл, как правило, перейти к так называемому симметризованному базису, определяемому равенствами ($i \leq j$):

$$s_{ij} = \frac{1}{2} [u_i(x)u_j(y) + u_j(x)u_i(y)]; \quad (4.2.13)$$

$$t_{ij} = \frac{1}{2} [u_i(x)u_j(y) - u_j(x)u_i(y)].$$

При построении прямого произведения (10) базисные функции s_{ij} преобразуются друг через друга, и аналогично ведут себя функции t_{ij} , преобразующиеся лишь через функции t_{ij} . По существу, в симметризованном базисе прямое произведение распадается на два представления: одно из них определено на подпространстве \mathfrak{X}_1 функций s_{ij} , другое – на подпространстве \mathfrak{X}_2 функций t_{ij} . Пользуясь равенствами типа (10) и учитывая, что в этом случае $\Gamma_1 = \Gamma_2$, далее можно показать, что характер представления, действующего в \mathfrak{X}_1 , может быть записан следующим образом:

$$\chi(\mathfrak{X}_1; g) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(g) + \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(g^2),$$

тогда как для характера представления, действующего в \mathfrak{H}_2 , будет справедливо равенство

$$\chi(\mathfrak{H}_2; g) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(g) - \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(g^2). \quad (4.2.14)$$

Представление, определенное на \mathfrak{H}_1 , носит название симметризованного квадрата исходного представления Γ , а на \mathfrak{H}_2 – антисимметризованного квадрата. Происхождение этих названий очевидно. По аналогии могут быть определены и более высокие степени и симметризованные степени представлений.

д. Пример. Для иллюстрации высказанных выше общих положений рассмотрим следующий простой пример. Пусть имеется модельная система из трех протонов, каждый из которых находится на одной из координатных осей на расстоянии R_0 от начала системы координат (рис. 4.2.1), и из одного ядра атома азота, который находится на линии ON , направленной под одним и тем же углом к каждой из координатных осей, и удален от начала

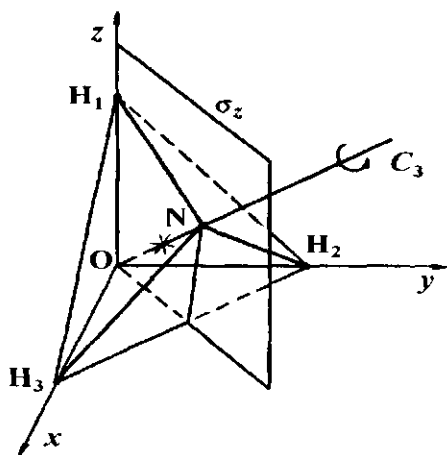


Рис. 4.2.1. Система из трех протонов и одного ядра N. Указаны элементы симметрии: ось C_3 и плоскость σ_z .

системы координат на расстояние R . Очевидно, что такая модель отвечает одной из возможных конфигураций ядер молекулы аммиака. Эта конфигурация обладает следующими шестью операциями симметрии: единичная e , поворот C_3 вокруг оси ON (в положительном направлении) на угол $2\pi/3$ и другой поворот (C_3^2) вокруг той же оси на угол $4\pi/3$, три отражения в трех плоскостях,

проходящих через ось ON и одну из координатных осей Ox , Oy и Oz (операции σ_x , σ_y и σ_z).

При выполнении этих операций ядро N остается на месте, а три либо два протона меняются местами. Если ввести вектор с компонентами h_1 , h_2 и h_3 , указывающими просто номера протонов, то при операциях симметрии компоненты векторов будут меняться местами, что можно представить с помощью матричного умножения следующим образом:

$$\begin{pmatrix} h_{i1} \\ h_{i2} \\ h_{i3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix}.$$

Матрицы $A(g)$, входящие в это равенство, для указанных операций симметрии таковы :

g	e	C_3	C_3^2	σ_x	σ_y	σ_z
$A(g)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
$\chi(\Gamma)$	3	0	0	1	1	1

В последней строке выписаны характеры представления, образованного матрицами $A(g)$.

Рассматриваемая группа есть не что иное, как точечная группа симметрии (обозначаемая как C_{3v}), порядок которой равен 6. Используя таблицы характеров точечных групп (см. следующий параграф и Приложение 2), можно найти, что у этой группы имеется 3 неприводимых представления, одно двумерное и два одномерных. Таблица характеров этих неприводимых представлений приведена ниже:

C_{3v}	e	C_3	C_3^2	σ_x	σ_y	σ_z
Γ_1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	2	-1	-1	0	0	0

Матрицы одномерных представлений совпадают с характерами, матрицы двумерного представления Γ_3 выписаны ниже (все эти

матрицы как для одномерных, так и для двумерного представления являются ортогональными):

$$\Gamma_3: \begin{array}{ccc} e & C_3 & C_3^2 \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \\ \sigma_x & \sigma_y & \sigma_z \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} \end{array}$$

С помощью формулы (5) можно установить, сколько раз каждое из неприводимых представлений содержится в приводимом трехмерном представлении Γ :

$$m(\Gamma_1) = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1,$$

$$m(\Gamma_2) = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1 - 1 \cdot 1) = 0,$$

$$m(\Gamma_3) = \frac{1}{6} (3 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) + 0 \cdot (-1) - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0) = 1.$$

Следовательно, представление Γ при подходящем выборе базиса переходит в прямую сумму двух неприводимых представлений: Γ_1 и Γ_3 .

Выпишем, наконец, для данной группы характеры прямых произведений, используя сокращенную запись, при которой классу эквивалентных операций отвечает одна колонка в таблице:

Прямое произведение	Операции группы			На какие неприводимые представления разбивается
	e	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$\Gamma_1 \times \Gamma_1$	1	1	1	Γ_1
$\Gamma_1 \times \Gamma_2$	1	1	-1	Γ_2
$\Gamma_1 \times \Gamma_3$	2	-1	0	Γ_3
$\Gamma_2 \times \Gamma_2$	1	1	1	Γ_1
$\Gamma_2 \times \Gamma_3$	2	-1	1	Γ_3
$\Gamma_3 \times \Gamma_3$	4	1	0	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3$
$[\Gamma_3 \times \Gamma_3]_{\text{sym}}$	3	0	1	$\Gamma_1 + \Gamma_3$
$[\Gamma_3 \times \Gamma_3]_{\text{asym}}$	1	1	-1	Γ_2

е. Заключительные замечания. Наличие симметрии позволяет проводить классификацию волновых функций по тем неприводимым представлениям (или, как часто говорят, по типам симметрии), которые присущи группе уравнения Шредингера. Оно приводит также к правилам отбора (см. §4 настоящей главы и следующие главы), в основе которых лежит теорема Вигнера–Экарта, и ко множеству других полезных аспектов использования симметрии при рассмотрении многоэлектронных молекулярных систем, на которые мы постоянно будем обращать внимание в главах, посвященных квантовой химии. Оно приводит и к конкретным формам законов сохранения для тех или иных квантовомеханических задач, позволяя при этом уменьшить размерность этих задач.

Выше мы не останавливались на том, к чему может привести включение времени в рассматриваемые преобразования (операции симметрии). Отметим лишь, что сама по себе эта переменная t может менять знак, т.е. претерпевать инверсию: $t \rightarrow -t$, что преобразует уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad \xrightarrow{t \rightarrow -t} \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(-t) = H(-t)\Psi(-t).$$

Однако, если при этом в уравнении одновременно перейти к комплексно сопряженным величинам справа и слева, то получим:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(-t) = H^*(-t)\Psi^*(-t).$$

Для зависимости гамильтониана от времени, обусловленной внешним электромагнитным полем, как следует из формул §4 гл. II, справедливо $H^*(-t) = H(t)$. Это означает, что оператор Z , осуществляющий инверсию времени с одновременным переходом к комплексно-сопряженным величинам, коммутирует как с гамильтонианом H , так и с оператором $i\hbar\partial/\partial t$. Следовательно, если $\Psi(t)$ была решением исходного временного уравнения Шредингера, то таковой будет и функция $\Psi^*(-t)$.

Задачи

1. Рассмотреть все возможные операции симметрии правильной n -угольной пирамиды и n -угольной призмы.

2. Пусть у группы G есть одномерное представление Γ_1 и комплексно-сопряженное ему представление Γ_1^* , которые не совпадают. Пусть группа G есть группа стационарного уравнения Шредингера. Показать, что если у уравнения Шредингера в этом

случае существует решение ψ , преобразующееся по представлению Γ_1 , то существует и отличное от него решение ψ^* , преобразующееся по представлению Γ_1^* и принадлежащее тому же собственному значению (дублет Крамерса).

3. Вращение в плоскости xu на угол φ задается ортогональной матрицей (оператором)

$$\begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi \\ \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}.$$

Каковы ее собственные значения и собственные функции?

4. Показать, что переход от одного ортонормированного базиса к другому, также ортонормированному, в конечномерном пространстве осуществляется унитарной (ортогональной) матрицей.

5. Показать, что унитарное приводимое представление является одновременно и вполне приводимым.

6. Показать, что матрицы прямого произведения представлений также образуют представление.

7. Из операций группы $g_1 = e, g_2, g_3, \dots, g_\lambda$ можно составить вектор-столбец

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \dots \\ \dots \\ g_N \end{pmatrix},$$

при действии на который любой из операций g_i группы (т.е. при умножении каждого элемента вектора на g_i) получается новый вектор

$$\mathbf{g}_i = g_i \mathbf{g},$$

отличающийся от исходного перестановкой его элементов. Такое преобразование вектора \mathbf{g} для каждого элемента группы g_i может быть представлено квадратной матрицей \mathbf{G}_i порядка n . Показать, что матрицы \mathbf{G}_i образуют представление группы.

Замечание: это представление называется регулярным.

8. Проверить, что матрицы $\mathbf{A}(g)$ в п. d образуют представление.

9. Построить регулярное представление для группы \mathbf{C}_{3v} из п. d . Выяснить, на какие неприводимые представления оно разбивается. На какие неприводимые представления разбивается регулярное представление для произвольной конечной группы?

§ 3. Системы тождественных частиц.

Группы перестановок и точечные группы симметрии

В настоящем параграфе будет продолжено обсуждение групп симметрии, присущих молекулярным системам конечных размеров. Мы не затронем при этом групп симметрии твердого тела или высокомолекулярных соединений, обсуждение которых фактически выходит за рамки настоящего изложения.

а. Перестановки тождественных частиц. Молекулярные системы, составляющие основной объект внимания квантовой химии, имеют ту характерную особенность, что они включают, как правило, некоторое число тождественных частиц, имеющих одни и те же массу, заряд, спин и т.п. Как уже было сказано в § 5 гл. II, оператор Гамильтона не меняется (и не должен меняться по физическим соображениям) при перестановке в нем индексов тождественных частиц, поскольку в противном случае у этих частиц имелась бы такая характеристика, по которой их можно было бы различить. Другими словами, оператор Гамильтона должен коммутировать со всеми операторами перестановок индексов тождественных частиц, так что группа перестановок S_N каждой подсистемы тождественных частиц есть группа уравнения Шредингера для всей системы. А это означает, что волновые функции Ψ как решения этого уравнения должны преобразовываться при действии на них операторов перестановок по какому-либо неприводимому представлению Γ группы S_N . Кроме того, если в начальный момент времени $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$ преобразовывалась по неприводимому представлению Γ , то и во все последующие моменты времени она будет преобразовываться именно по этому же представлению.

По какому конкретно представлению группы S_N волновая функция может преобразовываться (по любому или по каким-либо выделенным) квантовая механика отвечает лишь *постулатом*: волновые функции должны преобразовываться по полносимметричному представлению (т.е. оставаться без изменений), если тождественные частицы имеют целый спин s ; волновые функции должны преобразовываться по антисимметричному представлению (т.е. менять знак при каждой перестановке индексов двух частиц), если тождественные частицы имеют полуцелый спин s . Оба представления одномерные. Частицы с целым спином называются бозонами (по имени индийского физика Шатгьендраната Бóзе), а с полуцелым спином – фермионами (по имени итальянского физика Энрико Фёрми, работавшего в основном в США).

Так, в молекуле N_2H_4 имеется три подсистемы тождественных частиц: 18 электронов ($s = 1/2$), 4 протона ($s = 1/2$) и 2 ядра атома азота ($s = 1$ для ^{14}N и $s = 1/2$ для ^{15}N). Поэтому волновая функция должна быть антисимметричной при перестановках индексов электронов либо индексов протонов и симметричной при перестановках индексов ядер ^{14}N . Если же в молекулу входят вместо протонов дейтероны 2H ($s = 1$), то по перестановкам индексов дейтеронов волновая функция также должна быть полносимметрична.

Такой жесткий отбор по типам симметрии относительно перестановок проявляется в том, какие уровни энергии могут быть у системы, какие допустимы квантовые состояния и какова должна быть статистика в системе большого числа тождественных частиц. Требование к волновой функции быть антисимметричной или полносимметричной не зависит к тому же от того, насколько велик потенциал взаимодействия тождественных частиц между собой: если это взаимодействие пренебрежимо мало, как например, взаимодействие электронов двух атомов, находящихся на большом расстоянии друг от друга, все равно полная волновая функция системы должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов всех электронов этих атомов¹.

б. Группы перестановок. Группа S_N перестановок индексов N частиц, N предметов и т.п. включает $N!$ операций. Среди возможных перестановок выделяют транспозиции (элементарные перестановки двух предметов или индексов) и циклические перестановки, отвечающие, например, переходу индекса 1 на место 2, индекса 2 на место 3 и т.д. до индекса k , переходящего на место 1. Перестановки часто обозначают символом

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_N \end{pmatrix},$$

показывающим, что 1 переходит на место i_1 , 2 – на место i_2 и т.д. Так, циклическая перестановка трех индексов имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{либо} \quad \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

¹ Говоря о малости взаимодействия, мы имеем в виду лишь электромагнитные взаимодействия, а не те слабые взаимодействия, которые вводятся в теории элементарных частиц и ответственны за распад ряда мюонов, K -мезонов и Λ -гиперонов, а также за β -распад ядер.

Каждая перестановка может быть выполнена как последовательность того или иного числа транспозиций, причем эта последовательность может быть осуществлена разными путями с разным числом транспозиций. Характерно однако то, что для заданной перестановки это число всегда либо нечетно (включая сами транспозиции), либо четно. Так, первая из указанных циклических перестановок может быть записана в виде

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$$

или

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 3 \\ 3 & 1 \end{pmatrix} \text{ и т.п.,}$$

где в символах перестановок опущены не меняющиеся при транспозициях индексы. По этому признаку все перестановки делятся на четные (четное число транспозиций) и нечетные (нечетное число транспозиций). Указанная выше циклическая перестановка – четная.

В заключение этого пункта приведем еще две полезные для последующего формулы. Пусть $f(1, 2, \dots, N)$ – произвольная функция переменных 1-й, 2-й и т.д. частиц. Тогда оператор S , действующий согласно равенству

$$Sf(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{N!} \sum_P P f(1, 2, \dots, N), \quad (4.3.1)$$

в котором P – оператор перестановки, а суммирование ведется по всем перестановкам, переводит функцию $f(1, 2, \dots, N)$ в полносимметричную функцию f_{sym} , не меняющуюся при любой перестановке индексов частиц. Множитель $1/N!$ введен для того, чтобы выполнялось равенство $S^2 = S$. Так, для двух частиц $S = \frac{1}{2}(1 + P_{12})$

$$\text{и } S^2 = \frac{1}{4}(1 + P_{12})(1 + P_{12}) = \frac{1}{4}(1 + 2P_{12} + P_{12}^2) = \frac{1}{2}(1 + P_{12}) = S.$$

Аналогично оператор A , определенный соотношением

$$Af(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P f(1, 2, \dots, N), \quad (4.3.2)$$

где p – четность перестановки, а суммирование также ведется по всем перестановкам P , переводит функцию $f(1, 2, \dots, N)$ в антисимметричную функцию f_{asym} , меняющую знак при любой нечетной

перестановке. Например, пусть $f(1, 2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$. Тогда

$$\begin{aligned}
 Af(1, 2) &= \frac{1}{2} (1 - P_{12})\varphi_1(1)\varphi_2(2) = \\
 &= \frac{1}{2} [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \det\{\varphi_1, \varphi_2\},
 \end{aligned}$$

где символ $\det\{\varphi_1, \varphi_2\}$ обозначает определитель, составленный из функций φ_1 и φ_2 , зависящих каждая от переменных либо первой, либо второй частицы.

в. Точечные группы. Точечные группы симметрии встречаются главным образом при рассмотрении молекулярных систем, поэтому более детально разговор о них пойдет во второй части книги. Здесь же будет приведена краткая классификация операций, образующих точечные группы, и самих точечных групп.

Предварительно введем понятие прямого произведения групп¹. Пусть имеются две группы

$$G_1: g_1, g_2, \dots, g_{N_1} \quad \text{и} \quad G_2: h_1, h_2, \dots, h_{N_2}.$$

Тогда множество пар элементов $\{g_i, h_j\}$ с умножением по формуле

$$\{g_i, h_j\} \{g_k, h_l\} = \{g_i g_k, h_j h_l\} \quad (4.3.3)$$

называется прямым произведением $G = G_1 \otimes G_2$ двух групп G_1 и G_2 . Порядок группы G равен произведению порядков сомножителей. Если у групп G_1 и G_2 нет общих элементов (кроме единичной операции) и они определены как совокупность операций на одном и том же классе объектов, то каждую пару $\{g_i, h_j\}$ можно записать как произведение $g_i h_j$. Формула (3) и ассоциативность умножения в группе в этом случае показывают, что $(g_i h_j)(g_k h_l) = g_i (h_j g_k) h_l$, а в то же время $g_i h_j \cdot g_k h_l = g_i g_k \cdot h_j h_l = g_i (g_k h_l) h_j$, т.е. операции h_j и g_k должны коммутировать при любых индексах j и k .

Пусть, например, рассматриваются операции симметрии в трехмерном пространстве и группа G_1 включает единичный элемент e и отражение g_1 в плоскости xu , а группа G_2 — элемент e и поворот h_1 вокруг оси z на угол π . Прямое произведение этих групп будет содержать 4 элемента: единичный $\{e, e\}$; отражение в плоскости xu : $\{g_1, e\}$; поворот вокруг оси z : $\{e, h_1\}$ и инверсию $\{g_1, h_1\}$, при которой $x \rightarrow -x$, $y \rightarrow -y$ и $z \rightarrow -z$.

¹ Выше было рассмотрено прямое произведение представлений, которые, как уже говорилось, в общем случае тоже являются группами, образованными матрицами!

Вернемся теперь к точечным группам. Эти группы обычно включают следующие операции:

1. Повороты вокруг некоторой оси симметрии на углы $\frac{2\pi}{n}k$ (n – целое, $k = 1, 2, \dots, n-1$). Такая ось симметрии называется осью симметрии n -го порядка, она обозначается соответствующим числовым символом n . Операции поворота обозначаются как $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$. Очевидно, что $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$ для любого $k \leq n-1$, где $C_n^{-k} = (C_n^k)^{-1}$. Ось симметрии с максимальным n называется главной осью.

2. Отражения в плоскостях симметрии, обозначаемых буквой m . Операция отражения в плоскости, проходящей через главную ось, обозначается как σ_v (v – *vertical*, поскольку главная ось обычно выбирается направленной по оси z). Операция отражения в плоскости, перпендикулярной главной оси, обозначается как σ_h (h – *horisontal*). Кроме того, вводят еще операции отражения σ_d (d – *diagonal*), о которых будет сказано позже.

3. Инверсия (в начале системы координат), при которой вектор \mathbf{r} переходит в вектор $-\mathbf{r}$, т.е. все три декартовых координаты меняют знак на обратный. Инверсия обозначается либо символом i , указывающим на наличие центра инверсии, либо символом I , указывающим на наличие операции инверсии.

4. Зеркальные повороты: повороты на угол $\frac{2\pi}{n}k$ с последующим отражением в плоскости σ_h . Они обозначаются как S_n^k и для точечных групп существенны прежде всего тогда, когда n превосходит порядок главной поворотной оси симметрии. Зеркально-поворотная ось обозначается символом \bar{n} . В кристаллохимии под зеркальными поворотами обычно подразумевают поворот вокруг оси n -го порядка (оси z) с последующей инверсией. Поскольку инверсия может быть представлена как последовательность, например, двух операций – отражения в плоскости xy и поворота вокруг оси z на угол π , то эти два определения зеркальных поворотов отличаются друг от друга именно на такой поворот вокруг оси z .

Те или иные сочетания указанных операций симметрии (с неподвижным при всех операциях началом системы координат, т.е. операций точечной симметрии) приводят к точечным группам. Эти группы обозначаются либо по тем пространственным элементам, которые порождают операции симметрии, например n, m, i , либо

по самим имеющимся в группе операциям симметрии. Первый способ приводит к так называемой международной символике обозначения точечных групп, второй – к символике Шёнфлиса (Далее, как и в случае Э. Шрёдингера, будем писать e вместо ϵ). В квантовой механике молекул обычно используется символика Шенфлиса, поэтому мы будем пользоваться далее именно ею, однако в настоящем параграфе при введении обозначений точечных групп будем приводить и международную символику (наиболее распространенную в кристаллохимии).

Для молекул обычно встречаются следующие точечные группы:

1. Группы C_n (международный символ: n), включающие n поворотов $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$.

2. Группы C_i (т.е. 1) и C_s (т.е. m), включающая каждая по два элемента: единичный и инверсию (C_i) либо единичный и отражение в плоскости $\sigma(C_s)$.

3. Группы C_{nv} , состоящие из поворотов C_n^k , отражений σ_v и их произведений. Эти группы отвечают симметрии правильной n -угольной пирамиды. Для нечетных n ($= 3, 5, \dots$) имеется n эквивалентных плоскостей отражения, переходящих друг в друга при поворотах C_n^k . В международной символике это группы $3m, 5m$ и т.п. Для четных n плоскости симметрии разбиваются на два эквивалентных класса – m и m' , первые из них проходят, например, через противоположные вершины многоугольника в основании пирамиды (им отвечают операции отражения σ_v), вторые – через середины противоположных сторон, т.е. по биссектрисе угла между двумя соседними плоскостями σ_v (отвечающие им операции отражения обозначаются как σ_d). В международной символике при четных n получаются обозначения $2mm, \text{ или } mm2; mm4$ и т.п.

4. Группы C_{nh} , состоящие из поворотов C_n^k и отражения σ_h в плоскости m , перпендикулярной оси симметрии. При нечетных n группы C_{nh} наряду с поворотами включают зеркальные повороты S_n , при четных n – инверсию I . В международной символике это группы $2/m, 3/m$ и т.п. (символ $/m$ указывает, что плоскость симметрии m перпендикулярна главной оси симметрии). При четном n эти группы могут быть записаны в виде прямого произведения $C_n \otimes C_i$ либо в виде $C_n \otimes C_s$, тогда как при нечетном – только в виде $C_n \otimes C_s$. (В приведенном выше примере прямого произведения была получена группа $C_{2h} = C_2 \otimes C_i$.)

5. Группы D_n , состоящие из поворотов C_n^k и поворотов C_2

вокруг n осей симметрии второго порядка, перпендикулярных главной оси. Это группы операций поворотов правильных n -угольных призм, совмещающих их с собой. Группа D_2 обозначается также как V , в международной символике – как 222 (три взаимно перпендикулярных оси симметрии второго порядка). Остальные группы D_n обозначаются как $n/2$ либо как $n/22$ в зависимости от того, нечетно или четно n . Косая черта при этом подчас опускается.

6. Группы D_{nh} включают наряду с операциями симметрии группы D_n также и отражения в плоскостях m и m' , т.е. операции σ_v и σ_h . Их обозначения в международной символике: n/mm – для нечетных n и n/mmm – для четных n ; эти обозначения для, например, четных n указывают, что есть ось симметрии n -го порядка, операция σ_h отражения в плоскости m и операции σ_v и σ_v' отражения в двух классах неэквивалентных плоскостей m' и m'' , проходящих через ось n . Оси симметрии второго порядка получаются как линии пересечения плоскостей m и m' (либо m''). Группа D_{2h} обозначается при этом как mmm . Как и для группы C_{nh} можно установить, что $D_{nh} = D_n \otimes C_s$, при нечетных n либо $D_{nh} = D_n \otimes C_i$, при четных n .

7. Группы S_n включают зеркальные повороты вокруг зеркально-поворотной оси n -го порядка. Для нечетных n они совпадают с группами D_n . Для четных n , когда $n = 2k$ и k – нечетно, $S_{2k} = C_k \otimes C_i$. Как уже было сказано, в международной символике зеркально-поворотной оси \bar{n} отвечает поворот на угол $(2\pi/n)k$ с последующей инверсией. В этом случае группа обозначается как \bar{n} . Она соответствует группе S_{2n} в обозначениях Шенфлиса.

8. Группы D_{nd} включают операции группы S_{2n} и повороты вокруг осей второго порядка, перпендикулярных главной оси. Эти группы отвечают “скошенной” призме: две правильные n -угольные призмы поставлены друг на друга и потом одна из них повернута относительно другой на угол π/n вокруг главной оси (рис. 4.3.1).

9. Группы T и T_d . Группа T состоит из всех поворотов, совмещающих правильный тетраэдр сам с собой. У правильного тетраэдра есть 4 оси третьего порядка, проходящие каждая через одну из вершин и 3 оси второго порядка, проходящие через середины противоположных ребер. Группа T_d есть группа всех операций симметрии правильного тетраэдра ($T_d = T \otimes C_s = D_2 \otimes C_{3v}$). Она включает 24 элемента. У этой группы наряду с одно- и двумерными неприводимыми представлениями есть и трехмерные представления. Обозначение в международной символике $\bar{4} 3 m$.

10. Группы O и O_h – группа операций поворотов и группа всех операций симметрии правильного октаэдра. Международный символ для группы O_h : $m\bar{3}m$ (рис. 4.3.1).

11. Группы I поворотов и I_h всех операций симметрии правильного икосаэдра.

12. Группы $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$ – группы симметрии линейных и линейных гомоядерных (центросимметричных) молекул. Имеется ось симметрии бесконечного порядка, бесконечное число плоскостей m , проходящих через эту ось, а у группы $D_{\infty h}$ и инверсия. Их обозначения в международной символикe: ∞m и ∞/m (или $\infty/m\bar{1}$) соответственно.

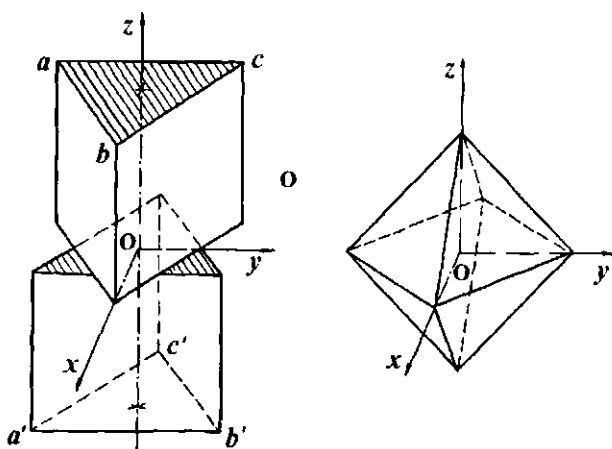


Рис. 4.3.1. а – “Скошенная” призма (симметрия точечной группы D_{3d}) и б – правильный октаэдр (симметрия точечной группы O_h).

2. **Обозначения неприводимых представлений точечных групп.** Для обозначения этих представлений обычно используют следующие буквы: A и B для одномерных, E для двумерных, F (или T) для трехмерных, G , H и т.д. для четырех-, пяти- и т.д. мерных неприводимых представлений. Если в одномерном представлении операции C_n отвечает 1, то это A -представление, если -1 , то B -представление. Символы одномерных представлений, у которых операции симметрии σ_h отвечает 1, снабжаются штрихом, а если -1 , то двумя штрихами: A' и A'' . Символы представлений, у которых операции инверсии отвечает единичная матрица (так называемые четные представления), снабжаются внизу справа индексом g (от немецкого *gerade* – четный), а если

единичная матрица, умноженная на -1 (нечетные представления), — то индексом u (от *ungerade* — нечетный): например, B_g и B_u . Кроме того, представления могут быть при прочих равных символах просто пронумерованы: $A_{1g}, A_{2g}, F_{1u}, F_{2u}$ и т.п., где цифры в нижних индексах как раз и представляют собой эти номера. Отметим еще, что для одноэлектронных функций при обозначении тех представлений, по которым они преобразуются, как правило, используют строчные латинские буквы: e_{2g}, a_{1u}, a'' и т.п.

У групп C_{3v} и D_{3h} обозначения представлений обычно иные, что определяется следующим. В силу цилиндрической симметрии задачи электронные волновые функции могут быть представлены в виде произведения, содержащего в качестве одного сомножителя функцию угла поворота системы электронов вокруг оси C_x , а в качестве второго — функцию остальных переменных, которые обозначим одним символом q :

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \chi_\Lambda(\varphi)\Phi(q).$$

Функция $\chi_\Lambda(\varphi)$, как можно показать, является собственной для оператора проекции $L_z = -i\partial/\partial\varphi$ электронного орбитального момента на ось молекулы с собственным значением Λ и имеет обычный для таких операторов вид: $\chi_\Lambda(\varphi) = Ae^{i\Lambda\varphi}$. При этом функции, отвечающие значениям $\pm\Lambda$, вырождены по энергии (оператор Гамильтона зависит от L_z^2) и преобразуются по двумерным вещественным представлениям, нумеруемым по значению $|\Lambda|$, как и в случае атома водорода, но только с заменой соответствующих латинских букв на прописные греческие:

Квантовое число Λ	0	1	2	3	4	...
Представление (тип симметрии)	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

Задачи

1. Четными или нечетными являются перестановки:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 4 & 2 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 4 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 4 & 3 \end{pmatrix}?$$

2. Объясните, что означают представленные ниже обозначения неприводимых представлений и приведите примеры тех

точечных групп, у которых такие представления могут встретиться:

$$A', A'', B_2, E, E_g, A_u, A_{2u}.$$

3. Какого типа представления должны получиться для следующих прямых произведений:

$$A'' \otimes A'', A \otimes B, A_u \otimes E_g, B_g \otimes E_u?$$

§ 4. Теорема Вигнера-Эккарта и правила отбора

Операции симметрии, как уже говорилось, представляют собой некоторые преобразования переменных, так что

$$g\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi(g\mathbf{r}_1, g\mathbf{r}_2, \dots, g\mathbf{r}_n)$$

для любой операции g группы симметрии G . Каждая из функций Ψ преобразуется по некоторому представлению, приводимому или неприводимому, также как и более сложные конструкции, например произведения таких функций. При этом произведения функций, преобразующихся по неприводимым представлениям, сами преобразуются по прямым произведениям неприводимых представлений (см. § 2). Эти результаты при некоторых дополнительных утверждениях приводят к ряду весьма важных следствий, широко используемых в квантовой механике атомов и молекул.

а. Интегралы от базисных функций неприводимых представлений. Пусть для некоторого неприводимого представления Γ размерности r имеется система базисных функций φ_i ($i = 1, 2, \dots, r$), преобразующихся операциями группы симметрии друг через друга. Рассмотрим интегралы от этих функций по всей области изменения переменных, на которой они определены (будем также считать, что эти интегралы сходятся, т.е. конечны):

$$I_i = \int \varphi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Интеграл $I_i(g_k) = \int g_k \varphi_i d\tau$ ($d\tau = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n$) допускает замену переменных, преобразующую $g_k \mathbf{r}_i$ вновь в \mathbf{r}_i , т.е. замену, осуществляемую обратной операцией g_k^{-1} . При этом $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n$ перейдет в $d(g_k^{-1} \mathbf{r}_1) d(g_k^{-1} \mathbf{r}_2) \dots d(g_k^{-1} \mathbf{r}_n) = |J| d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n$, где J — якобиан преобразования, т.е. определитель, составленный из частных производных вида $\partial(g_k^{-1} x_{i\alpha}) / \partial x_{j\beta}$ а $x_{i\alpha}$ — компонента с индексом

α ($= 1, 2$ или 3) радиуса-вектора \mathbf{r}_i . Коль скоро операции симметрии суть линейные преобразования компонент векторов, осуществляемые унитарными матрицами, то $|J| = 1$, так что $I_i(g_k) = I_i(e) = \int \varphi_i d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n$ для любой операции $g_k \in G$. Следовательно, все интегралы от функций $g_k \varphi_i$ одинаковы.

Введем теперь функцию

$$\Phi = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N g_k \varphi_i \quad (4.4.1)$$

(N – порядок группы), называемую средним функции φ_i по группе. Интеграл от этой функции

$$\int \Phi d\tau = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int g_k \varphi_i d\tau = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N I_i = I_i$$

также, как следует из этой цепочки равенств, равен I_i . С другой стороны, если подействовать на функцию Φ любой операцией группы g_l , то она не изменится, так как

$$g_l \Phi = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (g_l g_k) \varphi_i = \frac{1}{N} \sum_{k'=1}^N g_{k'} \varphi_i,$$

и когда k пробегает все значения индексов операций группы, то же самое делает и k' (хотя и в другой последовательности), так что $g_l \Phi = \Phi$. Очевидно, что Φ преобразуется по полносимметричному представлению Γ_s группы. Если же функция φ_i преобразовывалась по неприводимому представлению Γ , отличному от Γ_s , то каждая из функций $g_k \varphi_i$ также будет преобразовываться по этому представлению, а потому их сумма не может преобразовываться по полносимметричному представлению. Другими словами, операции g_k не выводят функцию φ_i за пределы пространства \mathfrak{R}_s , на котором действует представление Γ , как и переход к линейной комбинации функций $g_k \varphi_i$. Поэтому Φ должна содержаться в \mathfrak{R}_s , а с другой стороны, она преобразуется по представлению, отличному от Γ . Единственная возможность для разрешения этого противоречия заключается в том, что Φ , а вместе в нею и I_i , равны нулю.

Таким образом, интеграл от функции, преобразующейся по неприводимому представлению Γ , отличному от единичного, или полносимметричного представления Γ_s , равен нулю. Как следует из этого рассуждения, от условия сходимости интеграла I_i можно, вообще говоря, отказаться. Если функция φ преобразуется по приводимому представлению $\Gamma_{\text{пр}}$, которое может быть приведено

к сумме неприводимых Γ_u , то функция φ может быть записана как сумма функций, каждая из которых преобразуется по одному из этих неприводимых представлений: $\varphi = \sum_u \varphi_u$, причем сумма берется по всем тем u , которые входят в сумму $\Gamma_{\text{пр}} = \sum t_u \Gamma_u$, множитель t_u указывает, сколько раз Γ_u встречается в $\Gamma_{\text{пр}}$. Интеграл от функции φ будет отличен от нуля только тогда, когда φ содержит слагаемое, преобразующееся по полносимметричному представлению.

б. Матричные элементы операторов. Перейдем теперь к более сложной конструкции, когда вычисляются матричные элементы тех или иных операторов квантовой механики. Подынтегральное выражение в этом случае содержит произведение функций φ^* и $A\psi$, где A – оператор, матричный элемент которого и определяется функциями φ и ψ .

Оператор A при действии операций симметрии преобразуется тем или иным способом: так, оператор Гамильтона остается без изменений (ведь рассматривается группа операций, относительно которых уравнение Шредингера инвариантно), так же как не меняются по отдельности операторы кинетической и потенциальной энергии. Следовательно, операторы H , T и V полносимметричны относительно операций группы симметрии. В то же время оператор дипольного момента $D = \sum_{\alpha} q_{\alpha} r_{\alpha}$ таковым не является. Например, в случае группы C_{3v} , главная ось симметрии которой направлена по оси z , при всех операциях симметрии D_z не меняется, тогда как D_x и D_y преобразуются друг через друга. Различно будут преобразовываться в этом случае и компоненты квадрупольного момента, пропорциональные $x^2 + y^2$, xy , xz , $x^2 + z^2$, $y^2 + z^2$, yz .

В целом же функция $A\psi$ будет преобразовываться по прямому произведению представлений Γ_A и Γ_{ψ} , тогда как все подынтегральное выражение матричного элемента преобразуется по прямому произведению трех представлений: Γ_{φ}^* , Γ_{ψ} и Γ_A . Представление Γ_{φ}^* совпадает с Γ_{φ} , если его матрицы вещественны (т.е. ортогональны). В противном случае Γ_{φ}^* и Γ_{φ} различны. Кроме того, если функции φ и ψ суть базисные функции одного и того же пространства, на котором действует неприводимое представление Γ_{ψ} , то в $\Gamma_{\psi} \otimes \Gamma_{\psi}$ должен быть взят лишь симметризованный квадрат Γ_{ψ} .

Таким образом, подынтегральное выражение матричного элемента $\langle \varphi | A | \psi \rangle$ преобразуется как одна из компонент

линейного пространства, на котором действует представление $\Gamma_{\varphi}^* \otimes \Gamma_A \otimes \Gamma_{\psi}$. Для оператора H представление Γ_A есть не что иное как Γ_{φ} , и поэтому поведение $\varphi^* H \psi$ определяется представлением $\Gamma_{\varphi}^* \otimes \Gamma_{\psi}$.

в. Теорема Вигнера–Эккарта. Как говорилось в § 2, характер прямого произведения двух представлений для любой операции g_k равен произведению характеров этих представлений: $\chi_{\Gamma_1 \otimes \Gamma_2}(g_k) = \chi_{\Gamma_1}(g_k) \chi_{\Gamma_2}(g_k)$. Для того, чтобы выяснить, будет ли в этом прямом произведении содержаться единичное представление, надо воспользоваться формулой (4.2.5):

$$m_s = \frac{1}{N} \sum_{g_k} \chi_{\Gamma_s}(g_k) \chi_{\Gamma_1 \otimes \Gamma_2}(g_k) = \frac{1}{N} \sum_{g_k} \chi_{\Gamma_1}(g_k) \chi_{\Gamma_2}(g_k),$$

поскольку $\chi_{\Gamma_s}(g_k) = 1$ для любого k . Правая часть последнего равенства соответствует той же формуле (4.2.5), если бы мы выясняли, сколько раз представление Γ_1 содержится в представлении Γ_2 . Но оба эти представления по исходному утверждению неприводимые. Это означает, что Γ_1 содержится (один раз) в Γ_2 , только если эти представления совпадают.

Учитывая это обстоятельство и сказанное в п. а, можем теперь сформулировать утверждение, носящее название теоремы Вигнера–Эккарта:

– матрица полносимметричного оператора A в базисе функций, преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии, имеет блочно-диагональный вид, причем каждый диагональный блок относится к одному неприводимому представлению (т.е. содержит матричные элементы на функциях одного и того же представления);

– матрица оператора A , преобразующегося по неполносимметричному представлению, содержит лишь те ненулевые блоки с элементами $\langle \varphi_i | A | \varphi_k \rangle$, в которых φ_i и $A\varphi_k$ преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению.

Следовательно, матрица оператора Гамильтона будет иметь вид, представленный на следующей странице. Символами представлений здесь обозначены те блоки, которые содержат матричные элементы на функциях, базисных для этих представлений.

Высказанное выше утверждение составляет, по существу, лишь первую половину теоремы Вигнера–Эккарта. Вторая ее половина связана со структурой блоков, относящихся к вырожденным представлениям. Ниже лишь на примере будет пояснено

содержание этой второй половины теоремы, тем более что в прикладных проблемах, как правило, бывает достаточно ограничиться лишь утверждением, приведенным выше.

$$H = \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \Gamma_1 & 0 & 0 & \dots \\ \hline 0 & \Gamma_2 & 0 & \dots \\ \hline 0 & 0 & \Gamma_3 & \dots \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hline \end{array}$$

Итак, пусть φ_1, φ_2 и φ_3 – базисные функции неприводимого трехкратно вырожденного представления Γ . Для полносимметричного оператора A подынтегральные выражения матричных элементов на этих функциях $\langle \varphi_i | A | \varphi_k \rangle$ ($i, k = 1, 2, 3$) будут преобразовываться по представлению $\Gamma \otimes \Gamma = \Gamma_s \oplus \dots$, т.е. это представление будет приводимо и будет содержать лишь один раз полносимметричное представление Γ_s . Нетрудно заметить, что функцией, преобразующейся по Γ_s , будет следующая:

$$\varphi_s = \varphi_1^* A \varphi_1 + \varphi_2^* A \varphi_2 + \varphi_3^* A \varphi_3.$$

Действительно,

$$\begin{aligned} g_k \varphi_s &= \sum_{\alpha=1}^3 (g_k \varphi_\alpha^*) (g_k A \varphi_\alpha) = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\sum_{\beta=1}^3 c_{k,\alpha\beta}^* \varphi_\beta^* \right) \left(\sum_{\gamma=1}^3 c_{k,\alpha\gamma} A \varphi_\gamma \right) = \\ &= \sum_{\beta,\gamma=1}^3 \left(\sum_{\alpha=1}^3 c_{k,\alpha\beta}^* c_{k,\alpha\gamma} \right) (\varphi_\beta^* A \varphi_\gamma) = \sum_{\beta,\gamma=1}^3 \delta_{\beta\gamma} (\varphi_\beta^* A \varphi_\gamma) = \sum_{\beta=1}^3 (\varphi_\beta^* A \varphi_\beta) = \varphi_s, \end{aligned}$$

где учтена ортогональность (или унитарность) матриц представления C_k . Полученный результат сразу же показывает, что функции $\varphi_\alpha^* A \varphi_\beta$ ($\alpha \neq \beta$) преобразуются по представлениям, которые не содержат полносимметричную компоненту, а потому интегралы

от них должны быть равны нулю. Кроме того, можно также показать, что все интегралы $A_{\alpha\alpha} = \langle \varphi_\alpha | A | \varphi_\alpha \rangle$ равны друг другу. Поэтому блок матрицы A , отвечающий функциям φ_1, φ_2 и φ_3 , будет иметь следующий вид:

...
...	$A_{\alpha\alpha}$	0	0	...
...	0	$A_{\alpha\alpha}$	0	...
...	0	0	$A_{\alpha\alpha}$...
...

Совершенно аналогичная ситуация возникает тогда, когда имеются два поднабора функций $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и ψ_1, ψ_2, ψ_3 , преобразующихся каждый по неприводимому представлению Γ и выбранных так, что на каждом поднаборе матрицы представления для каждой операции симметрии одни и те же. Рассуждения, подобные тем, что были проведены выше, показывают, что блок матрицы A , отвечающий этим двум поднаборам, приобретает следующую форму:

	φ_1	φ_2	φ_3	ψ_1	ψ_2	ψ_3
φ_1	A_{11}	0	0	B	0	0
φ_2	0	A_{11}	0	0	B	0
φ_3	0	0	A_{11}	0	0	B
ψ_1	B	0	0	A_{11}'	0	0
ψ_2	0	B	0	0	A_{11}'	0
ψ_3	0	0	B	0	0	A_{11}'

где $A_{11} = \langle \varphi_1 | A | \varphi_1 \rangle$, $A_{11}' = \langle \psi_1 | A | \psi_1 \rangle$ и $B = \langle \varphi_1 | A | \psi_1 \rangle$.

Обобщение этих утверждений о структуре матрицы A в блоках, относящихся к представлениям произвольной размерности при произвольных числах m_i , повторения поднаборов функций, преобразующихся по одному и тому же представлению, и составляет вторую половину теории Вигнера–Эккарта.

г. Правила отбора. Для операторов, преобразующихся по неполносимметричным представлениям, отличными от нуля оказываются и матричные элементы недиагональных блоков, хотя в целом положение здесь имеет общие черты с обсуждавшимся выше хотя бы по той причине, что не все недиагональные матричные элементы отличны от нуля: часть из них по симметрии также обращается в нуль. А эти недиагональные матричные элементы оказываются важными при анализе интенсивностей переходов между различными состояниями.

В § 3 гл. III уже было показано, что вероятность испускания или поглощения света, т.е. вероятность перехода, вынуждаемого внешним монохроматическим электромагнитным полем, пропорциональна квадрату модуля дипольного момента перехода, а для плоскополяризованного излучения при фиксированной ориентации молекулы – квадрату модуля соответствующей компоненты дипольного момента. Поэтому, если матричный элемент дипольного момента перехода по симметрии обращается в нуль, вероятность перехода будет также равна нулю. В таких случаях говорят, что переход запрещен по симметрии, в противном же случае говорят о разрешенных переходах. Установление только лишь на основании соображений симметрии того, являются ли переходы из каждого заданного состояния в состояния той же или другой симметрии разрешенными или запрещенными, носит название отбора переходов, а потому совокупность общих утверждений о том, какие переходы запрещены по симметрии (все же остальные, очевидно, разрешены), носит название правил отбора по симметрии¹.

Если дипольный переход оказывается запрещенным, то, как правило, разрешены переходы, обусловленные более высокими членами разложения амплитуды векторного потенциала по степеням компонент r , прежде всего – квадрупольным моментом

¹ Бывают правила отбора и по другим характеристикам, например по спину, т.е. по мультиплетности состояний, участвующих в переходах. Бывают и приближенные правила отбора, когда переходы оказываются хотя и разрешенными, но соответствующие матричные элементы операторов перехода близки к нулю настолько, что ими с высокой степенью точности можно пренебречь.

системы заряженных частиц. Обычно интенсивность таких переходов на несколько порядков ниже по сравнению с разрешенными дипольными переходами.

При комбинационном рассеянии вероятность перехода оказывается связанной с матричным элементом поляризуемости перехода (см. § 3 гл. III). Выпишем этот матричный элемент в несколько упрощенном виде, опуская несущественные для общего представления коэффициенты:

$$\langle \varphi_i | \alpha | \varphi_j \rangle \sim \sum_k \left(\frac{\omega_{ik}}{\omega - \omega_{ik}} - \frac{\omega_{kj}}{\omega - \omega_{kj}} \right) \langle \varphi_i | \mathbf{D} | \varphi_k \rangle \langle \varphi_k | \mathbf{D}^T | \varphi_j \rangle.$$

Вектор \mathbf{D} записан здесь в виде вектора-столбца с компонентами D_x, D_y, D_z , каждый матричный элемент $\langle \varphi_i | \mathbf{D} | \varphi_k \rangle$ также представляет собой вектор-столбец, при умножении которого на вектор-строку $\langle \varphi_k | \mathbf{D}^T | \varphi_j \rangle$ получается матрица 3-го порядка, элементы которой определяют вероятности переходов при той или иной поляризации световой волны. Следовательно, переход при комбинационном рассеянии будет возможен, лишь если отличны от нуля одновременно матричные элементы $\langle \varphi_i | D_\alpha | \varphi_k \rangle$ и $\langle \varphi_k | D_\beta | \varphi_j \rangle$. Однако, поскольку здесь ведется суммирование по k , то среди возбужденных состояний, как правило, найдется такое состояние, для которого матричные элементы одновременно отличны от нуля.

При расчетах интенсивностей переходов, связанных с вращением плоскости поляризации световой волны, возникают в качестве определяющих вращательную силу перехода матричные элементы магнитного момента и т.д. Для каждого из рассмотренных выше случаев будут получаться свои точные или приближенные правила отбора, определяющие вероятности соответствующих переходов.

д. Пример. Пусть имеется некоторая система зарядов q_α ($\alpha = 1, 2, \dots, N$), причём внешнее поле, действующее на систему, имеет симметрию точечной группы C_{2v} (с неподвижной точкой в центре масс зарядов и с осью симметрии 2-го порядка, направленной по оси z). В общем случае у такой системы, как показывает таблица характеров неприводимых представлений этой группы,

C_{2v}	e	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
A_1	1	1	1	1	$z; x^2, y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x; xz$
B_2	1	-1	-1	1	$y; yz$

могут быть состояния 4 типов: A_1, A_2, B_1, B_2 . В правой части таблицы показано, по каким неприводимым представлениям преобразуются величины x, y и z , определяющие характер преобразования компонент дипольного момента, а также величины x^2, y^2, z^2, xy, xz и yz , отвечающие соответствующим компонентам квадрупольного момента или поляризуемости.

Для дипольных переходов из состояний типа A_1 будут разрешены лишь переходы в состояния A_1 при поляризации волны по оси z и переходы в состояния типа B_1 и B_2 при поляризации световой волны по направлениям x и y соответственно; дипольные переходы в состояния типа A_2 вообще будут запрещены. Как следует из таблицы, такой переход может проявиться лишь при комбинационном рассеянии или под влиянием x -компоненты квадрупольного момента системы.

Задачи

1. Матрица гамильтониана в базисе функций χ_α ($\alpha = 1, 2, \dots, M$), преобразующихся по неприводимым представлениям группы симметрии системы, имеет блочно-диагональный вид. Какова при этом будет структура матрицы интегралов перекрывания S с элементами $\langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle$?

2. Показать, что оператор кинетической энергии системы частиц инвариантен относительно операций симметрии.

3. Рассмотреть правила отбора для дипольных переходов у системы зарядов с внешним полем, имеющим симметрию точечной группы а) C_{3v} ; б) C_{4v} и в) S_4 .

4. Найти правила отбора по симметрии для дипольного момента перехода гармонического осциллятора.

5. Разрешены ли в атоме водорода дипольные переходы, при которых сохраняется орбитальное квантовое число l ?

6. Пусть оператор Гамильтона явно от спиновых операторов не зависит. Как можно сформулировать тогда правила отбора по спину для дипольных моментов перехода?

Глава V

Общие вопросы решения молекулярных задач

§ 1. Молекулярное уравнение Шредингера

Квантово-механическое рассмотрение атомных и молекулярных систем зависит от того, являются ли такие системы свободными или имеется внешнее поле, действующее на частицы составляющие атом или молекулу. Более просты, вообще говоря, построения в тех случаях, когда эти системы свободны, а потому с них мы и начнем изложение квантовой механики молекул. При этом до тех пор, пока не будет особой необходимости, различать атомы и молекулы не будем. Кроме того, будем использовать систему атомных единиц.

а. Стационарное уравнение Шредингера. Для свободных систем можно перейти от исходного временного к стационарному уравнению Шредингера, которое записывается в обычном виде:

$$H\Psi = E\Psi \quad (5.1.1)$$

с гамильтонианом

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (5.1.2)$$

где отдельные слагаемые имеют смысл

– кинетической энергии ядер:

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} p_{\alpha}^2 = - \sum_{\alpha=1}^k \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}; \quad (5.1.3a)$$

– кинетической энергии электронов:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} p_i^2 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i; \quad (5.1.3б)$$

– потенциала взаимодействия электронов между собой, представляемого, например, кулоновским взаимодействием:

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (5.1.3в)$$

где r_{ij} – расстояние между электронами с индексами i и j ;

– потенциала взаимодействия электронов с ядрами:

$$V_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}}, \quad (5.1.3г)$$

где Z_α – заряд ядра α , $R_{i\alpha}$ – расстояние от электрона i до ядра α ;
– потенциала взаимодействия ядер между собой:

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \quad (5.1.3д)$$

где $R_{\alpha\beta}$ – расстояние между ядрами с индексами α и β . Конечно, в более общем подходе, когда рассматриваются и другие взаимодействия в системе, например взаимодействие каждого электрона с магнитным полем остальных электронов, приведенных выражений для потенциалов уже будет недостаточно. Характерно, однако, что при этом будут выполняться следующие соотношения:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j), \quad (5.1.4а)$$

где $g(i, j) = g(j, i)$ – некоторая функция, зависящая от переменных i - и j -го электронов, симметричная относительно перестановки этих переменных и по своему аналитическому виду одна и та же для любой пары электронов;

$$V_{en} = \sum_{v=1}^s \sum_{i} V_v(\alpha_v, i), \quad (5.1.4б)$$

где $V_v(\alpha_v, i)$ – одна и та же функция для каждой пары, состоящей из ядра вида v с индексом α_v (например, любого из протонов в молекуле углеводорода) и электрона с индексом i ; число s указывает, сколько различных видов ядер встречается в молекуле;

$$V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{v,\mu=1}^s \sum_{\alpha_v, \beta_\mu} V_{v\mu}(\alpha_v, \beta_\mu), \quad (5.1.4в)$$

где $V_{v\mu}(\alpha_v, \beta_\mu)$ – взаимодействие ядра α_v вида v и ядра β_μ вида μ , причем $V_{v\mu} = V_{\mu v}$.

Формулами (4) мы пока пользоваться не будем, коль скоро сущности последующих рассуждений это не меняет.

б. Отделение переменных центра масс. Как уже говорилось при рассмотрении задачи об атоме водорода, для свободной системы потенциалы взаимодействия частиц между собой не зависят от переменных центра масс системы, а полный импульс сохраняется, т.е. оператор импульса системы как целого коммути-

рует с оператором Гамильтона: $PH = HP$, где $P = \sum_{\alpha} p_{\alpha} + \sum_i p_i$.

Чтобы отделить переменные, отвечающие импульсу P , введем так называемые координаты Якоби, причем сначала введем их для подсистем ядер и электронов отдельно. Если для ядер в исходной инерциальной системе координат радиусы-векторы обозначить как \mathbf{R}_{α} , то далее можно линейным преобразованием перейти к следующим векторам:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2, \\ \xi_2 &= \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2} - \mathbf{R}_3, \\ &\dots\dots\dots \\ \xi_K &= \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2 + \dots + M_K \mathbf{R}_K}{M_1 + M_2 + \dots + M_K} \equiv \Xi, \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

где ξ_{α} ($\alpha = 1, 2, \dots, K-1$) есть разность радиуса-вектора центра масс первых α ядер и радиуса-вектора ядра с номером $\alpha+1$, тогда как ξ_K есть радиус-вектор Ξ центра масс подсистемы ядер (рис. 5.1.1). Оператор кинетической энергии ядер при этом будет иметь вид

$$T_n = - \sum_{\alpha=1}^{K-1} \frac{1}{2\mu_{\alpha}} \Delta_{\xi_{\alpha}} - \frac{1}{2M} \Delta_{\Xi}, \quad (5.1.6)$$

где, например, $\Delta_{\xi_{\alpha}} = \frac{\partial^2}{\partial \xi_{x\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_{y\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_{z\alpha}^2}$, $M = \sum_{\alpha=1}^K M_{\alpha}$ и μ_{α} -

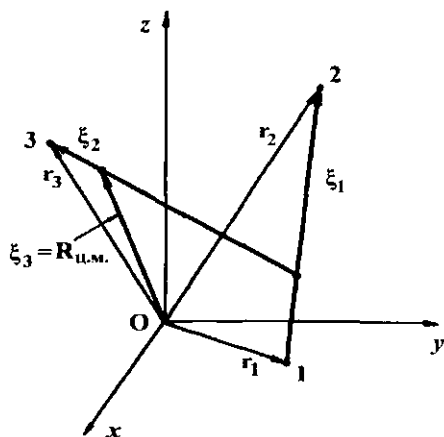


Рис. 5.1.1. Координаты Якоби для трех частиц.

постоянные, выражающиеся через массы ядер: $\mu_1^{-1} = M_1^{-1} + M_2^{-1}$, $\mu_2^{-1} = (M_1 + M_2)^{-1} + M_3^{-1}$ и т.п.

Аналогично для электронов вводятся координаты

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\eta}_1 &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \\ \boldsymbol{\eta}_2 &= \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} - \mathbf{r}_3, \\ &\dots\dots\dots \\ \boldsymbol{\eta}_K &= \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_N}{N} \equiv \boldsymbol{\Lambda}, \end{aligned} \tag{5.1.7}$$

где \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -го электрона, а $\boldsymbol{\Lambda}$ – радиус-вектор центра масс подсистемы электронов. Оператор кинетической энергии подсистемы электронов будет иметь вид, аналогичный (6).

Наконец, от векторов $\boldsymbol{\Xi}$ и $\boldsymbol{\Lambda}$ перейдем к их линейным комбинациям

$$\mathbf{R}_{цм} = \frac{M\boldsymbol{\Xi} + N\boldsymbol{\Lambda}}{M + N} \tag{5.1.8}$$

и

$$\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\Xi} - \boldsymbol{\Lambda}. \tag{5.1.9}$$

Первая из них определяет радиус-вектор центра масс всей системы, вторая – относительное расположение центров масс подсистем ядер и электронов.

В новых переменных оператор Гамильтона приобретет вид

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2(M + N)} \Delta_{цм} - \frac{1}{2\mu} \Delta_{\lambda} - \sum_{\alpha=1}^{K-1} \frac{1}{2\mu_{\alpha}} \Delta_{\xi_{\alpha}} - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2\mu_i} \Delta_{\eta_i} + \\ & + V_{ee}(\boldsymbol{\eta}) + V_{nn}(\boldsymbol{\xi}) + V_{en}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\lambda}), \end{aligned} \tag{5.1.10}$$

где $V_{ee}(\boldsymbol{\eta})$ означает, что оператор V_{ee} зависит только от переменных $\boldsymbol{\eta}_1, \dots, \boldsymbol{\eta}_{N-1}$; аналогично $V_{nn}(\boldsymbol{\xi})$ зависит только от переменных ξ_1, \dots, ξ_{K-1} ; тот же смысл имеют символы $\boldsymbol{\eta}$ и $\boldsymbol{\xi}$ в обозначении оператора $V_{en}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\lambda})$. Кроме того, в этом выражении $\mu^{-1} = N^{-1} + M^{-1}$, т.е. μ – приведенная масса для двух подсистем: электронов и ядер.

От переменных центра масс зависит в выражении (10) для оператора Гамильтона лишь первое слагаемое, так что волновую

функцию Ψ , собственную для H , можно искать в виде

$$\Psi = \psi(\xi, \eta, \lambda) \cdot e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}_{\text{ц.м.}}}, \quad (5.1.11)$$

причем $P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 = 2(M + N)E_{tr}$, где E_{tr} – энергия поступательного (трансляционного) движения системы как целого, P_x, P_y и P_z – постоянные компоненты импульса системы (собственные значения соответствующих операторов). Представление волновой функции Ψ в виде (11) позволяет выделить экспоненциальный множитель $e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}_{\text{ц.м.}}}$, не обладающий интегрируемым квадратом модуля; оставшаяся же часть, т.е. функция $\psi(\xi, \eta, \lambda)$, для связанных состояний атомов и молекул интегрируемым квадратом модуля, вообще говоря, обладать уже должна: эта волновая функция, отвечающая покоящемуся центру масс (для нее $\mathbf{R}_{\text{ц.м.}} = 0$), должна быть существенно отличной от нуля лишь в ограниченной, локализованной области пространства. При поиске приближенных выражений для $\psi(\xi, \eta, \lambda)$ это условие интегрируемости всегда имеет смысл учитывать, используя, например, в вариационном методе базисные функции, также имеющие интегрируемый квадрат модуля.

Естественно, можно было бы не вводить отдельно переменные центров масс ядер и электронов, а сразу ввести единую систему координат Якоби для всех частиц молекулы. Выше это сделано не было по следующей причине. В гамильтониане (10) после отделения переменных центра масс можно вместо трех независимых переменных λ подставить три независимые переменные Λ , что формально эквивалентно совмещению начала системы координат с центром масс ядер. Существенно подчеркнуть, что такая эквивалентность в действительности формальна, поскольку при этом центр масс всей системы полностью не отделяется, так что волновая функция должна была бы иметь сомножитель рассмотренного выше типа ($e^{i\mathbf{P}\mathbf{R}}$), причем в этой новой системе координат полный импульс системы уже не должен быть сохраняющейся величиной, а волновая функция – обладать интегрируемым квадратом модуля. Введение же указанной подстановки проводится при условии, что она не меняет характера получаемого решения, и ищется такая волновая функция, которая интегрируемым квадратом модуля обладает. Найдя такое решение, в нем далее необходимо выделить переменные Λ , заменить их на λ , после чего полученная подобным образом функция и будет представлять собой искомую волновую функцию исследуемой молекулярной системы.

Что интересного дает обсуждаемая подстановка? Она позволяет вернуться в существенной степени к декартовым координатам электронов. Действительно, в гамильтониане (10) оператор $-\frac{1}{2\mu}\Delta_\lambda$ переходит в $-\frac{1}{2\mu}\Delta_\Lambda$, и коль скоро $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{N}$, то $-\frac{1}{2\mu}\Delta_\Lambda = -\frac{1}{2N}\Delta_\Lambda - \frac{1}{2M}\Delta_\Lambda$. Второе слагаемое должно давать существенно меньший вклад, поскольку M по крайней мере на три порядка больше N . Первое же слагаемое вместе с четвертым членом в гамильтониане (10) дает $-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^N \Delta_i$, где операторы Лапласа Δ_i записаны в декартовых координатах. Кроме того, в выражении для потенциала $V_{en}(\xi, \eta, \lambda)$ замена λ на Λ приводит вновь к декартовым переменным электронов, т.е. $V_{en} = V_{en}(\xi_1, \dots, \xi_{K-1}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Поэтому гамильтониан (10), в котором переменные центра масс отделены и введена замена λ на Λ , приобретает вид:

$$H = -\sum_{\alpha=1}^{K-1} \frac{1}{2\mu_\alpha} \Delta_{\xi_\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{nn}(\xi) + V_{en}(\xi, \mathbf{r}) - \frac{1}{2M} \Delta_\Lambda. \quad (5.1.12)$$

Последним членом при поиске собственных функций этого оператора можно на первых порах пренебречь, а далее учесть его как поправку, например по теории возмущений.

Все приведенные преобразования относятся к числу таких тонкостей, которые в настоящем тексте, при первом знакомстве с квантовой химией, может быть, и не стоило бы обсуждать. Упомянуто о них с единственной целью – показать, что даже в столь простых (казалось бы) местах квантовой теории молекул не все столь ясно и прозрачно, как может показаться на первый взгляд. Тем не менее, ниже столь подробно, как это только что сделано, на таких тонких вопросах теории останавливаться не будем, отмечая лишь при необходимости, что они существуют.

б. Вращение системы, как целого. Проблема выделения переменных, отвечающих вращению свободной системы как целого, гораздо сложнее проблемы выделения переменных центра масс. В то же время выделять их надо, ибо в противном случае распределение плотности вероятности каждой частицы должно быть по физическим соображениям сферически симметрично, каждая молекула должна представлять собой шарик с каким-то распреде-

лением радиальной плотности для каждой частицы, в эту молекулу входящей¹.

В классической механике вращение системы определяется ее угловой скоростью в данный момент времени, если используется лагранжев формализм, и моментом импульса (т.е. моментом количества движения, угловым моментом), если используется гамильтонов формализм, на базе которого строится и квантовая механика. Если угловой момент равен нулю, то вращение системы отсутствует. Казалось бы, наиболее естественный путь отделения вращательных переменных заключается в том, чтобы перейти от исходной инерциальной лабораторной системы координат к новой системе, вращающейся относительно исходной, а потому – неинерциальной, в которой угловой момент равнялся бы нулю. Однако сделать это не так-то просто. Действительно, для перехода от одной системы координат к другой у нас должны быть уравнения, связывающие переменные одной системы с переменными другой, например уравнения вида $q_i = q_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, $i = 1, 2, \dots, 3N$. Если среди переменных $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ есть зависимые, а q_i – независимые переменные, то i может быть и меньше $3N$, причем тогда должны существовать уравнения связи вида $f_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$, $k = 1, 2, \dots, l$, которые и позволяют выделить независимые переменные. Как уже сказано, хотелось бы ввести такую систему координат, в которой выполнялись бы условия $L_x = L_y = L_z = 0$, т.е., например:

$$L_x = \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)_x = \sum_i (m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i)_x = \sum_i m_i (y_i \dot{z}_i - z_i \dot{y}_i) = 0, \quad (5.1.13)$$

где $\dot{\mathbf{r}}_i$ – скорость движения i -й частицы, а \mathbf{p}_i – ее импульс; скобки $(\mathbf{a} \times \mathbf{b})_x$ означают, что взята x -компонента векторного произведения. Эти условия, связывающие вращающуюся систему координат с системой материальных точек (молекулой) отличаются от условий $f_k = 0$ тем, что они содержат скорости $\dot{\mathbf{r}}_i$. Перейти от них к условиям вида $f_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$ в общем случае нельзя, ибо дифференциальные уравнения первого порядка вида (13) в общем случае не являются интегрируемыми. Следовательно, условия равенства нулю компонент момента импульса не дают возможности найти такие уравнения, которые определяли бы угловые

¹Нет оснований для какого-либо выделенного направления или выделенной конфигурации частиц, отличающейся от другой конфигурации лишь поворотом вокруг произвольной оси, проходящей через центр масс, на произвольный угол.

переменные, задающие положение подвижной системы координат относительно неподвижной, через все остальные координаты частиц молекулярной системы.

Введем теперь несколько формул, поясняющих сказанное выше. Положение осей подвижной системы координат $Oxyz$ относительно осей неподвижной, лабораторной системы $OXYZ$ может быть определено тремя углами Эйлера φ , θ и χ (рис. 5.1.2), которые задают три последовательных поворота от одной системы к другой (начала обеих систем координат совпадают). Первый поворот совершается вокруг оси OZ в положительном направлении на угол φ . Ось OZ при этом не меняется, равно как не меняется и проекция Z произвольного радиуса-вектора \mathbf{R} на эту ось. Компоненты

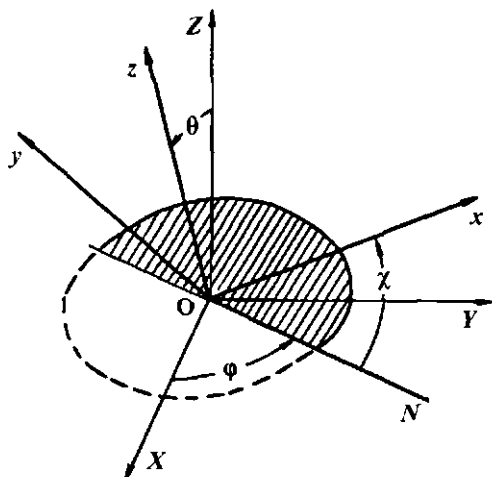


Рис. 5.1.2. Углы Эйлера, определяющие положение подвижной системы координат $Oxyz$ относительно неподвижной (лабораторной) системы $OXYZ$: φ – угол прецессии, θ – угол нутации и χ – угол собственного вращения.

вектора \mathbf{R} в новой системе $Ox'y'z'$ определяются следующим преобразованием (по существу, преобразуются лишь X и Y в $x' = X \cos\varphi + Y \sin\varphi$ и $y' = -X \sin\varphi + Y \cos\varphi$):

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \mathbf{A}_\varphi \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & \sin\varphi & 0 \\ -\sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}. \quad (5.1.14a)$$

Второй поворот совершается вокруг оси Ox' на угол θ , так чтобы новая ось Oz'' совпала с осью Oz подвижной системы координат

(это совпадение определяет и величину угла ϑ , поскольку линия Oz' должна лежать в плоскости $x'OZ$):

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \mathbf{A}_{\vartheta} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta & \sin \vartheta \\ 0 & -\sin \vartheta & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}. \quad (5.1.14б)$$

Наконец, третий поворот совершается вокруг оси Oz'' на угол χ , так чтобы ось Ox'' совпала с осью Ox , а Oy'' – с осью Oy :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{A}_{\chi} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{pmatrix}. \quad (5.1.14в)$$

Результирующий поворот определяется последовательностью трех указанных поворотов, т.е. матрицей $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\chi} \cdot \mathbf{A}_{\vartheta} \cdot \mathbf{A}_{\varphi}$. Коль скоро каждая из матриц-сомножителей ортогональна (в чем нетрудно убедиться прямой проверкой), то ортогональной будет и матрица \mathbf{A} . Итак, имеем:

$$\mathbf{r} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}, \quad \mathbf{R} = \mathbf{A}^{\dagger} \mathbf{r}, \quad (5.1.15)$$

где \mathbf{r} – вектор-столбец из компонент вектора в подвижной системе, а \mathbf{R} – вектор-столбец из компонент того же вектора в неподвижной системе координат.

Скорости изменения \mathbf{r} и \mathbf{R} с течением времени связаны следующим соотношением, получающимся при дифференцировании (15) по времени:

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{A}^{\dagger} \dot{\mathbf{r}} + \dot{\mathbf{A}}^{\dagger} \mathbf{r} = \mathbf{A}^{\dagger} (\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{A} \dot{\mathbf{A}}^{\dagger} \mathbf{r}). \quad (5.1.16)$$

Здесь $\dot{\mathbf{A}}^{\dagger}$ – матрица, получающаяся из \mathbf{A}^{\dagger} взятием производной по времени от каждого ее элемента, причем $\mathbf{A} \mathbf{A}^{\dagger} = 1$. Что касается матрицы $\mathbf{A} \dot{\mathbf{A}}^{\dagger}$, то ее структура очень проста:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \dot{\mathbf{A}}^{\dagger} &= \mathbf{A}_{\chi} \mathbf{A}_{\vartheta} \mathbf{A}_{\varphi} (\dot{\mathbf{A}}_{\varphi}^{\dagger} \mathbf{A}_{\vartheta}^{\dagger} \mathbf{A}_{\chi}^{\dagger} + \mathbf{A}_{\varphi}^{\dagger} \dot{\mathbf{A}}_{\vartheta}^{\dagger} \mathbf{A}_{\chi}^{\dagger} + \mathbf{A}_{\varphi}^{\dagger} \mathbf{A}_{\vartheta}^{\dagger} \dot{\mathbf{A}}_{\chi}^{\dagger}) = \\ &= \mathbf{A}_{\chi} \mathbf{A}_{\vartheta} (\mathbf{A}_{\varphi} \dot{\mathbf{A}}_{\varphi}^{\dagger}) \mathbf{A}_{\vartheta}^{\dagger} \mathbf{A}_{\chi}^{\dagger} + \mathbf{A}_{\chi} (\mathbf{A}_{\vartheta} \dot{\mathbf{A}}_{\vartheta}^{\dagger}) \mathbf{A}_{\chi}^{\dagger} + \mathbf{A}_{\chi} \dot{\mathbf{A}}_{\chi}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (5.1.17)$$

Поскольку далее

$$\mathbf{A}_{\chi} \dot{\mathbf{A}}_{\chi}^{\dagger} = \begin{pmatrix} 0 & -\dot{\chi} & 0 \\ \dot{\chi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{A}_{\vartheta} \dot{\mathbf{A}}_{\vartheta}^{\dagger} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\vartheta} \\ 0 & \dot{\vartheta} & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{A}_{\varphi} \dot{\mathbf{A}}_{\varphi}^{\dagger} = \begin{pmatrix} 0 & -\dot{\varphi} & 0 \\ \dot{\varphi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

и $\dot{\chi}$, $\dot{\vartheta}$ и $\dot{\varphi}$ – величины векторов угловой скорости ω , направленных

по осям Oz , Ox' (называемой линией узлов) и OZ соответственно. Поэтому

$$\mathbf{A}_\chi \dot{\mathbf{A}}_\chi^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & -(\omega_z)_z & 0 \\ (\omega_z)_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

где ω_z – угловая скорость вращения вокруг оси Oz , направленная по этой оси, так что ее проекция $(\omega_z)_z$ на эту ось совпадает с длиной вектора ω_z ; далее

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_\chi (\mathbf{A}_\theta \dot{\mathbf{A}}_\theta^\dagger) \mathbf{A}_\chi^\dagger &= \\ &= \begin{pmatrix} \cos\chi & \sin\chi & 0 \\ -\sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_{x'} \\ 0 & \omega_{x'} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\chi & -\sin\chi & 0 \\ \sin\chi & \cos\chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\omega_{x'} \sin\chi \\ 0 & 0 & -\omega_{x'} \cos\chi \\ \omega_{x'} \sin\chi & \omega_{x'} \cos\chi & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & (\omega_{x'})_y \\ 0 & 0 & -(\omega_{x'})_x \\ -(\omega_{x'})_y & (\omega_{x'})_x & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

где $\omega_{x'}$ – длина вектора угловой скорости при поворотах вокруг линии узлов, а $(\omega_{x'})_x$ и $(\omega_{x'})_y$ – проекции этого вектора на оси подвижной системы координат. Аналогично записываются элементы и оставшейся в правой части (16) матрицы $\mathbf{A}_\chi \mathbf{A}_\theta (\mathbf{A}_\varphi \dot{\mathbf{A}}_\varphi^\dagger) \mathbf{A}_\theta^\dagger \mathbf{A}_\chi^\dagger$ через проекции вектора ω_z , отвечающего поворотам вокруг оси OZ неподвижной системы. Коль скоро полная угловая скорость ω системы есть векторная сумма указанных трех угловых скоростей: $\omega = \omega_z + \omega_{x'} + \omega_z$, то окончательно найдем:

$$\mathbf{A} \dot{\mathbf{A}}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix}.$$

Следовательно,

$$\mathbf{A} \dot{\mathbf{A}}^\dagger \mathbf{r} = \begin{pmatrix} \omega_y z - \omega_z y \\ \omega_z x - \omega_x z \\ \omega_x y - \omega_y x \end{pmatrix} = \omega \times \mathbf{r},$$

т.е. скорость \mathbf{R} в лабораторной системе координат, как показывают (16) и полученное равенство, есть записанная в этой системе

сумма собственной скорости $\dot{\mathbf{r}}$ и скорости $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$, обусловленной вращением подвижной системы координат:

$$\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{A}^\dagger (\dot{\mathbf{r}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}). \quad (5.1.18)$$

Для частицы с массой m момент импульса с использованием (15) можно теперь записать так:

$$\mathbf{L} = \mathbf{R} \times m\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{r} \times \mathbf{A}^\dagger (m\dot{\mathbf{r}} + m\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = \mathbf{A}^\dagger [\mathbf{r} \times m\dot{\mathbf{r}} + m\mathbf{r} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})], \quad (5.1.19)$$

где переход к последнему равенству основан на том, что слева в нем стоит векторное произведение двух векторов в лабораторной системе, а справа записано сначала это же векторное произведение в подвижной системе, а потом совершен обратный переход к лабораторной системе. Вектор $\mathbf{I} = \mathbf{r} \times m\dot{\mathbf{r}}$ есть момент импульса в подвижной системе (который, как очень хотелось бы, должен быть по возможности близким нулю). Двойное же векторное произведение можно переписать, применяя известную формулу векторного исчисления:

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}). \quad (5.1.20)$$

Тогда получим

$$\mathbf{L} = \mathbf{A}^\dagger (\mathbf{I} + m\boldsymbol{\omega} \cdot \mathbf{r}^2 - m\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\omega})) = \mathbf{A}^\dagger (\mathbf{I} + \mathbf{I}\boldsymbol{\omega}), \quad (5.1.21)$$

причем \mathbf{I} – симметричная матрица, элементами которой служат моменты инерции (на диагонали) и так называемые произведения инерции (на недиагональных местах):

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} m(r^2 - x^2) & -mxy & -mxz \\ -mxy & m(r^2 - y^2) & -myz \\ -mxz & -myz & m(r^2 - z^2) \end{pmatrix}. \quad (5.1.22)$$

Для системы материальных точек матрица \mathbf{I} будет суммой матриц (22), относящихся к отдельным точкам. Эту матрицу часто называют матрицей тензора инерции. Используя соотношение (21), можем найти выражение для $\boldsymbol{\omega}$ и подставить его в (18):

$$\mathbf{A}\dot{\mathbf{R}} = \dot{\mathbf{r}} - \mathbf{r} \times \mathbf{I}^{-1} (\mathbf{A}\mathbf{L} - \mathbf{I}). \quad (5.1.23)$$

Таким образом, скорость $\dot{\mathbf{R}}$ в лабораторной системе координат выражена через скорость в подвижной системе, через момент импульса \mathbf{L} в лабораторной системе и через момент импульса \mathbf{I} в подвижной системе. Подставим выражение (23) для скорости $\dot{\mathbf{R}}_i$ каждой материальной точки в функцию Лагранжа и попробуем перейти далее к функции Гамильтона (с тем, чтобы записать далее оператор Гамильтона). При этом переход к импульсам потребует

использования независимых координат и построения канонически сопряженных им импульсов.

Будем использовать в качестве таких независимых координат относительные координаты частиц q_i ($i = 1, 2, \dots, n$, где n для свободной системы N материальных точек равно в общем случае $3N-6$), углы Эйлера, связывающие подвижную систему с лабораторной, и координаты центра масс. В качестве 6 условий связи подвижной системы с молекулой примем следующие:

$$\mathbf{R}_{ц.м.} = 0, \quad (5.1.24)$$

$$\mathbf{l}_0 = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{i0} \times m_i \dot{\mathbf{r}}_i = 0,$$

где \mathbf{r}_{i0} – некоторая фиксированная конфигурация частиц (всех или только лишь части) рассматриваемой молекулярной системы. Второе из этих векторных условий допускает переход к конечным уравнениям, не содержащим скоростей:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{i0} \times m_i \mathbf{r}_i = \mathbf{c},$$

где \mathbf{c} – постоянный вектор.

Условия (24) для молекул обычно записывают так, что они относятся только к ядерной подсистеме. В этом случае они носят название условий Экарта. Такая запись связана, конечно, с определенными приближениями, обсуждать которые детальнее не будем. Последующий переход к функции, а затем и оператору Гамильтона приводит после ряда довольно громоздких преобразований к гамильтониану вида:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 L_{\alpha} (\mathbf{I}^{-1})_{\alpha\beta} L_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^N p_k t_{kl}(q) p_l + V(q) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^n [L_{\alpha} C_{\alpha k}(q) p_k + p_k (\mathbf{C}^T)_{k\alpha} L_{\alpha}], \quad (5.1.25)$$

где L_{α} – компоненты момента импульса всей молекулярной системы (L_x, L_y и L_z при $\alpha = 1, 2$ и 3 соответственно), p_k – операторы импульсов ($-\hbar \partial / \partial q_k$), канонически сопряженных относительным обобщенным координатам q_k ; $(\mathbf{I}^{-1})_{\alpha\beta}$ – элементы матрицы, обратной матрице (22), t_{kl} – элементы матрицы кинетической энергии относительного движения частиц, $V(q)$ – потенциал взаимодействия частиц друг с другом, и, наконец, $C_{\alpha k}$ –

элементы матрицы размера $3 \times n$, где n – число независимых относительных переменных q_k . Все величины $(\mathbf{I}^{-1})_{\alpha\beta}$, I_{kl} и $C_{\alpha k}$ суть функции этих относительных переменных.

Если записать операторы L_α в виде вектора-столбца L , операторы p_k – в виде вектора-столбца P (с n компонентами), а также ввести соответствующие матрицы \mathbf{I}^{-1} , \mathbf{T} и \mathbf{C} , то матричное представление гамильтониана (25) будет выглядеть следующим образом:

$$H = \frac{1}{2} L^T \mathbf{I}^{-1} L + \frac{1}{2} P^T \mathbf{T} P + V + \frac{1}{2} (P^T \mathbf{C}^T L + L^T \mathbf{C} P), \quad (5.1.26)$$

В выражении (25) или (26) первый член соответствует вращению системы как целого, хотя он через посредство элементов матрицы \mathbf{I}^{-1} зависит и от относительных координат. В этом члене в действительности должен был бы стоять вектор $L - I$, где I – оператор, соответствующий угловому моменту \mathbf{I} в подвижной системе; однако этот оператор в предположении его малости мы пока опускаем. Если второе условие Экарта записывается только лишь для ядерной подсистемы, то I будет включать момент импульса электронов и так называемый колебательный момент импульса ядер, который за счет того, что момент импульса ядер в существенной степени оказывается исключенным этим вторым условием, является малым, и им действительно обычно пренебрегают. Следующие два члена в правой части (25) или (26) связаны с относительным движением частиц в системе. Они как раз представляют основной интерес в квантовохимических задачах, и о них далее будет идти более подробный разговор. И наконец, последний член в (25) или (26) отвечает так называемому кориолисову взаимодействию относительного движения с вращением системы. (Соответствующая сила, как известно еще со школьной скамьи, приводит к размыванию правого берега у рек, текущих с севера на юг.) Кориолисовым взаимодействием при начальном рассмотрении молекулярных задач также обычно пренебрегают.

§ 2. Адиабатическое приближение

Отделение переменных центра масс позволяет перейти к волновым функциям с интегрируемым квадратом модуля (для связанных состояний), а введение подвижной системы координат, связанной с молекулой или с ее ядерной подсистемой, позволяет

избавиться от сферически усредненной картины распределения плотности вероятности для частиц, образующих молекулу. И тот, и другой шаг очень важны, однако получающиеся при этом уравнения остаются настолько сложными, что приходится думать о дальнейшем их упрощении за счет введения тех или иных приближений. Для того, чтобы лучше понять, как их вводить, рассмотрим модельный пример.

а. Модельная двумерная задача. Допустим, что после отделения переменных центра масс и вращательных переменных у нас осталось всего две переменные – x и y , а оператор Гамильтона имеет следующий простой вид:

$$H = -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{2} kx^2 + \frac{1}{2} ly^2 + \lambda xy. \quad (5.2.1)$$

Потенциал в этом гамильтониане отвечает двумерному гармоническому осциллятору, причем силовые постоянные k и l (обе больше нуля) будем считать величинами одного и того же порядка, а $\lambda^2 < kl$, так что двумерная парабола, отвечающая этому потенциалу, имеет минимум. Введем теперь масштабное преобразование переменных $X = \sqrt{m}x$ и $Y = \sqrt{M}y$, что приведет к гамильтониану вида

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{1}{2} \Omega_1^2 X^2 + \frac{1}{2} \Omega_2^2 Y^2 + \Lambda XY, \quad (5.2.2)$$

где $\Omega_1^2 = k/m$, $\Omega_2^2 = l/M$ и $\Lambda = \lambda/\sqrt{mM}$. Далее можно ввести линейное преобразование переменных X и Y , при котором квадратичная форма потенциала сведется к диагональному виду и гамильтониан H станет суммой двух гамильтонианов h_1 и h_2 , каждый из которых будет отвечать одномерному гармоническому осциллятору, причем у первого из них частота колебаний будет равна ω_1 , у второго – ω_2 , где

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{2}\right)^2 + \Lambda^2} \\ \omega_2^2 &= \frac{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Omega_1^2 - \Omega_2^2}{2}\right)^2 + \Lambda^2}. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

По мере увеличения одной из масс, например M , величины Ω_2^2 и Λ^2 будут уменьшаться, так что при достаточно большой массе M

будут справедливы следующие соотношения, получающиеся из (3) разложением корней в ряд и ограничением первыми членами:

$$\omega_1^2 \approx \Omega_1^2 + \frac{\Lambda^2}{\Omega_1^2} = \Omega_1^2 + \frac{\lambda^2}{m\Omega_1^2} \cdot \frac{1}{M}; \quad \omega_2^2 \approx \Omega_2^2 - \frac{\Lambda^2}{\Omega_1^2} = \left(1 - \frac{\lambda^2}{m\Omega_1^2}\right) \cdot \frac{1}{M}.$$

При возрастании M частота ω_1 стремится к Ω_1 , т.е. к частоте осциллятора с массой m и силовой постоянной k , тогда как частота второго осциллятора стремится к нулю.

Этот пример отчетливо показывает, что различие в массах m и M при примерно одинаковых по порядку величины слагаемых потенциала приводит к заметно различающимся по своим частотам осцилляторам, причем гамильтониан для одного из них (с частотой ω_1) получается из исходного гамильтониана простым выбрасыванием оператора кинетической энергии, содержащего "большую" массу M .

б. Теория возмущений. Если вместо переменных X и Y , введенных в предыдущем пункте, воспользоваться переменными ξ и η :

$$\xi = m^{1/4}x \quad \text{и} \quad \eta = M^{1/4}y,$$

то гамильтониан (1) преобразуется к следующему:

$$H' = m^{1/2} H = \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{k}{2} \xi^2 \right) + \kappa (\lambda \xi \eta) + \kappa^2 \left(-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{l}{2} \eta^2 \right), \quad (5.2.4)$$

причем $\kappa = (m/M)^{1/4}$ и при $M \gg m$ величина $\kappa \ll 1$, что дает надежду на использование κ в качестве параметра возмущения:

$$H' = H_0 + \kappa V + \kappa^2 W,$$

где H_0 , V и W определяются из (4). Конечно, на этом пути возникают свои сложности, поскольку H_0 зависит только от ξ , а члены, определяющие возмущение, зависят и от ξ , и от η . Однако из этих сложностей при некоторых дополнительных оговорках выбраться можно, что действительно позволило М. Борну и Р. Оппенгеймеру¹ в 1927 г. предложить для разделения электрон-

¹Борн Макс (1882 – 1970), немецкий физик, которому принадлежит современная интерпретация волновой функции. Автор гидродинамической теории ядра, его именем названы борновские приближения в теории возмущений (см. § 3 гл. III). Оппенгеймер Роберт (1904 – 1967), американский физик, начинавший научную деятельность в Германии. Известен работами по квантовой механике, физике атомного ядра и космических лучей. Руководил работами по созданию американской атомной бомбы.

ных и ядерных переменных в молекулярных задачах такую теорию возмущений, в которой волновые функции и собственные значения (энергии) представлялись в виде рядов по степеням малого параметра $\kappa = \sqrt[4]{m/M}$, где в качестве m выступала масса электрона, а в качестве M – некоторая средняя масса тех ядер, которые входят в молекулу. В самом худшем с позиций теории возмущений случае, когда в качестве M фигурирует масса протона, $\kappa \approx \sqrt[4]{1/1836} \approx 0,15$, так что параметр возмущения действительно оказывается достаточно малым.

Естественно, что для молекулы потенциал уже отличается от потенциала многомерного гармонического осциллятора. В подходе Борна – Оппенгеймера, однако, предполагалось, что движение ядер ограничено сравнительно малыми областями вблизи некоторого равновесного положения каждого из ядер, так что потенциал можно представить в виде (сходящегося) ряда по степеням малых смещений от положения равновесия. И тогда перед каждой из степеней возникает соответствующий параметр малости в виде κ в той или иной степени.

в. Адиабатическое приближение. После высказанных в двух предыдущих пунктах наводящих соображений можно принять, что после отделения центра масс в молекулярном гамильтониане, например в (5.1.12), оператор кинетической энергии ядер является в некотором смысле малым, и им можно на начальном этапе рассмотрения пренебречь. Тогда получается так называемый электронный гамильтониан

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (5.2.5)$$

в котором дифференциальные операторы относятся только лишь к электронным переменным. Производных по ядерным переменным в этом операторе нет, в то же время потенциал V_{en} (как впрочем и V_{nn}) от ядерных переменных зависит. Ядра играют при таком подходе роль внешнего поля, в котором находятся электроны. Если V_{en} представлен кулоновскими членами взаимодействия ядер и электронов, то это поле есть не что иное, как поле фиксированных точечных зарядов, зависящих от относительного их расположения. Потенциал V_{nn} при этом от электронных переменных не зависит и для каждой фиксированной конфигурации ядер имеет вполне определенное численное значение. Следовательно, оператор H_e зависит от переменных ядер лишь как от некоторых параметров; их изме-

нение влечет за собой изменение внешнего поля, а тем самым и изменение волновой функции и собственного значения:

$$H_e \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R) = E_i(R) \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R), \quad (5.2.6)$$

где специально подчеркнуто, что волновая функция и отвечающее ей собственное значение зависят от конфигурации ядер, задаваемой в (6) символом R .

Функции Φ_{ei} носят название электронных волновых функций. Коль скоро они являются собственными функциями электронного гамильтониана, то для связанных состояний подсистемы электронов их можно нормировать на единицу:

$$\int |\Phi_{ei}(\mathbf{r}, R)|^2 d\mathbf{r} = \langle \Phi_{ei} | \Phi_{ei} \rangle_r = 1, \quad (5.2.7)$$

а для состояний сплошного спектра – на δ -функцию. Функции Φ_{ei} и Φ_{ej} , отвечающие разным собственным значениям, взаимно ортогональны:

$$\langle \Phi_{ei} | \Phi_{ej} \rangle_r = 0 \quad (i \neq j),$$

где интегрирование опять-таки ведется только по электронным переменным. В то же время общее решение уравнения (6) может быть записано в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, R) = \Phi_e(\mathbf{r}, R) \chi(R), \quad (5.2.8)$$

где $\chi(R)$ – некоторая произвольная функция ядерных переменных.

В представлении (8) функция χ не определена. Этим обстоятельством можно, однако, выгодно воспользоваться и подобрать χ так, чтобы функция $\Psi(\mathbf{r}, R)$ давала бы наилучшее приближение (по энергии), определяемое вариационным принципом, для задачи о молекуле в целом. Если записать молекулярный гамильтониан в виде $H = H_e + T_n$, где T_n – оператор кинетической энергии ядер, и потребовать, чтобы в выражении (8) функция Φ_e удовлетворяла электронному волновому уравнению и чтобы в целом функция $\Psi(\mathbf{r}, R)$ была нормирована:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle_{r,R} = \langle \chi | \langle \Phi_e | \Phi_e \rangle_r | \chi \rangle_R = \langle \chi | \chi \rangle_R = 1, \quad (5.2.9)$$

то далее можно попытаться найти такие функции χ , которые дадут экстремум функционалу энергии $I = \langle \Psi | H | \Psi \rangle_{r,R}$. Можно показать, что эти функции, по крайней мере при вещественных функциях Φ_e , удовлетворяют следующему уравнению:

$$\{T_n + E_i(R) + \langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ei} \rangle_r\} \chi_{ik}(R) = E_{ik} \chi_{ik}(R). \quad (5.2.10)$$

Следовательно, наилучшие по энергии функции $\chi_{ik}(R)$ в представлении (8) удовлетворяют уравнению (10), имеющему смысл волнового уравнения для подсистемы ядер, находящейся в потенциальном поле

$$V_{ni} = E_i(R) + \langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ei} \rangle_r. \quad (5.2.11)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения есть не что иное, как собственное значение электронного гамильтониана (уравнение (6)), а второе – поправка первого порядка теории возмущений к этому собственному значению, если бы в качестве возмущения можно было бы рассматривать оператор кинетической энергии ядер T_n . Эта поправка есть функция только ядерных переменных. Поэтому она может быть включена непосредственно в собственное значение электронного гамильтониана, если его написать в виде

$$\tilde{H}_e = H_e + \sum_i \langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ei} \rangle_r | \Phi_{ei} \rangle \langle \Phi_{ei} |, \quad (5.2.12)$$

где символ $|\Phi_{ei}\rangle \langle \Phi_{ei}|$ означает оператор, действующий на любую функцию φ по следующему правилу:

$$|\Phi_{ei}\rangle \langle \Phi_{ei}| \varphi(\mathbf{r}, R) = \int \Phi_{ei}^* \varphi d\tau \cdot \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R).$$

Часто этой поправкой, коль скоро она обычно мала, пренебрегают. И тогда в потенциале (11) остается только функция $E_i(R)$.

Таким образом, волновая функция (8) является наилучшей по энергии, если ее сомножители Φ_e и χ удовлетворяют системе двух уравнений:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_e \Phi_{ei} &= \tilde{E}_i(R) \Phi_{ei}, \\ \{T_n + \tilde{E}_i(R)\} \chi_{ik} &= E_{ik} \chi_{ik}, \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

где $\tilde{E}_i(R) = E_i(R) + \langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ei} \rangle_r$. Полученная при этом конструкция для нахождения волновой функции в виде двух сомножителей, удовлетворяющих уравнениям (13), носит название адиабатического приближения. В этом приближении электронная волновая функция Φ_{ei} находится для каждой (фиксированной) ядерной конфигурации, тогда как ядерная функция $\chi_{ik}(R)$ определяется для потенциала, усредненного по всем возможным расположениям электронов, поскольку

$$\tilde{E}_i(R) = \langle \Phi_{ei} | \tilde{H}_e | \Phi_{ei} \rangle_r, \quad (5.2.14)$$

т.е. $\tilde{E}_i(R)$ представляет собой среднее значение \tilde{H}_e на элек-

тронной волновой функции Φ_{ei} . Классический образ достаточно прост: электроны движутся в фиксированном или в очень медленно, адиабатически меняющемся поле ядер, тогда как их движение в свою очередь настолько быстро, что ядра испытывают лишь воздействие поля, усредненного по всем конфигурациям электронов. Функция $E_i(R)$ или $\tilde{E}_i(R)$ как функция относительных переменных ядер графически может быть представлена как некоторая поверхность $E_i = E_i(R)$, в силу чего она обычно и называется поверхностью потенциальной энергии, или, что проще, потенциальной поверхностью. Для двухатомных молекул она называется потенциальной кривой. Такое же название используется и для одномерных сечений потенциальных поверхностей. Так, для молекулы NO_2 потенциальная поверхность в общем случае зависит от трех относительных ядерных переменных, например от расстояний $R(\text{N}-\text{O}_1)$, $R(\text{N}-\text{O}_2)$ и от валентного угла $\text{O}_1-\text{N}-\text{O}_2$. В то же время на этой поверхности можно рассматривать различные сечения, например, отвечающие изменению расстояния $R(\text{N}-\text{O}_1)$ при фиксированных двух других переменных или при фиксированном валентном угле и равенстве расстояний $R(\text{N}-\text{O}_1)$ и $R(\text{N}-\text{O}_2)$ и т.п.

2. О терминологии. Приближение, в котором используется электронный гамильтониан \tilde{H}_e , определяемый равенством (12), носит название адиабатического приближения (первого порядка), если же в качестве электронного гамильтониана фигурирует H_e , то возникает приближение Борна–Оппенгеймера. В обоих приближениях электронная волновая функция – одна и та же, тогда как решения ядерного волнового уравнения в (13), получаемые с $\tilde{E}_i(R)$ и $E_i(R)$, будут различны. Очень часто, однако, особенно среди неспециалистов, терминами адиабатическое приближение и приближение Борна–Оппенгеймера обозначают одно и то же, а именно приближение с электронным гамильтонианом H_e .

Если решение электронного уравнения приближения Борна–Оппенгеймера находится к тому же для одной, выбранной по какому-либо принципу конфигурации ядер $\{R_0\}$:

$$H_e(\mathbf{r}, R_0)\Phi_{ei}(\mathbf{r}, R_0) = E_{ei}(R_0)\Phi_{ei}(\mathbf{r}, R_0),$$

а ядерное уравнение решается с потенциалом

$$V_{\text{я}} = \langle \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R_0) | H_e(\mathbf{r}, R) | \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R_0) \rangle_{\mathbf{r}},$$

то приходим к грубому приближению Борна–Оппенгеймера.

Термин “адиабатический” буквально означает “не перехо-

дящий через” (греч. *a* – не, *dia* – через, *batos* – иди). Он возник в термодинамике, где обозначал процессы, в которых теплота не передается из системы или в систему через ее оболочку. В квантовой механике он обозначает такие процессы, в которых энергия системы меняется непрерывно при непрерывном изменении внешних параметров, параметров потенциала, и не происходит скачкообразного перехода из одного состояния в другое (как, например, при поглощении излучения). Именно подобного типа ситуация связывается с уравнениями (13): ядра движутся медленно, при изменении ими своего положения электронная волновая функция непрерывно меняется как функция параметров, определяющих геометрическую конфигурацию ядер. Несколько жаргонно, но образно говорят о том, что электронная волновая функция “успевает следить за перемещениями ядер”. Ядра образуют медленно меняющуюся (или просто медленную) подсистему, тогда как электроны образуют быструю подсистему.

д. Выход за рамки адиабатического приближения. В более точных, чем адиабатическое приближение, подходах волновую функцию можно попытаться аппроксимировать линейной комбинацией функций $\Phi_{ei}(\mathbf{r}, R)$:

$$\Psi = \sum_i \chi_i(R) \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R), \quad (5.2.15)$$

причем “коэффициенты” $\chi_i(R)$ этой линейной комбинации зависят от ядерных переменных и подлежат определению. Будем предполагать ради простоты, что Ψ нормирована на единицу, и выпишем функционал энергии

$$E = \sum_{i,j} \langle \chi_i \Phi_{ei} | T_n + H_e | \chi_j \Phi_{ej} \rangle = \sum_{i,j} \langle \chi_i \Phi_{ei} | T_n + E_{ej}(R) | \chi_j \Phi_{ej} \rangle.$$

Прежде чем преобразовывать это выражение далее, заметим, что оператор T_n можно переписать в виде скалярного произведения вектора-столбца из первых производных по ядерным переменным (с некоторыми коэффициентами) на себя. Например, пусть

$$T_n = -\frac{1}{2\mu_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_1^2} \right) - \frac{1}{2\mu_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_2^2} \right).$$

Тогда можно ввести вектор-столбец \mathbf{t}_n , для которого эрмитово-сопряженная вектор-строка будет иметь вид:

$$\mathbf{t}_n^\dagger = \frac{i}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_1}} \frac{\partial}{\partial \xi_1}, \frac{1}{\sqrt{\mu_1}} \frac{\partial}{\partial \eta_1}, \frac{1}{\sqrt{\mu_1}} \frac{\partial}{\partial \zeta_1}, \frac{1}{\sqrt{\mu_2}} \frac{\partial}{\partial \xi_2}, \frac{1}{\sqrt{\mu_2}} \frac{\partial}{\partial \eta_2}, \frac{1}{\sqrt{\mu_2}} \frac{\partial}{\partial \zeta_2} \right),$$

так что оператор кинетической энергии может быть записан следующим образом:

$$T_n = -t_n^\dagger \cdot t_n. \quad (5.2.16)$$

В общем случае вектор t_n содержит столько компонент, сколько независимых ядерных переменных входит в t_n . При действии оператора T_n на произведение двух функций, каждая из которых зависит от R , получим

$$T_n \chi_i(R) \Phi_{ei}(\mathbf{r}, R) = (T_n \chi_i) \Phi_{ei} - 2(t_n \chi_i)^\dagger (t_n \Phi_{ei}) + \chi_i (T_n \Phi_{ei}). \quad (5.2.17)$$

Следовательно, приведенный выше функционал энергии приобретает вид

$$E = \sum_{i,j} (\langle \chi_i | \langle \Phi_{ei} | \Phi_{ej} \rangle_r [T_n + E_{ej}(R)] | \chi_j \rangle_R + \\ + \langle \chi_i | \langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ej} \rangle_r | \chi_j \rangle_R - 2 \langle \chi_i | \langle \Phi_{ei} | t_n^\dagger | \Phi_{ej} \rangle_r t_n | \chi_j \rangle_R).$$

Вариация этого функционала при условии нормировки функции Ψ и ортонормированности функций Φ_{ei} приводит на основе достаточного условия экстремума к системе уравнений, определяющих “коэффициенты” $\chi_i(R)$:

$$[T_n + E_{ej}(R)] \chi_i(R) + \sum_{i \neq j} (\langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ej} \rangle_r - \\ - 2 \langle \Phi_{ei} | t_n^\dagger | \Phi_{ej} \rangle_r t_n) \chi_j(R) = E \chi_j(R). \quad (5.2.18)$$

Первая строчка определяет обычный оператор Гамильтона для ядерного волнового уравнения приближения Борна–Оппенгеймера. Во второй же строке при $j \neq i$ стоят члены, определяющие выход за рамки адиабатического приближения, тогда как при $i = j$ в этой строке интеграл $\langle \Phi_{ei} | t_n^\dagger | \Phi_{ei} \rangle_r$ при вещественной функции Φ_{ei} обращается, как можно показать, в нуль, а интеграл $\langle \Phi_{ei} | T_n | \Phi_{ei} \rangle_r$ есть не что иное, как уже обсуждавшаяся адиабатическая поправка первого порядка. Решения системы уравнений (18) и определяют функцию Ψ (15), являющуюся более точной (по энергии), чем то, что получается в адиабатическом приближении.

е. Пример. Рассмотрим простой пример, в котором оператор T_n зависит от одной переменной: $T_n = -\frac{1}{2\mu} \left(\partial^2 / \partial R^2 \right)$, где R – например межъядерное расстояние в двухатомной молекуле. Пусть, кроме того, линейная комбинация (15), представляющая

функцию Ψ , содержит всего два члена (индекс e у Φ_e , также опустим):

$$\Psi_1 = \chi_1 \Phi_1 + \chi_2 \Phi_2.$$

Тогда уравнения (18) сведутся к двум связанным уравнениям

$$\begin{cases} [T_n + \tilde{E}_{e1}(R)]\chi_1 + (V_{12} - 2W_{12}t_n)\chi_2 = E\chi_1 \\ (V_{21} - 2W_{21}t_n)\chi_1 + [T_n + \tilde{E}_{e2}(R)]\chi_2 = E\chi_2, \end{cases} \quad (5.2.19)$$

где $\tilde{E}_{e1}(R)$ и $\tilde{E}_{e2}(R)$ – адиабатические потенциалы (первого порядка), $V_{12} = \langle \Phi_1 | T_n | \Phi_2 \rangle_r$, $V_{21} = V_{12}^*$, $W_{12} = \langle \Phi_{e1} | t_n^\dagger | \Phi_{e2} \rangle_r$ и $t_n = (i/2\mu)(d/dR)$. Уравнения (19) содержат недиагональные матричные элементы $V_{12} - 2W_{12}t_n$, что не позволяет выделить отдельные уравнения для функций χ_1 и χ_2 с соответствующими адиабатическими потенциальными кривыми, как то было в адиабатическом приближении. Однако они все-таки допускают определенное упрощение за счет излагаемой ниже конструкции.

Введем линейное преобразование электронных волновых функций с коэффициентами c_{ij} ($i, j = 1, 2$), зависящими от R :

$$(\tilde{\Phi}_1, \tilde{\Phi}_2) = (\Phi_1, \Phi_2) \begin{pmatrix} c_{11}(R) & c_{12}(R) \\ c_{21}(R) & c_{22}(R) \end{pmatrix} = (\Phi_1, \Phi_2) \cdot C.$$

В качестве матриц C будем далее рассматривать только ортогональные матрицы (при каждом R). Для того, чтобы функция Ψ при этом осталась без изменений, функции χ_1 и χ_2 также должны быть преобразованы, но с помощью матрицы C^{-1} :

$$\begin{pmatrix} \tilde{\chi}_1 \\ \tilde{\chi}_2 \end{pmatrix} = C^{-1} \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix}.$$

Используя тот же вариационный подход, что и выше, можно найти следующие уравнения для функций $\tilde{\chi}_1$ и $\tilde{\chi}_2$ (матричные элементы записаны на электронных функциях $\tilde{\Phi}_i$):

$$\begin{cases} \langle \tilde{\Phi}_1 | T_n + H_e | \tilde{\Phi}_1 \rangle_r \tilde{\chi}_1 + \langle \tilde{\Phi}_1 | T_n + H_e | \tilde{\Phi}_2 \rangle_r \tilde{\chi}_2 = E\tilde{\chi}_1 \\ \langle \tilde{\Phi}_2 | T_n + H_e | \tilde{\Phi}_1 \rangle_r \tilde{\chi}_1 + \langle \tilde{\Phi}_2 | T_n + H_e | \tilde{\Phi}_2 \rangle_r \tilde{\chi}_2 = E\tilde{\chi}_2. \end{cases} \quad (5.2.20)$$

Коэффициенты $c_{ij}(R)$ теперь можно подобрать так, чтобы недиагональные элементы матрицы \tilde{W} , аналогичные элементам матрицы W в (19), т. е. матричный элемент $\tilde{W}_{12} = \langle \tilde{\Phi}_1 | t^\dagger | \tilde{\Phi}_2 \rangle$ и элемент

W_{21} обратились бы в нуль. В таком случае недиагональные матричные элементы уравнений (20) уже не содержат оператора d/dR . При близких значениях $E_1(R)$ и $E_2(R)$, когда адиабатическое приближение и оказывается не вполне приемлемым, в этих матричных элементах слагаемые вида $c_{11}^* c_{12} E_1 + c_{21}^* c_{22} E_2 \approx (c_{11}^* c_{12} + c_{21}^* c_{22}) E$ также можно положить равными нулю из-за ортогональности матрицы C , поскольку для ортогональной матрицы выражение в скобках равно нулю. Тогда останутся отличными от нуля лишь элементы $\tilde{V}_{12} = \langle \tilde{\Phi}_1 | T_n | \tilde{\Phi}_2 \rangle$ и \tilde{V}_{21} , которые суть функции от R , причем, как правило, достаточно малые по модулю почти при всех R . Если и ими пренебречь, то останется лишь диагональное представление, в котором каждая из функций $\tilde{\chi}_1$ и $\tilde{\chi}_2$ определяется своим уравнением:

$$\begin{cases} \left[T_n + |c_{11}|^2 E_1(R) + |c_{12}|^2 E_2(R) \right] \tilde{\chi}_1 = E \tilde{\chi}_1, \\ \left[T_n + |c_{21}|^2 E_1(R) + |c_{22}|^2 E_2(R) \right] \tilde{\chi}_2 = E \tilde{\chi}_2. \end{cases} \quad (5.2.21)$$

Такое представление называется диабатическим (т.е. не адиабатическим). Оно заметно отличается от адиабатического в тех областях изменения R , где расстояние между потенциальными кривыми (поверхностями) невелико. В этих областях $c_{ij}(R) \neq \delta_{ij}$, и потенциальные кривые диабатического представления уже не соответствуют энергии быстрой подсистемы в поле медленной подсистемы, а сами коэффициенты сильно зависят от R . Тем не менее диабатическое представление полезно, поскольку оно лучше адаптировано к описанию медленной подсистемы, когда она меняется достаточно быстро, например, при описании тех ситуаций, когда реагирующие молекулы сталкиваются достаточно быстро. Не останавливаясь на критериях, при которых слова “достаточно быстро” приобретают вполне определенный смысл, можно лишь отметить, что такие критерии существуют и что переход к диабатическому представлению при рассмотрении химических реакций проводится во многих случаях.

Задачи

1. Написать электронный гамильтониан в адиабатическом представлении для молекул LiH , N_3 и BeOH .
2. Решить задачу о системе двух связанных гармонических осцилляторов (см. п. *a*) в адиабатическом приближении.

3. Для задачи о системе двух связанных гармонических осцилляторов выяснить смысл введения адиабатического представления (используя лишь двухуровневое приближение) и найти это представление.

4. Пользуясь теорией возмущений второго порядка, найти общий вид решений уравнений (19) в двухуровневом приближении, т.е. при использовании в качестве базиса двух функций χ_{10} и χ_{20} адиабатического приближения.

§ 3. Электронное волновое уравнение

Адиабатическое приближение позволило выделить сомножители волновой функции: ее электронную и ядерную составляющие, а также записать те уравнения, которым они удовлетворяют. Дальнейшие шаги связаны с анализом этих уравнений, построением их приближенных решений и исследованием свойств решений. При этом основное внимание в квантовой химии уделяется рассмотрению электронного уравнения, что служит причиной того, что настоящий и ряд последующих параграфов будут отданы анализу решений именно электронного уравнения.

а. Одноэлектронный подход. Электронное уравнение для молекулы может быть представлено в виде

$$H_e \Phi = \left[-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Phi(\mathbf{r}, R) = E(R) \Phi(\mathbf{r}, R). \quad (5.3.1)$$

Если бы в операторе Гамильтона H_e отсутствовали члены межэлектронного взаимодействия вида $1/r_{ij}$, то он свелся бы к сумме одноэлектронных операторов

$$H_e^{(0)} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} \right) = \sum_i h(i), \quad (5.3.2)$$

где $h(i)$ – одноэлектронный оператор, зависящий от переменных электрона с индексом i и представляющий собой оператор Гамильтона для задачи об одном электроны в поле всех ядер. Решение стационарного уравнения Шредингера, согласно сказанному в § 2 гл. I, можно тогда искать в виде произведения

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N), \quad (5.3.3)$$

причем каждая из одноэлектронных функций $\varphi_k(\mathbf{r}_k)$ должна быть

решением одноэлектронного волнового уравнения вида

$$h(i)\varphi_k(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_k\varphi_k(\mathbf{r}_i),$$

т.е.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}}\right)\varphi_k(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_k\varphi_k(\mathbf{r}_i) \quad (5.3.4)$$

при условии, что функции φ_k нормированы и в своей совокупности образуют набор линейно независимых функций.

Так, для двухэлектронной задачи

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2).$$

Нетрудно, однако, убедиться, что наряду с функцией ψ в качестве решения для задачи с оператором $H_e^{(0)}$ может быть взята и функция

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1),$$

отвечающая тому же самому собственному значению $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$, что и функция $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Из этих двух решений для системы двух электронов необходимо в конечном итоге построить функцию, антисимметричную относительно перестановок символов электронов, т.е. меняющую знак при всех нечетных перестановках, в данном случае при транспозиции P_{12} . При этом требование антисимметричности должно выполняться только при учете и спиновых индексов электронов (см. детальнее п. ∂ § 5 гл. II). Обозначив поэтому одноэлектронные функции с учетом спинового множителя, т.е. спин-орбитали, через $\psi_k(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, а всю совокупность пространственных переменных и спинового индекса для каждого электрона одной цифрой (например, $\{\mathbf{r}_1, \sigma_1\} \Rightarrow 1$), получим выражение для антисимметричного решения:

$$\Psi(1, 2) = A[\psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) - \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1)\psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2)],$$

где A – нормировочный множитель, а ψ_1 и ψ_2 нормированы и линейно независимы. Эту функцию можно записать следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix}, \quad (5.3.5)$$

т.е. представить ее в виде определителя. Величина определителя не меняется, если из одной его строки вычесть другую с некоторым множителем λ :

$$\Psi(1, 2) = A \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) - \lambda\psi_1(1) & \psi_2(2) - \lambda\psi_1(2) \end{vmatrix}. \quad (5.3.6)$$

Коэффициент λ далее можно подобрать так, чтобы функции ψ_1 и $\tilde{\psi}_2 = \psi_2 - \lambda\psi_1$ были бы взаимно ортогональны:

$$\langle \psi_1 | \tilde{\psi}_2 \rangle = 0 = \langle \psi_1 | \psi_2 - \lambda\psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle - \lambda \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle,$$

т.е.

$$\lambda = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle / \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle.$$

Для системы N электронов антисимметричную волновую функцию Ψ также можно записать в виде определителя:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, N) &= A \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) = \\ &= A \sum_P (-1)^P P \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) = \\ &= A \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = \quad (5.3.7) \\ &= A \det\{\psi_1(1), \psi_2(2), \dots, \psi_N(N)\}. \end{aligned}$$

В этой цепочке равенств A обозначает оператор антисимметризации (антисимметризатор), P — оператор перестановки N индексов, p — четность перестановки, A — нормировочный множитель. Сумма берется по всем возможным перестановкам индексов электронов. В последней строке под символом \det в фигурных скобках стоят элементы главной диагонали определителя.

Как и для двух электронов, первую строку определителя (7) можно умножить на коэффициент λ_2 и вычесть из второй строки, на коэффициент λ_3 и вычесть из третьей строки и т.д. Далее коэффициенты $\lambda_2, \dots, \lambda_N$ можно подобрать так, чтобы функции $\tilde{\psi}_k = \psi_k - \lambda_k \psi_1$ ($k = 2, \dots, N$) были бы ортогональны ψ_1 . После этого аналогичную процедуру умножения на числа μ_3, \dots, μ_N и вычитания результата из соответствующей строки можно повторить со второй строкой и т.д. Выбирая таким образом числа $\lambda_2, \dots, \lambda_N, \mu_3, \dots, \mu_N$, можно в конце концов сделать все строки в определителе (7) взаимно ортогональными, а к тому же и нормировать одноэлектронные функции, входящие в этот определитель.

Следовательно, для гамильтониана $H_e^{(0)}$ собственными функциями являются функции, представляемые в виде определителя (или в более общем случае в виде линейной комбинации определителей), который составлен из N одноэлектронных линейно

независимых функций. В общем для гамильтониана H_e такое представление, конечно, справедливым не будет из-за наличия членов межэлектронного взаимодействия. Эти члены, однако, можно попробовать аппроксимировать суммой одноэлектронных операторов (функций):

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \approx \sum_i V(r_i).$$

Как это конкретно сделать – пока вопрос второй (например, записав $V(r_i)$ в виде многочлена с варьируемыми коэффициентами и подобрав их по тому или иному критерию). Важно отметить, что при этом оператор Гамильтона можно вновь свести к сумме одноэлектронных операторов

$$\bar{h}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + V(r_i),$$

а волновую функцию системы N электронов представить в виде определителя из одноэлектронных функций, собственных для $\bar{h}(i)$. В этом варианте взаимодействие между электронами учитывается введением некоторого среднего поля, в котором находится данный электрон и которое создается всеми остальными электронами.

В рассмотренных подходах операторы Гамильтона не содержали слагаемых, зависящих от спиновых операторов. Следовательно, спиновые операторы будут коммутировать с этими операторами Гамильтона. Это означает в свою очередь, что волновые функции, представленные как определители, либо будут собственными для операторов спина, либо из них могут быть построены такие линейные комбинации, которые будут собственными для этих операторов. Другими словами, их можно спроектировать по спину и перейти к функциям “чистых” спиновых состояний. Такие спроектированные функции называются *конфигурационными функциями состояния*. Они отвечают определенным электронным конфигурациям, т.е. последовательности индексов орбиталей, входящих в однодетерминантные функции, с указанием их чисел заполнения, показывающих сколько раз данная орбиталь входит в определитель: один (со спин-функцией α или со спин-функцией β) либо два (с той и с другой спин-функцией).

б. Матричные элементы одно- и двухэлектронных операторов на функциях в виде определителей. Для дальнейшего построения теории нам необходимо будет получить выражения для матричных элементов одно- и двухэлектронных

операторов $h(1)$ и $g(1, 2) = g(2, 1)$, а также для интегралов перекрывания на функциях в виде определителей:

$$\langle K|h|L \rangle \equiv \langle \Psi_K|h(1)|\Psi_L \rangle, \quad (5.3.8)$$

$$\langle K|g(1,2)|L \rangle \equiv \langle \Psi_K|g(1,2)|\Psi_L \rangle \quad (5.3.9)$$

и

$$S_{KL} = \langle \Psi_K|\Psi_L \rangle,$$

где функции Ψ_K и Ψ_L представляют собой нормированные детерминанты для системы N электронов, составленные из ортонормированных спин-орбиталей ψ_k .

Начнем рассмотрение с интеграла перекрывания:

$$S_{KL} = A_K A_L \langle \det\{\psi_{K1}, \psi_{K2}, \dots, \psi_{KN}\} | \det\{\psi_{L1}, \psi_{L2}, \dots, \psi_{LN}\} \rangle$$

где, например,

$$\det\{\psi_{K1}, \psi_{K2}, \dots, \psi_{KN}\} =$$

$$= \begin{vmatrix} \psi_{K1}(1) & \psi_{K1}(2) & \dots & \psi_{K1}(N) \\ \psi_{K2}(1) & \psi_{K2}(2) & \dots & \psi_{K2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{KN}(1) & \psi_{KN}(2) & \dots & \psi_{KN}(N) \end{vmatrix}, \quad (5.3.10)$$

A_K и A_L – нормировочные множители перед детерминантами в Ψ_K и Ψ_L , а дополнительный индекс K или L у спин-орбиталей подчеркивает их принадлежность тому или иному определителю. Разложим теперь тот и другой определитель по первому столбцу:

$$S_{KL} = A_K A_L \sum_{i,j=1}^N (-1)^{i+j} \langle \psi_{Ki}(1) | \psi_{Lj}(1) \rangle \times \\ \times \langle M_{Ki}(2,3,\dots,N) | M_{Lj}(2,3,\dots,N) \rangle, \quad (5.3.11)$$

где M_{Ki} и M_{Lj} – миноры, получаемые из исходных определителей вычеркиванием первого столбца и i - или j -й строки соответственно. Если $\psi_{Ki} = \psi_{Lj}$, то интеграл $\langle \psi_{Ki}(1) | \psi_{Lj}(1) \rangle = 1$, в противном случае он равен нулю. Продолжая намеченный процесс последовательного разложения по первым столбцам миноров $(N-1)$ -, $(N-2)$ -го и т.д. порядков, придем в конечном итоге к стоящим под знаком суммы произведениям вида

$$\langle \psi_{Ki}(1) | \psi_{Lj_1}(1) \rangle \langle \psi_{Ki_2}(2) | \psi_{Lj_2}(2) \rangle \dots \langle \psi_{Ki_n}(N) | \psi_{Lj_n}(N) \rangle,$$

в каждом из которых встретится обязательно хотя бы один интеграл $\langle \psi_{Ki_n} | \psi_{Lj_n} \rangle$, в котором $\psi_{Ki_n} \neq \psi_{Lj_n}$, если определители Ψ_K и

Ψ_L различаются хотя бы одной спин-орбиталью. Коль скоро такой интеграл равен нулю, то и каждое произведение в этом случае обращается в нуль, т.е. $S_{KL} = 0$. Если же оба определителя одинаковы ($K = L$), то в соотношении (11) интеграл $\langle \psi_{K_i}(1) | \psi_{K_j}(1) \rangle = 1$ при $i = j$ и равен нулю во всех остальных случаях. Поэтому (11) сведется к следующему выражению:

$$1 = S_{KK} = A_K^2 \sum_{i=1}^N \langle \psi_{K_i}(1) | \psi_{K_i}(1) \rangle \langle M_{K_i} | M_{K_i} \rangle = A_K^2 \sum_{i=1}^N \langle M_{K_i} | M_{K_i} \rangle. \quad (5.3.12)$$

Вводя разложение определителей M_{K_i} ($N-1$)-го порядка вновь по первому столбцу, получим

$$1 = S_{KK} = A_K^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j(i \neq i)}^N \langle M_{K_{ij}} | M_{K_{ij}} \rangle, \quad (5.3.13)$$

где $M_{K_{ij}}$ – минор ($N-2$)-го порядка, получающийся из исходного определителя вычеркиванием первого и второго столбцов и двух строк с номерами i и j . Суммирование по j ведется по всем тем значениям, которые не равны i . Продолжая этот процесс далее, в конце концов придем к минорам первого порядка, каждый из которых есть интеграл $\langle \psi_{K_s} | \psi_{K_s} \rangle$, равный единице. Число таких единиц будет равно числу всех возможных миноров первого порядка, которое без труда получается следующим образом: число миноров ($N-1$)-го порядка, а следовательно, и число членов в сумме (12) равно N ($i = 1, 2, \dots, N$); каждый из этих миноров дает $N-1$ миноров ($N-2$)-го порядка, что приводит к числу членов в сумме (12), равному $N(N-1)$; продолжение этого процесса увеличивает это число в $N-2$ раз, далее в $N-3$ раз вплоть до множителя $N-(N-1) = 1$, так что полное число миноров первого порядка получается равным $N(N-1) \dots 2 \cdot 1 = N!$. Таким образом, $A_K^2(N!) = 1$, т.е. $A_K = (N!)^{-1/2}$. Нормированные определители

$$\Psi_K = (N!)^{-1/2} \det\{\psi_{K_1}(1), \psi_{K_2}(2), \dots, \psi_{K_N}(N)\}, \quad (5.3.14)$$

составленные из ортонормированных спин-орбиталей ψ_{K_i} , обычно называют детерминантами Слэтера по имени выдающегося американского теоретика Джона Слэтера¹. Запишем теперь выражения

¹ Слэтер Джон, один из создателей квантовой механики молекул и квантовой химии, работавший в США. Его именем названы однодетерминантные волновые функции, один из вариантов метода самосогласованного поля, атомные орбитали, используемые в качестве базисных при молекулярных расчетах и т.д. Хорошо известны его монографии, часть из них переведена на русский язык (см. стр.510).

для матричных элементов (7) оператора $h(1)$. Этот оператор действует только на функции, зависящие от переменных первого электрона. Поэтому, разлагая определители Слэтера Ψ_K и Ψ_L по первому столбцу, найдем:

$$\begin{aligned} \langle K|h(1)|L \rangle &= \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \langle \psi_{K_i}(1)|h(1)|\psi_{L_j}(1) \rangle \langle M_{K_i}(2, \dots, N)|M_{L_j}(2, \dots, N) \rangle. \end{aligned}$$

Миноры M_{K_i} и M_{L_j} суть определители $(N-1)$ -го порядка, составленные из ортонормированных функций. Если $M_{K_i} = M_{L_j}$ или в крайнем случае отличается от него лишь порядком нумерации орбиталей, то интеграл $\langle M_{K_i}|M_{L_j} \rangle = (N-1)!$ (с точностью до множителя ± 1). В противном случае этот интеграл равен нулю. В отличие же от того результата, который был использован при рассмотрении интеграла перекрывания, теперь уже нельзя утверждать, что интеграл $\langle \psi_{K_i}|h(1)|\psi_{L_j} \rangle$ должен обращаться в нуль при $\psi_{K_i} \neq \psi_{L_j}$. Поэтому возможны два случая, когда интеграл $\langle K|h(1)|L \rangle$ не равен нулю:

а) $\Psi_K = \Psi_L$ и тогда

$$\langle \Psi_K|h(1)|\Psi_K \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \psi_{K_i}(1)|h(1)|\psi_{K_i}(1) \rangle; \quad (5.3.15a)$$

б) $\Psi_K \neq \Psi_L$, однако они различаются лишь одной орбиталью, например $\psi_{K_i} \neq \psi_{L_i}$ (все же остальные орбитали в обоих определителях одинаковы); при этом

$$\langle \Psi_K|h(1)|\Psi_L \rangle = \frac{1}{N} \langle \psi_{K_i}|h(1)|\psi_{L_i} \rangle. \quad (5.3.15b)$$

Во всех остальных случаях матричный элемент $\langle \Psi_K|h(1)|\Psi_L \rangle$ обращается в нуль.

Для суммы одноэлектронных операторов $\sum_{i=1}^N h(i)$ можно без труда установить, что для любого i

$$\langle \Psi_K|h(i)|\Psi_L \rangle = \langle \Psi_K|h(1)|\Psi_L \rangle, \quad (5.3.16)$$

так что при нахождении среднего значения оператора Гамильтона (1) для всей системы электронов соответствующие матричные элементы вида (15a) и (15b) должны быть просто умножены на число членов в этой сумме, т.е. на N . Для того, чтобы прийти к соотношению (16), поступим следующим образом. Заменим в

интеграле $\langle \Psi_K | h(i) | \Psi_L \rangle$ переменные i -го электрона на переменные l -го электрона, а переменные l -го электрона – на переменные i -го электрона. При такой замене переменных интеграл не изменится, оператор $h(i)$ перейдет в $h(l)$, а функция Ψ_L – в определитель вида

$$\Psi_L \rightarrow \bar{\Psi}_L = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(i) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(1) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(i) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(1) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(i) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(1) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Эта запись показывает, что функция $\bar{\Psi}_L$ отличается от Ψ_L лишь перестановкой двух столбцов: i - и l -го. Из теории определителей хорошо известно, что такие два определителя отличаются друг от друга лишь множителем -1 . Поэтому $\bar{\Psi}_L = -\Psi_L$, $\bar{\Psi}_K = -\Psi_K$, что и доказывает справедливость соотношения (16).

Аналогичные рассуждения могут быть выполнены и для матричных элементов двухэлектронных операторов $g(1, 2)$. Не останавливаясь на них подробнее и оставляя их в качестве задач, окончательно можно выписать соотношения, которые называются правилами Слэтера для матричных элементов одно- и двухэлектронных операторов. Если обозначить через Ψ_i^j определитель Слэтера Ψ , в котором спин-орбиталь ψ_i заменена на спин-орбиталь ψ_j , а через Ψ_{ik}^{jl} – определитель Слэтера Ψ , в котором ψ_i и ψ_k заменены на ψ_j и ψ_l , соответственно, то правила Слэтера будут иметь вид:

а) для одноэлектронного оператора $A = \sum h(i)$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | A | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h(1) | \psi_i \rangle; \\ \langle \Psi_i^j | A | \Psi \rangle &= \langle \psi_j | h(1) | \psi_i \rangle; \\ \langle \Psi_{ik}^{jl} | A | \Psi \rangle &= 0 \quad \text{и т.д.} \end{aligned} \quad (5.3.17)$$

для определителей, отличающихся от Ψ заменой трех и более спин-орбиталей;

б) для двухэлектронного оператора $B = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j)$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | B | \Psi \rangle &= \sum_{i < j}^N [\langle \psi_i \psi_j | g(1, 2) | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g(1, 2) | \psi_j \psi_i \rangle]; \\ \langle \Psi_i^j | B | \Psi \rangle &= \sum_{k(\neq i)}^N [\langle \psi_j \psi_k | g(1, 2) | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_j \psi_k | g(1, 2) | \psi_k \psi_i \rangle]; \end{aligned}$$

$$\langle \Psi_{ik}^{jl} | B | \Psi \rangle = \langle \psi_j \psi_l | g(1, 2) | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_j \psi_l | g(1, 2) | \psi_k \psi_i \rangle ;$$

$$\langle \Psi_{ikm}^{jln} | B | \Psi \rangle = 0 \text{ и т.д.} \quad (5.3.18)$$

Во всех интегралах в правых частях соотношений (18) как слева, так и справа от символа оператора $g(1, 2)$ на первом месте стоит функция, зависящая от переменных первого электрона, на втором — функция, зависящая от переменных второго электрона. Так например,

$$\langle \psi_j \psi_l | g(1, 2) | \psi_k \psi_i \rangle \equiv \int \psi_j^*(1) \psi_l^*(2) g(1, 2) \psi_k(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 .$$

в. Метод конфигурационного взаимодействия.

Формулы, полученные в предыдущем пункте, можно непосредственно использовать в рамках вариационного подхода к определению приближенной электронной волновой функции, если рассматривать конфигурационные функции состояния, а точнее — пока что однодетерминантные функции Ψ_K как тот базис, который можно использовать в линейном вариационном методе. Действительно, если у нас имеется M функций Ψ_K ($K = 1, 2, \dots, M$), то пробную волновую функцию можно записать в виде

$$\Psi = \sum_{K=1}^M C_K \Psi_K \quad (5.3.19)$$

с коэффициентами C_K , подлежащими определению из условия экстремума функционала энергии $E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$, при сохранении нормировки функции Ψ : $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Как было установлено в п. в § 1 гл. III, для определения коэффициентов C_K получается система линейных однородных уравнений

$$\sum_{L=1}^M (\langle \Psi_K | H_e | \Psi_L \rangle - E \delta_{KL}) C_L = 0 \quad (K = 1, 2, \dots, M), \quad (5.3.20)$$

необходимым условием существования нетривиальных решений которой служит обращение в нуль векового определителя

$$\det \{ \langle \Psi_K | H_e | \Psi_L \rangle - E \delta_{KL} \} = 0, \quad (5.3.21)$$

или, что то же, удовлетворение величин E вековому уравнению (21). В общем случае у векового уравнения имеется M корней, часть из которых может и совпадать друг с другом. Каждому корню E_i отвечает свой набор коэффициентов C_{Ki} , определяющих, согласно (19), волновую функцию Ψ_i . Величины E_i можно расположить в порядке возрастания и тогда каждая из этих величин будет оценкой сверху для соответствующего точного значения энергии

$E_i \geq E_i^{\text{точн}}$, а набор коэффициентов C_{K_i} (вектор-столбец C_i) определит наилучшую по энергии волновую функцию i -го состояния в данном базисе.

Поскольку Ψ_K и Ψ_L — однодетерминантные функции, составленные из одноэлектронных спин-орбиталей, а оператор H_e можно записать в виде $H_e = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} g(i, j)$, то для нахождения

матричных элементов H_e в базисе функций Ψ_K ($K = 1, 2, \dots, M$) можно воспользоваться формулами (17) и (18), т.е. правилами Слэтера для вычисления матричных элементов.

Вся эта конструкция при некоторых дополнительных уточнениях носит название метода конфигурационного взаимодействия (англ. *configuration interaction*, сокращенно CI); она широко используется для решения электронного волнового уравнения. Что же касается этих уточнений, то они представлены ниже.

2. *Спиновая чистота.* Однодетерминантные функции в общем случае не являются собственными для операторов спина

$S^2 = \left(\sum_{i=1}^N S_i \right)^2$ и $S_z = \sum_{i=1}^N S_{z_i}$. Однако точные электронные волновые функции в обсуждаемом нами приближении таковыми являются. Поэтому целесообразно с самого начала использовать такие базисные функции, которые собственны для S^2 и S_z .

Если спин-орбитали выбраны в виде $\psi_i = \varphi_i \alpha$ или $\varphi_i \beta$, где φ_i зависит только от пространственных переменных x, y, z одного электрона (такие функции в квантовой химии называются *орбиталями*), то определитель Ψ_K будет собственной функцией оператора S_z . Действительно, функция Ψ_K может быть написана следующим образом:

$$\begin{aligned} \Psi_K &= (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P \psi_{K1}(1) \psi_{K2}(2) \dots \psi_{KN}(N) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P [\varphi_{K1}(1) \dots \varphi_{KN}(N) \alpha(1) \dots \alpha(n) \beta(n+1) \dots \beta(N)], \end{aligned}$$

где суммирование ведется по всем перестановкам индексов электронов, а среди функций ψ_{K_i} встречается n со спиновым множителем α и $N - n$ — со спиновым множителем β . При действии оператора $S_z = \sum_i S_{z_i}$ на функцию Ψ_K он будет действовать на каждое слагаемое, а в каждом слагаемом — только на спиновой

сомножитель (оператор проекции спина S_z – линейный), так что, например,

$$S_z \alpha(1)\alpha(2)\cdots\alpha(n)\beta(n+1)\dots\beta(N) = [s_{z1}\alpha(1)]\alpha(2)\dots\beta(N) + \\ + \alpha(1)[s_{z2}\alpha(2)]\dots\beta(N) + \dots + \alpha(1)\dots\alpha(n)\beta(n+1)\dots[s_{zN}\beta(N)] = \\ \left[\frac{1}{2} \cdot n + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot (N - n) \right] \alpha(1)\dots\alpha(n)\beta(n+1)\dots\beta(N).$$

Следовательно, собственным значением оператора S_z на каждом слагаемом в разложении Ψ_K будет одно и то же число $(2n - N)/2$, так что вся функция Ψ_K будет собственной для S_z с тем же собственным значением.

Что же касается поведения волновой функции Ψ_K при действии оператора S^2 , то здесь положение оказывается более серьезным. Действительно, оператор S^2 можно представить в более подробной записи так:

$$S^2 = \sum_{i,j} S_i S_j = \sum_{i=1}^N S_i^2 + \sum_{i \neq j} (s_{ix} s_{jx} + s_{iy} s_{jy} + s_{iz} s_{jz})$$

или, с учетом того, что

$$s_{ix} s_{jx} = (s_{i+} s_{j+} + s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+} + s_{i-} s_{j-}) / 4,$$

$$s_{iy} s_{jy} = (-s_{i+} s_{j+} + s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+} - s_{i-} s_{j-}) / 4,$$

следующим образом:

$$S^2 = \sum_{i=1}^N S_i^2 + \sum_{i < j} (s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+} + 2s_{iz} s_{jz}). \quad (5.3.22)$$

При переходе к этому равенству была учтена перестановочность спиновых операторов разных электронов, например $s_{i+} s_{j-} = s_{j-} s_{i+}$.

Возьмем из выражения (22) только члены, относящиеся к паре электронов i и j :

$$S^2(i, j) = s_i^2 + s_j^2 + s_{i+} s_{j-} + s_{i-} s_{j+} + 2s_{iz} s_{jz}, \quad (5.3.23)$$

и подействуем этим оператором на четыре функции: $\alpha(i)\alpha(j)$, $\beta(i)\beta(j)$, $\alpha(i)\beta(j)$ и $\beta(i)\alpha(j)$, учитывая при этом правила действия одноэлектронных спиновых операторов на спин-функции α и β :

$$S^2(i, j)\alpha(i)\alpha(j) = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + 0 + 0 + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right] \alpha(i)\alpha(j) = \\ = 1(1 + 1)\alpha(i)\alpha(j), \quad (5.3.24a)$$

$$S^2(i, j)\beta(i)\beta(j) = 1(1 + 1)\beta(i)\beta(j),$$

тогда как для смешанных произведений, включающих функции α и β одновременно, будем иметь:

$$\begin{aligned} S^2(i, j)\alpha(i)\beta(j) &= \alpha(i)\beta(j) + \beta(i)\alpha(j), \\ S^2(i, j)\beta(i)\alpha(j) &= \beta(i)\alpha(j) + \beta(j)\alpha(i). \end{aligned} \quad (5.3.246)$$

Следовательно, первые две функции – собственные для S^2 с собственным значением $1(1 + 1) = 2$, тогда как две другие – нет. Поэтому при действии соответствующих слагаемых из S^2 на сомножитель $\alpha(i)\beta(j)$ появляется дополнительно слагаемое с сомножителем $\alpha(j)\beta(i)$, т.е. слагаемое из другого детерминанта. И только если перед $\alpha(i)\beta(j)$ стоит пространственная часть вида $\varphi(i)\varphi(j)$, т.е. с одной и той же орбиталью и для α , и для β , то указанное второе слагаемое встретится в исходном определителе, и тогда можно будет надеяться, что этот определитель окажется собственным для S^2 .

Отметим, что из формул (24) следует (см. также § 5 гл. II), что функция $\alpha(i)\beta(j) + \beta(i)\alpha(j)$ – собственная для $S^2(i, j)$ с собственным значением $1(1 + 1) = 2$, тогда как функция $\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)$ – собственная для этого оператора с собственным значением, равным нулю.

Чтобы иметь функции, собственные для оператора S^2 , можно ввести проекторы на эти функции. Как это делается, покажем на примере. Пусть функция Ψ есть линейная комбинация двух функций – Ψ_1 и Ψ_2 , собственных для оператора S^2 с собственными значениями $S_1(S_1 + 1)$ и $S_2(S_2 + 1)$:

$$\begin{aligned} \Psi &= c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2, \\ S^2\Psi &= c_1S_1(S_1 + 1)\Psi_1 + c_2S_2(S_2 + 1)\Psi_2. \end{aligned}$$

Введем теперь новый оператор

$$P_1 = \frac{S^2 - S_2(S_2 + 1)}{S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)}$$

(при $S_1 \neq S_2$ знаменатель отличен от нуля). Легко убедиться с помощью вышеприведенных выражений, что

$$P_1\Psi = c_1\Psi_1, \quad P_1\Psi_1 = \Psi_1,$$

т.е. оператор P_1 проецирует функцию Ψ на функцию Ψ_1 . В общем случае можно точно так же убедиться, что оператор

$$P_1 = \prod_{i(\neq 1)} \left(\frac{S^2 - S_i(S_i + 1)}{S_1(S_1 + 1) - S_i(S_i + 1)} \right) \quad (5.3.25)$$

проектирует на состояние, собственное для S^2 с собственным значением $S_1(S_1 + 1)$, если произведение сомножителей берется по всем допустимым индексам i , отличным от 1.

При таком проектировании в общем случае из исходного детерминанта появляется линейная комбинация с фиксированными коэффициентами. И вот эта-то линейная комбинация, собственная для операторов S_z и S^2 , носит название конфигурационной функции состояния. Такие функции, собственные для операторов S^2 и S_z , носят к тому же название функций, чистых по спину или, что то же, правильных по спину. При наличии у ядерной конфигурации молекулы точечной симметрии от конфигурационной функции состояния обычно требуют также, чтобы она преобразовывалась по тому или иному неприводимому представлению точечной группы, т.е. была, как говорят, и правильной по симметрии.

У многоатомных молекул очень часто основным является синглетное состояние, когда $S = 0$ (такое положение может встретиться только при четном числе электронов). Если попытаться описать синглетное состояние однодетерминантной функцией, то оказывается, что это сделать можно при выполнении весьма простого условия: каждая орбиталь должна входить в детерминант дважды: один раз со спин-функцией α и один — со спин-функцией β . Если у молекулы есть к тому же определенная пространственная симметрия и орбитали преобразуются по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы симметрии, то для вырожденных представлений (типа E , F и т.п.) в определитель должны входить все компоненты этого представления как с функцией α , так и с функцией β . В этих случаях говорят, что каждая орбиталь дважды (или двукратно) занята. Орбитали, преобразующиеся друг в друга при операциях симметрии и представляющие собой тем самым базис какого-либо неприводимого представления, образуют так называемую оболочку. Поэтому в однодетерминантном представлении волновой функции синглетного состояния все оболочки должны быть либо полностью заняты (другими словами, полностью заполнены), либо полностью вакантны. Частично заполненных оболочек быть не должно. В этих случаях говорят также, что имеются лишь замкнутые оболочки. При наличии частично заполненных оболочек говорят об открытых оболочках.

Доказательство утверждений предшествующего абзаца базируется на использовании формул типа (22), (24) и (25). Проводить его не будем, отсылая читателя к более специальной литературе.

Отметим лишь, что замкнутые, т.е. полностью заполненные оболочки дают нулевой вклад в собственные значения S^2 и S_z . Поэтому при выяснении того, является ли функция собственной для этих операторов и чему равно собственное значение, их можно не рассматривать.

д. Электронная конфигурация. При заданном наборе орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$ каждая однодетерминантная функция может быть охарактеризована тем, какие орбитали из этого набора входят в детерминант и в каком числе (либо один раз с одной из спин-функций, либо два раза с той и другой спин-функциями). Другими словами, такой детерминант соответствует заданному множеству орбиталей из набора $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$ с указанием их чисел заполнения. Задание совокупности занятых орбиталей и их чисел заполнения определяет, как уже говорилось, электронную конфигурацию. Каждому детерминанту соответствует определенная электронная конфигурация. Например, для четырех электронов можно построить определитель, отвечающий конфигурации $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2$, в обозначении которой верхние индексы представляют собой числа заполнения. В то же время конфигурации $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^1(\varphi_3)^1$ соответствует не один, а четыре детерминанта, поскольку как орбиталь φ_2 , так и орбиталь φ_3 может входить в детерминант либо с множителем α , либо с множителем β . Из этих детерминантов (в виде линейных комбинаций) и строятся далее конфигурационные функции состояния, чистые по спину.

Термин “конфигурационное взаимодействие” (часто сокращаемый до КВ) ведет свое начало именно от термина “электронная конфигурация”, поскольку переход к учету конфигурационного взаимодействия означает введение линейной комбинации конфигурационных функций состояния, соответствующих различным электронным конфигурациям. Получаемая при этом функция уже не отвечает какой-либо одной конфигурации. В связи с тем, что слово “взаимодействие” здесь не несет прямого физического смысла, не отображает какое-либо физическое взаимодействие частиц, оно, естественно, в данном употреблении не вполне удачно. Тем не менее, к нему уже привыкли и по этой причине не меняют, хотя отдельные школы в квантовой химии (в частности, ленинградская) предпочитают говорить о “наложении конфигураций” либо о “суперпозиции конфигураций”.

е. Вычислительная процедура. В заключение параграфа кратко представим вычислительную процедуру метода конфигурационного взаимодействия, что позволит яснее понять его структуру.

1. На основе тех или иных соображений выбирается набор ортонормированных орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$, из которых конструируется удвоенное число спин-орбиталей ψ_i ($i = 1, 2, \dots, 2l$).

2. Задаются все возможные электронные конфигурации в виде $(\varphi_1)^{i_1}(\varphi_2)^{i_2}\dots(\varphi_l)^{i_l}$, где $i_k = 0, 1$ или 2 , причем $i_1 + i_2 + \dots + i_l = N$, и для каждой из них проводится построение конфигурационных функций состояния Ψ_K , отвечающих определенной мультиплетности $2S + 1$ и определенному квантовому числу проекции S_z , а также, если требуется, – определенному типу симметрии.

3. При фиксированной геометрической конфигурации ядер вычисляются матричные элементы $\langle \Psi_K | H_e | \Psi_L \rangle$ электронного гамильтониана H_e с использованием правил Слэтера (17) и (18), после чего записывается вековое уравнение (21) и находятся его корни, являющиеся оценками сверху для соответствующих собственных значений электронного гамильтониана.

4. Для каждого корня E_i решается система линейных однородных уравнений (20), находятся коэффициенты C_{iK} и, наконец, волновая функция Ψ_i , с которой и проводятся все дальнейшие вычисления, в частности вычисления средних физических величин, характеризующих исследуемую молекулярную систему при данной геометрической конфигурации ядер в данном состоянии.

5. Вычисления пп. 3 и 4 повторяются для других геометрических конфигураций ядер.

Конечно, конкретная реализация вычислительной процедуры может быть иной. При этом, однако, основная суть построения конфигурационных функций состояния и использования линейного вариационного метода остается без изменений.

Задачи

1. Вывести соотношения (18).

2. Пусть имеется молекула, содержащая $2N$ электронов и задан набор орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_l$. Какое число электронных конфигураций отвечает этому набору? Сколько на базе данного набора можно построить детерминантов Слэтера (и конфигурационных функций состояния), отвечающих собственному значению S_z , равному нулю? Оценить получаемые величины при $2N = 10$ и $l = 8, 10$ и 20 .

3. С помощью проектора (25) построить конфигурационную функцию состояния для системы трех электронов, отвечающую электронной конфигурации $(\varphi_1)^1(\varphi_2)^1(\varphi_3)^1$ и собственным значениям: а) $S = S_z = 1/2$, б) $S = 3/2, S_z = 1/2$.

§ 4. Метод валентных схем

В предыдущем параграфе уже было отмечено, что метод конфигурационного взаимодействия характеризуется вполне определенным способом построения спиновой части конфигурационной функции состояния. Таких способов существует несколько, причем один из них возник на самом начальном этапе развития квантовой химии и по настоящее время используется при конструировании пробных волновых функций многоэлектронных систем. По своим идеям он не менее интересен, чем метод конфигурационного взаимодействия, а поэтому имеет смысл остановиться на нем несколько подробнее.

а. Спиновые функции, собственные для S^2 и S_z Конфигурационная функция состояния возникла из определителя Слэтера при применении спинового проектора (5.3.25). Другой способ построения спиновой функции можно ввести следующим образом. Выше (в § 3) было отмечено, что замкнутой оболочке отвечают спиновые квантовые числа S и S_z , равные нулю. Следовательно, поведение многоэлектронной функции по отношению к спиновым операторам в целом должно определяться лишь ее незамкнутыми оболочками. Та часть электронной конфигурации, которая относится к замкнутым оболочкам, имеет вид

$$(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2 \dots (\varphi_{n-1})^2(\varphi_n)^2;$$

при наличии симметрии в замкнутую оболочку входят все компоненты базисных орбиталей вырожденных неприводимых представлений. С учетом спиновых множителей в произведении, отвечающие детерминантам конфигурационной функции состояния, будут входить сомножители вида

$$\varphi_1(i)\varphi_1(j)\alpha(i)\beta(j) \dots$$

Для двух разных функций φ_1 и φ_2 можно, как следует из результатов § 3, построить такой спиновой сомножитель, который в определенном смысле будет эквивалентен замкнутой оболочке: $\varphi_1(i)\varphi_2(j)[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]$, тогда как для двух одинаковых функций $\varphi_1 = \varphi_2$ этот сомножитель возникает автоматически при антисимметризации произведения $\varphi_1(i)\varphi_1(j)\alpha(i)\beta(j)$. При действии на этот сомножитель оператора $S^2(i, j)$ получается нуль (как, впрочем, и при действии оператора $s_{zi} + s_{zj}$). Если имеется три электрона, то функция $[\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)]\alpha(k)$ является собственной для оператора $S^2(i, j, k)$ с собственным значением $\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)$, т.е. с $S = 1/2$,

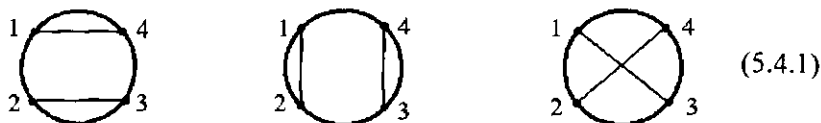
что означает, по существу, нулевой вклад от скобки $\alpha\beta - \beta\alpha$. Для системы из 4 электронов функция $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)][\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)]$ вновь отвечает $S = 0$, тогда как функция $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3)\alpha(4)$ соответствует $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, т.е. квантовое число S для нее определяется лишь сомножителем $\alpha(3)\alpha(4)$.

Такой анализ без труда может быть продолжен. При этом получается вполне определенный способ построения спиновых функций из скобок $\alpha\beta - \beta\alpha$ и функций $\alpha\alpha\dots$ (либо $\beta\beta\dots$).

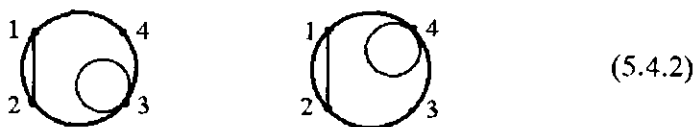
б. Диаграммы Румера. Введенные выше спиновые функции далее должны быть умножены на пространственные функции (орбитали), а полученное при этом произведение – антисимметризовано. Вот эти функции как раз и образуют базис, на основе которого линейным вариационным методом ищется приближенная волновая функция в *методе валентных схем*, или методе валентных связей (англ. *valence bond*). Название метода определяется тем, что базисные функции в нем допускают простое графическое представление, напоминающее в чем-то структурную формулу соединения. Поясним это представление сначала на простом примере.

Пусть у нас имеется 4 базисных орбитали: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 и четыре электрона. Поставим на окружности (или в вершинах правильного n -угольника) 4 точки, представляющие эти орбитали, и соединим чертой те точки, которые отвечают двум орбиталям, связанным спиновой скобкой $\alpha\beta - \beta\alpha$. Если какая-либо орбиталь будет встречаться в произведении дважды (со спин-функцией α и со спин-функцией β), то на диаграмме поставим ей в соответствие петлю \bigcirc у данной точки на окружности. И, наконец, однократно занятой орбитали поставим в соответствие стрелку. Тогда для обсуждаемой задачи получим:

3 диаграммы вида



12 диаграмм вида



(и кроме этих двух еще 10 диаграмм с чертой, соединяющей точки 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4);

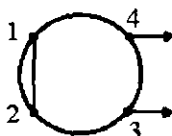
6 диаграмм вида



(и еще 5 диаграмм с двумя петлями у точек 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4, 3 и 4).

Все эти диаграммы будут отвечать функциям с $S = 0$ и $S_z = 0$. Каждая такая диаграмма называется валентной схемой, откуда и происходит название метода.

Функции, отвечающие первым трем диаграммам, не являются линейно независимыми. В качестве линейно независимых из них можно выбрать, например, те функции, для которых нет пересечений линий на валентной схеме (т.е. функции, отвечающие первым двум диаграммам в (1)). Это утверждение было доказано известным советским ученым, начинавшим работать в Германии, Ю.Румером в 1932 г. и носит название теоремы Румера. Диаграммы вида



отвечают уже несинглетным состояниям, и рассматривать их не будем.

Для каждой диаграммы соответствующая функция строится весьма просто. Возьмем, например, первую диаграмму в (2). Она показывает, что в четырехэлектронную функцию должны входить орбитали φ_1 и φ_2 , связанные спиновой скобкой $\alpha\beta - \beta\alpha$ и дважды - орбиталь φ_3 :

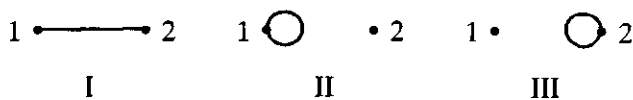
$$\Psi = A \sum_P (-1)^P P \{ \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\varphi_3(4) \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3)\beta(4) \}, \quad (5.4.4)$$

где сумма берется по всем перестановкам индексов электронов, а A - нормировочный множитель, зависящий от того, что собой представляют функции φ_i .

Происхождение названия "валентные схемы" связано со

следующим. Первоначально в качестве функций φ_i выбирались функции атомного, а точнее говоря – водородоподобного типа. Каждая спиновая скобка $\alpha\beta - \beta\alpha$ при этом объединяла две функции φ_i и φ_j , относящиеся к двум атомным центрам. Если эти два центра отстояли далеко друг от друга, то вклад в энергию от этих двух орбиталей был примерно таким же, как в изолированных атомах. Наибольший вклад, как правило, получался тогда, когда два центра были рядом. В этом случае прямая, соединяющая (на диаграмме) две функции двух соседних центров, формально совпадала с валентным штрихом в классической структурной формуле. Наибольший вклад в энергию получался, как правило, от тех диаграмм, которые при такой интерпретации совпадали или были похожими на классическую структурную формулу. Вот отсюда и началась терминология, которая столь характерна для этого метода: валентные схемы, валентные связи, сосуществующие (резонирующие) валентные структуры, т.е. те схемы, для которых отвечающие им функции Ψ_k входили в линейную комбинацию метода Ритца с заметными весами (коэффициентами C_k либо их квадратами модуля) и т.п. Сегодня все уже отчетливо понимают, что сколько-нибудь прямого смысла функции отдельных валентных схем не имеют, поскольку они зависят от выбора и формы представления базисных функций, от их числа, от того, какие валентные схемы учитываются при построении полной функции и т.п. Тем не менее, общая терминология метода продолжает сохраняться, а поскольку она дает возможность к тому же использовать определенные мнемонические правила, то и приносит определенную пользу. Нам нет смысла останавливаться на этих вопросах детальнее, поскольку они носят более специальный и в известной степени исторический характер.

в. Пример: молекула H_2 . Рассмотрим, как будет получаться в рамках метода валентных схем волновая функция для основного (синглетного) состояния молекулы водорода. Выберем сначала в качестве исходных функций φ_i по одной $1s$ -атомной орбитали на каждом центре: $\varphi_1 = 1s_1$ и $\varphi_2 = 1s_2$, где в правых частях индексы 1 и 2 относятся к центрам 1 и 2 соответственно. Для двух электронов и двух базисных функций диаграммы метода валентных схем будут иметь вид:



а отвечающие этим диаграммам функции будут такими:

$$\begin{aligned}\Psi_I &= A_I(1 - P_{12})1s_1(1)1s_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \\ &= A_I[1s_1(1)1s_2(2) + 1s_2(1)1s_1(2)][(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))]; \\ \Psi_{II} &= A_{II}1s_1(1)1s_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]; \\ \Psi_{III} &= A_{III}1s_2(1)1s_2(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].\end{aligned}\quad (5.4.5)$$

Здесь A_I , A_{II} и A_{III} – нормировочные множители. Имеется и еще одна валентная схема



но она отвечает триплетному (возбужденному для данной молекулы) состоянию.

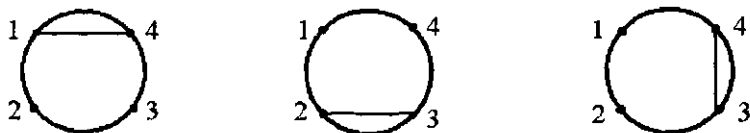
Следовательно, в таком весьма простом базисе, включающем всего лишь две функции, в качестве пробной волновой функции линейного вариационного метода может быть взята функция

$$\Psi = C_I\Psi_I + C_{II}\Psi_{II} + C_{III}\Psi_{III} \quad (5.4.6)$$

с коэффициентами, определяемыми из условия экстремума функционала энергии при нормированной волновой функции Ψ . В этой сумме первое слагаемое при больших межъядерных расстояниях R отвечает симметричному распределению электронной плотности, когда один электрон находится у ядра 1, а другой – у ядра 2. (Точнее надо было бы сказать о том, что у ядра 1 сосредоточена электронная плотность, отвечающая одному электрону, и у ядра 2 – плотность, также отвечающая одному электрону). Второе (и аналогично, третье) слагаемое отвечает такому распределению заряда, когда у одного центра (1 или 2) сосредоточено два электрона, а у другого – ни одного. Структура I по этой причине носит название ковалентной (от англ. *covalent*, идущего от лат. *co* – вместе, *valens* – являющийся сильным, имеющий силу), а структуры II и III – ионных. Соотношение весов, под которыми обычно подразумевают квадраты модулей соответствующих коэффициентов C_k , меняется в зависимости от R . Так, вблизи равновесного расстояния, т.е. расстояния, отвечающего минимуму на потенциальной кривой, основной вклад в функцию Ψ , как показывают численные расчеты, дает функция структуры I ($C_I = 0,940$), хотя и при заметных ($C_{II} = C_{III} = 0,241$) вкладах структур II и III (цифры относятся к расчету с $1s$ -функциями $(\zeta^3\pi)^{1/2}e^{-\zeta r}$, причем для ζ , как для варьируемого параметра, взято оптимальное значение 1,193.) При $R \rightarrow \infty$ для

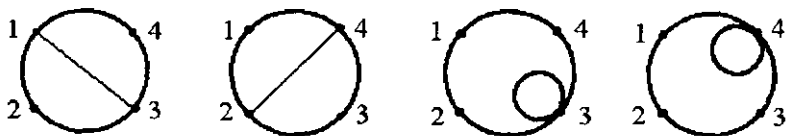
основного состояния веса структур II и III стремятся к нулю и функция Ψ по существу переходит в антисимметризованное произведение волновых функций двух изолированных атомов водорода.

Если расширить базис еще двумя функциями — $\varphi_3 = 2p_{z1}$ и $\varphi_4 = 2p_{z2}$, где ось z совпадает с межъядерной осью, то число валентных схем резко возрастает за счет следующих (помимо вышеуказанных):



ковалентные структуры,

а также



ионные структуры,

так что в итоге в общей сложности получается 4 ковалентные и 6 ионных структур. В качестве базисных можно взять, однако, не функции $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 , а их линейные комбинации, например

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 + 2p_{z1}), & \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_1 - 2p_{z1}), \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_2 - 2p_{z2}), & \chi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_2 + 2p_{z2}), \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

и построить точно также, как и с функциями φ_i , волновые функции $\bar{\Psi}_k$, отвечающие всем указанным валентным схемам. В совокупности как функции Ψ_k , так и функции $\bar{\Psi}_k$ будут представлять два различных базиса одного и того же линейного пространства. Тем не менее, в оптимальную для основного состояния волновую функцию, которая может быть найдена в этом пространстве, базисные функции $\bar{\Psi}_k$ будут входить с другими коэффициентами, чем функции Ψ_k . Если к тому же использовать в расчетах функции не всех валентных схем, а только лишь некоторой их части, то и функции Ψ и $\bar{\Psi}$, приближающие точную, получатся, вообще говоря, разными.

г. Историческая справка. Метод валентных схем был предложен при рассмотрении молекулы водорода английскими физиками Вальтером Гайтлером и Фрицем Лондоном (1927). Он получил активное развитие в работах дважды лауреата Нобелевской премии Лайнуса Полинга¹ и его сотрудников, в частности Дж. Узланда (начало 30-х годов). Далее ряд принципиальных вопросов структуры метода был решен Р. Мак-Вини и А. Годдардом.

Задачи

1. Найти числа ковалентных и ионных валентных схем для а) молекулы LiH, если в качестве базиса выбраны функции $1s_{\text{Li}}$, $2s_{\text{Li}}$, $2p_{z\text{Li}}$ и $1s_{\text{H}}$; б) молекулы BO, если для каждого атома использован минимальный базис из $1s$, $2s$ и $2p$ функций.

2. Записать выражение для функционала энергии с функцией (6), предварительно определив нормировочные множители A_k в выражениях (5).

¹ Полинг Лайнус Карл (1901–1997), американский ученый, крупнейший специалист в области квантовой механики и строения молекул, теории химической связи, иммунохимии, структуры белков и молекулярной генетики. Иностраный член Российской Академии наук, один из инициаторов Папуашского движения ученых за мир. Часть его книг переведена на русский язык: “Природа химической связи” (М., Госхимиздат, 1947), “Общая химия” (М., Мир, 1974) и др.

Одноэлектронное приближение

§ 1. Метод самосогласованного поля

При обсуждении методов конфигурационного взаимодействия и валентных схем основной акцент приходился на способ построения тех функций, линейной комбинацией которых аппроксимировалось точное решение электронного волнового уравнения. При этом орбитали, из которых строились конфигурационные функции состояния либо функции отдельных валентных схем, были фиксированы. Можно, однако, поставить задачу нахождения и оптимальных орбиталей, а следовательно, и тех одноэлектронных операторов Гамильтона, для которых эти орбитали являются собственными.

а. Одноконфигурационное приближение. Выберем сначала простейшую конструкцию для волновой функции Ψ , а именно, будем предполагать, что функция Ψ представлена в виде одного детерминанта Слэтера из ортонормированных спин-орбиталей ψ_i :

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \det \{ \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N \}. \quad (6.1.1)$$

Среднее значение электронного оператора Гамильтона на функции Ψ без труда можно записать, если воспользоваться правилами Слэтера для вычисления матричных элементов одно- и двухэлектронных операторов:

$$E = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | h(1) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} [\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle], \quad (6.1.2)$$

где использованы, как и ранее, следующие обозначения для одноэлектронного оператора:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}}, \quad (6.1.3)$$

и для двухэлектронных интегралов на спин-орбиталях ψ_i :

$$\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle = \langle \psi_i(1) \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_k(1) \psi_l(2) \rangle. \quad (6.1.4)$$

Ограничение $i \neq j$ в сумме с двухэлектронными интегралами $\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle$ можно снять, поскольку при $i = j$ эта разность тождественно обращается в нуль.

Согласно вариационному принципу, величина E в соотношении (2) служит оценкой сверху для точной энергии основного состояния системы при любой функции Ψ . Сохраняя представление функции Ψ в виде детерминанта (1), мы можем менять функции ψ_i и при этом среди всех возможных выбрать те, которые дают минимум функционалу (2). Эти изменения $\delta\psi_i$ функций ψ_i , т.е. их вариации, должны производиться так, чтобы сохранялась нормировка и чтобы они оставались взаимно ортогональными (в противном случае перестало бы быть справедливым выражение (2), которое получается именно для ортонормированных спин-орбиталей).

При поиске экстремумов функционала E , значения которого зависят от выбора функций ψ_i при дополнительных условиях их ортонормированности, как уже было сказано в § 1 гл. III, можно воспользоваться методом неопределенных множителей Лагранжа. Именно, отыскание условного экстремума E эквивалентно поиску безусловного экстремума функционала

$$I = E - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle, \quad (6.1.5)$$

где ϵ_{ij} — неопределенные множители Лагранжа. Если функции ψ_i — вещественные, то условия $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ и $\langle \psi_j | \psi_i \rangle = \delta_{ji}$ совпадают, и тогда в (5) можно оставить только независимые слагаемые, например с $i \leq j$. Если же функции ψ_i комплексные, т.е. $\psi_k = a_k + ib_k$, а функции a_k и b_k вещественные, то, как уже говорилось, указанные два условия эквивалентны двум независимым равенствам:

$$\left[\langle a_i | a_j \rangle + \langle b_i | b_j \rangle \right] = \delta_{ij} \quad \text{и} \quad \left[\langle a_i | b_j \rangle + \langle b_i | a_j \rangle \right] = \delta_{ij}.$$

Дадим теперь одной из функций, например ψ_i , приращение $\delta\psi_i$ и выпишем линейную по $\delta\psi_i$ часть приращения функционала I :

$$\begin{aligned} \delta I_i = & \langle \delta\psi_i | h(1) | \psi_i \rangle + \sum_j \left[\langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \right] - \\ & - \sum_j \epsilon_{ij} \langle \delta\psi_i | \psi_j \rangle + Z, \quad (6.1.6) \end{aligned}$$

где Z содержит все те члены, которые включают вариацию $\delta\psi_i$ после вертикальной черты в символах интегралов. Перед суммой с двух-электронными интегралами фигурировавший в (2) множитель $1/2$ исчез, поскольку при записи приращений этих интегралов возникают обязательно два следующих слагаемых:

$$\langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle \text{ и } \langle \psi_j \delta\psi_i | \psi_j \psi_i \rangle ,$$

так как индексы i и j в сумме выражения (2) пробегают все значения независимо, а эти слагаемые равны друг другу, что следует из независимости интеграла от обозначения переменных. Действительно, если в интеграле $\langle \psi_j(1) \delta\psi_i(2) | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle$ обозначить переменные 2 через переменные 1, а переменные 1 – через переменные 2, то он не изменится:

$$\begin{aligned} \langle \psi_j(1) \delta\psi_i(2) | \psi_j(1) \psi_i(2) \rangle &= \langle \psi_j(2) \delta\psi_i(1) | \psi_j(2) \psi_i(1) \rangle = \\ &= \langle \delta\psi_i(1) \psi_j(2) | \psi_i(1) \psi_j(2) \rangle . \end{aligned}$$

Последнее равенство выписано с учетом общепринятого соглашения писать на первом месте переменные с индексом 1, на втором – с индексом 2. Это обстоятельство и приводит в конечном итоге к удвоению числа двухэлектронных интегралов при записи их вариации, т.е. линейной по $\delta\psi_i$ части приращения.

Согласно основной лемме вариационного исчисления при независимой вариации $\delta\psi_i$ одной лишь функции ψ_i необходимое условие экстремума функционала $\delta I_i = 0$ означает равенство нулю того выражения, на которое под интегралом умножается $\delta\psi_i(1)$. Прежде чем, однако, выписать это требование, отметим, что при вещественных функциях ψ_i и вещественных вариациях $\delta\psi_i$ приращение Z совпадает со всем тем, что выписано в правой части (6) перед Z , а при комплексных функциях ψ_i и комплексных вариациях $\delta\psi_i$ Z почти полностью совпадает с выражением, комплексно сопряженным выписанному в правой части (6) в явном виде: различаются лишь те члены, которые содержат неопределенные множители Лагранжа, за счет того, что в

Z входят ϵ_{ij} , а не ϵ_{ij}^* . Однако это различие на самом деле несущественно, поскольку из уравнений, определяющих функции ψ_i , далее следует, что $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}$. И поскольку для комплексных функций вариации $\delta\psi_i$ и $\delta\psi_i^*$ независимы, то окончательно приходим к уравнению, следующему из необходимого условия экстремума

функционала I и отвечающему равенству нулю коэффициента перед вариацией $\delta\psi_i^*$:

$$h(1)\psi_i(1) + \sum_j \left[\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right] = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (6.1.7)$$

Для коэффициента перед вариацией $\delta\psi_i$ получается такое же уравнение, но комплексно сопряженное уравнению (7), откуда и следует вышеприведенное равенство для неопределенных множителей Лагранжа.

Аналогичные уравнения получаются и при рассмотрении других независимых вариаций $\delta\psi_i^*$, так что для всех $i = 1, 2, \dots, N$ получится система уравнений вида (7). Поскольку $\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}$, то матрица, составленная из неопределенных множителей Лагранжа, эрмитова.

Прежде чем обсуждать полученные уравнения, вспомним, что в функции Ψ , представленной в виде определителя

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix},$$

строки можно складывать друг с другом с некоторыми коэффициентами, т.е. можно переходить к функциям $\bar{\psi}_j(1) = \sum_k c_{jk} \psi_k(1)$, не меняя самого определителя Ψ , если коэффициенты c_{jk} образуют, например, ортогональную матрицу. Действительно, при этом

$$\begin{aligned} \bar{\Psi} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \bar{\psi}_1, \bar{\psi}_2, \dots, \bar{\psi}_N \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \left\{ \sum_k c_{1k} \psi_k, \sum_l c_{2l} \psi_l, \dots, \sum_m c_{Nm} \psi_m \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det C \det \{ \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N \} = \pm \Psi, \end{aligned}$$

если матрица C , составленная из коэффициентов c_{jk} , ортогональна.

(Вместо ортогонального можно рассмотреть унитарное преобразование, определитель которого по модулю равен 1).

Если коэффициенты c_{jk} образуют ортогональную либо унитарную матрицу, то функции ψ_j можно без труда выразить через $\bar{\psi}_k$, поскольку в этом случае $C^{-j1} = C^\dagger$, так что

$$\psi_j(1) = \sum_k c_{kj}^* \bar{\psi}_k(1). \quad (6.1.8)$$

Подставим теперь это выражение для ψ_j и аналогичное — для ψ_i в уравнение (7), умножим полученное соотношение на c_{ni} и просуммируем по i . После всех этих операций получится следующее уравнение:

$$h(1)\bar{\psi}_n(1) + \sum_k \left[\int \frac{\bar{\psi}_k^*(2)\bar{\psi}_k(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bar{\psi}_n(1) - \int \frac{\bar{\psi}_k^*(2)\bar{\psi}_n(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bar{\psi}_k(1) \right] - \\ - \sum_k \sum_{i,j} (c_{ni} \varepsilon_{ij} c_{kj}^*) \bar{\psi}_k(1) = 0 \quad (n = 1, 2, \dots, N). \quad (6.1.9)$$

И вот теперь, по-видимому, становится ясным, ради чего было затеяно это преобразование функций: коль скоро матрица коэффициентов ε_{ij} — эрмитова, то всегда найдется такое ортогональное (унитарное) преобразование C , которое сводит эту матрицу к диагональному виду:

$$\sum_{i,j} c_{ni} \varepsilon_{ij} c_{kj}^* = \varepsilon_n \delta_{nk}.$$

Следовательно, волновая функция Ψ в виде (1) всегда может быть построена из таких функций ψ_n (здесь и далее черту над этими спин-орбиталями опускаем), которые удовлетворяют уравнениям вида (7) или (9) с диагональной матрицей неопределенных множителей Лагранжа.

б. Уравнения Хартри–Фока. Уравнения типа (9) были получены следующим образом: сначала рассматривалось необходимое условие экстремума функционала I при вариации всего лишь одной функции ψ_i , что привело к уравнению (7). Далее было отмечено, что при вариациях других функций получают аналогичные уравнения и что функции ψ_i допускают в однодетерминантном представлении Ψ унитарное преобразование, так что на самом деле можно совершенно аналогично записать функционал энергии на функциях ψ_n , на которых матрица ε с элементами ε_{ij} — диагональна (мы еще не знаем эти функции, но воспользоваться тем, что матрица ε диагональна, уже можем). Таким образом, мы пришли к системе N уравнений вида

$$\left\{ h(1) + \sum_l (J_l - K_l) \right\} \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (6.1.10)$$

где для краткости введены следующие обозначения:

$$J_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_i^*(2) \psi_l(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \psi_i(1), \quad (6.1.11)$$

$$K_l \psi_i(1) = \int \frac{\psi_i^*(2) \psi_l(2)}{r_{12}} d\tau_2 \cdot \psi_l(1). \quad (6.1.12)$$

Уравнения (10) называются уравнениями Хартри–Фока по имени предложивших их английского физика Д.Р.Хартри и советского физика В.А.Фока, работавшего в Ленинградском университете и основавшего ленинградскую школу квантовой химии. Д.Хартри, по существу, предложил сначала (на основании интуитивных соображений) уравнения без учета антисимметричности волновой функции системы электронов, т.е. для волновой функции Ψ , записанной в виде простого произведения:

$$\Psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N). \quad (6.1.13)$$

В. А. Фоку принадлежит вариационная формулировка проблемы с учетом антисимметричности волновой функции. Практически одновременно с Фоком уравнения Хартри – Фока были получены Дж. Слэтером, однако его имя в название этих уравнений не включается, поскольку под уравнениями Хартри – Фока – Слэтера подразумевается еще одна конструкция системы уравнений для определения орбиталей.

Фигурирующий в уравнениях Хартри–Фока оператор $J_l(1)$, как следует из соотношения (11), допускает простую интерпретацию: это кулоновский потенциал, создаваемый в точке нахождения первого электрона распределенным в пространстве зарядом второго электрона, причем плотность этого распределения задается квадратом модуля спин-орбитали ψ_l : $\rho_l(2) = \psi_l^*(2) \psi_l(2)$. По этой причине операторы J_l и $\sum_l J_l$ называют кулоновскими (орбитальным и полным, соответственно). Оператор $\sum_{l(i \neq 1)} J_l$ определяет то кулоновское поле, которое действует на электрон 1 в каждой точке пространства со стороны всех остальных электронов системы, тогда как плотность распределения этого электрона определяется спин-орбиталью ψ_l .

Второй же оператор, т.е. $K_l(1)$, имеет более сложный характер: при действии на функцию $\psi_l(1)$ он переводит ее в функцию $\psi_l(1)$ с

множителем, также имеющим смысл некоторого потенциала. Однако, если потенциал $J_{\lambda}(1)$ всюду положителен (неотрицателен), то для потенциала, определяемого оператором $K_{\lambda}(1)$, этого уже сказать нельзя, поскольку его действие сводится не только к умножению на некоторый интеграл, о знаке которого в общем случае сказать ничего нельзя, но и к замене функции $\psi_{\lambda}(1)$ на функцию $\psi_{\lambda}(1)$:

$$K_l(1)\psi_i(1) = \int \frac{\psi_i^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_l(1).$$

Слагаемое с оператором $\sum_l K_l(1)$ полностью определяется тем, что пробная волновая функция Ψ должна быть антисимметрична относительно перестановок (“обмена”) индексов электронов. Поэтому операторы $K_l(1)$ и $\sum_l K_l(1)$ носят название обменных операторов. Если бы для функции Ψ было использовано представление (13) в виде простого произведения, то члены с $K_l(1)$ в уравнениях отсутствовали бы. Кроме того, в $\sum_l J_l$ для каждой функции ψ_i нужно было бы опустить оператор J_i , поскольку он был введен, если вспомнить замечание после формулы (2), на основании того, что

$$(J_i - K_i)\psi_i(1) = 0. \quad (6.1.14)$$

Оператор $F(1) = h(1) + \sum_j (J_j - K_j)$ имеет смысл одноэлектронного оператора Гамильтона (хотя и зависящего от системы орбиталей для каждой задачи) и по аналогии часто называется оператором Фока, или фокианом.

Традиционный способ решения нелинейных интегродифференциальных уравнений Хартри–Фока заключается в простой итерации: выбираются некоторые начальные спин-орбитали $\psi_i^{(0)}$, с которыми находятся операторы $J_i^{(0)}$ и $K_i^{(0)}$, после чего решается система хартри-фокских уравнений, в результате появляются функции $\psi_i^{(1)}$ следующего шага итераций. Как правило, такой процесс сходится, хотя нередки случаи, когда сходимости достичь не удается, что приводит к необходимости применять специальные методы принудительной сходимости. В конечном итоге при такой итерационной процедуре на некотором шаге получаются функции, которые при использовании их в кулоновском и обменном операторах вновь приводят в качестве решений к тем же функциям (в пределах заданной точности). При достижении подобной ситуации говорят о том, что поле, создаваемое

электронами, и орбитальные распределения этих электронов согласованы, другими словами, это поле является самосогласованным. Поэтому метод Хартри–Фока часто называют *методом самосогласованного поля* (ССП; англ. *self-consistent field*, SCF).

в. Разновидности метода и терминология. Полученные выше уравнения Хартри–Фока (10) записаны для спин-орбиталей. Однако в § 3 было сказано, что, как правило, бывает желательным использовать пробные функции, собственные для операторов симметрии.

Выше было отмечено, что требование к однодетерминантной функции быть собственной для операторов спина является достаточно жестким. Оно приводит, в частности, при условии $S = 0$ к тому, что все оболочки, встречающиеся в выражении для Ψ , должны быть обязательно полностью заполненными. При этом каждая орбиталь φ_i встречается в детерминанте дважды: со спин-функцией α и со спин-функцией β . Коль скоро в уравнениях Хартри–Фока операторы не зависят от спиновых индексов, или от спиновых переменных (по крайней мере в том приближении, в котором мы пока работаем), то по этим переменным можно провести интегрирование и исключить их из уравнений. Выполнение этой процедуры приводит к системе уравнений Хартри–Фока для орбиталей φ_i ($i = 1, 2, \dots, N/2$; N – четно):

$$\left\{ h(1) + \sum_{k=1}^{N/2} (2J_k - K_k) \right\} \varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1), \quad i = 1, 2, \dots, N/2, \quad (6.1.15)$$

причем операторы J_k и K_k определены теперь уже на орбиталях φ_k , а не на спин-орбиталях. Уравнения (15) справедливы только для атомных и молекулярных систем с замкнутыми оболочками. Они носят название уравнений ограниченного метода Хартри–Фока (метод ОХФ, англ. *restricted Hartree–Fock theory*, RHF).

Подобного же типа конструкция может быть получена и тогда, когда имеется подсистема замкнутых оболочек и, кроме того, подсистема k наполовину заполненных оболочек, которым отвечают спин-орбитали с одной и той же спиновой функцией, например α . Можно показать, что такая функция также является собственной для S^2 и S_z с собственными значениями $(k/2)[(k/2) + 1]$ и $k/2$. В этом случае также без особого труда можно получить хартри-фовские уравнения типа (15) для замкнутых оболочек и уравнения для открытых (полузаполненных) оболочек. Эти уравнения тоже относятся к числу урав-

нений ограниченного метода ССП (при наличии открытых оболочек).

В других случаях конструкция уравнений оказывается более сложной. Нет смысла их подробно разбирать здесь. Остановимся лишь на используемых названиях. Если, как это и было в первоначальном нашем изложении, ограничений по спину не вводится, то получаемый метод называется неограниченным методом Хартри–Фока (НХФ, англ. *unrestricted Hartree–Fock theory*, UHF), или, что то же, методом разных орбиталей для разных спинов (РОРС, англ. *different orbitals for different spins*, DODS). В этом методе в полной аналогии с тем, что делается в ограниченном методе, можно исключить спиновые переменные и получить уравнения ССП для орбиталей. Однако уравнения для орбиталей, входящих в волновую функцию Ψ со спин-функцией α , будут отличны от таковых для орбиталей со спин-функцией β , так же как будут различны в общем случае и их решения, что и определяет название подхода (РОРС).

Если однодетерминантную волновую функцию Ψ спроектировать на подпространство собственных для S^2 и S_z функций (см. § 3 гл. V) до построения уравнений, а потом уже искать орбитали, то получится спин-спроектированный метод Хартри–Фока (англ. *spin-projected*).

И наконец, если отказаться от одноконфигурационного приближения, написать пробную волновую функцию так, как это делается в методе конфигурационного взаимодействия, но дать при этом возможность орбиталам, входящим в конфигурационные функции состояния, меняться (варьировать) свободно и независимо (кроме условий ортонормировки либо даже просто нормировки), то получится многоконфигурационный метод самосогласованного поля (МК ССП, англ. *multiconfigurational self-consistent field*, MC SCF). Этот подход позволяет оптимальным образом выбрать орбитали в методе конфигурационного взаимодействия, а потому в существенной степени уменьшить число используемых конфигурационных функций состояния. Следовательно, он является не столь экстенсивным, как метод конфигурационного взаимодействия, а с другой стороны, он позволяет эффективно выйти за рамки одноэлектронного приближения.

2. Энергия и электронная плотность. Под одноэлектронным приближением подразумевается такое приближение, в котором волновая функция представляет собой функцию, собственную для суммы одноэлектронных операторов, например в методе Хартри–Фока – для суммы фокианов, относящихся к отдельным электронам. Так, в неограниченном методе Хартри–Фока волновая функция Ψ

является собственной для электронного оператора Гамильтона

$$H_e^{X\Phi} = \sum_{i=1}^N F(i) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} + \sum_{j=1}^N [J_j(i) - K_j(i)] \right] \quad (6.1.16)$$

с собственным значением

$$E^{X\Phi} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(i) | F(i) | \psi_i(i) \rangle = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle + \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle \right). \quad (6.1.17)$$

Интересно сравнить это выражение с тем, что было получено для функционала энергии (2), как среднего значения оператора Гамильтона H_e на однодетерминантной функции Ψ : эти два выражения не совпадают, т.е. $E \neq E^{X\Phi}$, так что

$$E = E^{X\Phi} - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \right) = \frac{1}{2} E^{X\Phi} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle, \quad (6.1.18)$$

где для краткости записи введено общепринятое сокращение

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle.$$

Коль скоро $E^{X\Phi}$ представляет собой сумму собственных значений ϵ_{ij} фокиана F , называемых часто орбитальными энергиями, то из сказанного следует, что сумма орбитальных энергий не имеет смысла полной энергии системы, т.е. придавать орбитальным энергиям какой-либо физический смысл величин, составляющих энергию системы в хартри-фоковском приближении, нельзя.

Отметим еще одно весьма полезное соотношение, справедливое только в рамках одноэлектронного приближения. Для многоэлектронной системы электронная плотность определяется соотношением

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}, \sigma_1; 2, 3, \dots, N) \Psi(\mathbf{r}, \sigma_1; 2, 3, \dots, N) d\sigma_1 d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_N, \quad (6.1.19)$$

где $\Psi(\mathbf{r}, \sigma_1; 2, 3, N)$ – волновая функция, в которой переменные перво-

го электрона заменены на переменные \mathbf{r} произвольной точки обычного трехмерного пространства с учетом интегрирования по соответствующей спиновой переменной σ_1 , которая отвечала первому электрону. Множитель N перед интегралом учитывает то обстоятельство, что электронная плотность создается всеми N электронами системы, а волновая функция Ψ антисимметрична относительно перестановки индексов электронов, в силу чего интеграл от функции $|\Psi(\mathbf{r}; \sigma_2; 3, \dots, N)|^2$ равен по величине выписанному в (19) интегралу. Общее же число таких интегралов будет равно как раз N . Если функция Ψ представляет собой определитель Слэтера, то, разлагая и определитель Ψ , и определитель Ψ^* по первому столбцу, получим

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{N}{N!} \int \sum_{i,j} \psi_i^*(\mathbf{r}, \sigma_1) \psi_j(\mathbf{r}, \sigma_1) \times \\ \times (-1)^{i+j} M_i^*(2, 3, \dots, N) M_j(2, 3, \dots, N) d\sigma_1 d\tau_2 \dots d\tau_N,$$

где M_i и M_j – миноры, получаемые вычеркиванием из исходного определителя первого столбца и i - или j -й строки соответственно. Как следует из правил Слэтера,

$$\int M_i^*(2, \dots, N) M_j(2, \dots, N) d\tau_2 \dots d\tau_N = (N-1)! \delta_{ij}.$$

Поэтому для $\rho(\mathbf{r})$ можно сразу же написать

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}, \sigma_1) \psi_i(\mathbf{r}, \sigma_1) d\sigma_1 = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (6.1.20)$$

где функции φ_i в последней сумме повторяются не более двух раз, если в исходном определителе Слэтера встречаются двукратно занятые орбитали.

Таким образом, в одноэлектронном приближении электронная плотность есть сумма плотностей, каждая из которых определяется соответствующей одноэлектронной функцией, т.е. орбиталью. Плотность распределения отрицательного заряда в молекуле отличается от (20) лишь знаком, поскольку в используемой нами атомной системе единиц заряд каждого электрона равен -1 .

д. Немного о физическом смысле. Приближение Хартри–Фока, как показывают полученные уравнения, сводится к аппроксимации точного электронного гамильтониана H суммой одноэлектронных операторов носящих название операторов Фока, или фокианов:

$$H_e \Rightarrow H_e^{(0)} = \sum_{i=1}^N F_i(i) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} + V_i(i) \right], \quad (6.1.21)$$

где операторы $V_i(i)$ определяются тем средним электростатическим полем, которое действует на каждый электрон i со стороны всех остальных электронов системы. Эти операторы в разных приближениях могут быть разными, и метод Хартри–Фока, по существу, предлагает (независимо от его варианта) конкретную пропись построения таких операторов $V_i(i)$. Точная физическая задача об атоме или молекуле моделируется при этом набором одноэлектронных задач, задач о квантовохимическом поведении электрона в поле ядер и некотором дополнительном поле, обусловленном наличием других электронов. Это дополнительное поле может быть самосогласованным, т.е. меняться при изменении состояния электрона, находящегося в этом поле, либо не быть таковым, а задаваться какими-либо дополнительными, “внешними” условиями. Если оно, в частности, будет самосогласованным в том смысле, который только и обсуждался выше, то получится приближение Хартри–Фока. При других способах его задания возможно появление множества других приближений, о которых мы лишь упоминаем для того, чтобы подчеркнуть многообразие одноэлектронных подходов. Для многоатомных молекул эти подходы сегодня являются доминирующими, что в конечном итоге связано даже не столь с относительной простотой вычислительных процедур для нахождения волновых функций и средних значений физических величин, сколь с весьма высокой наглядностью одноэлектронной картины и пригодностью ее во многих задачах, например задачах первоначального определения равновесной структуры молекул в основном состоянии.

Одноэлектронное приближение к тому же подчас становится достаточно точным при увеличении числа атомов в молекуле, когда конфигурация всей молекулы становится все в большей степени представима в виде отдельных, относительно хорошо локализованных структурных фрагментов. Одноэлектронное приближение часто оказывается достаточно продуктивным и для других задач, в которых поведение отдельных электронов слабо зависит от конкретного распределения других электронов. Например, в сильно возбужденных состояниях возможны такие ситуации, когда один электрон распределен в пространстве достаточно далеко от ядра атома или ядер молекулы, и его поведение определяется лишь средним полем остальных электронов (это так называемые ридберговы состояния атомов и молекул, аналогичные возбужденным состояниям атома водорода с достаточно большим главным квантовым числом, скажем $n \geq 3$). Второй возможный случай – когда атом или молекула находятся в сильном электромагнитном поле, напряженность которого такова,

что взаимодействия электронов с полем и между собой становятся сравнимыми по величине, либо поле даже превалирует по своему влиянию. При этом внешнее поле может меняться во времени, что приводит к необходимости использовать приближение Хартри–Фока для решения временного уравнения Шредингера, т.е. к необходимости построения временного метода Хартри–Фока.

§ 2. Метод самосогласованного поля. Прикладные проблемы

Метод Хартри–Фока для атомных и молекулярных систем позволяет определить совокупность орбиталей (или спин-орбиталей), из которых строится многоэлектронная волновая функция. Эти же орбитали могут служить тем базисом, из которого возможно создавать конфигурационные функции состояния, используемые в методе конфигурационного взаимодействия. Поэтому целесообразно продолжить анализ того, что может дать хартри-фоковское приближение.

а. Вводные замечания. Орбитали, получаемые при решении обычных уравнений Хартри–Фока, как правило, называют каноническими. Эти орбитали в каждом из вариантов приближения ССП определяются, вообще говоря, однозначно. В то же время, как уже было сказано в предыдущем параграфе, орбитали, входящие в детерминант Слэтера или в одноконfigurационную функцию состояния, можно линейно преобразовать друг через друга, и если такое преобразование унитарно или ортогонально, детерминант будет оставаться неизменным с точностью до некоторого множителя, по модулю равного единице (как уже не раз говорилось, в квантовой механике все волновые функции определены с точностью до произвольного числового множителя).

Следовательно, отдельные орбитали, называемые атомными для атомов и молекулярными для молекул, не инвариантны относительно таких преобразований, тогда как полная волновая функция инвариантна. Это означает, что сами по себе отдельные молекулярные орбитали прямого физического смысла не имеют. Тем не менее, физический смысл у орбиталей подчас может просматриваться в некоторых задачах, когда, например, изменение волновой функции при переходе от одного состояния к другому по преимуществу оказывается связанным с изменением всего лишь одной орбитали атома или молекулы.

б. Теорема Купманса. Приведем один пример подобного типа задач. Пусть мы нашли решение, например в рамках неограниченного метода Хартри–Фока, для основного состояния молекулы при некоторой фиксированной конфигурации ядер. Другими словами, мы нашли N спин-орбиталей, из которых должна быть построена волновая функция молекулы. Попробуем использовать эти орбитали для построения конфигурационных функций состояния катиона этой молекулы при той же геометрической конфигурации (как говорят, при той же геометрии) ядер, что и у неионизованной молекулы. Таким образом, рассматривается переход $M \rightarrow M^+ + e^-$, причем предполагается, что система орбиталей для M известна, а расположение ядер при ионизации не меняется. Подобные процессы без изменения геометрической конфигурации ядер обычно называют вертикальными.

Из N спин-орбиталей можно построить N определителей Слэтера ($N-1$)-го порядка, каждый из них содержит все спин-орбитали, кроме одной, так что определитель Ψ_i не содержит орбитали с индексом i . Из полученных N определителей составим линейную комбинацию

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (6.2.1)$$

и найдем коэффициенты c_i линейным вариационным методом. Коль скоро функции Ψ_i взаимно ортогональны по построению (они составлены из набора ортогональных и нормированных спин-орбиталей), то метод Ритца приводит к системе линейных однородных уравнений вида

$$\sum_j \left(\langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle - E \delta_{ij} \right) c_j = 0. \quad (6.2.2)$$

Матричные элементы $\langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle$ определяются без труда, поскольку они записаны на определителях Слэтера и отличаются друг от друга тем, что в одном из них (в Ψ_i) присутствуют спин-орбитали $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{i-1}, \psi_{i+1}, \dots, \psi_N$, а в другом (Ψ_j) — $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{j-1}, \psi_{j+1}, \dots, \psi_N$. По отношению к Ψ_i определитель Ψ_j при $i \neq j$ является (с точностью до порядка расположения строк) таким, в котором строка ψ_j заменена на строку ψ_i , т.е. эти два определителя отличаются друг от друга одной функцией. Согласно правилам Слэтера,

$$\begin{aligned} (\pm) \langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle &= \\ &= \langle \psi_j | h | \psi_i \rangle + \sum_{k(k \neq i, j)} \left[\langle \psi_j \psi_k | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_j \psi_k | \psi_k \psi_i \rangle \right], \end{aligned}$$

где символ (\pm) слева показывает, что матричный элемент может отличаться от правой части знаком за счет перестановок строк в Ψ_j относительно Ψ_i , в сумме же, стоящей справа, ограничение $k \neq i, j$ можно снять, ибо при $k = i$ (как и при $k = j$) стоящее в квадратных скобках выражение обращается в нуль. Поэтому

$$(\pm) \langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle = \langle \psi_j | h + \sum_{k=1}^N (J_k - K_k) | \psi_i \rangle,$$

и коль скоро справа в матричном элементе в качестве оператора стоит фокиан $F = h + \sum_{k=1}^N (J_k - K_k)$, для которого ψ_i — функция собственная с собственным значением ϵ_i , а к тому же $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0$ при $i \neq j$, то все недиагональные матричные элементы $\langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle$ в уравнениях (2) обращаются в нуль.

Что же касается диагональных элементов, то для них получаем соотношение, аналогичное приведенному выше (на основе опять-таки правил Слэтера):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H_e | \Psi_i \rangle &= \sum_{j(i \neq i)} \langle \psi_j | h | \psi_j \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k, l(i \neq i)} \left[\langle \psi_k \psi_l | \psi_k \psi_l \rangle - \langle \psi_k \psi_l | \psi_l \psi_k \rangle \right] = E - \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle - \\ &- \sum_l \left[\langle \psi_i \psi_l | \psi_i \psi_l \rangle - \langle \psi_i \psi_l | \psi_l \psi_i \rangle \right] = E - \epsilon_i. \quad (6.2.3) \end{aligned}$$

Таким образом, диагональный матричный элемент гамильтониана $\langle \Psi_i | H_e | \Psi_i \rangle$ равен энергии молекулы E за вычетом орбитальной энергии ϵ_i , а все недиагональные элементы, как уже было сказано, равны нулю. Как следует из уравнений (2), в выбранном базисе электронные состояния иона описываются однодетерминантными функциями Ψ_i , составленными из тех же спин-орбиталей, которые были получены для молекулы, а энергия i -го состояния катиона E_i отличается от энергии молекулы E на величину соответствующей орбитальной энергии, взятой с обратным знаком: $E_i - E = -\epsilon_i$. Эта разность, как известно, называется вертикальным потенциалом ионизации I_i . В итоге мы получили так называемую *теорему Купманса* (введенную Т. Купмансом в 1933 г.): в приближении Хартри–Фока потенциал ионизации равен взятой с обратным знаком орбитальной энергии ионизируемой молекулы.

Теорема Купманса свидетельствует о том, что канонические хартри-фовские молекулярные орбитали могут служить в качестве тех элементов, которые не меняются в определенном приближении при переходе от молекулы к ее катиону. В зависимости от орбитальной энергии канонической орбитали получается целый спектр потенциалов ионизации, зарегистрировать которые можно с помощью фотоэлектронной (при $I \leq 30$ эВ) и рентгеноэлектронной спектроскопии (при $I \sim 200 - 500$ эВ). При этом теорема Купманса, не учитывающая многие эффекты, в частности орбитальные различия молекулы и катиона (так называемую орбитальную релаксацию), специфику межэлектронного взаимодействия (электронную корреляцию) и др., дает обычно точность порядка $1 - 2$ эВ в фотоэлектронной области и порядка $1 - 5$ эВ в рентгеноэлектронной области.

При использовании теоремы Купманса обычно опираются либо на ограниченный метод Хартри-Фока, либо на рассмотренный выше неограниченный его вариант. В остальных случаях, когда имеются как полностью заполненные (замкнутые), так и частично заполненные (открытые) оболочки, возможны некоторые осложнения, на которых мы останавливаться не будем, но которые могут приводить и к более значительным ошибкам, чем те, которые указаны выше.

В заключение этого пункта отметим, что величины $\epsilon_i < 0$ отвечают положительным потенциалам ионизации, т.е. тому, что молекула по энергии лежит ниже, чем катион, либо что анион стабильнее нейтральной молекулы (если в качестве M в вышеприведенных рассуждениях использован анион).

в. Общие свойства орбиталей. Орбитали, получаемые при решении хартри-фовских уравнений, обладают рядом свойств, общих как для атомных, так и для молекулярных систем. Прежде всего следует заметить, что вблизи любого из ядер, например ядра α , уравнение для каждой орбитали в качестве доминирующего члена в потенциале будет содержать лишь $-Z_\alpha/R_{1\alpha}$. Если перейти к сферическим координатам с началом на ядре α , то одноэлектронные уравнения приобретают для радиальной переменной (см. задачу об атоме водорода) следующий вид:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \left(2 \frac{d}{dr} + 2Z_\alpha \right) R - \frac{l(l+1)}{r^2} R = 2[V(r) - E]R,$$

где $R = R(r)$ – радиальная функция, $r = R_{1\alpha}$ – расстояние от электрона до ядра α , $V(r)$ – потенциал всех остальных ядер и среднего поля

(остальных) электронов. При $r \rightarrow 0$ наибольшими членами в этом уравнении становятся: при $l \neq 0$ – центробежный член $l(l+1)/r^2$; при $l = 0$ – член с множителем r^{-1} . Если при рассмотрении поведения волновой функции требовать, чтобы она была непрерывна и конечна, так чтобы существовала ее первая производная, то необходимо, чтобы для $l \neq 0$ функция $R \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0$ (что на самом деле и обеспечивается в радиальной волновой функции множителем r^l), тогда как при $l = 0$ должен стремиться к нулю множитель перед r^{-1} :

$$\left. \frac{dR}{dr} \right|_{r=0} + Z_{\alpha} R(0) = 0. \quad (6.2.3)$$

Это так называемое условие каспа (касповое условие, или условие заострения) для одноэлектронной волновой функции, ведущей себя как водородоподобная волновая функция s -типа вблизи ядра (будь то в атоме или в молекуле). Название “касп” отвечает буквальной транскрипции английского слова *cusp*, обозначающего в геометрии ту точку, где пересекаются под некоторым углом, не равным π , две кривые.

С другой стороны, важно установить поведение орбиталей на больших расстояниях от ядра или системы ядер молекулы. При этом потенциал в фокиане будет складываться из кулоновского потенциала взаимодействия данного электрона с ядрами и из потенциала взаимодействия с остальными $N - 1$ электронами, локализованными где-то вблизи ядер в том пространстве, которое хоть и часто, но условно принято называть объемом молекулы. Следовательно, при $r \rightarrow \infty$ для данного электрона его поведение будет определяться прежде всего суммарным зарядом оставшейся части молекулы (так называемого молекулярного остова), а также в меньшей степени – дипольным моментом и более высокими электрическими моментами остова при выборе начала системы координат, например, в центре заряда остова. Поэтому поведение одноэлектронной волновой функции при $r \rightarrow \infty$ должно также быть похожим на поведение водородоподобной функции, т.е. представлять собой некоторый полином (из которого при $r \rightarrow \infty$ существен только старший член), умноженный на экспоненту $e^{-\xi r}$, где параметр ξ должен стремиться к Z/n , причем Z – заряд остова, а n – целое число, имеющее смысл главного квантового числа. Для водородоподобного атома величина $I_n = Z^2/2n^2$ представляет собой (с точностью до множителя, связанного с приведенной массой и примерно равного единице) потенциал ионизации с уровня, отвечаю-

шего главному квантовому числу n . Таким образом, асимптотически молекулярные орбитали при $r \rightarrow \infty$ должны вести себя следующим образом:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \approx r^k e^{-\sqrt{2I_i} r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \quad (6.2.4)$$

Приведенные рассуждения отчетливо показывают, что по своему общему поведению молекулярные орбитали при очень малых и очень больших r должны быть похожи на атомные, так что имеет смысл аппроксимировать их линейной комбинацией атомных орбиталей (ЛКАО), что и было широко использовано в квантовой химии с самых ранних этапов ее развития.

2. Приближение ЛКАО. В приближении ЛКАО каждая молекулярная орбиталь записывается в виде линейной комбинации некоторого числа M заданных по тем или иным правилам базисных функций, обычно имеющих вид атомных орбиталей

$$\chi_{n,l,m} = R_n(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (6.2.5)$$

если начало системы координат для каждой орбитали $\chi_{n,l,m}$ выбрано на соответствующем ядре α , с которым ассоциирована эта функция. Совокупность всех индексов, определяющих χ , будем далее задавать одним индексом ν : χ_ν ($\nu = 1, 2, \dots, M$). Для молекулярной орбитали (сокращенно МО) φ_i будем иметь

$$\varphi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} \chi_{\nu}, \quad (6.2.6)$$

и в одноэлектронном приближении вместо определения МО, имеющих подчас достаточно сложную структуру, оказывается необходимым найти всего лишь систему коэффициентов $c_{i\nu}$, задающих все орбитали одноконфигурационной функции исследуемого электронного состояния молекулы.

Базисные функции χ_ν по своим угловым частям $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ имеют обычный характер, т.е. такой же, как у водородоподобных функций. В то же время при выборе радиальных частей χ_ν наблюдается весьма большое разнообразие. Так, если с точностью до нормировочного множителя

$$R_\nu = r^k e^{-\zeta_\nu r}, \quad (6.2.7)$$

т.е. если по своей радиальной части функции χ_ν похожи на функции (4), но с варьируемым параметром ζ_ν , то такие функции называются слэтеровскими (или слейтеровскими). При этом k – некоторое число,

выбираемое по определенным правилам. Соответствующий базис называется базисом орбиталей слэтеровского типа (ОСТ, англ. *Slater type orbital*, STO). Параметры ζ_v иногда подбираются из условия оптимальности по энергии, однако чаще всего они бывают фиксированы. В 1930 г. Дж.Слэтер предложил специальные правила для определения параметров ζ_v и k , которыми долгое время пользовались практически все исследователи, однако сейчас в большинстве случаев выбирают те или иные табличные системы параметров. Слэтеровские функции оказались неудобными для расчета ряда интегралов от произведений этих функций, прежде всего в тех случаях, когда они центрированы на разных центрах. Поэтому на сегодняшний день слэтеровский базис обычно используют лишь для двухатомных и линейных (по расположению ядер) многоатомных молекул.

Более удобным для расчетов оказался так называемый гауссов базис (базис орбиталей гауссова типа, базис ОГТ, от англ. *Gaussian type orbitals*, GTO), в котором радиальная часть задается в виде

$$R_v = r^{k_v} e^{-\zeta_v r^2}. \quad (6.2.8)$$

Полностью в декартовых координатах эти функции записываются как

$$\chi_v = x^m y^n z^p e^{-\zeta_v r^2} \quad (6.2.9)$$

(декартовы гауссовы орбитали). В таком базисе поведение функций и при $r \rightarrow 0$, и при $r \rightarrow \infty$ не совпадает с тем, которое должно было бы получаться асимптотически. Хотя, конечно, нужно заметить, что и у орбиталей слэтеровского типа правильной картины также не наблюдается: параметры ζ_v не совпадают с соответствующими потенциалами ионизации, касповые условия (3) не выполняются, так как используется линейная комбинация базисных орбиталей и в области расположения каждого ядра возникает наложение составляющих, отвечающих всем функциям такой линейной комбинации, и т.п. Тем не менее, слэтеровские функции все-таки ближе к точным функциям по своему поведению при $r \rightarrow \infty$ и при $r \rightarrow 0$.

Для того, чтобы улучшить аппроксимацию молекулярных орбиталей, часто используют базис, в котором радиальные части представляют собой сумму двух или трех слагаемых с экспоненциальными множителями, например:

$$R = c_1 r^{k_1} e^{-\zeta_1 r^2} + c_2 r^{k_2} e^{-\zeta_2 r^2}.$$

Такие базисы называют двухэкспонентными (или соответственно

трехэкспонентными), а иногда, к сожалению, пользуются и таким буквальным (и жаргонным) заимствованием из английского языка, как “дабл-дзета” и “трипл-дзета” базисы. Коэффициенты в этих суммах обычно определяют из условия наилучшего приближения полученных численным путем хартри-фоковских атомных орбиталей либо из аналогичных условий.

Для гауссовых функций очень часто используют и такой прием: линейной комбинацией n гауссовых функций аппроксимируют слэтеровские функции с оптимизированными параметрами. Такие линейные комбинации с постоянными коэффициентами называют обычно сгруппированными гауссовыми функциями и используют для них обозначение ОСТ- n ГФ (орбиталь слэтеровского типа, составленная из n гауссовых функций; англ. STO- n G, т.е. *Slater type orbital contracted from n Gaussians*). Сгруппированные гауссовы функции иногда не вполне удачно называют сжатými функциями, а иногда, опять-таки не задумываясь сколько-нибудь серьезно о русскоязычном эквиваленте, – контрактированными функциями; те же гауссовы функции, из которых составлены эти комбинации, иногда называют “гауссианами”.

Сделаем еще несколько замечаний о терминологии. При очень малых величинах параметров ξ_v функции называются диффузными. Если они включают угловую часть $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ со значениями l , превышающими те значения, которые встречаются у орбиталей атомов в их основных электронных состояниях, то такие функции называются поляризационными, т.е. функциями, позволяющими учесть искажение (поляризацию) сферического атомного распределения электронной плотности под влиянием более низкого по симметрии окружения из других ядер молекулы. Наконец, если функция χ_v центрирована не на ядре, т.е. отвечающая этой функции система координат не имеет своим началом точку расположения какого-либо ядра, то такого типа функция, как правило, называется связевой (обычно она выбирается центрированной в некоторой точке на прямой, соединяющей два ядра).

В тех случаях, когда орбитали χ_v задаются произведением радиальной функции на сферическую гармонику $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$, угловой момент определяется значением l и орбиталь называется, как обычно, орбиталью s -, p -, d -,...-типа при $l = 0, 1, 2, \dots$. Декартовы гауссовы функции типа (9) уже не соответствуют в общем случае определенной сферической функции, однако используемые на практике декартовы гауссовы орбитали обычно выбираются так, что m, n, p являются неотрицательными целыми числами. При $m = n = p = 0$ орбиталь (9)

сферически симметрична и соответствует $l = m + n + p = 0$ (s -орбиталь). Если одно из чисел m, n, p равно 1, а остальные равны нулю, то орбиталь (9) соответствует $l = m + n + p = 1$ (p -орбиталь). При $m + n + p = k > 1$ орбитали (9) соответствуют определенному значению l углового момента, и их называют d -, f -, g -, ... орбиталями, исходя из значения k . При построении сгруппированных гауссовых функций в виде линейных комбинаций орбиталей (9) значения параметров m, n, p принимаются одинаковыми, и тип орбитали, определяемый числом $m + n + p$, характеризует линейную комбинацию в целом.

д. Метод Хартри–Фока–Роотхана. Аппроксимация молекулярных орбиталей линейной комбинацией базисных (атомных) функций применительно к решению хартри-фоковской задачи для молекул была введена К. Роотханом (которого в русскоязычной литературе обычно называют Рутаном) сначала для систем с замкнутыми оболочками (1952 г.), а потом и для систем с открытыми оболочками. Корректная схема вывода уравнений, получивших название уравнений Хартри–Фока–Роотхана, заключается в следующем:

а) записывается многоэлектронная (одноконфигурационная) волновая функция с молекулярными орбиталями, представленными в виде линейной комбинации базисных функций;

б) записывается функционал энергии для такой функции; он, очевидно, зависит только от коэффициентов c_{iN} разложения молекулярных орбиталей по базисными орбиталям;

в) коэффициенты c_{iN} варьируются в функционале энергии с учетом ортонормированности молекулярных орбиталей, т.е. по существу, используются необходимые условия экстремума функционала энергии по отношению к коэффициентам c_{iN} ;

г) в ходе решения полученной системы уравнений для коэффициентов c_{iN} определяются орбитальные энергии и орбитали, из которых далее строится полная волновая функция Ψ и с нею находятя требуемые средние значения свойств.

Мы не будем проходить весь этот путь, а воспользуемся более короткой процедурой. Эта процедура, хотя и требует на самом деле более детального и долгого обоснования, которое мы опускаем, ведет, тем не менее, к тем же конечным результатам.

Возьмем для определенности уравнения ограниченного метода Хартри–Фока

$$\left\{ h + \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l - K_l) \right\} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad (6.2.10)$$

подставим вместо φ_i и φ_l их представление в заданном базисе:

$\varphi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} \chi_{\nu}$ и $\varphi_l = \sum_{\gamma} c_{l\gamma} \chi_{\gamma}$ и умножим слева уравнение (10) на функцию χ_{μ}^* (для любого μ), после чего проинтегрируем левую и правую части по пространственным переменным, например x, y, z . В результате этой последовательности операций получим систему уравнений ($i = 1, 2, \dots, N/2$):

$$\sum_{\nu=1}^M \left[\langle \chi_{\mu} | F | \chi_{\nu} \rangle - \varepsilon_i \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle \right] c_{i\nu} = 0, \quad (6.2.11)$$

где оператор F представлен теперь в виде матрицы со следующими элементами:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &\equiv \langle \chi_{\mu} | F | \chi_{\nu} \rangle = \\ &= \langle \chi_{\mu} | h | \chi_{\nu} \rangle + \sum_{l,\gamma,\delta} \left[2 \langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle c_{l\gamma}^* c_{l\delta} - \langle \mu\gamma | \delta\nu \rangle c_{l\gamma}^* c_{l\delta} \right] = \\ &= \langle \chi_{\mu} | h | \chi_{\nu} \rangle + \sum_{\gamma,\delta} \left[\langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\gamma | \delta\nu \rangle \right] P_{\gamma\delta}. \end{aligned} \quad (6.2.12)$$

Величины $P_{\gamma\delta} = 2 \sum_{l=1}^{N/2} c_{l\gamma}^* c_{l\delta}$ называются обычно порядками связей, что опять-таки имеет прежде всего чисто исторические корни и связано с интерпретацией этих величин в простейших вариантах одноэлектронного приближения.

Уравнения (11) не являются линейными уравнениями относительно неизвестных $c_{i\nu}$. Однако если в матричных элементах $F_{\mu\nu}$ использовать некоторое начальное приближение $c_{i\nu}^{(0)}$ для этих коэффициентов, а, следовательно, и для величин $P_{\gamma\delta}^{(0)}$, то далее можно решить систему линейных однородных уравнений (11), найти новые коэффициенты $c_{i\nu}^{(1)}$ и порядки связей $P_{\gamma\delta}^{(1)}$ и повторять этот цикл до тех пор, пока не будет достигнута сходимость (если она будет иметь место). Для того же чтобы система (11) имела нетривиальные решения, необходимо, чтобы ее определитель обращался в нуль:

$$\det\{F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}\} = 0, \quad (6.2.13)$$

что приводит к вековому уравнению и задаче отыскания его корней ε . Каждому корню соответствует получаемый из системы (11) набор коэффициентов $c_{i\nu}$, определяющий молекулярную орбиталь φ_i .

Уравнения (13) и (11) содержат матричные элементы $F_{\mu\nu}$ и интегралы перекрытия $S_{\mu\nu}$. В свою очередь $F_{\mu\nu}$ представляют собой комбинацию интегралов, называемых молекулярными интегралами и имеющих вид:

а) $\langle \chi_\mu | -\frac{1}{2} \Delta | \chi_\nu \rangle = \langle \mu | -\frac{1}{2} \Delta | \nu \rangle$ – интеграл кинетической энергии;

б) $\langle \chi_\mu | -\frac{Z_\alpha}{R_{1\alpha}} | \chi_\nu \rangle$ – интеграл взаимодействия электрона с ядром α ;

в) $\langle \chi_\mu(1) \chi_\nu(2) | r_{12}^{-1} | \chi_\nu(1) \chi_\delta(2) \rangle = \langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle$ – интеграл межэлектронного взаимодействия.

Интегралы первых двух видов называются одноэлектронными, последние – двухэлектронными. Кроме того, дополнительно используется следующая терминология: если интеграл включает функции (в том числе $1/R_{1\alpha}$), центрированные на одном центре, то он одноцентровый, на двух центрах – двухцентровый; имеются также трех- и четырехцентровые интегралы. Основную массу среди молекулярных интегралов составляют двухэлектронные трех- и четырехцентровые интегралы. Действительно, если число базисных функций χ_μ равно M , то число интегралов кинетической энергии равно (с учетом эрмитовости оператора $-\frac{1}{2} \Delta$) $M(M+1)/2 \approx M^2/2$. В то же время число двухэлектронных интегралов (с учетом независимости интеграла от замены переменных первого и второго электронов) составляет для вещественных базисных функций величину $(M^4 + 2M^3 + 3M^2 + 2M)/8$, т.е. с ростом M растет как $M^4/8$. Так, при $M=10$ число интегралов кинетической энергии равно 55, число двухэлектронных интегралов – 1540, тогда как при $M=40$ эти числа уже составляют 820 и 336610 соответственно.

Задачи

1. Вывести уравнение Хартри–Фока–Роотхана для системы с замкнутыми оболочками на базе прямого вариационного подхода.

2. Каков физический смысл может быть у незаполненных (виртуальных) орбиталей, получаемых при решении уравнений Хартри–Фока наряду с орбиталями, используемыми для построения хартри-фокской функции?

§ 3. Молекула H_2

Сопоставим теперь результаты, получаемые при рассмотрении электронных состояний простейшей молекулярной системы – молекулы H_2 – в различных приближениях.

а. Приближение Хартри–Фока в варианте МО ЛКАО.

Как уже говорилось в § 4 гл.V, при рассмотрении метода валентных схем, простейшим базисом для данной задачи являются две функции $1s_A$ и $1s_B$, где индексы показывают, что они центрированы на ядрах А и В соответственно. Из этих двух функций можно построить две молекулярные орбитали:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= c_{11}1s_A + c_{12}1s_B, \\ \varphi_2 &= c_{21}1s_A + c_{22}1s_B,\end{aligned}\tag{6.3.1}$$

причем коэффициенты c_{ij} должны удовлетворять следующим условиям нормировки и ортогональности (предполагаем, что коэффициенты c_{ij} вещественны, и используем обозначение $S = \langle 1s_A | 1s_B \rangle$):

$$\begin{aligned}\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle &= c_{11}^2 + 2c_{11}c_{12}S + c_{12}^2 = 1, \\ \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle &= c_{21}^2 + 2c_{21}c_{22}S + c_{22}^2 = 1, \\ \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle &= c_{11}c_{21} + (c_{11}c_{22} + c_{12}c_{21})S + c_{12}c_{22} = 0.\end{aligned}$$

Из орбиталей φ_i можно построить 4 спин-орбитали: $\psi_1 = \varphi_1\alpha$; $\psi_2 = \varphi_1\beta$; $\psi_3 = \varphi_2\alpha$ и $\psi_4 = \varphi_2\beta$ – и соответствующие однодетерминантные функции, число которых равно числу сочетаний из 4 по 2, т.е. 6. Эти функции имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_1(1), \psi_2(2) \}, & \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_1(1), \psi_3(2) \}, \\ \Psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_1(1), \psi_4(2) \}, & \Psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_2(1), \psi_3(2) \}, \\ \Psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_2(1), \psi_4(2) \}, & \Psi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_3(1), \psi_4(2) \}.\end{aligned}\tag{6.3.2}$$

В отличие от метода валентных схем, использующего базис атомных орбиталей, здесь уже не столь очевидно выделение “ионных” и “ковалентных” составляющих. По отношению к операторам спина функции Ψ , ведут себя следующим образом: собственное значение

оператора S_z равно 0 на функциях Ψ_1, Ψ_3, Ψ_4 и Ψ_6 , равно 1 на функции Ψ_2 и равно -1 на функции Ψ_5 ; собственное значение S^2 на функциях Ψ_1 и Ψ_6 и на функции $\bar{\Psi}_3 = (\Psi_3 - \Psi_4)/\sqrt{2}$ равно нулю, тогда как (в полной аналогии с тем, что было представлено для метода валентных схем) функции Ψ_2, Ψ_5 и $\bar{\Psi}_4 = (\Psi_3 + \Psi_4)/\sqrt{2}$ отвечают собственному значению с $S = 1$.

Таким образом, имеем следующие комбинации собственных значений операторов S^2 и S_z и отвечающих им функций:

$$S = 0, \quad S_z = 0: \quad \Psi_1, \Psi_6, \bar{\Psi}_3;$$

$$S = 1, \quad \begin{cases} S_z = 1 : & \Psi_2; \\ S_z = 0 : & \bar{\Psi}_4; \\ S_z = -1 : & \Psi_5. \end{cases}$$

Средние значения электронного гамильтониана на этих функциях:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_e | \Psi_1 \rangle = 2 \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_1 \varphi_1 | \varphi_1 \varphi_1 \rangle;$$

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_e | \Psi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | h | \varphi_2 \rangle + \\ + \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_1 \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_2 \varphi_1 \rangle;$$

$$E_3 = \langle \bar{\Psi}_3 | H_e | \bar{\Psi}_3 \rangle = \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | h | \varphi_2 \rangle + \\ + \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_1 \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_2 \varphi_1 \rangle;$$

$$E_4 = \langle \bar{\Psi}_4 | H_e | \bar{\Psi}_4 \rangle = \langle \varphi_1 | h | \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 | h | \varphi_2 \rangle + \\ + \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_1 \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1 \varphi_2 | \varphi_2 \varphi_1 \rangle = E_2;$$

$$E_5 = \langle \Psi_5 | H_e | \Psi_5 \rangle = E_2;$$

$$E_6 = \langle \Psi_6 | H_e | \Psi_6 \rangle = 2 \langle \varphi_2 | h | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_2 \varphi_2 | \varphi_2 \varphi_2 \rangle.$$

Следовательно, для двух функций Ψ_1 и Ψ_6 имеется лишь одно уравнение Хартри–Фока с фокианом вида

$$F_1 = h + J_1 \quad \text{либо} \quad F_2 = h + J_2, \quad (6.3.3)$$

так что $F_1 \varphi = \left\{ h + \int \left[|\varphi_1(2)|^2 / r_{12} \right] dr_2 \right\} \varphi$; для трех функций $\Psi_2, \bar{\Psi}_4$

и Ψ_5 – два уравнения, определяющие функции φ_1 и φ_2 . с фокианом

$$F_2 = \mathbf{h} + \sum_{i=1}^2 (J_i - K_i); \quad (6.3.4)$$

и, наконец, для функции $\bar{\Psi}_3$ фокиан имеет вид:

$$F_3 = \mathbf{h} + \sum_{i=1}^2 (J_i - K_i) - 2J_1 \delta_{1k} - 2J_2 \delta_{2k}, \quad (6.3.5)$$

где $k = 1, 2$ – номер функции, на которую действует оператор F_3 .

В базисе функций $\chi_1 = 1s_A$ и $\chi_2 = 1s_B$ уравнения Хартри–Фока приобретают, например, для Ψ_1 и Ψ_6 следующий вид:

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} 1 & \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle \\ \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (6.3.6)$$

где

$$F_{11} = \langle \chi_1 | \mathbf{h} | \chi_1 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 P_{ij} \langle \chi_1 \chi_i | \chi_1 \chi_j \rangle,$$

$$F_{22} = \langle \chi_2 | \mathbf{h} | \chi_2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 P_{ij} \langle \chi_2 \chi_i | \chi_2 \chi_j \rangle,$$

$$F_{12} = F_{21} = \langle \chi_1 | \mathbf{h} | \chi_2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 P_{ij} \langle \chi_1 \chi_i | \chi_2 \chi_j \rangle,$$

$$P_{ij} = 2c_i c_j.$$

Представленные выражения для матричных элементов показывают, что диагональные матричные элементы фокиана равны друг другу, поскольку $\langle \chi_1 | \mathbf{h} | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | \mathbf{h} | \chi_2 \rangle$ и

$$\sum_{i,j=1}^2 P_{ij} \langle \chi_1 \chi_i | \chi_1 \chi_j \rangle = \sum_{i,j=1}^2 P_{ij} \langle \chi_2 \chi_i | \chi_2 \chi_j \rangle.$$

Поэтому фокиан имеет вид:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{11} \end{pmatrix}.$$

Решая уравнение $(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S})\mathbf{c} = 0$, выпишем сначала $\det\{\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}\} = 0$, т.е. $(F_{11} - \varepsilon)^2 - (F_{12} - \varepsilon S)^2 = 0$, так что

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} \quad \text{и} \quad \varepsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S}. \quad (6.3.7)$$

После подстановки этих выражений в уравнения (6) окончательно получим

$$\mathbf{c}_1 = \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{12} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{c}_2 = \begin{pmatrix} c_{21} \\ c_{22} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (6.3.8)$$

Таким образом, мы нашли молекулярные орбитали, являющиеся решениями уравнений Хартри–Фока с фокианом (3). Совершенно аналогично можно найти решения с фокианами (4) и (5).

Можно, однако, сразу же заметить, что у данной задачи имеется довольно высокая точечная симметрия, в частности имеется плоскость симметрии σ_h , перпендикулярная соединяющей ядра оси симметрии бесконечного порядка. Отражение в этой плоскости не меняет электронный гамильтониан, как не меняют его и другие операции группы $\mathbf{D}_{\infty h}$, а потому функции Ψ_1, \dots, Ψ_6 либо соответствующие их линейные комбинации должны преобразовываться по неприводимым представлениям этой точечной группы. При вращениях вокруг оси C_∞ , так же как и при отражении в любой из плоскостей σ_v , проходящих через эту ось, функции $1s_A$ и $1s_B$ не меняются, тогда как при отражении в плоскости σ_h , а также при поворотах вокруг любой оси симметрии второго порядка, проходящей перпендикулярно оси C_∞ , и при инверсии функции $1s_A$ и $1s_B$ переходят друг в друга. Их линейные комбинации

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\chi_1 + \chi_2), \\ \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\chi_1 - \chi_2), \end{aligned} \quad (6.3.9)$$

т.е. как раз функции, определяемые векторами (8), преобразуются по полносимметричному Σ_g^+ и антисимметричному Σ_u^+ (нечетному относительно инверсии) представлению соответственно. Вне зависимости от вида фокиана (3, 4 или 5) функции φ_1 и φ_2 будут все время иметь вид (9), поскольку для данной простой задачи они, по существу, определяются лишь ее симметрией. При этом орбитальные энергии, им отвечающие, будут, без сомнения, зависеть в общем случае от вида фокиана, так как они представляют собой, как уже говорилось, средние значения фокиана на функциях (9).

Матричные элементы фокиана (3) F_{11} , F_{22} и F_{12} , как показывают численные расчеты, отрицательны, причем $|F_{12}| < |F_{11}|$. По этой

причине $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < 0$. Если вернуться к выражению для энергии E_1 или E_6 , то можно получить соотношения, выражающие эти величины через интегралы от $1s_A$ и $1s_B$, которые мы пока выписывать не будем, чтобы не загромождать текст, а вернемся к ним в п. в.

Выпишем еще выражения для функций Ψ_1 и Ψ_6 с учетом равенств (9) и с учетом того, что если у определителя строка представлена в виде суммы двух строк, то он равен сумме двух определителей, отвечающих каждой одной из этих двух строк. Если записать знак “+” для функции Ψ_1 и знак “-” для функции Ψ_6 , то будем иметь:

$$\begin{aligned} \Psi_{1,6} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \det \left\{ \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} (1s_A \pm 1s_B) \alpha, \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} (1s_A \pm 1s_B) \beta \right\} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} \left[1s_A(1) 1s_A(2) (\alpha\beta - \beta\alpha) + 1s_B(1) 1s_B(2) (\alpha\beta - \beta\alpha) \pm \right. \\ &\quad \left. \pm (1s_A(1) 1s_B(2) + 1s_B(1) 1s_A(2)) (\alpha\beta - \beta\alpha) \right]. \quad (6.3.10) \end{aligned}$$

Если теперь вспомнить, что говорилось в § 4 предыдущей главы, то первое и второе слагаемые в квадратных скобках правой части последнего равенства отвечают ионным валентным схемам, тогда как третье слагаемое – ковалентной схеме. В отличие от того, что получалось в методе валентных схем, коэффициенты перед этими слагаемыми в рамках метода Хартри–Фока, или метода молекулярных орбиталей, жестко фиксированы (равны в данном случае друг другу) и не меняются при изменении межъядерного расстояния. В частности, при $R \rightarrow \infty$ в энергию системы будут давать вклад все три слагаемых, что означает, что на диссоциационном пределе энергия будет содержать составляющие, обусловленные ковалентными и ионными членами, т.е. физическая картина получается неверной: должны были бы присутствовать лишь члены, отвечающие диссоциации либо на два атома, либо на анион H^- и катион H^+ (протон).

б. Конфигурационное взаимодействие. Функции Ψ_2 , $\bar{\Psi}_4$ и Ψ_5 отвечают трем спиновым компонентам триплетного электронного состояния, симметрия которого, как следует из вида этих функций, типа Σ_u^+ , так что они соответствуют электронному состоянию ${}^3\Sigma_u^+$ (вверху слева указана мультиплетность $2S + 1$). Функция Ψ_3 относится к этому же типу симметрии, но с другой мультиплетностью: ${}^1\Sigma_u^+$. И наконец, функции Ψ_1 и Ψ_6 соответствуют электронным

состояниям одного и того же типа $^1\Sigma_g^+$. Поэтому следующим шагом уточнения электронной волновой функции этого типа симметрии является переход к хоть и весьма ограниченному, но конфигурационному взаимодействию:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_6\Psi_6,$$

причем, как сказано выше, Ψ_1 отвечает конфигурации $\varphi_1^2 = \sigma_g^2$, тогда как Ψ_6 – конфигурации $\varphi_2^2 = \sigma_u^2$. Здесь использованы стандартные обозначения для орбиталей: σ_g и σ_u , символ σ указывает, что орбиталь не меняется при отражении в плоскости, проходящей через главную ось симметрии, а символы g и u уже известны.

Функции Ψ_1 и Ψ_6 различаются двумя орбиталями. Поэтому система уравнений метода конфигурационного взаимодействия

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)C_1 + H_{12}C_2 &= 0, \\ H_{21}C_1 + (H_{22} - E)C_2 &= 0, \end{aligned} \quad (6.3.11)$$

согласно правилам Слэтера, будет иметь в качестве матричного элемента H_{12} величину

$$H_{12} = \langle \sigma_g \sigma_g | \sigma_u \sigma_u \rangle,$$

а в качестве элементов H_{11} и H_{22} – соответствующие хартри-фоковские энергии $E_{1,6}^{X\Phi}$. Вековое уравнение для системы (11) имеет вид:

$$E^2 - (E_1^{X\Phi} + E_6^{X\Phi})E + E_1^{X\Phi}E_6^{X\Phi} - H_{12}^2 = 0,$$

так что

$$E = \frac{1}{2}(E_1^{X\Phi} + E_6^{X\Phi}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(E_1^{X\Phi} - E_6^{X\Phi})^2 + 4\langle \sigma_g \sigma_g | \sigma_u \sigma_u \rangle^2}, \quad (6.3.12)$$

причем

$$\begin{aligned} \langle \sigma_g \sigma_g | \sigma_u \sigma_u \rangle &= \\ &= \frac{1}{2(1 - S^2)} [\langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle - \langle 1s_A 1s_B | 1s_A 1s_B \rangle]. \end{aligned} \quad (6.3.13)$$

В последнем соотношении учтено равенство $\langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle = \langle 1s_B 1s_B | 1s_B 1s_B \rangle$ и то, что двухэлектронные интегралы не зависят от перестановки индексов электронов.

При больших межъядерных расстояниях ($R \rightarrow \infty$) в выражениях для энергии E_1 и E_6 можно пренебречь интегралами S , $\langle 1s_A | \mathbf{h} | 1s_B \rangle$, $\langle 1s_B | \mathbf{h} | 1s_A \rangle$, а также двухэлектронными интеграла-

ми вида $\langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_B \rangle$ и $\langle 1s_A 1s_A | 1s_B 1s_B \rangle$, что в итоге дает:

$$\begin{aligned}
 E_1^{X\Phi}(R = \infty) &= E_6^{X\Phi}(R = \infty) = \\
 &= \langle 1s_A | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_{1A}} | 1s_A \rangle + \frac{1}{4} \langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle + \\
 &+ \langle 1s_B | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{R_{1B}} | 1s_B \rangle + \frac{1}{4} \langle 1s_B 1s_B | 1s_B 1s_B \rangle. \quad (6.3.14)
 \end{aligned}$$

Для энергии E в рамках метода конфигурационного взаимодействия при $R \rightarrow \infty$ получим

$$\begin{aligned}
 E &= E_1^{X\Phi}(R = \infty) \pm \frac{1}{2} \langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle = \\
 &= \begin{cases} 2E_H & \text{для знака "-"}; \\ 2E_H + \langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle & \text{для знака "+"}. \end{cases} \quad (6.3.15)
 \end{aligned}$$

Здесь E_H – энергия основного состояния атома водорода. Если интеграл $\langle 1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A \rangle$ положителен, то низшему корню отвечает энергия $E_1^{KB} = 2E_H$, причем в этом случае, как следует из (11), $C_1 = -C_2$. Верхнему корню отвечает решение $C_1 = C_2$. Волновой функцией низшего состояния будет (без нормировочного множителя):

$$\begin{aligned}
 \Psi &= \Psi_1 - \Psi_6 = \det\{\sigma_g \alpha, \sigma_g \beta\} - \det\{\sigma_u \alpha, \sigma_u \beta\} = \\
 &= [\sigma_g(1)\sigma_g(2) - \sigma_u(1)\sigma_u(2)](\alpha\beta - \beta\alpha) = \\
 &= [1s_A(1)1s_B(2) + 1s_B(1)1s_A(2)](\alpha\beta - \beta\alpha),
 \end{aligned}$$

т.е. теперь уже волновая функция низшего состояния при $R \rightarrow \infty$ отвечает системе двух атомов водорода. За счет введения конфигурационного взаимодействия при $R \rightarrow \infty$ ионные члены стремятся к нулю, что и обеспечивает правильное поведение волновой функции на диссоциационном пределе.

При конечных межъядерных расстояниях учет конфигурационного взаимодействия позволяет изменить соотношение ковалентного и ионного вкладов, отойти от фиксированных весов этих вкладов, имевших место в методе молекулярных орбиталей.

в. Нулевое дифференциальное перекрытие. При записи матричных элементов и выражений для энергии при $R \rightarrow \infty$ мы воспользовались тем обстоятельством, что произведение $1s_A(1)1s_B(1)$ при больших расстояниях между центрами стремится к нулю, а потому

и интегралы, содержащие такие произведения, также в пределе должны быть равны нулю. При конечных расстояниях R произведения такого типа уже не равны нулю. Однако, если в этих произведениях первый сомножитель существенно отличен от нуля там, где второй близок к нулю и наоборот, то произведение вида $\chi_A^*(1)\chi_B(1)$ можно считать близким к нулю почти всюду, а следовательно и интегралы от таких произведений также будут близки к нулю. Для приближенных расчетов этим условием, или этим приближением, называемым приближением нулевого дифференциального перекрывания (НДП, англ. *zero differential overlap, ZDO*), пользуются очень часто. При прочих равных условиях оно оказывается тем лучше, чем дальше друг от друга находятся центры А и В. Так, выражение для хартри-фоковской энергии при $R \rightarrow \infty$, по существу, было записано именно в этом приближении.

В следующей главе на основе этого приближения будут введены некоторые из полуэмпирических методов квантовой химии. А пока что выпишем с учетом этого приближения приведенные выше выражения для хартри-фоковских энергий состояний $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_u^+$. При этом будем пользоваться приближением НДП только в тех случаях, где встречается произведение $1s_A(1)1s_B(1)$ без каких-либо дополнительных операций (например, частных производных от одного или обоих сомножителей). В частности, интеграл перекрывания $S = 0$. Для простоты далее будем вместо $1s_A$ писать a , а вместо $1s_B$ — b .

Итак,

$$E_1\left(^1\Sigma_g^+\right) = \langle a|h|a \rangle + \langle b|h|b \rangle - \langle a|\Delta|b \rangle + \\ + \frac{1}{4}(\langle aa|aa \rangle + \langle bb|bb \rangle) - \frac{1}{2}\langle ab|ab \rangle;$$

$$E_2\left(^3\Sigma_u^+\right) = E_4 = E_5 = \langle a|h|a \rangle + \langle b|h|b \rangle + \langle ab|ab \rangle;$$

$$E_3\left(^1\Sigma_u^+\right) = \langle a|h|a \rangle + \langle b|h|b \rangle + \langle aa|aa \rangle;$$

$$E_6\left(^2\Sigma_g^+\right) = \langle a|h|a \rangle + \langle b|h|b \rangle + \langle a|\Delta|b \rangle + \\ + \frac{1}{4}(\langle aa|aa \rangle + \langle bb|bb \rangle) + \frac{1}{2}\langle ab|ab \rangle.$$

Интеграл $\langle ab|ab \rangle$ (в том числе и в общем случае для произвольных функций a и b) положителен. В то же время

$\langle aa|aa \rangle \geq \langle ab|ab \rangle$. Поэтому $E_2 < E_3$, а если к тому же предположить, что интеграл $\langle a|\Delta|b \rangle$ по модулю достаточно мал (что следует и из численных расчетов), то $E_2 < E_6$. Кроме того, $E_1 < E_3$.

При учете конфигурационного взаимодействия вклад интегралов вида $\langle aa|aa \rangle$ в энергию состояния $1^1\Sigma_g^+$ уменьшается, а в энергию состояния $2^1\Sigma_g^+$ увеличивается.

г. Расширение базиса. Использованный выше базис, без сомнений, является слишком малым. Необходимо учесть, что распределение электронной плотности должно терять сферическую симметрию у каждого центра, т.е. должно поляризоваться вторым центром. Необходимо также учесть, что электронная корреляция должна приводить к тому, что электроны будут находиться по возможности далее друг от друга, что обеспечивается увеличением угла между плоскостями, проходящими через оба ядра молекулы и через один из электронов (так называемая угловая корреляция), а также увеличением разности радиальных переменных для обоих электронов (радиальная корреляция). Есть и ряд других факторов, также подлежащих учету при построении более корректной волновой функции. Для такого учета указанных факторов в базис вводятся дополнительные функции, например $2p_{zA}$ и $2p_{zB}$ на центрах А и В, что позволяет при переходе к функциям типа $c_1|s_A + c_2|2p_{zA}$ вводить поляризацию электронного распределения вдоль оси молекулы. Для учета угловой поляризации необходимо в простейшем случае ввести функции типа $2p_x$ и $2p_y$ на каждом центре, а может быть, и функции типа d или f . Какие функции вводить и в каком числе, определяется конкретно для тех или иных рассматриваемых молекулярных систем на основании имеющегося опыта расчетов. Следует лишь отметить, что при точных расчетах сравнительно простых молекул, состоящих из атомов второго или третьего периодов, используют на сегодняшний день не только d - и f -функции, но подчас и g - и h -функции, причем используется по несколько функций каждого типа с различными экспоненциальными параметрами.

Очевидно, что базис должен быть достаточно адекватен поставленной задаче и при малых межъядерных расстояниях. Другими словами, он должен включать и такие функции, которые позволили бы качественно правильно воспроизвести ту волновую функцию, которая должна получиться при $R \rightarrow 0$, например для двухатомной молекулы при переходе к пределу объединенного атома. Для того, чтобы выяснить, какие функции при этом должны потребоваться, обыч-

но пользуются корреляционными диаграммами, о которых будет сказано подробнее в п. б следующего параграфа.

§ 4. Симметрия волновых функций и орбиталей

Электронный оператор Гамильтона отвечает фиксированной ядерной конфигурации, которая при наличии в молекуле тождественных ядер может обладать определенной точечной симметрией, т.е. симметрией той или иной точечной группы. Так, у молекулы CH_3 имеются три тождественных ядра – протона, что приводит к возможной симметрии у этой молекулы, отвечающей точечной группе D_{3h} (плоская конфигурация), либо C_{3v} (пирамидальная конфигурация), либо C_{2v} (плоская с расположением протонов в вершинах равнобедренного треугольника), C_s (плоская) и C_1 . Возможны, конечно, и линейные конфигурации $C_{\infty v}$, хотя они и весьма мало вероятны. Каждой симметричной конфигурации отвечает группа операций, не меняющих электронный гамильтониан и, следовательно, коммутирующих с этим гамильтонианом.

а. Симметрия электронной волновой функции. Электронная волновая функция стационарного состояния, т.е. собственная функция электронного гамильтониана, для симметричных ядерных конфигураций должна преобразовываться по одному из неприводимых представлений соответствующей точечной группы симметрии. Это утверждение, однако, справедливо лишь для точной функции. Приближенная функция подобным свойством обладать в общем случае не должна, что влечет за собой вполне определенные, не всегда приятные последствия. Действительно, если она не преобразуется по неприводимому представлению, то ее можно представить в виде линейной комбинации функций, преобразующихся по таким представлениям. Следовательно, к функции какого-либо типа симметрии будут добавляться функции других типов симметрии, которые могут привести к нарушению требования вариационного принципа давать оценку сверху к точным собственным функциям вполне определенных типов симметрии. Поэтому желательно, чтобы пробная функция требуемыми свойствами симметрии все же обладала.

Добиться этого в общем-то несложно: можно построить проекторы на те или иные неприводимые представления, например в виде

$$P(\Gamma_i) = \frac{m_i}{N} \sum_k \chi_{\Gamma_i}(g_k) g_k, \quad (6.4.1)$$

где g_k – операция группы G порядка N , g_k – ей соответствующий оператор, $\chi_{\Gamma_i}(g_k)$ – характер неприводимого представления для операции g_k , m_i – размерность этого представления. Однако при таком проектировании возможно нарушение условий, которые налагаются на используемый класс пробных функций. В частности, однодетерминантная функция может превратиться в линейную комбинацию функций и перестать быть однодетерминантной. В рамках метода Хартри–Фока коэффициенты в такой линейной комбинации будут определяться характером неприводимого представления χ_{Γ_i} , т.е. будут фиксированы.

Тем не менее, желание сохранить однодетерминантное представление бывает подчас достаточно сильным (например, чтобы иметь наглядную интерпретацию, характерную для функций одноэлектронного приближения), что приводит к естественному вопросу: в каких случаях такое представление действительно возможно? Прежде чем на него ответить, отметим еще одно важное обстоятельство.

В отличие от метода конфигурационного взаимодействия метод самосогласованного поля рассчитан на построение приближенной функции лишь основного состояния. При дополнительных условиях, например, при заданной мультиплетности состояния, он нацелен на построение однодетерминантной или одноконфигурационной функции основного состояния среди состояний этой мультиплетности. Все другие получающиеся решения, если они не отвечают вырожденной задаче, в общем случае не имеют сколько-нибудь определенного физического смысла. Эти решения, как правило, не ортогональны решению, низшему по энергии, и не могут непосредственно быть использованы для построения функций возбужденных состояний. Конечно, бывают и исключения, но это такие детали, на которых пока останавливаться не стоит. Так называемые виртуальные орбитали, получаемые как решения одноэлектронного уравнения $F\varphi = \epsilon\varphi$ сверх тех орбиталей, которые входят в детерминант (одноконфигурационную функцию) основного состояния, отвечают даже физически иной задаче: в этом уравнении фокиан содержит оператор вида $\sum_i (J_i - K_i)$, где суммирование ведется по всем занятым орбиталям, в силу чего для виртуальных орбиталей он отвечает задаче о поведении электрона в поле ядер и усредненном поле всех N электронов молекулы (в этой сумме остается N слагаемых вместо $N - 1$ слагаемого, как то имеет место для любой из занятых орбиталей). Следовательно, виртуальные орбитали должны отвечать скорее задаче об анионе, а не о

нейтральной молекуле (в связи с этим обстоятельством при поиске орбиталей, служащих для построения конфигурационных функций состояния в методе конфигурационного взаимодействия, часто в качестве набора орбиталей, расширяющего исходный набор, берут виртуальные орбитали из задачи о катионе).

Таким образом, общее построение метода Хартри–Фока годится лишь для основного состояния (при тех или иных ограничениях). Покажем, что если при решении уравнений Хартри–Фока найдено единственное решение, отвечающее абсолютному минимуму энергии, то соответствующий детерминант будет преобразовываться по одному из неприводимых одномерных представлений, отвечающих типу симметрии основного состояния при заданной симметрии ядерной конфигурации. Операция симметрии, как уже говорилось, есть некоторое (ортогональное или унитарное) преобразование пространства, либо соответствующее преобразование функций, заданных в этом пространстве. Пусть такой операцией является $g_i \in G$. Тогда однодетерминантная функция Ψ (либо одноконфигурационная; далее везде эту оговорку мы просто будем лишь подразумевать) преобразуется следующим образом:

$$\Psi_i = g_i \Psi = (N!)^{-1/2} \det \{ g_i \psi_1, g_i \psi_2, \dots, g_i \psi_N \}, \quad (6.4.2)$$

причем $g_i \psi_k$ представляют собой преобразованные одноэлектронные функции ψ_k , которые всегда можно записать в виде

$$g_i \psi_k = \sum_{l=1}^N c_{ik,l} \psi_l + \Delta_{ik}, \quad (6.4.3)$$

где Δ_{ik} — некоторая функция, ортогональная всем функциям ψ_l , входящим в детерминант (она может просто быть равной нулю), тогда как коэффициенты $c_{ik,l}$ определяются при ортонормированных ψ_l соотношениями:

$$c_{ik,l} = \langle \psi_l | g_i | \psi_k \rangle. \quad (6.4.4)$$

Если подставить выражения (3) в правую часть (2), то можно воспользоваться тем, что детерминант, у которого некоторая строка представлена суммой двух строк, есть сумма двух детерминантов с соответствующими строками-слагаемыми. Например,

$$\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) + \Delta_2(1) & \psi_2(2) + \Delta_2(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \Delta_2(1) & \Delta_2(2) \end{vmatrix}.$$

По этой причине выражение (2) для функции Ψ_i можно переписать следующим образом:

$$\Psi_i = g_i \Psi = (N!)^{-1/2} \left[\det \left\{ \sum_l c_{i1,l} \psi_l, \sum_l c_{i2,l} \psi_l, \dots, \sum_l c_{iN,l} \psi_l \right\} + \sum_{m=1}^N \Phi^{(m)} + \dots + \det \{ \Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_N \} \right].$$

Здесь $\Phi^{(m)}$ – детерминант, отличающийся от первого детерминанта в квадратных скобках заменой в нем строки из функций $\sum_{l=1}^N c_{im,l} \psi_l$ на строку $\Delta_m(1), \Delta_m(2), \dots, \Delta_m(N)$, т.е. на строку из функций Δ_m . Далее идут детерминанты с двумя, тремя и т.д. подобными заменами. Все эти слагаемые, которые обозначим через $\chi(\Delta)$, ортогональны первому детерминанту, стоящему в квадратных скобках.

Если ввести, кроме того, матрицу C_i с элементами $c_{ik,l}$, то первый детерминант можно записать как детерминант произведения двух матриц: одной, составленной из коэффициентов $c_{ik,l}$, и второй (матрицы ψ) — из функций $\psi(n)$. Следовательно,

$$\Psi_i = (N!)^{-1/2} \left[\det(C_i \psi) + \chi_i(\Delta) \right] = (N!)^{-1/2} \left[\det C_i \cdot \det \psi + \chi_i(\Delta) \right],$$

где использовано то, что определитель произведения двух матриц равен произведению их определителей. Поскольку $(N!)^{-1/2} \det \psi = \Psi$, находим

$$\Psi_i = g_i \Psi = \det C_i \cdot \Psi + (N!)^{-1/2} \chi_i(\Delta). \quad (6.4.5)$$

При том условии, которое было сформулировано вначале, – единственность абсолютного минимума – сразу же следует равенство $\chi_i(\Delta) = 0$, что в свою очередь, как можно показать, влечет за собой равенство нулю всех Δ_k . К тому же, сохранение ортонормированности функций при операциях симметрии $\langle g_i \psi_k | g_i \psi_l \rangle = \delta_{kl}$ влечет за собой условие, что C_i – унитарная матрица с определителем, по модулю равным единице.

Итак, мы пришли к выводу, что в рассматриваемом случае числа $\det C_i, i = 0, 1, \dots, N-1$ образуют представление, которое, будучи одномерным, является, очевидно, неприводимым. Орбитали же ψ_1, \dots, ψ_N (точнее было бы говорить о спин-орбиталях, однако там, где ясно, о чем именно идет речь, такой детализации проводить не будем) преобразуются друг через друга матрицами C_i , которые также

образуют представление, вообще говоря, приводимое. Если его привести, то отдельные орбитали будут преобразовываться также по неприводимым представлениям, в том числе и вырожденным, хотя вся многоэлектронная функция при этом будет преобразовываться лишь по какому-то одному одномерному неприводимому представлению.

б. Ограниченный метод Хартри–Фока. Указанная выше возможность нахождения единственного детерминанта в действительности достаточно явно прослеживается лишь в рамках ограниченного метода Хартри–Фока, когда каждая орбиталь из образующих базис неприводимого представления входит в определитель дважды (со спин-функциями α и β), либо каждая из них входит единожды, но обязательно с одной и той же спин-функцией (только α или только β), другими словами, когда в детерминанте встречаются только полностью либо только наполовину заполненные оболочки.

В рамках остальных приближений Хартри–Фока положение сложнее. Так, в неограниченном методе Хартри–Фока для детерминанта с одним и тем же числом n спин-функций α и спин-функций β (так что число электронов $N = 2n$) при некоторой операции симметрии g возможен переход орбитали φ_i из $\varphi_i\alpha$ в орбиталь φ_{n+i} спин-орбитали $\varphi_{n+i}\beta$ и наоборот. Получающаяся функция будет отлична от исходной, хотя на ней все средние значения операторов, не зависящих от спина, так же как и операторов S_z и S^2 , будут одинаковы. Это говорит о том, что для такой задачи нужно использовать линейную комбинацию по крайней мере двух функций: исходной Ψ и преобразованной $g\Psi$, поскольку они равноценны!

Более того, даже в рамках ограниченного метода Хартри–Фока возникают ситуации, на первый взгляд кажущиеся неожиданными, однако в действительности вполне естественные для этого метода. Так, при расчетах молекулы CO_2 для изогнутых геометрических конфигураций симметрии C_{2v} энергия понижается по мере увеличения валентного угла α и стремления его к π , что соответствует тому, что равновесная конфигурация молекулы в основном состоянии – линейная. Однако расчет непосредственно линейной конфигурации дает точку на этом сечении потенциальной поверхности $E = E(\alpha)$, выпадающую из плавного поведения при $\alpha \rightarrow \pi$, причем выпадающую вверх по энергии. Объяснение подобному факту довольно очевидно: для линейной конфигурации, где симметрия выше, на орбитали накладываются более жесткие ограничения. В частности, некоторые из них должны преобразовываться по одному из неприводи-

мых представлений типа П, которые являются двумерными, или двукратно вырожденными, либо по представлениям типа Δ, также двумерным, и т. п. При изгибе молекулы две компоненты (функции двух вырожденных состояний) П-представления расщепляются по энергии, они становятся различными, т.е. не должны переходить друг в друга при вращениях вокруг оси симметрии линейной молекулы либо при других операциях симметрии. Вот эта-то возникающая дополнительная свобода в форме орбиталей и приводит к понижению полной энергии системы и резкому изменению формы молекулярных орбиталей.

Различные варианты метода Хартри–Фока обладают целым набором особенностей поведения такого типа (как говорят, нестабильностями различного типа): имеется симметричная нестабильность, комплексная нестабильность (по отношению к появлению мнимых слагаемых у орбиталей), триплетная нестабильность (по отношению к появлению у орбиталей таких добавок, которые ведут к составляющим волновой функции с иной мультиплетностью, чем у исходной функции, например, триплетной составляющей у изначально синглетной функции, т.е. функции, описывающей синглетное состояние). Хотя вопрос о том, в каких случаях, для каких областей потенциальной поверхности и с какими причинами связано наличие нестабильностей, весьма интересен, а ответ на него очень полезен, в частности, при анализе реакционной способности химических соединений, рассматривать далее эту проблему мы не будем, поскольку она требует некоторого дополнительного математического аппарата и дополнительной подготовки.

в. Орбитальные корреляционные диаграммы. При любых изменениях геометрической конфигурации ядер молекулы, сохраняющих симметрию исходной конфигурации, тип симметрии электронной волновой функции не меняется. При этом сохраняются и типы симметрии орбиталей, входящих, например, в определитель Слэтера ограниченного метода Хартри–Фока. Это обстоятельство совместно с некоторыми дополнительными условиями позволяет вводить весьма важные для качественного анализа орбитальные корреляционные диаграммы, широко используемые как в квантовой химии, так и в химии вообще. Ниже в этом пункте речь пойдет об основных принципах построения орбитальных диаграмм, а конкретные примеры тех или иных диаграмм будут представлены в § 1 гл. IX.

Корреляционная диаграмма – это диаграмма изменения энергии при изменении параметров задачи (прежде всего геометричес-

ких), которая связывает, как правило, две или большее число геометрических конфигураций, соответствующих физическим системам, для которых решения уравнения Шредингера известны, и позволяющая судить об энергии системы при некоторых промежуточных конфигурациях ядер. “Крайние” конфигурации, для которых решения известны, выполняют роль нулевого приближения теории возмущений, а промежуточные соответствуют своего рода возмущенным системам. Эта аналогия достаточно наглядна, хотя и обладает недостатками. В качестве энергии может выступать либо энергия того или иного состояния квантовой системы, либо орбитальная энергия. В последнем случае и получаются орбитальные корреляционные диаграммы.

Как пример можно назвать диаграммы для двухатомных молекул, где имеется лишь один геометрический параметр – межъядерное расстояние R . При $R \rightarrow \infty$ молекула переходит в два разъединенных атома, для которых полные и орбитальные энергии предполагаются известными. При $R \rightarrow 0$ получается атомная система с зарядом ядра, равным сумме зарядов ядер двух разъединенных атомов: $Z = Z_1 + Z_2$. При этом из электронной энергии предварительно для построения корреляционной диаграммы надо исключить слагаемое $V(R) = Z_1 Z_2 / R_{12}$ (которое потом можно ввести обратно); тогда при построении диаграммы при $R \rightarrow 0$, т.е. в пределе объединенного атома, не возникает стремления энергии к бесконечности. Промежуточные значения R отвечают двухатомной молекуле, диаграммы для полных электронных энергий с включением $V(R)$ представляют потенциальные кривые двухатомных молекул в различных состояниях, тогда как диаграммы для орбитальных энергий (без $V(R)$) приводят к орбитальным корреляционным диаграммам.

При построении таких диаграмм предполагается, что энергия, будь то полная электронная либо орбитальная, непрерывно зависит от геометрических параметров системы. И хотя с волновыми функциями возникают некоторые особенности (например, перемещение каспов s -функций вслед за перемещениями ядер), полная электронная энергия, как можно показать, остается непрерывной вместе с ее первыми производными по геометрическим параметрам. Будем считать, что такого же типа непрерывность существует и у орбитальных энергий. Это – первое из упомянутых выше условий.

Второе условие связано с тем, какие состояния (или орбитали) должны быть соединены на корреляционных диаграммах непрерывно-

ными линиями, какие из них переходят в какие при непрерывном изменении геометрии системы. Для того чтобы дать качественный ответ на этот вопрос, рассмотрим двухуровневое приближение. Пусть гамильтониан (или фокиан) записан в виде

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix},$$

матричные элементы которого зависят от R (скажем, для двухатомной молекулы). Будем считать эти матричные элементы вещественными и обозначим их следующим образом: $H_{22} = \varepsilon$, $H_{11} = \lambda\varepsilon$ и $H_{12} = a$. Тогда для энергетических уровней E_1 и E_2 такой системы получим обычные выражения

$$E_{1,2} = \frac{1+\lambda}{2} \varepsilon \pm \sqrt{\left(\frac{\lambda-1}{2}\right)^2 \varepsilon^2 + a^2},$$

причем для определенности опять-таки примем, что $\lambda \geq 1$ (в противном случае H_{11} и H_{22} можно поменять местами), а $\varepsilon < 0$, так что

$$E_{1,2} = \left[\frac{1+\lambda}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\lambda-1}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{\varepsilon}\right)^2} \right] \varepsilon. \quad (6.4.6)$$

Верхнему знаку “-” здесь соответствует более высоко лежащий уровень. И наконец, также без нарушения общности рассуждений допустим справедливость условия: a в предельном случае ($R \rightarrow 0$ или $R \rightarrow \infty$) стремится к нулю, а волновая функция, собственная для \mathbf{H} , имеет вид

$$\Psi = c_1(R)\Psi_1^{(0)} + c_2(R)\Psi_2^{(0)},$$

где $\Psi_1^{(0)}$ и $\Psi_2^{(0)}$ – решения задачи с $a = 0$.

Рассмотрим теперь два случая. В первом из них $\lambda \gg 1$, например $\lambda = 10$, и $|a/\varepsilon| = b \approx 1$, например $b = 1/2$. При этих значениях параметров задачи

$$E_{1,2} = \left[\frac{11}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{9}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}} \right] \varepsilon = \left[\frac{11}{2} \pm \frac{9}{2} \left(1 + \frac{1}{2 \cdot 81}\right) \right] \varepsilon = \begin{cases} \left(10 + \frac{1}{36}\right) \varepsilon \\ \left(1 - \frac{1}{36}\right) \varepsilon \end{cases},$$

где использовано разложение корня в ряд: $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \dots$. Соб-

ственные значения невозмущенной задачи, равные ϵ и 10ϵ , практически не изменились. Собственные функции, отвечающие этим собственным значениям, будут такими:

$$\Psi_1 = 0,998 \Psi_1^{(0)} + 0,055 \Psi_2^{(0)}; \quad \Psi_2 = -0,055 \Psi_1^{(0)} + 0,998 \Psi_2^{(0)},$$

причем приведены выражения для нормированных функций, хотя по существу нам требуется знать лишь соотношение коэффициентов перед функциями $\Psi_1^{(0)}$ и $\Psi_2^{(0)}$. Таким образом, и волновые функции изменились мало.

Перейдем теперь ко второму случаю. Пусть $\lambda \approx 1$, например $\lambda = 1,1$, тогда как $|a/\epsilon|$ имеет то же самое значение. Невозмущенные собственные значения равны $1,1\epsilon$ и ϵ . Очевидно, что

$$E_{1,2} = \left[\frac{2,1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{0,1}{2}\right)^2 + \frac{1}{4}} \right] \epsilon = \begin{cases} 1,552 \epsilon \\ 0,548 \epsilon \end{cases}.$$

Для волновых функций будем иметь

$$\Psi_1 = 0,741 \Psi_1^{(0)} + 0,671 \Psi_2^{(0)}; \quad \Psi_2 = -0,671 \Psi_1^{(0)} + 0,741 \Psi_2^{(0)}.$$

Полученный результат означает, что при одном и том же взаимодействии (возмущении) H_{12} результат существенно зависит от того, насколько близки уровни энергии (10ϵ и ϵ либо $1,1\epsilon$ и ϵ), например, двух разъединенных атомов, т.е. двух невзаимодействующих подсистем. Следовательно, второе условие сводится к близости уровней полной энергии или орбитальных энергий у соответствующих “крайних” подсистем, отвечающих предельной геометрии системы.

Возьмем в качестве примера двухатомную молекулу ВН. Для построения орбитальной корреляционной диаграммы требуются величины орбитальных энергий разъединенных атомов Н и В, а также объединенного атома, которым в данном случае служит атом С. Эти орбитальные энергии представлены в таблице (см. следующую страницу), содержащей также данные и для других атомов.

При рассмотрении орбитальных энергий можно установить, что молекулярная орбиталь 1σ по существу останется практически неизменной орбиталью $1s$ атома В, а орбитали 2σ , 3σ и 4σ будут представлять собой линейные комбинации $1s_{\text{H}}$, $2s_{\text{B}}$ и $2p_{z\text{B}}$, тогда как орбитали $2p_{x\text{B}}$ и $2p_{y\text{B}}$ приведут к образованию двукратно вырожденной π -орбитали. В основном состоянии заполненными будут орбитали молекулы 1σ , 2σ и 3σ , что дает электронную конфигурацию

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$ и однодетерминантную функцию типа ${}^1\Sigma^+$. При этом $1\sigma \approx 1s_B$; $2\sigma \approx (2s_B + \lambda 2p_{zB}) + 1s_H$; $3\sigma \approx 2s_B - \lambda 2p_{zB}$ и $4\sigma \approx (2s_B + \lambda 2p_{zB}) - 1s_H$, где $\lambda < 1$, функции даны в ненормированном виде, а коэффициент перед орбиталью $1s_H$ лишь примерно равен единице (ось z направлена от В к Н).

Атом и электронная конфигурация	Орбитальные энергии (а. е.)	Атом и электронная конфигурация	Орбитальные энергии (а. е.)
H ($1s$)	-0,500	C ($1s^2 2s^2 2p^2, {}^3P$)	
He ($1s^2$)	-0,918	1s	-11,326
Li ($1s^2 2s$)		2s	-0,706
1s	-2,478	2p	-0,433
2s	-0,196	N ($1s^2 2s^2 2p^3, {}^4S$)	
Be ($1s^2 2s^2$)		1s	-15,62
1s	-4,376	2s	-0,935
2s	-0,309	2p	-0,551
B ($1s^2 2s^2 2p$)		O ($1s^2 2s^2 2p^4, {}^3P$)	
1s	-7,695	1s	-20,67
2s	-0,495	2s	-1,230
2p	-0,310	2p	-0,605

Объединенный атом для молекулы ВН – атом углерода. Сравнение орбитальных энергий при $R \rightarrow 0$ и при $R \rightarrow \infty$ показывает, что энергия 1σ -орбитали при сближении атомов В и Н должна сильно понижаться, энергия 2σ -орбитали понижается (от -0,5 до -0,7 а.е.), а энергия 3σ -орбитали слабо повышается (до -0,4 а.е.). Получающаяся в итоге корреляционная диаграмма представлена на рис. 6.4.1.

Для гомоядерных двухатомных молекул, например молекулы Li_2 , появляется еще один элемент симметрии: σ_h (либо инверсия), что приводит к дополнительной классификации орбиталей по g - и u -типам симметрии.

Отметим лишь в заключение этого пункта, что при введении взаимодействия двух подсистем, при переходе от двух атомов к двухатомной молекуле меняются, конечно, и диагональные матричные элементы H_{11} и H_{22} (в том же самом двухуровневом приближении). Однако поскольку матричные элементы H_{11} и H_{22} по своей природе носят в данном случае существенно атомный характер (т.е. определяются подсистемами), то этими изменениями мы пренебрегли.

г. *Общее замечание.* Корреляционные диаграммы играют важную роль при качественном анализе свойств и поведения различных двух- и многоатомных молекул. Связано это прежде всего с тем, что результаты квантовохимических расчетов необходимы в основной своей массе не для знания точных величин тех или иных свойств молекул, а для сравнительного анализа поведения этих величин при переходе от одной молекулы к другой, при переходе от одной

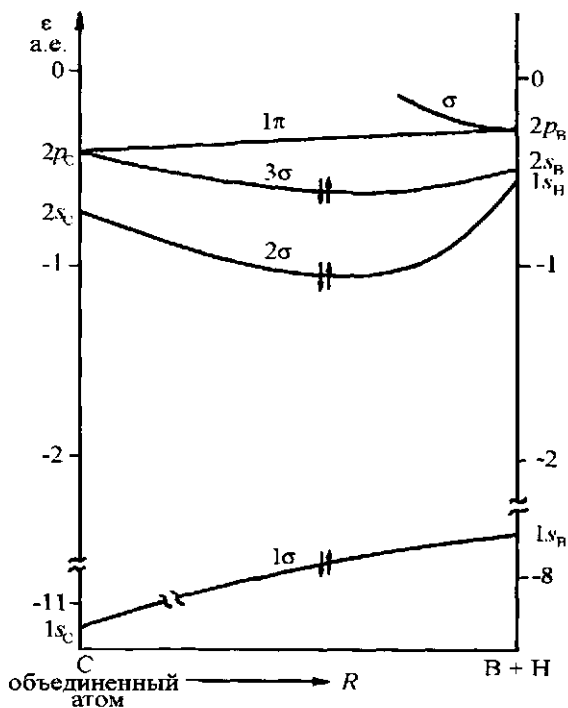


Рис. 6.4.1. Корреляционная диаграмма для молекулы BH.

изомерной формы к другой и т.п. Такой анализ опирается на систему определенных корреляций, графически представляемых корреляционными диаграммами. В целом вся химия представляет собой в существенной степени корреляционную науку. Начиная, по крайней мере, со времен появления периодического закона, а далее при сравнительном анализе термодинамических и термодинамических величин, при сравнительном анализе реакционной способности, при введении различных корреляционных соотношений типа соотношений Гаммета и

т.п. – всюду вводятся всего лишь определенные корреляции, позволяющие переходить от одного химического соединения к другому, от одного свойства к другому, от исходных реагентов к продуктам реакции и т.д. Сами по себе эти корреляции не зависят от того, найдены ли они чисто эмпирически, или на основании теоретических соображений. Тем не менее, при их поиске всегда полезно иметь некую единую теоретическую конструкцию, служащую основой и обеспечивающую направление такого поиска. Во многих случаях именно такой конструкцией и является квантовая химия, обеспечивающая к тому же и обоснование многих эмпирических закономерностей.

Задачи

1. Рассмотреть на основе теории возмущений Релея–Шредингера изменение уровней энергии (во втором порядке) и волновых функций (в первом порядке) в трехуровневой задаче с гамильтонианом

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & a & b \\ a & H_{22} & c \\ b & c & H_{33} \end{pmatrix}$$

для следующих случаев: все три уровня невозмущенной задачи (когда $a = b = c \neq 0$) близки; два уровня близки, третий удален от них; все три уровня далеки друг от друга.

2. Построить корреляционные диаграммы для молекул LiH, LiHe, LiV и Be₂. (Орбитальные энергии для атомов приведены в таблице пункта *д*).

3. Можно ли сказать что-либо о симметрии орбиталей молекулы N₃ и иона N₃⁺, если использовать базис из трех 1s-функций (по одной на каждом центре) и неограниченный метод Хартри–Фока для нахождения молекулярных орбиталей? Рассмотреть задачу в приближении нулевого дифференциального перекрытия (конфигурация ядер имеет симметрию точечной группы а) D_{3h}, б) C_{2v}.

§ 5. Методы функционала плотности

а. Энергия как функционал матриц плотности. Практически с самого начала использования квантовой механики для атомных и молекулярных задач возникла мысль о нахождении таких уравнений, которые содержали бы не волновые функции, зависящие от

переменных всех электронов системы, а более простые функции, зависящие от переменных максимум двух электронов. Основанием для построения таких уравнений служило то, что электронный оператор Гамильтона может быть записан в виде суммы одно- и двухэлектронных слагаемых (не считая потенциал межъядерного взаимодействия, который от электронных переменных вовсе не зависит):

$$H = \sum_i h(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^{-1}, \quad (6.5.1)$$

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (6.5.2)$$

Как следует из принципа неразличимости тождественных частиц (электронов) и как видно непосредственно из представленных выражений, аналитически все одноэлектронные слагаемые одинаковы и различаются лишь индексами электронов; то же самое справедливо и для двухэлектронных слагаемых. Выражение для электронной энергии при этом имеет вид:

$$E = \int [h(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})]_+ d\mathbf{r} + \int [|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]_+ d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (6.5.3)$$

где $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ и $\Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – так называемые матрицы плотности первого и второго порядка, определяемые равенствами:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma, \quad (6.5.4)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \\ &= \frac{\Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N d\sigma. \end{aligned} \quad (6.5.5)$$

Символ $[...]_+$ означает, что после действия оператора на матрицу плотности штрихованные переменные заменяются на нештрихованные, и только после этого проводится интегрирование по переменным либо одного, либо двух электронов. В интегралах (4) и (5) индекс σ обозначает набор спиновых переменных всех электронов, причем по всем этим переменным (индексам) проводится интегрирование в обычном для таких переменных смысле.

Для двухэлектронной части фактически требуется лишь знание диагональной части матрицы плотности, т.е. знание функции $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, так что с учетом этого обстоятельства выражение

для энергии может быть записано в более простом виде:

$$E = \int [h(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})]_r d\mathbf{r} + \int |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (6.5.6)$$

Таким образом, электронная энергия представляет собой функционал матрицы плотности первого порядка и диагональной части матрицы плотности второго порядка.

б. Теорема Хоэнберга – Кона. В 1964 г. П. Хоэнберга и В. Кон высказали более сильное утверждение о том, что для основного состояния энергия является функционалом лишь электронной плотности:

$$E = E[\rho(\mathbf{r})], \quad (6.5.7)$$

так что разные потенциалы порождают разные плотности. Указать, однако, конкретную (аналитическую) форму этого функционала на основе имеющихся доказательств данного утверждения, носящего название теоремы Хоэнберга – Кона, не представляется возможным.

В силу существенности этой теоремы остановимся на простом её доказательстве. Пусть имеется два разных электронных оператора Гамильтона, отвечающих системам с одним и тем же числом электронов и соответствующих ядер, так что

$$H_1 = T + V_1 = T + V_2 + (V_1 - V_2) = H_2 + (V_1 - V_2). \quad (6.5.8)$$

Кроме того, пусть Ψ_1 и Ψ_2 суть функции основных состояний систем с гамильтонианами H_1 и H_2 соответственно. Разность $W = V_1 - V_2$ не содержит операторов кинетической энергии и операторов межэлектронного взаимодействия, она определяется только различием во внешних для данной системы одночастичных потенциалах (связанном, например, с различием ядерных конфигураций) и зависит лишь от этих потенциалов.

Согласно вариационному принципу (в общем случае Ψ_1 не является собственной функцией H_2 , а Ψ_2 – собственной функцией H_1):

$$E_2 \leq \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 - W | \Psi_1 \rangle = E_1 - \langle \Psi_1 | W | \Psi_1 \rangle, \quad (a)$$

$$E_1 \leq \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 + W | \Psi_2 \rangle = E_2 + \langle \Psi_2 | W | \Psi_2 \rangle. \quad (б)$$

Коль скоро W есть сумма разностей одноэлектронных операторов, представляющих действие внешнего поля (например ядер) на каждый из электронов в гамильтонианах H_1 и H_2 :

$$W = \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i),$$

то

$$\langle \Psi_1 | W | \Psi_1 \rangle = \int \rho_1(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \langle \Psi_2 | W | \Psi_2 \rangle = \int \rho_2(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Если взять теперь сумму соотношений (а) и (б), то после небольших преобразований придем к неравенству:

$$\int [\rho_1(\mathbf{r}) - \rho_2(\mathbf{r})] V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq 0,$$

которое показывает, что для области Ω , где потенциал $V(\mathbf{r})$ отличен от нуля, найдется такая принадлежащая ей подобласть, в которой $\rho_1(\mathbf{r}) \neq \rho_2(\mathbf{r})$, что и доказывает исходное утверждение теоремы. Следует подчеркнуть, что доказательство опиралось на вариационный принцип, а потому справедливо в представленной формулировке только для основных состояний.

в. Методы, основанные на использовании функционалов плотности. Задолго до появления теоремы Хоэнберга – Кона предпринимались многочисленные попытки свести, хотя бы приближенно, электронную энергию основного состояния к такому выражению, которое зависело бы непосредственно только от электронной плотности, т. е. было бы функционалом электронной плотности. При этом прежде всего исходили из приближения Хартри – Фока, когда выражения для матриц плотности после интегрирования по спиновым переменным записываются в следующем виде:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_{i\uparrow=1}^p \varphi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) + \sum_{i\downarrow=p+1}^N \varphi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}') \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (6.5.9)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \sum_{i,j=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}'_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}'_2) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) - \\ &- \sum_{i\uparrow, j\uparrow=1}^p \varphi_{i\uparrow}^*(\mathbf{r}'_1) \varphi_{j\uparrow}^*(\mathbf{r}'_2) \varphi_{j\uparrow}(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}_2) - \\ &- \sum_{i\downarrow, j\downarrow=p+1}^N \varphi_{i\downarrow}^*(\mathbf{r}'_1) \varphi_{j\downarrow}^*(\mathbf{r}'_2) \varphi_{j\downarrow}(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (6.5.10)$$

В этих выражениях φ_i и φ_j – орбитали, входящие в определитель Слэтера, стрелки \uparrow и \downarrow указывают на то, что орбитали входят в определитель со спин-функциями α и β соответственно; число орбиталей со спин-функциями α равно p , со спин-функциями β равно $N - p$.

Для диагональной части матрицы плотности второго порядка,

которая как раз и требуется для вычисления двухэлектронных интегралов, получим:

$$\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) - \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (6.5.11)$$

где

$$\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^p \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2) \text{ и } \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=p+1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_2). \quad (6.5.12)$$

При использовании этих обозначений выражение для энергии приобретает следующий вид:

$$E = \int [h(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})]_{\mathbf{r}'} d\mathbf{r} + \int |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \{ \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (6.5.13)$$

Первое слагаемое в двухэлектронной части уже выражено через электронную плотность. А для двух последующих слагаемых, носящих название обменно-корреляционных членов¹ была предложена следующая замена:

$$\begin{aligned} \int |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1) V_{X\uparrow}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \\ \int |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1) V_{X\downarrow}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (6.5.14)$$

Одноэлектронные потенциалы $V_{X\uparrow}(\mathbf{r}_1)$ и $V_{X\downarrow}(\mathbf{r}_1)$ оказалось возможным оценить для такой конкретной системы, как свободный электронный газ, т. е. для системы электронов, находящейся в некотором объеме в отсутствие внешнего потенциала. В зависимости от использованного для оценки подхода были получены выражения вида

$$V_{X\alpha\uparrow}(\mathbf{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right)^{1/3} \text{ и } V_{X\alpha\downarrow}(\mathbf{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \quad (6.5.15)$$

а числовой множитель α оказался лежащим в пределах от 1 до 2/3.

¹ Название связано с тем, что помимо обычных обменных членов в выражении для энергии хартри-фоковского приближения эти слагаемые содержат интегралы вида

$$\int |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_i^*(\mathbf{r}_2) \varphi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

исключающие из кулоновской части энергию взаимодействия электрона с самим собой.

Уравнения Хартри – Фока (см. §§ 1 и 2) для орбиталей φ можно теперь представить следующим образом:

$$\left\{ h(\mathbf{r}) + \int |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - V_{X\alpha\uparrow}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\uparrow} \varphi_{i\uparrow}(\mathbf{r}), \quad (6.5.16a)$$

$$\left\{ h(\mathbf{r}) + \int |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - V_{X\alpha\downarrow}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\downarrow} \varphi_{i\downarrow}(\mathbf{r}). \quad (6.5.16b)$$

Потенциалы (15) совместно с дополнительными модельными конструкциями, определяющими вид орбиталей, были широко использованы для построения так называемых $X\alpha$ -приближений. Не останавливаясь на них детальнее, отметим лишь, что подлинного расцвета подходы, основанные на введении потенциалов $V_{X\uparrow}$ и $V_{X\downarrow}$, достигли лишь тогда, когда начались поиски более общих и более точных выражений для этих потенциалов. Во всех рассмотренных случаях при выполнении соотношений (14) электронная энергия становилась функционалом электронной плотности и не зависела ни от недиагональных элементов матрицы плотности первого порядка, ни от матрицы плотности второго порядка. По этой причине методы нахождения электронной волновой функции, основанные на введении потенциалов типа (15) вместо потенциалов, отвечающих обменным операторам $\sum_l K_l$ [см. (6.1.12)], получили название методов функционала плотности.

Потенциалы $V_{X\uparrow}$ и $V_{X\downarrow}$ более сложного вида могут зависеть не только от электронной плотности, как таковой, но и от её градиента. Фактически это означает, что обменно-корреляционная энергия E_{xc} , определяемая соотношениями (14), представляется в виде ряда по степеням смещений истинной плотности от плотности, отвечающей свободному электронному газу, причем в этом ряду считаются отличными от нуля не только первые члены с потенциалами вида (15), но и следующие члены с первыми производными плотности:

$$E_{xc} = -\int \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_1) V_{X\alpha\uparrow}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \int \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}_1) V_{X\alpha\downarrow}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \\ + \sum_{\sigma, \tau} C_{\sigma\tau} \frac{\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla \rho_{\tau}(\mathbf{r}_1)}{\rho_{\sigma}^{2/3}(\mathbf{r}_1) \rho_{\tau}^{2/3}(\mathbf{r}_1)}, \quad (6.5.17)$$

где символы σ и τ соответствуют спин-функциям α и β , т.е. стрелкам \uparrow и \downarrow , а коэффициенты $C_{\sigma\tau}$ либо постоянны, либо являются слабо меняющимися функциями плотностей ρ_{\uparrow} и ρ_{\downarrow} .

Следует, однако, подчеркнуть, что точные аналитические выражения для обменно-корреляционных потенциалов $V_{X\uparrow}(r_1)$ и $V_{X\downarrow}(r_1)$ не известны. По этой причине часто для этих потенциалов пользуются выражениями, содержащими то или иное число подгоночных параметров, которые далее определяют, например, на основе сопоставления с экспериментальными данными. Такой подход привел к появлению очень большого числа разновидностей метода функционала плотности и к большому числу программ, реализующих эти разновидности. Тем не менее, самым существенным обстоятельством в рамках метода функционала плотности является зависимость выражений для энергии лишь от электронной плотности, что, в свою очередь, означает возможность решать задачу практически независимо от числа электронов. Другими словами, метод может быть использован и для протяженных молекулярных систем, и для систем, включающих тяжелые атомы.

Детальные теоретические исследования показали, что в рамках метода функционала плотности, несмотря на исходное одноэлектронное приближение, в большей или меньшей степени (в зависимости от аппроксимации обменно-корреляционной энергии) могут учитываться и корреляционные поправки, связанные с выходом за рамки одноэлектронного приближения. Это обстоятельство в какой-то мере определяет то, что в рамках лучших вариантов метода функционала плотности очень часто получаются весьма хорошие результаты.

Глава VII

Дальнейшие упрощения при решении электронной задачи

§ 1. Полуэмпирические методы квантовой химии в приближении НДП

При рассмотрении многих задач квантовой химии, прежде всего – задач о многоатомных молекулах, часто используют полуэмпирические методы, под которыми подразумевают обычно все те, в которых вводятся параметры, определяемые из экспериментальных данных. При этом в число таких параметров не включаются фундаментальные постоянные и данные о геометрической конфигурации ядер молекулы.

а. Нулевое дифференциальное перекрывание. Основой многих полуэмпирических методов служит приближение Хартри–Фока в некотором фиксированном для выбранных задач базисе, дополненное двумя предположениями:

- о возможности введения нулевого дифференциального перекрывания в том или ином его варианте;
- о возможности определения части или всех молекулярных интегралов, остающихся после введения НДП, из сравнения результатов расчета с экспериментальными данными по некоторому набору опорных соединений.

Рассмотрим в качестве иллюстрации построения подобных подходов один из самых простых (и самых грубых) вариантов: метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, сокращенно ППДП (англ. *complete neglect of the differential overlap*, CNDO). В этом методе нулевое дифференциальное перекрывание вводится для любой пары базисных орбиталей:

$$\chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)dx_1dy_1dz_1 = \chi_{\mu}(1)\chi_{\nu}(1)d\tau_1 = 0 \quad (\mu \neq \nu), \quad (7.1.1)$$

причем запись именно в таком виде подчеркивает, что НДП вводится только в подынтегральных выражениях. В предшествующей главе

было сказано, что это приближение, как правило, должно быть вполне удовлетворительным при больших расстояниях между теми центрами, с которыми связаны базисные функции χ_μ и χ_ν . При малых расстояниях, в том числе и для двух функций на одном и том же центре, такое приближение является довольно грубым. Не будем, однако, пытаться доказывать, что оно все-таки имеет некоторый, хоть и весьма зыбкий фундамент. Будем исходить лишь из простого положения: давайте попробуем, а если получится совсем плохо, то либо отбросим этот подход полностью, либо попытаемся его уточнить.

Итак, вводим полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием и для определенности считаем, что для исследуемого класса молекул можно использовать ограниченный метод Хартри-Фока для систем с замкнутыми оболочками. Начнем конкретное рассмотрение с диагонального матричного элемента фокиана:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu} &= \langle \chi_\mu | h(1) + \sum_{I=1}^{N/2} [2J_I(1) - K_I(1)] | \chi_\mu \rangle = \\
 &= \langle \chi_\mu | \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_\mu}{R_{1\mu}} \right] | \chi_\mu \rangle + \langle \chi_\mu | \left[- \sum_{\nu \neq \mu} \frac{Z_\nu}{R_{1\nu}} \right] | \chi_\mu \rangle + \\
 &+ \sum_{\gamma, \delta} P_{\gamma\delta} (\langle \mu\gamma | \mu\delta \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\gamma | \delta\mu \rangle), \quad (7.1.2)
 \end{aligned}$$

где $P_{\gamma\delta} = 2 \sum_{I=1}^{N/2} c_{\gamma I}^* c_{\delta I}$. В приближении НДП интеграл $\langle \mu\gamma | \mu\delta \rangle$ равен нулю, если $\gamma \neq \delta$, а интеграл $\langle \mu\gamma | \delta\mu \rangle = 0$, если $\delta \neq \mu$ и $\gamma \neq \mu$. Поэтому (2) можно переписать так:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu} &= \langle \mu | \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_\mu}{R_{1\mu}} \right] | \mu \rangle + \langle \mu | \left[- \sum_{\nu \neq \mu} \frac{Z_\nu}{R_{1\nu}} \right] | \mu \rangle + \\
 &+ \sum_{\gamma} P_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle. \quad (7.1.3)
 \end{aligned}$$

Выделим теперь в правой части (3) те члены, которые относятся только к ядру, на котором центрирована функция χ_μ . Для того, чтобы запись стала более прозрачной, обозначим ядра большими буквами: орбиталь μ центрирована на ядре M ; $\sum_{\mu \in M}$ означает, что суммирование ведется по всем тем индексам орбиталей, которые центрированы на

ядре М; $\sum_{\gamma \notin M}$ означает, что суммирование ведется по индексам орбиталей, центрированных на ядрах, отличных от М. Теперь (3) можно переписать так:

$$F_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_M}{R_{1M}} + \sum_{\gamma \in M, \gamma \neq \mu} P_{\gamma\gamma} J_{\gamma} \right| \mu \right\rangle - \left\langle \mu \left| \sum_{B(\neq M)} \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \mu \right\rangle + \sum_{\gamma \notin M} P_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle. \quad (7.1.4)$$

Здесь J_{γ} – кулоновский оператор на орбитали χ_{γ} :

$$J_{\gamma} = \int \frac{\chi_{\gamma}^*(2)\chi_{\gamma}(2)}{r_{12}} d\tau_2.$$

Если бы орбитали χ_{μ} были обычными каноническими атомными орбиталями, получаемыми при решении хартри-фоковской задачи для каждого атома М, то первый интеграл в правой части (4) совпадал бы в приближении НДП с диагональным матричным элементом атомного фокиана $F_{\mu}(1) = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_M}{R_{1M}} + \sum_{\gamma} P_{\gamma\gamma} J_{\gamma}$, если бы к тому же $P_{\gamma\gamma}$ ($\gamma \in M, \gamma \neq \mu$) совпадали с соответствующими атомными величинами. А такой диагональный матричный элемент есть не что иное, как орбитальная энергия ϵ_{μ} , отвечающая орбитали χ_{μ} и равная, согласно теореме Купманса, атомному потенциалу ионизации I_{μ} , взятому с обратным знаком.

Таким образом, выражение(4) упрощается до следующего:

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{B(\neq M)} \left(\sum_{\gamma \notin M} P_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle - \left\langle \mu \left| \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \mu \right\rangle \right), \quad (7.1.5)$$

т.е. диагональный матричный элемент $F_{\mu\mu}$ содержит эмпирический параметр I_{μ} , относящийся к атому М, а также весьма небольшое число двухэлектронных интегралов вида $\langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle$ (в том числе и при $\gamma = \mu$) и одноэлектронных интегралов взаимодействия электрона, распределенного в пространстве с плотностью $\chi_{\mu}^*(1)\chi_{\mu}(1)$, со всеми ядрами, отличными от ядра атома М.

Недиагональный матричный элемент $F_{\mu\nu}$ можно также упростить с учетом нулевого дифференциального перекрытия:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu} &= \langle \mu \left| -\frac{1}{2} \Delta - \sum_B \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \nu \rangle + \sum_{\gamma, \delta} P_{\gamma\delta} (\langle \mu\gamma | \nu\delta \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\gamma | \delta\nu \rangle) = \\
 &= \langle \mu \left| -\frac{1}{2} \Delta - \sum_B \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \nu \rangle - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle. \quad (7.1.6)
 \end{aligned}$$

Исходя из общей идеи нулевого дифференциального перекрытия, первое слагаемое в правой части (6), казалось бы, надо положить равным нулю. Правда, в этом слагаемом присутствует член вида $\chi_\mu^* (-\frac{1}{2} \Delta) \chi_\nu$, о котором никаких специальных соглашений пока нет. Можно было бы думать, что выполнение равенства $\chi_\mu^* \chi_\nu d\tau_1 = 0$ влечет за собой в какой-то степени и выполнение соотношения $\chi_\mu^* (1) \Delta \chi_\nu (1) d\tau_1 = 0$, однако это не так, поскольку первое из этих соотношений является весьма приближенным. Поэтому все первое слагаемое не оценивается, а рассматривается как некий единый параметр, определяемый парой центров, с которыми связаны функции χ_μ и χ_ν : $\beta_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$, где $S_{\mu\nu}$ – интеграл перекрытия $\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$, вычисляемый с заданными базисными функциями (при этом нулевое дифференциальное перекрытие не используется!), а $\beta_{\mu\nu}$ – эмпирический параметр, о структуре которого речь пойдет позднее. Прежде чем завершить построение намеченной выше расчетной схемы, остановимся на двух весьма важных для этого завершения моментах.

б. Валентное приближение. Полуэмпирические методы, в том числе и методы типа ППДП, обычно развиваются в рамках валентного приближения, под которым подразумевается следующее. Для каждого атома, из которых конструируется молекула, в одноэлектронном приближении получается система атомных орбиталей и орбитальных энергий, которые могут быть охарактеризованы такой же системой квантовых чисел, что и у атома водорода: главным квантовым числом n , определяющим число узлов у радиальной волновой функции (это число равно $n - 1$); орбитальным l и магнитным m квантовыми числами, определяющими структуру угловой части одноэлектронной волновой функции, и спиновым квантовым числом $s = 1/2$. Орбитальные энергии задаются значениями n и l (в отсутствие учета спин-орбитального взаимодействия, см. следующую главу). По значениям этих энергий орбитали, встречающиеся в конфигурационной

функции состояния атома, располагаются следующим образом: сначала идут двукратно заполненные орбитали, отвечающие замкнутым оболочкам, причем электронная плотность для орбиталей этих оболочек в существенной степени сосредоточена вблизи ядер. Так, если вспомнить водородоподобные атомы, то для орбитали $1s$ наиболее вероятное расстояние электрона от ядра равно a_0/Z , где a_0 – борковский радиус ($\approx 0,529 \text{ \AA}$), Z – заряд ядра, так что для атома углерода, если подобная оценка годится, это расстояние будет $\approx 0,09 \text{ \AA}$, а для атомов с большими величинами Z – и того меньше. Эти орбитали с наиболее низкими каноническими орбитальными энергиями для более высоких по энергии орбиталей играют роль своего рода оболочки, экранирующей ядро атома. Орбитали с более высокими энергиями в хорошем приближении могут быть получены как решения задачи, в которой электроны низших орбиталей отсутствуют, а вместо истинного заряда Z ядра используется некий эффективный заряд Z^* , примерно равный Z за вычетом числа электронов на низших по энергии орбиталях (лучше было бы говорить о сильно локализованных вблизи ядра орбиталях, но между такой степенью локализации и канонической орбитальной энергией существует вполне четко прослеживаемое однозначное соответствие). Низшие по энергии, сильно локализованные орбитали называются обычно остовными орбиталями, а более высокие – валентными. Название “валентные” связано с тем, что именно эти атомные орбитали служат основой построения молекулярных орбиталей, дают в них главный вклад, тогда как остовные орбитали при образовании молекулы из атомов в существенной степени сохраняют свой атомоподобный характер. Если при рассмотрении молекулярных задач в качестве базиса берутся лишь валентные орбитали, а остовные орбитали учитываются лишь косвенно – через эффективные заряды ядер атомов, то такое приближение и носит название валентного.

Так, для атомов второго периода в качестве остовой используют двукратно заполненную орбиталь $1s$ -типа, тогда как для атомов третьего периода остов дополняется орбиталями $2s$ - и $2p$ -типа. Такое подразделение на остовные и валентные орбитали достаточно условно, особенно для тяжелых атомов; оно может быть проведено подчас по-разному, в зависимости от поставленной задачи с включением меньшего или большего числа орбиталей в число валентных.

Влияние остовных орбиталей может быть учтено и более точно, если вместо эффективных зарядов ввести некоторые фиксирован-

ные пространственные распределения зарядов остовных электронов. Такие пространственные распределения задают потенциалы, в которых движутся валентные электроны, что приводит к построению различного рода методов с модельными потенциалами либо с некоторыми так называемыми псевдопотенциалами, учитывающими наличие остовных электронов и согласуемыми в ходе решения задачи с распределением валентных электронов.

Не следует, конечно, думать, что подразделение орбиталей и соотносимых с ними электронов в какой-то мере нарушает принцип неразличимости электронов: как и для однодетерминантной функции в целом, мы получаем лишь, что та или иная составляющая электронного распределения молекулы моделируется некоторой (приближенной) функцией, тогда как оставшаяся часть рассматривается более детально, например на основе орбитальной картины. Получаемый же результат не зависит от какой-либо нумерации электронов, а зависит лишь от того, сколько электронов отнесено к одной части и сколько — к другой.

в. НДП и инвариантность системы молекулярных интегралов. Среди базисных функций (атомных орбиталей) встречаются, как правило, те, которые преобразуются по вырожденным представлениям группы вращений для данного конкретного атома, например *p*-, *d*- или *f*-орбитали. Это означает, что выбор осей *Ox*, *Oy*, *Oz* и задание, скажем, тройки орбиталей p_x , p_y и p_z , непосредственно связанных с данными осями, для каждого атома в отдельности не должны влиять на окончательные результаты квантовохимических расчетов. Однако в рамках изложенной схемы НДП это не так. Действительно, возьмем два атома А и В, принадлежащих, например, атомам второго периода, так что в валентном приближении для них надо будет использовать орбитали $2s_A$, $2p_A$, $2s_B$ и $2p_B$, в обозначении которых ради простоты цифру 2 будем далее опускать. В качестве тройки *p*-орбиталей на центре А можно выбрать орбитали p_x , p_y и p_z либо, с равным правом, орбитали \bar{p}_x , \bar{p}_y и \bar{p}_z , связанные с осями $O\bar{x}$, $O\bar{y}$ и $O\bar{z}$, получающимися при повороте исходной системы на угол φ вокруг оси *y* (так что $O\bar{y} = Oy$). Орбитали \bar{p} связаны с орбиталями *p* соотношениями:

$$\begin{aligned} \bar{p}_x &= p_x \cos \varphi + p_z \sin \varphi, \\ \bar{p}_y &= p_y, \\ \bar{p}_z &= -p_x \sin \varphi + p_z \cos \varphi, \end{aligned} \quad (7.1.7)$$

Рассмотрим теперь молекулярный интеграл $\langle s_B \bar{p}_{xA} | s_B \bar{p}_{zA} \rangle$, равный в приближении НДП нулю, а в то же время при подстановке в него соотношений (7) записывающийся следующим образом:

$$0 = \langle s_B \bar{p}_{xA} | s_B \bar{p}_{zA} \rangle = [-\langle s_B p_{xA} | s_B p_{xA} \rangle + \langle s_B p_{zA} | s_B p_{zA} \rangle] \sin\varphi \cos\varphi + \langle s_B p_{xA} | s_B p_{zA} \rangle \cos 2\varphi.$$

Последнее слагаемое с интегралом $\langle s_B p_{xA} | s_B p_{zA} \rangle$ также должно быть принято равным нулю в силу приближения НДП, а коль скоро угол φ произволен, то это должно означать, что в этом приближении следует принять справедливость равенства

$$\langle s_B p_{xA} | s_B p_{xA} \rangle = \langle s_B p_{zA} | s_B p_{zA} \rangle \quad (7.1.8)$$

вне зависимости от выбора осей системы координат.

Если к тому же орбитали $2s_A$ и $2p_A$ суть орбитали слейтеровского типа с одним и тем же экспоненциальным множителем, например

$$2s_A = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \xi^{5/2} r e^{-\xi r} \quad \text{и} \quad 2p_{zA} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \xi^{5/2} z e^{-\xi r}$$

(аналогично для $2p_{xA}$ и $2p_{yA}$), то в этом случае, как нетрудно убедиться, сумма трех интегралов $\langle s_B p_{\alpha A} | s_B p_{\alpha A} \rangle$ с $\alpha = x, y$ и z будет равна утроенному интегралу $\langle s_B s_A | s_B s_A \rangle$. Именно это приближение

$$\begin{aligned} \langle s_B p_{xA} | s_B p_{xA} \rangle &= \langle s_B p_{yA} | s_B p_{yA} \rangle = \langle s_B p_{zA} | s_B p_{zA} \rangle = \\ &= \langle s_B s_A | s_B s_A \rangle \end{aligned} \quad (7.1.9)$$

и используют в большинстве расчетных методов, базирующихся на идее о НДП, причем не только в таких интегралах, но и в других подобных, например в интегралах

$$\langle s_B \left| \frac{1}{R_{1A}} \right| p_{zA} \rangle = \langle s_B \left| \frac{1}{R_{1A}} \right| s_A \rangle.$$

г. Методы ППДП/1, ППДП/2 и другие. После замечаний двух предшествующих пунктов можно вернуться к построению конкретных выражений для матричных элементов фокиана. Итак, будем рассматривать задачу в валентном приближении, например для атомов второго периода. Для диагонального матричного элемента $F_{\mu\mu}$ фокиана в этом случае можно написать следующее выражение:

$$F_{\mu\mu} = -I_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{MM} + \sum_{B(\neq M)} (P_B \gamma_{MB} - V_{MB}), \quad (7.1.10)$$

где $P_B = \sum_{\gamma \in B} P_{\gamma\gamma}$ (так называемый заряд на атоме B),

$$\gamma_{MM} = \langle 2s_M 2s_M | 2s_M 2s_M \rangle, \quad \gamma_{MB} = \langle 2s_M 2s_B | 2s_M 2s_B \rangle$$

и, наконец,

$$V_{MB} = \langle 2s_M \left| \frac{Z_B^*}{R_{1B}} \right| 2s_M \rangle.$$

Для недиагонального матричного элемента получается следующее выражение (для орбиталей одного центра $F_{\mu\nu} = 0$):

$$F_{\mu\nu} = \beta_{MN} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{MN} \quad (\mu \neq \nu; M \neq N). \quad (7.1.11)$$

Эти формулы были первоначально введены в рамках приближения ППДП/1 с тем лишь исключением, что в (10) вместо $\frac{1}{2} P_{\mu\mu}$ использовалась величина $P_M - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}$. При этом достаточно быстро было выяснено, что вместо I_{μ} в диагональном матричном элементе лучше использовать полусумму потенциала ионизации и соответствующего сродства к электрону: $(I_{\mu} + A_{\mu})/2$, вместо величины $P_M - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}$ имеет смысл взять величину $(P_M - Z_M^*) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1) = (P_M + \frac{1}{2} - Z_M^*) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu}$, что, как нетрудно заметить, лучше соответствует использованному выше построению, а вместо величины V_{MB} ввести величину $Z_B^* \gamma_{MB}$. Получаемые при этом формулы для матричных элементов имеют вид

$$F_{\mu\mu} \approx -\frac{I_{\mu} + A_{\mu}}{2} + [(P_M - Z_M^*) - \frac{1}{2} (P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{MM} + \sum_{B(\neq M)} (P_B - Z_B^*) \gamma_{MB}, \quad (7.1.12)$$

$$F_{\mu\nu} \approx \beta_{MN} S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{\mu\nu},$$

причем параметры β_{MN} , естественно, в общем случае имеют другие значения, чем в схеме ППДП/1. Более того, они имеют разные значения в зависимости от того, по каким свойствам проводится параметризация, т.е. проводится определение этих величин. Формулы (12)

представляют матричные элементы фокиана в методе ППДП/2, предложенного Дж. Поплом и Дж. Сигалом в 1965 г. Параметры β_{MN} в рамках обсуждаемых полуэмпирических методов обычно записываются как полусумма двух параметров, каждый из которых относится к одному атому:

$$\beta_{MN} = \frac{1}{2} (\beta_M + \beta_N).$$

Эти параметры при первоначальном построении метода ППДП/2 были определены из сравнения результатов расчетов ряда двух- и трехатомных молекул, прежде всего – разностей орбитальных энергий, с данными неэмпирических расчетов этих молекул. Разности орбитальных энергий брались по той причине, что абсолютные величины этих энергий зависят от выбора начала отсчета для энергии, а это начало в неэмпирических методах, учитывающих все электроны, и в полуэмпирических методах, опирающихся на валентное приближение, различно.

Для того, чтобы понять, каков порядок разных параметров в методе ППДП/2, приведем следующие цифры [энергии – в эВ, ζ – в (атомная единица длины)⁻¹]:

Элемент	$(I_\mu + A_\mu)/2$ $\mu = 2s$	$(I_\mu + A_\mu)/2$ $\mu = 2p$	$\zeta_{s,p}$	β_{MN}
C	14,05	5,57	1,625	21
N	19,32	7,28	1,950	25
O	25,39	9,11	2,275	31

В начале 70-х годов появились работы по определению параметров для атомов переходных металлов и вообще атомов элементов третьего и четвертого периодов. Возникло множество различных параметризаций в рамках более или менее единой схемы ППДП/2, но с некоторыми вариациями. Были введены параметризации Фишера – Кольмара (1969), Бойда – Вайтхэда (1972) и ряд других, приспособленных для расчета тех или иных свойств молекул. В различных своих вариантах этот метод быстро завоевал популярность, был использован для расчета очень большого числа соединений, что позволило весьма хорошо понять его достоинства и недостатки, а после этого периода расцвета в связи с развитием вычислительной техники и разработкой новых, более совершенных полуэмпирических схем он стал постепенно вытесняться такими методами, как ЧПДП (частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, англ. INDO, *intermediate neglect of the differential overlap*), МЧПДП/3 (т.е. третья

версия метода модифицированного частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, англ. MINDO, *modified INDO*), AM1 (первая версия остинской модели, англ. *Austine Model*), PM3 и т.п. В настоящее время из полуэмпирических методов этой группы наиболее популярны МЧПДП/3, AM1 и PM3, в которых используется параметризация по термохимическим данным, а также метод МПДП (модифицированное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, англ. MNDO, *modified neglect of the differential overlap*). Все эти методы были разработаны в коллективе, возглавляемом известным специалистом в области органической и квантовой химии Майклом Дьюаром (Чикаго, США), перу которого принадлежит весьма известная книга “Теория молекулярных орбиталей в органической химии”, переведенная на русский язык в 1972 г. в издательстве “Мир”.

Мы не будем останавливаться на каждом из этих методов. Отметим лишь, что метод МПДП, предложенный в 1977 г., основывался на довольно детализированной схеме пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием (когда в произведении $\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)$ индексы μ и ν относятся к разным центрам) и позволил заметно расширить круг доступных для расчета соединений. Его параметризация также в существенной степени опиралась на термохимические данные.

д. Конфигурационное взаимодействие. Как уже говорилось, представленные выше методы построены на основе одноэлектронного приближения. Системы параметров для каждого из них адаптированы к соответствующей расчетной схеме, а потому при переходе к многоконфигурационным приближениям результаты не должны обязательно улучшаться. С другой стороны, есть ряд таких свойств, при расчете которых необходимо использовать различные конфигурационные функции состояния. Прежде всего к их числу относятся частоты первых, наиболее длинноволновых переходов и соответствующие интенсивности. Для того, чтобы иметь возможность рассчитать подобные свойства, были предложены различные полуэмпирические схемы, учитывающие многоконфигурационный характер волновых функций. Для примера упомянем метод ППДП/С (С – спектроскопическая параметризация), введенный в 1968 г. Дж. Дель Бене и Х. Джаффе. В этом методе двухцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия оцениваются по методу заряженных сфер, когда каждая p -орбиталь заменяется двумя заряженными сферами, касающимися в точке расположения соответствующего ядра (рис. 7.1.1),

причем энергия отталкивания сфер вычисляется по весьма простым формулам; одноцентровые интегралы межэлектронного отталкивания полагаются равными $\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle = I_\mu - A_\mu$, а также вводится ряд других отличий от стандартной процедуры ППДП/2. В то же время, хотя и весьма ограниченно, учитывается конфигурационное взаимодействие на конфигурациях, однократно возбужденных по отношению к конфигурации основного состояния. Как правило, ошибки частот первых переходов при использовании этого метода составляют величины порядка нескольких десятых электрон-вольта. Тем не менее, порядок расположения по энергии низших возбужденных состояний метод передает обычно правильно.

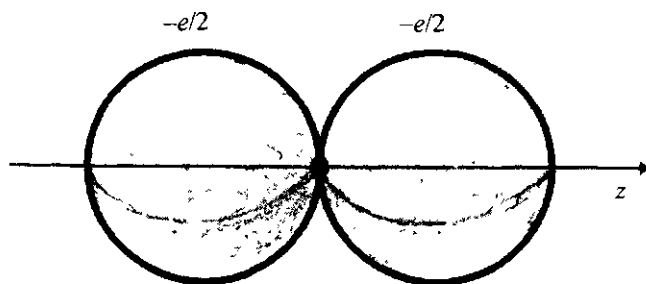


Рис. 7.1.1. Моделирование p -орбитали двумя заряженными сферами.

Учет однократно возбужденных конфигураций с использованием приближения заряженных сфер был присущ и методу Паризера–Парра–Попла (ППП), предложенному еще в 1953 г. для расчета энергий возбуждения π -электронных систем (о π -электронах см. § 3 настоящей главы).

е. Возможности полуэмпирических методов приближения НДП. О возможностях этих методов, как правило, приходится судить по многочисленным результатам расчетов на их основе. Частично, однако, можно судить и по самой конструкции того или иного метода, а также по тому, какие экспериментальные данные были использованы для параметризации.

О методе ППДП/1 говорить не будем, поскольку он для расчетов практически не использовался. Метод ППДП/2 воспроизводит равновесные межъядерные расстояния с точностью в несколько десятых ангстрема, что, конечно, нельзя считать хорошим результатом. В то же время он с точностью 1° – 3° воспроизводит валентные углы, что связано с сильной зависимостью интегралов перекрытия $S_{\mu\nu}$,

входящих в недиагональные матричные элементы фокиана, от взаимной ориентации соответствующих атомов. Удовлетворительные результаты этот метод дает и при расчетах потенциальной поверхности вблизи положения равновесия (в частности, величин вторых производных электронной энергии по геометрическим параметрам, вычисленным в минимуме потенциальной поверхности, т.е. так называемых силовых постоянных), а также при расчетах констант магнитного экранирования ядер электронами. В то же время расчеты энтальпий атомизации и потенциалов ионизации с исходной параметризацией дали весьма неудовлетворительные результаты, что привело к тому, что при построении, например, модифицированного варианта метода Х. Фишером и Х. Кольмаром были введены дополнительные параметры (в недиагональные матричные элементы), определявшиеся по термодинамическим данным.

Методы типа РМЗ и МПДП позволили создать расчетные схемы, дающие, как правило, хорошие результаты (т.е. близкие к наиболее точным экспериментальным результатам) при вычислении энтальпий образования и потенциалов ионизации различных соединений, а также при вычислении относительной стабильности различных изомеров и конформеров молекул (где метод ППДП/2 давал часто просто абсурдные результаты). Более того, эти методы приводили во многих случаях к правильным результатам и при анализе переходных состояний в различных реакциях органических соединений. Правда, были и отдельные исключения (например, появление асимметричного переходного состояния в реакциях циклоприсоединения в отличие от того, что давали неэмпирические расчеты), но их было не слишком много.

В то же время методы типа МЧПДП оказались непригодными при рассмотрении соединений с водородными связями и при расчете барьеров внутреннего вращения в ненасыщенных соединениях. Отчасти эти недостатки удалось снять при переходе к методу МПДП, который точнее воспроизводит относительную стабильность изомеров соединений с двойными и тройными связями, последовательность расположения по энергии орбиталей различных типов (что существенно при анализе фотоэлектронных спектров), величины барьеров внутреннего вращения и другие характеристики.

И хотя на сегодняшний день все в большей степени становятся доступными неэмпирические расчеты достаточно сложных систем, все же роль полуэмпирических методов, в том числе и базирующих-

ся на приближении НДП, остается весьма существенной как для первоначальной оценки, так и для проведения оценок на качественном уровне, где не требуются результаты высокой количественной точности. Характерная особенность полуэмпирических методов, представленных в настоящем и последующих параграфах, состоит в том, что они сохраняют основную структуру неэмпирических конструкций, сохраняют свойства симметрии рассматриваемых объектов, эквивалентность отдельных фрагментов в них и многие другие характеристики, что позволяет, особенно при весьма осторожном отношении к расчетным результатам этих методов, получать качественно правильные заключения об особенностях отдельных соединений и проводить их сравнение.

ж. Валентное состояние. С валентным приближением тесно связано и представление о валентном состоянии атомов в молекулах, которым одно время активно увлекались; в настоящее время этот интерес заметно спал прежде всего по причине искусственности самой конструкции.

Идея валентного состояния возникла из следующих соображений. Атом углерода в основном состоянии 3P имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, тогда как при переходе к молекуле метана CH_4 необходимо при построении молекулярных орбиталей использовать наряду с $2s$ -орбиталью все три $2p$ -орбитали на равных основаниях, т.е. исходить из конфигурации (не выписывая остов $1s^2$ и опуская обозначение главного квантового числа): $sp_x p_y p_z = sp^3$. Очевидно, что энергия состояний, отвечающих этой конфигурации, выше, чем энергия основного состояния, т.е. для перехода в любое из них требуется затрата энергии. Образующиеся в CH_4 химические связи эквивалентны, что позволяет использовать вместо s - и p -орбиталей 4 эквивалентные гибридные орбитали h_1, h_2, h_3 и h_4 . Вычисленные для электронной конфигурации $h_1 h_2 h_3 h_4$ энергии отдельных состояний атома углерода будут такими же, что и для конфигурации sp^3 . Низшее по энергии состояние атома углерода для таких электронных конфигураций и было названо валентным.

В общем случае валентным состоянием атома называется его, как правило, гипотетическое состояние, которое в одноконфигурационном приближении соответствует такой системе гибридных атомных орбиталей, входящих в электронную конфигурацию, которая учитывает число образуемых данным атомом химических связей (включая их кратность) и эквивалентность всех или части из них. Чтобы не

вводить для каждого атома в каждом химическом соединении свое валентное состояние, выделяют несколько типичных валентных состояний. Так, для атома углерода выделяют валентные состояния h^4 (все гибридные орбитали эквивалентны), h^3p (тригональное расположение трех эквивалентных соседних центров), h^2p^2 (два эквивалентных соседних центра) и т. п. для других атомов.

Представление о валентном состоянии потребовалось для того, чтобы сказать, что при переходе атома, например атома углерода С, в связанное состояние необходимо сначала затратить энергию на возбуждение в валентное состояние (так называемое промотирование электронов на гибридные орбитали), после чего эта затрата с лихвой компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Представления о роли валентных состояний одно время привлекали для сравнения прочности различных связей, сравнения прочности химических соединений, выявления близости характера атомов в различных соединениях и т. п.

Тем не менее, такая картина хоть и наглядна, но малопродуктивна. О валентном состоянии (кроме простейших случаев) можно судить лишь после выполнения квантовохимического расчета, а не до него. В качестве стандартных выбирают некоторые условные валентные состояния, которые (за исключением молекул типа CH_4) практически не отвечают тому, что имеет место в действительности. Дальнейшее перечисление таких проблем введения понятия валентного состояния вряд ли целесообразно. Интерес к этому понятию существенно снизился за счет двух факторов: не ясно, как его вводить при расширении базиса атомных орбиталей и при учете многоконфигурационного характера волновой функции (используемая подчас запись с дробными числами заполнения орбиталей опять-таки обладает своими интерпретационными недостатками). Можно, конечно, попытаться выделить доминирующую конфигурацию и для нее ввести понятие валентного состояния, либо выделить в базисе те атомные орбитали, которые входят в молекулярные орбитали с наибольшими весами. При этом, однако, искусственность конструкции настолько возрастает, что ее применение теряет сколько-нибудь значительный смысл.

Отметим, что единственной областью, где это понятие в какой-то мере еще продолжает существовать, является область простейших полуэмпирических методов квантовохимических расчетов при использовании минимальных базисов.

Задачи

1. Рассмотреть общую структуру расчета в приближении ППДП молекул LiH и CO₂.

2. Записать в общем виде диагональные и недиагональные матричные элементы фокиана в приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрыванием. Как можно было бы ввести параметризацию для этих матричных элементов?

§ 2. Расширенный метод Хюккеля

Полуэмпирические методы квантовой химии не ограничиваются лишь теми, которые базируются на приближении НДП. Среди них есть множество таких, в которых используются иные идеи, хотя подчас и достаточно родственные.

а. Простейший метод молекулярных орбиталей. В 1958 г. Г. Дель Ре предложил весьма простой вариант метода молекулярных орбиталей, который сегодня уже практически не используется, однако он послужил предшественником подобного же типа методов, нашедших широкое распространение. В этом методе использован эффективный гамильтониан, представляющий собой сумму одноэлектронных гамильтонианов, конкретный вид которых не определяется. В заданном базисе (обычно в минимальном слейтеровском базисе для валентных электронов) матричные элементы такого гамильтониана представляются следующим образом:

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \alpha + \delta_{\mu}\beta, \\ H_{\mu\nu} &= \epsilon_{\mu\nu}\beta \quad (\mu \neq \nu), \end{aligned} \quad (7.2.1)$$

причем α и β – фиксированные параметры метода, а величины $\epsilon_{\mu\nu}$ и δ_{μ} определены следующим образом: $\epsilon_{\mu\nu}$ зависят только от пары атомов, на которых центрированы базисные функции χ_{μ} и χ_{ν} , а от окружения этих атомов не зависят; δ_{μ} зависят как от центра μ , так и от соседних центров. При этом δ_{μ} определяются равенством

$$\delta_{\mu} = \delta_{0\mu} + \sum_{\substack{\nu - \text{центры,} \\ \text{соседние с } \mu}} \gamma_{\mu\nu} \delta_{\nu}, \quad (7.2.2)$$

где суммирование ведется по индексам ν центров, соседних с μ , а $\delta_{0\mu}$ и $\gamma_{\mu\nu}$ – табличные параметры, определенные по тем или иным экспериментальным данным, δ_{μ} – неизвестные, определяемые для

каждой молекулы из системы уравнений (2), выписанных для всех неэквивалентных атомов. Число уравнений равно числу таких неэквивалентных атомов, т.е. числу неизвестных в этих уравнениях.

Основным дальнейшим упрощением было то, что вековое уравнение вариационного метода решалось для пар орбиталей, каждая пара предполагалась соотносённой с определенной химической связью в молекуле, причем сам по себе метод предлагался для рассмотрения соединений без кратных связей.

Видно, что упрощений в методе много, но надо помнить, что он был предложен еще в тот период, когда компьютерной техники в современном ее понимании не существовало. В те годы появилось множество различных простых вариантов метода молекулярных орбиталей, однако ниже мы остановимся лишь на одном из них, который и сегодня имеет достаточно широкое распространение.

б. Расширенный метод Хюккеля. В 1963 г. Р. Хоффман и независимо Дж. Попл и Д. Сантри предложили следующую конструкцию метода молекулярных орбиталей, развитую в рамках валентного приближения (как, впрочем, и другие полуэмпирические методы). Для матричных элементов эффективного гамильтониана в базисе атомных орбиталей, в качестве которых используются обычные орбитали слэтеровского типа, были введены соотношения:

$$F_{\mu\mu} = \alpha_{\mu};$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \frac{K}{2} (\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu}) S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu), \text{ если орбитали } \chi_{\mu} \text{ и } \chi_{\nu} \text{ относятся к одному и тому же или к двум соседним центрам;}$$

$$F_{\mu\nu} = 0 \text{ во всех остальных случаях.} \quad (7.2.3)$$

Коль скоро орбитали χ_{μ} и χ_{ν} на одном и том же центре всегда выбираются ортогональными, то фактически для них получается то же, что и для орбиталей двух несоседних центров: $F_{\mu\nu} = 0$ ($\mu \neq \nu$). Постоянная K есть некоторый эмпирический параметр, меняющийся, как показали пробные расчеты, в пределах от 1,5 до 2,0. Поэтому обычно выбирается фиксированное значение $K = 1,75$.

Строгого обоснования у этих формул, конечно, нет. Тем не менее качественно общую картину, ведущую к ним, можно понять следующим образом. Для одноэлектронного эффективного гамильтониана на основании весьма общих соображений можно написать

$$H^{\text{эфф}}(1) = -\frac{1}{2} \Delta + \sum_{\sigma=1}^s U_{\sigma}(1), \quad (7.2.4)$$

где $U_{\sigma}(1)$ – потенциал взаимодействия электрона с ядром атома σ в молекуле, экранированного некоторым средним полем других электронов у этого ядра, т.е. потенциал взаимодействия электрона с остовом атома σ . Недиagonalный матричный элемент этого гамильтониана в базисе атомных орбиталей может быть записан так:

$$F_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | H^{\text{эфф}}(1) | \chi_{\nu} \rangle = \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu} | (-\frac{1}{2}\Delta + U_{\mu}) + (-\frac{1}{2}\Delta + U_{\nu}) | \chi_{\nu} \rangle + \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} + U_{\nu} | \chi_{\nu} \rangle + \langle \chi_{\mu} | \sum_{\sigma \neq \mu, \nu}^s U_{\sigma} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (7.2.5)$$

Если считать, что орбитали χ являются собственными для соответствующего “атомного” одноэлектронного гамильтониана, записанного в скобках в первом интеграле правой части:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\nu}\right)\chi_{\nu} = \epsilon_{\nu}\chi_{\nu},$$

то получим, что весь этот интеграл равен $\frac{1}{2}(\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu})S_{\mu\nu}$. Поскольку же согласно теореме Купманса ϵ_{μ} и ϵ_{ν} равны потенциалам ионизации, взятым с обратным знаком, то их можно заменить при необходимости на соответствующие экспериментальные величины.

Второй интеграл в правой части (5) также можно оценить следующим образом: разложим χ_{ν} по некоторому полному набору (ортонормированных) функций $\bar{\chi}_{\mu\lambda}$, центрированных на ядре μ , при условии, что первой функцией в этом разложении является χ_{μ} :

$$\chi_{\nu} = \sum_{\lambda=1}^{\infty} c_{\nu\lambda} \bar{\chi}_{\mu\lambda} = S_{\mu\nu} \chi_{\mu} + \sum_{\lambda=2}^{\infty} c_{\nu\lambda} \bar{\chi}_{\mu\lambda}.$$

Тогда будем иметь для интеграла:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle &= \sum_{\lambda} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} | c_{\nu\lambda} \bar{\chi}_{\mu\lambda} \rangle = \\ &= S_{\mu\nu} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} | \chi_{\mu} \rangle + \sum_{\lambda=2} c_{\nu\lambda} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} | \bar{\chi}_{\mu\lambda} \rangle, \end{aligned} \quad (7.2.6)$$

где было использовано при разложении в ряд Фурье соотношение $c_{\nu\mu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = S_{\mu\nu}$. Одноцентровые интегралы, стоящие под знаком суммы в правой части (6), должны быть, как правило, малыми, и ими можно пренебречь. По крайней мере, если потенциал U_{μ} сферически симметричен, то все интегралы, в которых $\bar{\chi}_{\mu\lambda}$ по своей угловой части

отличаются от $\chi_{\mu\nu}$, будут просто равны нулю по требованиям симметрии. Оставшийся же первый интеграл правой части (6) – того же типа, что выписаны в (3). Для третьего интеграла в правой части (5) можно использовать аналогичные рассуждения, учитывая дополнительно, что эти интегралы трехцентровые и должны быть по величине еще меньше, чем предшествующие.

Поэтому в итоге получим следующее соотношение:

$$F_{\mu\nu} = \lambda_{\mu\nu}(\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu})S_{\mu\nu}, \quad (7.2.7)$$

причем $\lambda_{\mu\nu} \approx 1/2$. Сравнение результатов расчетов с точными расчетными и экспериментальными данными позволило оценить $\lambda_{\mu\nu}$ как $K/2 = 1,75/2 = 0,875$. Для диагональных матричных элементов в соответствии с предшествующим рассуждением используется выражение, данное в (3).

Нет смысла более детально останавливаться на представленном выше обосновании как из-за его качественного характера, так и из-за того, что сами расчеты в рамках рассматриваемого метода претендуют лишь на качественный полуэмпирический результат. Отметим лишь, что аппроксимация недиагональных матричных элементов полусуммой соответствующих диагональных элементов, умноженной на интеграл перекрывания, носит название приближения Малликена¹.

В качестве величин α_{μ} в расширенном методе Хюккеля используют взятые с обратным знаком потенциалы ионизации атомов в валентных состояниях – некоторых гипотетических состояниях, на физическом смысле которых мы остановились подробнее в предыдущем параграфе. Эти потенциалы ионизации отличаются, например, от потенциалов ионизации с уровнями $2s$ и $2p$, хотя и близки к ним. В качестве примера для ряда атомов величины α_{μ} (эВ) представлены в таблице (см. следующую страницу).

в. Пример: молекула воды H_2O . При рассмотрении любой молекулярной системы расширенным методом Хюккеля сначала выбирается базис (минимальный валентный базис из слэтеровских

¹ Малликен Роберт Сапдерсон (1896 – 1986), лауреат Нобелевской премии (1966), внес весьма большой вклад в развитие основных представлений квантовой химии, в частности одним из первых предложил метод молекулярных орбиталей. Большое число исследований выполнено им в области теоретической молекулярной спектроскопии и фотохимии.

Параметры расширенного метода Хюккеля (в эВ)							
Атом	Оболочка	$-\alpha_\mu$	I_μ	Атом	Оболочка	$-\alpha_\mu$	I_μ
H	1s	13,6	13,6	O	2s	32,3	
C	2s	21,4			2p	14,8	13,6
	2p	11,4	11,3		F	2p	18,1
N	2s	26,0		Cl	3p	15,0	13,0
	2p	13,4	14,5		Br	4p	13,1

орбиталей, см. также § 1 настоящей главы), т.е. в данном случае

$$\chi_1 = 1s_{H1} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta_H^{3/2} \cdot e^{-\zeta_H r_{H1}}; \quad \chi_4 = 2p_{xO} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta_O^{5/2} x_O e^{-\zeta_O r_O};$$

$$\chi_2 = 1s_{H2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta_H^{3/2} \cdot e^{-\zeta_H r_{H2}}; \quad \chi_5 = 2p_{yO} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta_O^{5/2} y_O e^{-\zeta_O r_O};$$

$$\chi_3 = 2s_O = \frac{1}{\sqrt{3\pi}} \zeta_O^{5/2} \cdot e^{-\zeta_O r_O}; \quad \chi_6 = 2p_{zO} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \zeta_O^{5/2} z_O e^{-\zeta_O r_O}; \quad (7.2.8)$$

причем $\zeta_H = 1,300$, $\zeta_O = \zeta = 2,275$. Оси системы координат расположим следующим образом: будем предполагать, что конфигурация ядер молекулы имеет симметрию C_{2v} , при этом начало системы координат находится на ядре кислорода, ось z направлена по биссектрисе угла Н–О–Н, ось x перпендикулярна плоскости молекулы и ось y лежит в этой плоскости (см. рис. 7.2.1). При таком выборе осей матрица S

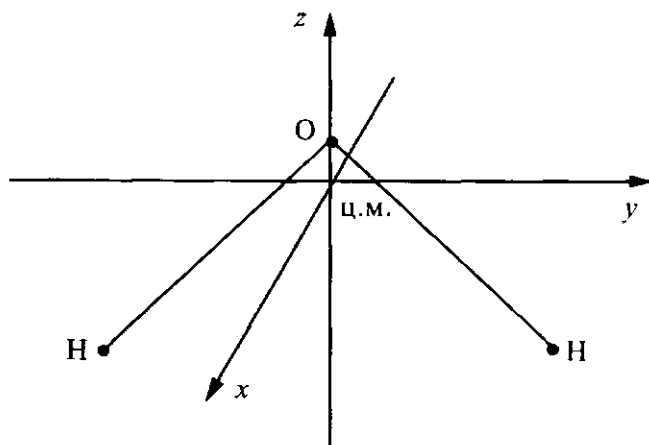


Рис. 7.2.1. Конфигурация молекулы H_2O симметрии C_{2v} .

интегралов перекрывания будет иметь следующий вид:

$$\mathbf{S} = \begin{array}{c|cccccc} & \chi_1 & \chi_2 & \chi_3 & \chi_4 & \chi_5 & \chi_6 \\ \hline \chi_1 & 1 & S_{12} & S_{13} & 0 & S_{15} & S_{16} \\ \chi_2 & S_{12} & 1 & S_{13} & 0 & -S_{15} & S_{16} \\ \chi_3 & S_{13} & S_{13} & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_4 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \chi_5 & S_{15} & -S_{15} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \chi_6 & S_{16} & S_{16} & 0 & 0 & 0 & 1 \end{array}$$

Согласно соотношениям (3) матрица \mathbf{F} эффективного гамильтониана получается умножением каждого диагонального элемента этой матрицы на α_μ , а недиагонального – на $K(\alpha_\mu + \alpha_\nu)/2$. Если ввести диагональную матрицу \mathbf{D} с элементами $d_{\mu\mu} = K\alpha_\mu/2$, то прямой проверкой нетрудно убедиться, что матрицу \mathbf{F} можно записать так:

$$\mathbf{F} = \mathbf{D}\mathbf{S} + \mathbf{S}\mathbf{D} - 2\frac{K-1}{K}\mathbf{D}. \quad (7.2.9)$$

Именно для этой матрицы и необходимо будет далее найти собственные значения и собственные векторы.

Прежде чем это делать для молекулы воды, обсудим еще одно общее обстоятельство. При изложении методов типа ППДП было отмечено, что сохранение инвариантности результатов в этих методах требует, чтобы при вращении осей, определяющих ориентацию орбиталей вырожденной оболочки, например $2p$ -орбиталей, молекулярные интегралы не менялись. В конечном итоге это приводит к замене в интегралах орбиталей p -типа на орбитали s -типа. Выясним, каково положение с такого же типа инвариантностью в расширенном методе Хюккеля. При этом рассмотрение будем вести непосредственно на тех матрицах, которые получаются в этом методе для H_2O .

Если бы орбитали, центрированные на кислороде, были связаны с другими осями, повернутыми относительно исходных, то блок матрицы \mathbf{S} , относящийся только лишь к орбиталям кислорода, в частности, только лишь к $2p$ -орбиталям кислорода, не изменился бы, а интегралы перекрывания S_{14} , S_{15} и S_{16} (при данном выборе осей $S_{14} = 0$) преобразовались бы друг через друга с помощью ортогональной матрицы \mathbf{C} . Если эти интегралы записать в виде вектора-строки (как они стоят в матрице \mathbf{S}) и обозначить преобразованные

интегралы штрихами, то указанное преобразование можно представить в виде

$$(S'_{14}, S'_{15}, S'_{16}) = (S_{14}, S_{15}, S_{16})U.$$

В целом же при этом матрица S будет преобразовываться с помощью матрицы U :

$$U = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & C \end{pmatrix},$$

(\mathbf{I} – единичная матрица размерности 3×3), согласно соотношению

$$S \Rightarrow S' = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & C^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 & S_2 \\ S_2^\dagger & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{I} & 0 \\ 0 & C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 & S_2 C \\ C^\dagger S_2^\dagger & \mathbf{I} \end{pmatrix}.$$

$$\begin{matrix} U^\dagger & S & U \end{matrix}$$

Матрица F эффективного гамильтониана перейдет в следующую:

$$F' = DS' + S'D - \lambda D = DU^\dagger SU + U^\dagger SUD - \lambda D, \quad (7.2.10)$$

где $\lambda = 2(K - 1)/K$.

Структура матрицы D такова, что диагональному блоку матрицы U , который образован матрицей C , отвечает в D скалярная матрица, т.е. единичная матрица, умноженная на число $K\alpha_2/2$; для других же элементов D соответствующий блок U образован единичной матрицей. Это означает, что $DU^\dagger = U^\dagger D$, $UD = DU$ и, следовательно $D = U^\dagger UD = U^\dagger DU$. Соотношение (10) тогда приводит к равенству $F' = U^\dagger F U$, так что у F' те же самые собственные значения, что у F , а собственные векторы c отличаются лишь преобразованием U^\dagger от исходных: $c = U^\dagger c$. Этот результат свидетельствует о том, что в расширенном методе Хюккеля с указанной инвариантностью относительно вращения осей, определяющих ориентацию орбиталей, проблем не возникает.

Используя теперь численные значения параметров α_μ , для матрицы F можем написать:

$$F = \begin{pmatrix} -13,6 & -23,8S_{12} & -30,6S_{13} & 0 & -21,9S_{15} & -21,9S_{16} \\ -23,8S_{12} & -13,6 & -30,6S_{13} & 0 & -21,9S_{15} & -21,9S_{16} \\ -30,6S_{13} & -30,6S_{13} & -21,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -11,4 & 0 & 0 \\ -21,9S_{15} & -21,9S_{15} & 0 & 0 & -11,4 & 0 \\ -21,9S_{16} & -21,9S_{16} & 0 & 0 & 0 & -11,4 \end{pmatrix}. \quad (7.2.11)$$

Чтобы найти собственные значения и собственные векторы этой

матрицы, необходимо задать геометрическую конфигурацию ядер молекулы, после чего с введенными выше базисными функциями можно вычислить интегралы перекрывания а затем уже работать с числовой матрицей. Тем не менее, некоторые общие заключения можно попробовать получить и с выписанной матрицей F . Прежде всего заметим, что интегралы перекрывания S_{12} , S_{13} , S_{14} , S_{15} и S_{16} зависят от расстояний $R(O-H_1)$ и $R(O-H_2)$, т.е. от тех величин, которые называют часто длинами связей (термин, хотя и неудачный, ибо связь – это взаимодействие, но все же широко используемый). От валентного угла α при заданных расстояниях $R(O-H_i) = R_0$ зависят интегралы перекрывания S_{12} , S_{15} и S_{16} . Поэтому для того, чтобы понять, как зависит полная энергия молекулы (в основном состоянии) от R или от α , необходимо сначала выписать в явном виде соответствующие зависимости матричных элементов от этих переменных, а затем получить и собственные значения матрицы F как функции этих переменных.

Преобразуем сначала матрицу F , перейдя к новому базису симметризованных функций следующего вида (слева указаны сначала типы симметрии базисных функций σ_i , преобразующихся по соответствующим неприводимым представлениям группы C_{2v}):

$$\begin{aligned}
 A_1: \quad \sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}} (\chi_1 + \chi_2), \quad \sigma_2 = \chi_6, \quad \sigma_3 = \chi_3; \\
 B_2: \quad \sigma_4 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}} (\chi_1 - \chi_2), \quad \sigma_5 = \chi_5; \\
 B_1: \quad \sigma_6 &= \chi_4.
 \end{aligned} \tag{7.2.12}$$

При этом вектор-строка исходных функций $(\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \chi_5, \chi_6)$ умножится справа на матрицу

$$\mathbf{V}^\dagger = \begin{pmatrix} u & 0 & 0 & v & 0 & 0 \\ u & 0 & 0 & -v & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

где $u = (\sqrt{2 + 2S_{12}})^{-1}$ и $v = (\sqrt{2 - 2S_{12}})^{-1}$. В то же время каждый вектор c_i из коэффициентов $c_{i\mu}$ перед χ_μ в выражении для молекулярной

орбитали φ_i умножится слева на матрицу V , а матрица F перейдет в матрицу $F_v = VFV^\dagger$ вида

$$\begin{pmatrix} 2u^2(F_{11} + F_{12}) & 2uF_{16} & 2uF_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 2uF_{16} & F_{66} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2uF_{13} & 0 & F_{33} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 2v^2(F_{11} - F_{12}) & 2vF_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2vF_{15} & F_{55} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & F_{44} \end{pmatrix} \quad (7.2.13)$$

Эта матрица имеет блочно-диагональный вид, и первый блок относится к представлению A_1 , второй – к B_2 и третий – к B_1 . Третий блок имеет размерность 1×1 , так что ему соответствует собственное значение $\varepsilon_6 = F_{44} = -11,4$ эВ, а собственный вектор для этого собственного значения будет иметь вид $\mathbf{c}_6^\dagger = (0, 0, 0, 0, 0, 1)$. Функция $2p_x$ кислорода остается неизменной при переходе от атомов к молекуле.

Входящие в выражение (11) и соответственно (13) интегралы S_{15} и S_{16} как функции валентного угла могут быть без труда вычислены, если обратиться к рис. 7.2.2: орбитали $2p_y$ и $2p_z$ кислорода

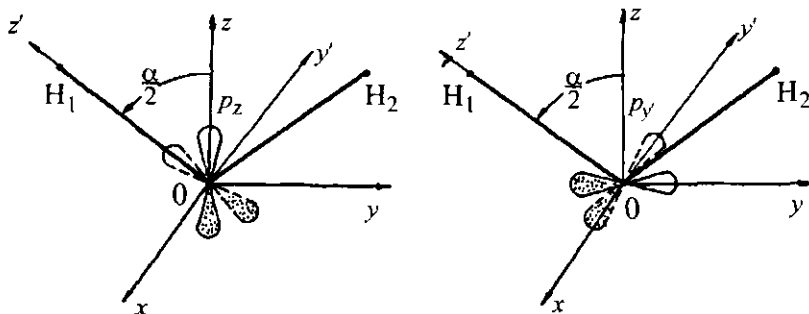


Рис. 7.2.2. Преобразование орбиталей p_z и p_y при вращении вокруг оси x при вычислении интегралов S_{15} и S_{16} .

(индекс O не выписываем) при вращениях вокруг оси x , перпендикулярной плоскости листа, преобразуются друг через друга, так что можно написать

$$\begin{aligned} 2p_y &= \cos \frac{\alpha}{2} \cdot 2p'_y - \sin \frac{\alpha}{2} \cdot 2p'_z, \\ 2p_z &= \sin \frac{\alpha}{2} \cdot 2p'_y + \cos \frac{\alpha}{2} \cdot 2p'_z. \end{aligned} \quad (7.2.14)$$

Учитывая, что орбиталь $2p'_y$ ортогональна орбитали $1s_{H1}$ (по симметрии), и обозначая с учетом расположения осей интеграл $\langle 2p'_z | 1s_{H1} \rangle$, не зависящий от валентного угла α , через S , получим

$$S_{15} = \langle 1s_{H1} | 2p_y \rangle = -S \sin \frac{\alpha}{2},$$

$$S_{16} = \langle 1s_{H1} | 2p_z \rangle = S \cos \frac{\alpha}{2}.$$

Интегралы S , S_{12} и S_{13} находятся далее либо аналитически, либо прямым численным интегрированием.

Зависимость орбитальных энергий ϵ_i от валентного угла α представлена на рис. 7.2.3. Величины интегралов перекрывания вычислены с функциями (8) при $R = R(O-H_1) = R(O-H_2) = 2,0$ а.е., т.е. при R , весьма близком к равновесному расстоянию $R_e = 0,957 \text{ \AA} = 1,81$ а.е. В частности, при $R = 2,0$ а.е. интеграл S равен 0,4486. Дальнейший расчет связан с суммированием орбитальных энергий низших орбиталей, занятых в основном состоянии (в данном случае $1a_1$, $1b_2$, $2a_1$, и $1b_1$) и с определением равновесной геометрической конфигурации молекулы воды. Кроме того, вычисленные собственные векторы совместно с базисными функциями позволяют найти при каждой геометрии (т.е. геометрической конфигурации ядер) электронное распределение, средний дипольный момент и другие характеристики молекулы.

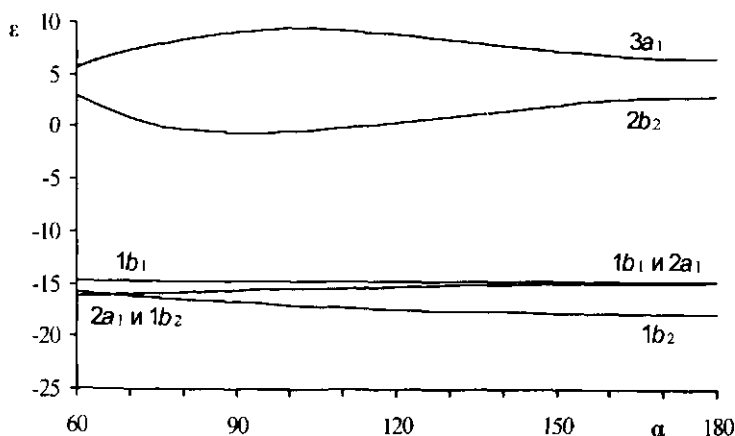


Рис. 7.2.3. Зависимости орбитальных энергий ϵ молекулы воды от валентного угла α , вычисленные в приближении расширенного метода Хюккеля. Орбиталь $1a_1$, лежащая ниже -25 эВ, не показана.

§ 3. Различные типы молекулярных орбиталей

Полученные в предыдущем параграфе результаты для молекулы воды позволяют дать более детальный анализ структуры молекулярных орбиталей, который, в свою очередь, приводит к достаточно общим заключениям об их возможных типах.

а. Орбитали симметрии и эквивалентные орбитали.

Получаемые при решении хартри-фоковской задачи молекулярные орбитали для системы с замкнутыми оболочками, каковой и является молекула воды в основном состоянии, обладают той особенностью, что они преобразуются по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы. Конфигурация основного состояния молекулы H_2O может быть записана как $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2$, где орбитали, как это обычно принято, обозначены непосредственно символами неприводимых представлений (только не прописными, а строчными буквами, что всегда делается для одноэлектронных функций), тогда как орбитали одного и того же типа различаются своими номерами: $1a_1$ и $2a_1$. Характерной чертой таких орбиталей является то, что в каждую из них входят, как правило, базисные (атомные) орбитали всех центров, по крайней мере тех из них, которые переходят друг в друга при операциях симметрии точечной группы. При этом выше уже отмечалось, что из базисных орбиталей можно построить сначала орбитали симметрии σ_i (типа $\chi_1 + \chi_2$ и $\chi_1 - \chi_2$), а потом из них – молекулярные орбитали φ .

Итак, для молекулы воды орбиталями, входящими в хартри-фоковскую волновую функцию основного состояния, будут следующие:

$$\begin{aligned} 1a_1 &= c_{11}(\chi_1 + \chi_2) - c_{12}\chi_6 + c_{13}\chi_3, \\ 1b_2 &= c_{22}(\chi_1 - \chi_2) - c_{25}\chi_5, \\ 2a_1 &= c_{31}(\chi_1 + \chi_2) + c_{32}\chi_6 + c_{33}\chi_3, \\ 1b_1 &= \chi_4, \end{aligned} \quad (7.3.1)$$

где нумерация орбиталей χ_i отвечает (7.2.8), первый индекс у $c_{i\alpha}$ – номер молекулярной орбитали, второй – номер соответствующей орбитали симметрии. Каждая из молекулярных орбиталей (1) входит в слейтеровский определитель дважды: со спин-функцией α и со спин-функцией β . Коль скоро такой определитель не изменится при любом ортогональном преобразовании молекулярных орбиталей (с точностью до числового множителя, по модулю равного единице), то можно задаться целью перейти от φ_i к другим орбиталям с другими свойст-

вами симметрии, например, к таким, которые при операциях симметрии переходят друг в друга. И то, как это можно сделать конкретно, показывает следующее рассуждение.

Пусть для группы C_{2v} имеются две орбитали, η_1 и η_2 , переходящие друг в друга при операциях группы. Составив из η_1 и η_2 вектор-столбец η с двумя компонентами, можем написать:

$$e\eta = \eta; C_2\eta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\eta = \eta'; \sigma_1\eta \equiv \sigma_{xz}\eta = \eta;$$

$$\sigma_2\eta \equiv \sigma_{yz}\eta = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\eta = \eta',$$

что означает, что вектор η при операциях симметрии группы C_{2v} преобразуется по приводимому представлению Γ , характер которого представлен в следующей таблице:

C_{2v}	e	C_2	σ_1	σ_2
Γ	2	0	2	0

Такое представление есть прямая сумма двух неприводимых представлений: $A_1 \oplus B_2$; любые две функции a_1 и b_2 , преобразующиеся по этим неприводимым представлениям, позволяют построить две орбитали, переходящие при операциях симметрии друг в друга:

$$\eta_1 = a_1 + \lambda b_2,$$

$$\eta_2 = a_1 - \lambda b_2.$$

Коэффициент λ произволен, и для того, чтобы преобразование было ортогональным, нужно потребовать выполнения условия

$$0 = \langle \eta_1 | \eta_2 \rangle = \langle a_1 + \lambda b_2 | a_1 - \lambda b_2 \rangle = 1 - \lambda^* \lambda,$$

где учтено то, что a_1 и b_2 нормированы и взаимно ортогональны. Считая λ вещественным, сразу же находим, что $\lambda = \pm 1$. Следовательно, с точностью до нормировочных множителей (равных в данном случае $1/\sqrt{2}$):

$$\eta_1 = a_1 + b_2, \quad \eta_2 = a_1 - b_2. \quad (7.3.2)$$

Возвращаясь вновь к орбиталиям (1) и используя для построения η_i орбитали $1a_1$ и $1b_2$, получим

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \chi_1 + \bar{c}_{13}\chi_3 - \bar{c}_{12}\chi_6 - \bar{c}_{25}\chi_5, \\ \eta_2 &= \chi_2 + \bar{c}_{13}\chi_3 - \bar{c}_{12}\chi_6 + \bar{c}_{25}\chi_5, \end{aligned} \quad (7.3.3)$$

где $\bar{c}_{12} = c_{12}/c_{11}$, $\bar{c}_{13} = c_{13}/c_{11}$ и $\bar{c}_{25} = c_{25}/c_{22}$. Здесь вновь η_1 и η_2 представлены в ненормированном виде.

Орбитали, преобразующиеся при операциях симметрии точечной группы молекулы друг в друга, называются *эквивалентными* орбиталями. Для молекулы воды эквивалентные орбитали (3) включают каждая: атомную орбиталь одного из водородов (χ_1 или χ_2) и линейную комбинацию орбиталей кислорода, обладающую таким же свойством эквивалентности, что и исходная эквивалентная молекулярная орбиталь, в которую она входит. Эквивалентные линейные комбинации атомных орбиталей данного центра, преобразующиеся друг через друга при операциях симметрии точечной группы, называются *гибридными* (атомными) орбиталями. Происхождение этого термина в данной ситуации понятно, хотя и не имеет того прямого смысла, который имеется у него в биологии. В общем же случае под гибридными орбиталями атома подразумеваются любые линейные комбинации атомных орбиталей, преобразующихся по разным неприводимым представлениям группы вращений, например *s*- и *p*-орбиталей, *s*-, *p*- и *d*-орбиталей и т.п.¹

Следует отметить, что для построения орбиталей (3) были взяты молекулярные орбитали $1a_1$ и $1b_2$, хотя вместо $1a_1$ могла быть использована орбиталь $2a_1$ либо некоторая линейная комбинация $\mu_1 1a_1 + \mu_2 2a_1$ с фиксированными коэффициентами μ_1 и μ_2 . В любом из этих случаев далее возможно построить две эквивалентные орбитали типа η_1 и η_2 , которым будут отвечать и две гибридные орбитали h_1 и h_2 , составленные из атомных орбиталей кислорода.

Обычно от гибридных орбиталей требуют, чтобы они были ортогональны друг другу. Для орбиталей

$$h_1 = \chi_3 - \lambda\chi_6 - \mu\chi_5 \quad \text{и} \quad h_2 = \chi_3 - \lambda\chi_6 + \mu\chi_5, \quad (7.3.4)$$

фигурирующих в (3) и выписанных в ненормированном виде, это означает, что

$$0 = \langle h_1 | h_2 \rangle = 1 + \lambda^2 - \mu^2, \quad (7.3.5)$$

коль скоро χ_3 , χ_5 и χ_6 как атомные орбитали одного и того же центра взаимно ортогональны и нормированы. Конечно, такое требование накладывает дополнительное ограничение на коэффициенты, фигуриру-

¹ Лайнус Полинг, которому гибридные орбитали обязаны своим появлением, еще в 1958 г. весьма верно заметил, что если бы орбитали придумали химики, то сначала они придумали бы именно тетраэдрические орбитали, а *s*- и *p*-орбитали интерпретировали как гибридные орбитали, построенные из тетраэдрических.

ющие в выражениях для гибридных орбиталей, однако позволяет ввести некоторый новый элемент, которого в предшествующих рассуждениях не было: от гибридных орбиталей h_1 и h_2 , записанных в виде (4) с пока произвольными коэффициентами, удовлетворяющими условию ортогональности (5), можно потребовать и определенной направленности. Что это означает конкретно, видно из следующего. Орбитали χ_5 и χ_6 суть $2p_y$ и $2p_z$ орбитали кислорода, имеющие при заданном r максимальные значения вдоль осей y и z соответственно. Их линейная комбинация

$$\vartheta = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}} (c_1 2p_y + c_2 2p_z) = \cos\varphi 2p_y + \sin\varphi 2p_z,$$

где $\cos\varphi = c_1 / \sqrt{c_1^2 + c_2^2}$, есть также орбиталь p -типа, максимальное значение которой достигается вдоль оси n , проходящей в плоскости yz под углом φ к оси y . Другими словами, эта p -орбиталь направлена по оси n . Добавление к такой орбитали сферически симметричной орбитали s -типа (т.е. χ_3) не меняет направленности орбитали ϑ , т.е. для нее сохраняется осевая симметрия относительно n с максимумом (или минимумом) на этой оси. В соотношениях (4) для орбитали h_1 угол φ_1 определяется равенством $\operatorname{tg} \varphi_1 = \mu/\lambda$, а для орбитали h_2 угол φ_2 – равенством $\operatorname{tg} \varphi_2 = -\mu/\lambda$, т.е. $\varphi_2 = \pi - \varphi_1$. Это означает, что угол между осями n_1 и n_2 , определяющими направленность орбиталей h_1 и h_2 , равен $\alpha = \pi - 2\varphi_1$. Если приравнять, например, α валентному углу, то тем самым будет введено второе условие на λ и μ в соотношении (5), что даст возможность однозначно (или с точностью до знака) определить эти коэффициенты, а с другой стороны, ввести такие базисные гибридные орбитали, которые будут направлены от ядра атома кислорода к протонам. Именно эти, направленные к соседним центрам эквивалентные атомные орбитали и были названы гибридными орбиталями на ранних этапах развития квантовой химии. Гибридные орбитали, определенные таким образом, представляют собой линейные комбинации атомных орбиталей с коэффициентами, отличными в общем случае от тех, которые получаются при построении эквивалентных орбиталей из канонических молекулярных орбиталей. Тем не менее, они могут служить удобным базисом при различных построениях решений молекулярной задачи как в одноэлектронном приближении, так и в методе конфигурационного взаимодействия. Отклонения эквивалентных орбиталей у данного центра от таких (направленных) гибридных орбиталей могут свидетельство-

вать о пригодности последних для построения молекулярных орбиталей в различных полуколичественных подходах, опирающихся на малые базисы.

Направленность гибридных орбиталей часто служила основанием для рассуждений о направленности химических связей, особенно при дополнительном условии, что наиболее прочные химические связи образуются по направлениям максимального перекрывания орбиталей двух соседних центров (критерий, использовавшийся при построении гибридных орбиталей Л. Полингом в начале 30-х годов). Более того, конструкции двух, трех и четырех эквивалентных орбиталей, которые могут быть построены из одной s и трех p орбиталей у данного центра и которые получили название sp , sp^2 и sp^3 гибридных орбиталей, служили в свое время обоснованием линейного, тригонального и тетраэдрического расположения соседних атомов (заместителей) у данного центра, хотя, как следует из всего вышесказанного, не гибридизация определяет расположение заместителей, а именно расположение заместителей определяет характер гибридизации орбиталей у данного центра. В частности, прямыми расчетами было показано, что если в базисе отсутствует s -функция, то с тремя p -функциями, определяющими в конечном итоге сферическое распределение заряда у данного центра, получаются те же самые результаты для оптимального расположения четырех заместителей, например атомов водорода в метане, что и при использовании построений с гибридными орбиталями.

Вернемся теперь вновь к молекуле воды. Для определения коэффициентов в линейных комбинациях, представляющих гибридные орбитали в общем виде,

$$\begin{aligned} h_1 &= \gamma_{13}\chi_3 + \gamma_{15}\chi_5 + \gamma_{16}\chi_6, \\ h_2 &= \gamma_{23}\chi_3 + \gamma_{25}\chi_5 + \gamma_{26}\chi_6, \end{aligned} \quad (7.3.6)$$

имеются одно соотношение ортогональности

$$\gamma_{13}\gamma_{23} + \gamma_{15}\gamma_{25} + \gamma_{16}\gamma_{26} = 0, \quad (7.3.7a)$$

два соотношения нормировки

$$\begin{aligned} \gamma_{13}^2 + \gamma_{15}^2 + \gamma_{16}^2 &= 1, \\ \gamma_{23}^2 + \gamma_{25}^2 + \gamma_{26}^2 &= 1; \end{aligned} \quad (7.3.7b)$$

одно соотношение, связывающее эти коэффициенты с валентным углом. Прежде чем выписывать это соотношение отметим, что

h_1 и h_2 переходят друг в друга при операциях симметрии группы C_{2v} , откуда следует, что $\gamma_{23} = \gamma_{13}$, $\gamma_{25} = -\gamma_{15}$, $\gamma_{26} = \gamma_{16}$, а соотношения (7) упрощаются до

$$\begin{aligned} \gamma_{13}^2 + \gamma_{15}^2 + \gamma_{16}^2 &= 1, \\ \gamma_{13}^2 - \gamma_{15}^2 + \gamma_{16}^2 &= 0, \end{aligned} \quad (7.3.7в)$$

так что $\gamma_{15}^2 = 1/2$, $\gamma_{13}^2 + \gamma_{16}^2 = 1/2$. Очевидно, среди всех коэффициентов в (6) остается произвольным всего лишь один. Он-то и определяется из условия

$$\operatorname{tg} 2\varphi_1 = \frac{2\gamma_{15}\gamma_{16}}{\gamma_{16}^2 - \varphi_{15}^2} = -\operatorname{tg} \alpha,$$

где α – валентный угол. Условие следует из того, что $\alpha = \pi - 2\varphi_1$, $\operatorname{tg} 2\varphi_1 = 2\operatorname{tg} \varphi_1 / (1 - \operatorname{tg}^2 \varphi_1)$ и $\operatorname{tg} \varphi_1 = \gamma_{15} / \gamma_{16}$. Поскольку $\gamma_{15}^2 = 1/2$, то окончательно приходим к равенствам

$$\gamma_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 - \cos \alpha}{\sin \alpha} \quad \text{при } \alpha \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{и} \quad \gamma_{16} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1 + \cos \alpha}{\sin \alpha} \quad \text{при } \alpha \geq \frac{\pi}{2},$$

тогда как γ_{13} определяется из равенств (7б): $\gamma_{13}^2 + \gamma_{16}^2 = 1/2$ (при том, что $\gamma_{15}^2 = 1/2$); в частности, при $\alpha \geq \pi/2$ $\gamma_{13}^2 = -\frac{\cos \alpha + \cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha}$ (валентный угол $\alpha < \pi/2$ для данной задачи не рассматриваем).

Если $\alpha = \pi$, то $\gamma_{16} = 0$ ($1 + \cos \alpha$ стремится к нулю быстрее, чем $\sin \alpha$), а $\gamma_{15}^2 = \gamma_{13}^2$, т.е. $\gamma_{15} = \pm \gamma_{13} = \pm 1/\sqrt{2}$. Гибридными орбиталями будут

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3 + \chi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s + 2p_y), \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_3 - \chi_5) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2s - 2p_y), \end{aligned}$$

т.е. орбитали, отвечающие случаю sp -гибридизации. Если же $\alpha = \pi/2$, то $\gamma_{16} = 1/\sqrt{2}$, $\gamma_{13} = 0$ и $\gamma_{15} = \pm 1/\sqrt{2}$, так что

$$\begin{aligned} h_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_6 + \chi_5) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_z + 2p_y), \\ h_2 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_6 - \chi_5) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (2p_z - 2p_y), \end{aligned}$$

т.е. орбитали p -типа, направленные не по осям y и z , а по биссектрисам углов третьего и второго квадрантов к протонам 1 и 2 (чему соответствует выбор знаков в правых частях выражений для h_1 и h_2).

Из орбиталей $2a_1$ и $1b_1$ в (1) можно получить также две эквивалентные орбитали ξ_1 и ξ_2 , которые в отличие от орбиталей η_1 и η_2 будут преобразовываться в себя при операциях e и σ_{xz} и будут переходить друг в друга при операциях C_2 и σ_{yz} . Эти орбитали должны иметь вид

$$\begin{aligned}\xi_1 &= N(2a_1 + \lambda 1b_1), \\ \xi_2 &= N(2a_1 - \lambda 1b_1),\end{aligned}\tag{7.3.8}$$

а если потребовать, чтобы эти орбитали были ортогональны, то получится дополнительное условие $\lambda = \pm 1$. Такие две эквивалентные орбитали будут включать от атома кислорода линейные комбинации $c_{33}\chi_3 + c_{32}\chi_6 \pm \chi_4$, т.е. $c_{33}2s + c_{32}2p_z \pm 2p_x$, т.е. вновь получают две гибридные орбитали, переходящие при операциях симметрии группы друг в друга. Эти орбитали носят название *орбиталей неподделенных пар*, поскольку они направлены не к соседним центрам (атомам), а туда, где этих соседей нет, и в то же время их числа заполнения в синглетном состоянии равны двум. Можно, конечно, потребовать, чтобы эти орбитали были не только эквивалентны и взаимно ортогональны, но и построить из орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ такую четверку гибридных орбиталей, которая преобразовывалась бы в себя при операциях группы тетраэдра T_d (sp^3 -гибридизация), при искажениях которого возникает группа C_{2v} . Тем самым можно задать некоторое “начало отсчета” для гибридных орбиталей, отклонение от которого при переходе к реальной молекуле, в данном случае – молекуле воды, определяет степень изменения характера гибридизации орбиталей атома кислорода и т.п. Нет смысла углубляться в подобные построения, поскольку умозрительный характер их достаточно очевиден, тогда как принести какую-то пользу они могут прежде всего при конкретном сравнении, сопоставлении орбитальной структуры однотипных соединений, выяснении, как меняется эта структура при изменении окружения у некоторого атома в этих соединениях и т.п.

Таким образом, в полной волновой функции, имеющей вид определителя Слэтера, возможно преобразование орбиталей (без изменения всей функции) и переход к системе эквивалентных орбиталей, порождающих, в свою очередь, систему гибридных орбиталей для каждого центра в зависимости от симметрии его окружения. Эквива-

лентные орбитали уже не являются каноническими хартри-фоковскими орбиталями, им не отвечает та или иная орбитальная энергия. Не являются таковыми для отдельного атома и гибридные орбитали, хотя часто вычисленное для атома среднее значение энергии, отвечающее электронной конфигурации с гибридными орбиталями, служит некоторой гипотетической точкой отсчета, так называемой энергией валентного состояния. Все подобные величины (типа энергии валентного состояния) допускают, как правило, довольно понятную интерпретацию при использовании базисов небольшой размерности, например, минимальных, тогда как при переходе к более точным конструкциям они теряют свою простоту и наглядность, а потому и перестают быть привлекательными. Гибридные орбитали, в частности, хороши для простейших качественных рассуждений, особенно если уметь этими рассуждениями пользоваться. Однако по мере улучшения качества приближений, например при переходе к методу конфигурационного взаимодействия, их достоинства постепенно блекнут, и при достаточно строгом анализе структуры волновых функций гибридные орбитали практически уже не используются.

б. Локализованные орбитали. Стремление к эквивалентным и гибридным орбиталям определялось в значительной степени желанием иметь привычную для химии картину молекулы как состоящей из атомов, соединенных химическими связями, причем этим связям отвечают отдельные молекулярные орбитали. Таковую картину можно попытаться получить и в более общем случае, когда та или иная симметрия задачи отсутствует, а в то же время представление о системе в большей или меньшей степени локализованных орбиталей сохраняется. Подобная попытка опять-таки должна основываться на инвариантности полной волновой функции при преобразованиях орбиталей, входящих в волновую функцию молекулярной системы, например, в однодетерминантную или одноконфигурационную функцию. При таких преобразованиях остаются открытыми пока два вопроса: каковы должны быть критерии, определяющие орбитали, которые отвечают в той или иной степени привычным химическим представлениям о локальных химических связях и локальных взаимодействиях, а также каков смысл построения таких орбиталей, для каких целей они могут понадобиться. На второй вопрос ответ можно будет дать ближе к концу настоящего параграфа, с первым же разобраться несколько проще.

Очевидно, что две орбитали, φ_i и φ_j , можно считать локали-

зованными по отношению друг к другу, если дифференциальное их перекрывание $\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})$ является либо малым, либо просто равным нулю. Чтобы считать, что это условие выполнено почти всюду, можно принять, что мал интеграл по всему пространству от квадрата модуля такого произведения:

$$\int |\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \langle |\varphi_i|^2 | |\varphi_j|^2 \rangle = \min.$$

Для системы орбиталей φ_i ($i = 1, 2, \dots, n$) в качестве критерия их взаимной локализации можно тогда принять условие минимума суммы таких интегралов по всем возможным парам орбиталей:

$$\sum_{i \neq j} \langle |\varphi_i|^2 | |\varphi_j|^2 \rangle = \min \quad (7.3.9)$$

при обычных требованиях нормировки и взаимной ортогональности орбиталей. Интересно заметить, что величина $I = \sum_{i,j} \langle |\varphi_i|^2 | |\varphi_j|^2 \rangle$ инвариантна относительно ортогональных (унитарных) преобразований орбиталей. Действительно, если $\varphi_i = \sum_{k=1}^n c_{ik} \varphi'_k$ и $\varphi_j = \sum_{l=1}^n c_{jl} \varphi'_l$, то

$$\begin{aligned} I &= \sum_{k,k'} \sum_{l,l'} \sum_{i,j} (c_{ik}^* c_{ik'}) (c_{jl}^* c_{jl'}) \langle (\varphi'_k \varphi'_{k'})^* | (\varphi'_l \varphi'_{l'}) \rangle = \\ &= \sum_{k,k'} \sum_{l,l'} \delta_{kk'} \delta_{ll'} \langle (\varphi'_k \varphi'_{k'})^* | (\varphi'_l \varphi'_{l'}) \rangle = \sum_{k,l=1}^n \langle |\varphi'_k|^2 | |\varphi'_l|^2 \rangle. \end{aligned}$$

Следовательно, минимум суммы в (9) эквивалентен максимуму следующего выражения:

$$J = \sum_i \langle |\varphi_i|^2 | |\varphi_i|^2 \rangle, \quad (7.3.10)$$

так что при достижении этого максимума орбитали φ_i можно считать наиболее локализованными.

Сумму (9), как впрочем и сумму (10), можно представить и через двухэлектронные интегралы, если воспользоваться в качестве двухэлектронного оператора дельта-функцией $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$:

$$J = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1)\varphi_i(2) | \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) | \varphi_i(1)\varphi_i(2) \rangle. \quad (7.3.11)$$

Такое представление величины J наводит на мысль, что при введении критериев локализации вместо оператора $\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ могут

быть использованы и другие операторы, в частности, r_{12} – расстояние между двумя электронами (для пары локализованных орбиталей это расстояние должно быть по возможности больше), r_{12}^{-1} – оператор межэлектронного взаимодействия (для пары локализованных орбиталей взаимодействие двух электронов должно быть минимально) и т.п. Первый из указанных критериев (максимум функционала J с оператором $\delta(r_1 - r_2)$) был введен В. фон-Ниссенем (1972), второй (минимум $J_B = \sum_i \langle \varphi_i(1)\varphi_i(2) | r_{12} | \varphi_i(1)\varphi_i(2) \rangle$) – С. Бойзом (1960), а третий (максимум суммы величин межэлектронного отталкивания для пар электронов, относящихся каждая к одной орбитали, $J_{ER} = \sum_i \langle \varphi_i(1)\varphi_i(2) | r_{12}^{-1} | \varphi_i(1)\varphi_i(2) \rangle$) – К. Эдмистоном и К. Рюденбергом (1963). Существует и ряд других критериев, связанных с одно- и двухэлектронными интегралами, но на них мы останавливаться не будем. Отметим лишь, что первоначально в качестве критерия локализации С. Бойз ввел условие максимума суммы так называемых орбитальных центроид зарядов:

$$F = \sum_i | \langle \varphi_i | \mathbf{r} | \varphi_i \rangle |,$$

причем речь шла о центроидах заряда, поскольку оператор \mathbf{r} совпадает с точностью до знака с оператором дипольного момента электрона.

Как показали конкретные численные расчеты множества молекул, все эти критерии локализации приводят к весьма близким результатам, которые кратко сводятся к следующим. Орбитали действительно получаются локализованными, относясь в основном к одному, двум либо трем центрам; для соседних (ближайших по межъядерному расстоянию) центров такие локализованные орбитали могут быть соотнесены со связевыми орбиталями, в которых с максимальными весами фигурируют атомные орбитали двух соседних центров, с остовными атомными орбиталями и с орбиталями неподеленных пар, т.е. гибридными орбиталями, образованными атомными орбиталями валентных оболочек атома. Для ненасыщенных соединений, например алкенов, двойной связи отвечают две эквивалентные (или почти эквивалентные) локализованные орбитали (см. рис. 7.3.1), представляющие собой линейную комбинацию σ - и π -орбиталей того локализованного фрагмента молекулы, который включает двойную связь; тройной связи отвечают три локализованные и экви-

валентные (либо почти эквивалентные) орбитали, переходящие друг в друга при поворотах вокруг оси, проходящей через ядра атомов, связанных тройной связью. Такого типа локализованные орбитали часто называют “банановыми”.

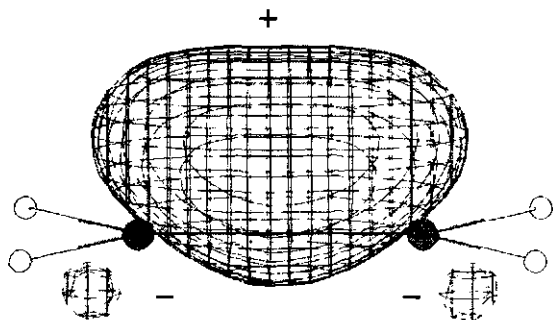
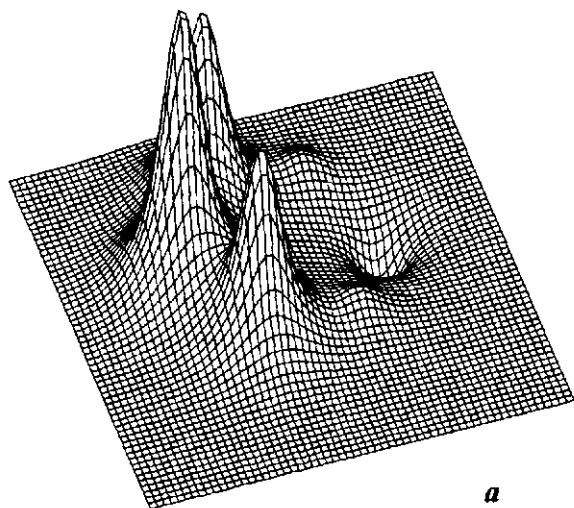


Рис. 7.3.1. Пространственное представление одной из локализованных орбиталей двойной связи этилена.

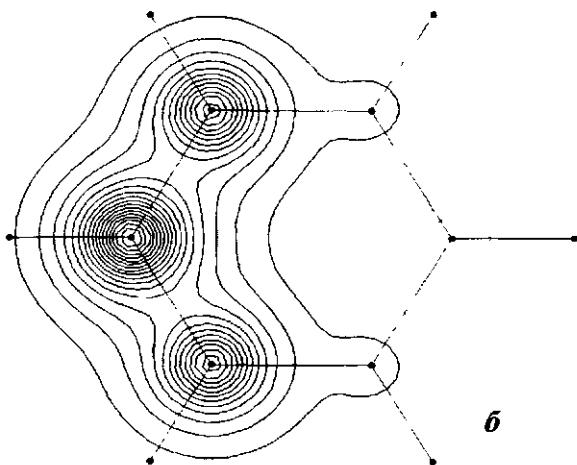
Для электронодефицитных молекул, в которых число химических связей (с учетом их кратности), определяемое по числу пар ближайших, соседних атомов в структурной формуле, больше числа пар электронов, в качестве локализованных появляются и так называемые трехцентровые орбитали, максимальные веса в которых отвечают атомным орбиталям трех соседних центров. Так, для классической модельной системы этого типа – молекулы диборана – получаются 4 локализованные связевые орбитали, отвечающие связям атомов бора с концевыми атомами водорода, и 2 локализованные трехцентровые орбитали, отвечающие двум тройкам центров B_1-H-B_2 , включающим протоны в пространстве между B_1 и B_2 . Подобного же типа локализованные орбитали возникают и у сопряженных систем. Так, для π -орбиталей бензола получается система трех локализованных в существенной степени трехцентровых орбиталей, при операциях симметрии молекулы переходящих друг в друга либо в линейную комбинацию этих же орбиталей (см. рис. 7.3.2).

в. *Натуральные орбитали.* Конструкция локализованных орбиталей вполне понятна в рамках приближения Хартри–Фока либо приближений, аналогичных ему по структуре волновой функции. При переходе к методам, учитывающим конфигурационное взаимодействие, положение становится гораздо менее ясным, что связано прежде всего с тем, что линейные преобразования орбиталей при непол-

ном, частичном учете конфигурационного взаимодействия, т.е. при использовании некоторого выбранного набора конфигураций, как правило, не сохраняют полной волновой функции. Отдельные орбитали



a



б

Рис. 7.3.2. Одна из трех локализованных p -орбиталей бензола (представлена лишь волновая функция над плоскостью бензольного кольца): *a* – пространственное изображение, *б* – контурная диаграмма. Более полная локализация достигается при одновременном использовании и σ -орбиталей.

входят в волновую функцию с бóльшим или меньшим весом в зависимости от того, в каких конфигурационных функциях состояния они встречаются и с какими весами эти конфигурационные функции входят в полную функцию. По-видимому, при введении критериев локализации вес орбиталей необходимо как-то учитывать.

С другой стороны, при полном учете конфигурационного взаимодействия, при полном учете всех тех конфигурационных функций состояния, которые могут быть построены на том или ином наборе молекулярных орбиталей, становится неважным, как эти орбитали преобразуются друг через друга, т.е. в каком конкретно виде они заданы. По этой причине в многоконфигурационных функциях стараются сначала ввести такие молекулярные орбитали, с которыми ряд метода конфигурационного взаимодействия сходится наиболее быстро, далее из полученного таким образом набора молекулярных орбиталей отбирают лишь некоторую часть наиболее существенных орбиталей, и на этом более узком наборе пользуются методом полного конфигурационного взаимодействия, в рамках которого вполне очевиден переход к локализованным орбиталям того или иного типа.

Очевидно, в предложенной последовательности действий пока неясен один этап: построение молекулярных орбиталей, с которыми ряд сходится наиболее быстро. Детальное обсуждение этого этапа представляет собой хотя и интересную, но специальную проблему. К тому же он не имеет однозначного ответа до тех пор, пока не сказано, что означают слова “сходится наиболее быстро”. Один из возможных способов построения таких орбиталей заключается в следующем.

Рассмотрим одноэлектронную матрицу плотности, о которой уже было сказано в § 5 гл. VI:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = N \int \Phi^*(\mathbf{r}'_1, \sigma_1; \mathbf{r}'_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}'_N, \sigma_N) \Phi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \mathbf{r}_2, \sigma_2; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N) d\tau_2 \dots d\tau_N d\sigma_1. \quad (7.3.12)$$

Эта функция совпадает с электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ молекулы при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r})$$

и имеет нормировку

$$\int \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} dx dy dz = N.$$

В методе конфигурационного взаимодействия, где функция Φ имеет вид линейной комбинации конфигурационных функций

состояния Φ_K : $\Phi = \sum_K C_K \Phi_K$, матрица плотности согласно соотношению (12) запишется так:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{i,j=1}^M c_{ij} \Phi_i^*(\mathbf{r}') \Phi_j(\mathbf{r}). \quad (7.3.13)$$

При $M \rightarrow \infty$ в конечном итоге получается так называемое орбитальное представление точной матрицы плотности. Коэффициенты c_{ij} образуются как линейные комбинации произведений коэффициентов $C_K^* C_L$ при тех конфигурационных функциях состояния Φ_K и Φ_L , которые включают орбитали ϕ_i (в Φ_K) и ϕ_j (в Φ_L). Из (12) следует равенство $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \rho^*(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, что при представлении ρ в виде (13) означает, что $c_{ij}^* = c_{ji}$, т.е. матрица C коэффициентов c_{ij} — эрмитова. Коль скоро так, то унитарным преобразованием орбиталей

$\Phi_i = \sum_{k=1}^M u_{ik} \Phi_k$, $\sum_{k=1}^M u_{ik}^* u_{jk} = \delta_{ij}$ эту матрицу можно привести к диагональному виду

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) &= \sum_{i,j=1}^M \sum_{k,l=1}^M c_{ij} u_{ik}^* u_{jl} \Phi_k^*(\mathbf{r}') \Phi_l(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_{k,l}^M (U^\dagger C U)_{kl} \Phi_k^*(\mathbf{r}') \Phi_l(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M n_k \Phi_k^*(\mathbf{r}') \Phi_k(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (7.3.14)$$

где n_k — так называемое число заполнения орбитали ϕ_k :

$$(U^\dagger C U)_{kl} = n_k \delta_{kl}.$$

Такие орбитали ϕ_k , в которых матрица плотности $\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, представляемая набором коэффициентов c_{ij} , имеет диагональный вид, называются натуральными, или естественными орбиталями. Можно показать, что среди всех возможных представлений матрицы плотности ряд по натуральным орбиталям, т.е. ряд, определяемый последовательностью чисел заполнения n_k , сходится наиболее быстро. При заданном конечном числе орбиталей M именно ряд по натуральным орбиталям наилучшим образом воспроизводит точную матрицу плотности рассматриваемой молекулярной задачи. Следовательно, с одноэлектронной матрицей плотности, составленной на базе s натуральных орбиталей с максимальными числами заполнения, можно надеяться получить наилучшее приближение для одноэлектронной части того или иного свойства, например, энергии молекулы.

Именно по этой причине в качестве орбиталей, в базисе которых ряд метода конфигурационного взаимодействия сходится наиболее быстро, берут натуральные орбитали (в последние годы молекулярные орбитали часто строят в виде линейной комбинации натуральных атомных орбиталей, т.е. натуральных орбиталей, полученных при решении задачи об изолированном атоме). Очевидным недостатком конструкций, использующих точные натуральные орбитали, является то, что эти орбитали можно найти лишь после того, как найдена соответствующая волновая функция. Поэтому обычно прибегают к построению приближенных натуральных орбиталей, для нахождения которых развиты специальные методы.

г. Натуральные связевые орбитали. Концепция натуральных, в частности натуральных атомных орбиталей весьма близка по своему идейному построению методу валентных схем, в котором можно попытаться вместо расширения числа учитываемых функций валентных схем ввести такой орбитальный базис, который был бы наилучшим в том, например, смысле, что основной вклад в волновую функцию определялся бы лишь одной схемой (или некоторым минимальным их числом). Входящие в функцию этой схемы орбитали можно было бы назвать валентно-оптимальными. К тому же можно потребовать, чтобы эти орбитали были достаточно локализованными, в частности одно- или двухцентровыми. Такое преобразование ухудшит качество базисных орбиталей, но приблизит картину к привычным химическим представлениям.

По существу именно такая конструкция была введена и реализована Ф. Вейнхолдом, но не с функцией валентных схем, а с функцией метода Хартри–Фока либо при дальнейшем учете конфигурационного взаимодействия – с более точными функциями. В выражении (11) можно выделить блок, относящийся к одному атому. Для этого молекулярные орбитали φ_i запишем в виде линейных комбинаций атомных:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha=1}^K \sum_{\lambda=1}^{k_\alpha} c_{i,\alpha\lambda} \chi_{\alpha\lambda},$$
 где α нумерует центры (ядра), а λ – орбитали у соответствующего центра. Тогда (14) сведется к виду:

$$\rho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\lambda} \sum_{\beta,\mu} D_{\alpha\lambda,\beta\mu} \chi_{\alpha\lambda}^*(\mathbf{r}') \chi_{\beta\mu}(\mathbf{r}), \quad (7.3.15)$$

$$D_{\alpha\lambda,\beta\mu} = \sum_{i,j=1}^M c_{i,\alpha\lambda}^* c_{ij} c_{j,\beta\mu}.$$

Блок матрицы U , относящийся к одному атому, будет состоять

из матричных элементов $U_{\alpha\lambda, \alpha\mu}$. Диагонализация его приведет к натуральным орбиталям n_{iA} атома А в молекуле. Для пары атомов, прежде всего соседних, наиболее близко расположенных друг к другу, такая процедура диагонализации дает возможность найти натуральные связевые орбитали. Входящая в данную натуральную связевую орбиталь v_i линейная комбинация атомных орбиталей атома А будет представлять собой гибридную орбиталь h_A этого атома и аналогично – для атома В, так что $v_i = b_{iA}h_A + b_{iB}h_B$, а b_{iA} и b_{iB} – коэффициенты перед нормированными гибридными орбиталями h_A и h_B .

Проведя такие построения для всех, а проще – лишь для ближайших пар атомов, а если необходимо – то и троек (и т.д.) атомов, получим систему натуральных локализованных орбиталей, включающих: натуральные орбитали остова, натуральные атомные орбитали (неподеленных пар), натуральные связевые орбитали и т.д. Отбирая из них те, которым соответствуют максимальные числа заполнения (т.е. собственные значения, полученные при диагонализации блоков матрицы плотности), далее можно построить, например, одностепенную функцию Ψ_L , которая будет отвечать конфигурации $n_{1A_1}^2 n_{2A_2}^2 \dots v_1^2 v_2^2 \dots v_S^2$ и включать орбитали атомного и связевого типа. Эта функция была названа льюисовской, поскольку она, как правило, отвечает льюисовской структуре молекулы, а точнее говоря – структурной формуле этой молекулы (быть может с указанием неподеленных пар). При этом возникло множество весьма интересных аспектов структуры натуральных связевых орбиталей, например появление трехцентровых орбиталей для борводородов, различные системы натуральных орбиталей для разных спинов в случае молекул с открытыми оболочками и т.п. К сожалению, у нас нет возможности на них останавливаться. Подчеркнем лишь, что введение натуральных связевых орбиталей – еще один шаг на пути объединения химических и квантовомеханических представлений, хотя и базирующихся при конкретных расчетах подчас на априорном знании, где химическая связь в молекуле есть, а где ее нет.

§ 4. Простой метод Хюккеля

Простой метод Хюккеля был введен для π -электронных систем на самом раннем этапе развития квантовой химии. Точнее, он был предложен немецким ученым Е. Хюккелем в 1931 г. Пережив

в 30 – 40-е годы период сравнительно широкого использования, он не потерял своего значения и по сей день по той причине, что в самой его структуре заложена способность правильно отражать симметрию молекулярных систем и их топологию, т.е. последовательность соединения атомов, их близость или удаленность друг от друга и т.п.

а. π -Электронное приближение. Если все ядра молекулярной системы (или ее фрагмента) расположены в плоскости, например, σ_{xy} , то молекулярные орбитали делятся по своему поведению относительно отражения в этой плоскости на два класса: симметричные, не меняющие знак при отражении, и антисимметричные, меняющие знак на противоположный. Первые из них называются σ -орбиталями, вторые – π -орбиталями. В приближении самосопряженного поля, т.е. в приближении Хартри–Фока, фокиан F для невырожденных электронных состояний полносимметричен, что означает, что матричные элементы фокиана на орбиталях разного типа симметрии согласно теореме Вигнера–Эккарта должны быть равны нулю. Если базис, в котором представлены молекулярные орбитали, разбит на два базисных набора (или может быть сведен к таким наборам) симметричных и антисимметричных функций, то матричные элементы фокиана $\langle \chi_\mu | F | \chi_\nu \rangle$ будут равны нулю, если χ_μ и χ_ν разного типа симметрии, и, вообще говоря, будут отличны от нуля в противном случае. Это в свою очередь означает, что матрица фокиана, как, впрочем, и матрица интегралов перекрывания, имеет блочно-диагональный вид:

$$F = \left(\begin{array}{c|c} F_\sigma & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & F_\pi \end{array} \right)$$

И хотя матричные элементы в каждом блоке за счет двух-электронных интегралов зависят от всего набора орбиталей – и σ , и π , тем не менее, задачу можно решать итерациями, поэтапно, сначала определяя σ -орбитали, затем – π -орбитали, затем вновь возвращаясь к определению σ -орбиталей и т.п. Если же считать σ -орбитали приближенно известными на основе модельных представлений, то можно в конечном итоге ограничиться рассмотрением лишь π -блока. Такой подход, в котором рассматривается лишь подсистема π -орбиталей, определяемая некоторым эффективным одноэлектронным

оператором, моделирующим подсистему электронов на σ -орбиталях, носит название π -электронного приближения.

π -Электронное приближение распространяется без особого труда и на метод конфигурационного взаимодействия, по крайней мере в том его варианте, когда при построении конфигурационных функций состояния учитываются возбуждения с π -орбиталями на те или иные вакантные π -орбитали, тогда как система σ -орбиталей во всех этих функциях остается без изменений, образуя так называемый σ -остов. Этот остов учитывается либо с помощью некоторого модельного потенциала, либо с помощью соответствующей параметризации матричных элементов гамильтониана.

Для π -электронного приближения существенным является определение того, какое число π -орбиталей входит в полную N -электронную волновую функцию в каждом из определителей Слэтера. Однозначного ответа этот вопрос в общем случае нет, однако для отдельных систем или отдельных классов систем на него можно получить достаточно определенный ответ. Так, для сопряженных углеводородов (каждый из атомов углерода, входящий в сопряженный фрагмент, имеет три или менее ближайших соседа и все атомы этого фрагмента находятся в случае равновесной конфигурации в одной плоскости) прямой подсчет орбиталей минимального базиса ($2s$ и $2p$) показывает, что у каждого атома углерода имеется по одной базисной π -орбитали – $2p_z$, антисимметричной относительно плоскости сопряженного фрагмента. Если к тому же исходить из самых что ни на есть простейших представлений о том, что σ -орбитали суть локализованные двухцентровые молекулярные орбитали, на каждую из которых попадает один электрон от одного атома углерода, а число таких орбиталей равно числу ближайших соседей у данного атома, т.е. трем, то для заполнения π -орбиталей от каждого атома С остается по одному электрону. Этим простейшим рассуждениям можно дать и более строгое обоснование, если проводить, например, в приближении Хартри–Фока неэмпирические расчеты таких систем с учетом всех электронов. Тем не менее, и этот путь будет в определенной степени эмпирическим. В более сложных случаях, когда в системах появляются гетероатомы, решение проблемы числа π -электронов обычно достигается перебором небольшого количества возможных вариантов и выделением того из них, который дает лучшие результаты.

б. Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ).

Метод Хюккеля вводится для сопряженных, так называемых π -элек-

тронных систем в π -электронном приближении. От каждого атома, входящего в сопряженную систему, берется по одной $2p_z$ -орбитали, и матричные элементы фокиана F (точнее – эффективного одно-электронного гамильтониана $H_{\text{эфф}}$) записываются в виде

$$\begin{aligned}
 H_{\mu\mu} &= \begin{cases} \alpha, & \text{если } \mu - \text{ атом углерода;} \\ \alpha_{\mu} = \alpha + \delta_{\mu}\beta, & \text{если } \mu - \text{ гетероатом;} \end{cases} \\
 H_{\mu\nu} &= \begin{cases} \beta, & \text{если } \mu \text{ и } \nu - \text{ два соседних атома углерода;} \\ \beta_{\mu\nu} = \beta + k_{\mu\nu}\beta, & \text{если } \mu \text{ и } \nu - \text{ соседние атомы,} \\ & \mu - \text{ атом углерода, } \nu - \text{ гетероатом;} \\ \beta_{\mu\nu}, & \text{если } \mu \text{ и } \nu - \text{ гетероатомы;} \end{cases} \quad (7.4.1) \\
 H_{\mu\nu} &= 0, \text{ если центры } \mu \text{ и } \nu \text{ не являются соседними.}
 \end{aligned}$$

Таким образом, метод полностью параметризован: все входящие в расчет величины (α , β , δ_{μ} и др.) суть параметры, определяемые по экспериментальным данным. Интегралы перекрывания базисных орбиталей либо считаются одними и теми же для соответствующих эквивалентных пар атомов, например S для всех пар соседних атомов углерода, либо просто полагаются равными нулю. Подобная параметризация автоматически учитывает симметрию задачи (для эквивалентных по симметрии атомов и пар атомов, очевидно, вводятся одинаковые матричные элементы) и учитывает последовательность расположения атомов сопряженного фрагмента, поскольку понятие “соседние атомы” либо целиком опирается на классическую формулу химического строения молекулы, либо использует структурные данные о равновесной геометрической конфигурации молекулы.

Орбитальные энергии определяются из векового уравнения

$$\det(\mathbf{H} - \epsilon\mathbf{S}) = 0,$$

где \mathbf{H} и \mathbf{S} – матрица эффективного гамильтониана с элементами (1) и матрица интегралов перекрывания соответственно. После определения орбитальных энергий ϵ_i находятся коэффициенты $c_{i\mu}$ в линейных комбинациях для π -орбиталей $\psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}$ из системы линейных однородных уравнений

$$\sum_{\nu=1}^m (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, m),$$

где m – число базисных π -орбиталей. Далее предполагается, что в полную волновую функцию входят лишь те орбитали, которые имеют низшие орбитальные энергии. Другими словами, предполагается, что заполнение π -орбиталей производится в порядке возрастания их орбитальных энергий. И наконец, полная энергия, относящаяся к π -электронной подсистеме и называемая часто π -электронной энергией, вычисляется как сумма соответствующих орбитальных энергий с учетом чисел заполнения для каждой орбитали ($n = 2, 1$ или 0). Такое правило вычисления полной энергии, хотя и не соответствует тому, что должно было бы иметь место в приближении Хартри–Фока, тем не менее, обоснованно, поскольку матричные элементы $H_{\mu\nu}$ параметризованы и параметры можно подобрать так, чтобы оно по возможности выполнялось. Параметризация метода Хюккеля, выполненная так, чтобы полная энергия равнялась сумме орбитальных, носит название термохимической. В то же время для воспроизведения частот переходов из основного состояния молекулы в возбужденные по разностям орбитальных энергий естественно потребовалась другая параметризация, получившая название спектроскопической (сравните с тем, что говорилось в § 1 настоящей главы).

Конкретные расчеты показали к тому же, что учет интегралов перекрывания в рамках простого метода Хюккеля не приводит к сколько-нибудь заметному улучшению результатов. В то же время он требует изменения параметризации интегралов $\beta_{\mu\nu}$. По этой причине обычно принимают матрицу интегралов перекрывания равной единичной матрице, т.е. считают все интегралы перекрывания равными нулю.

Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в методе Хюккеля, как и в других вариантах одноэлектронного приближения с ортогональными молекулярными орбиталями, имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2,$$

где n_i – числа заполнения, либо с учетом представления φ_i в виде линейной комбинации базисных π -орбиталей

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu} \left(\sum_i n_i c_{i\mu}^* c_{i\nu} \right) \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu. \quad (7.4.2)$$

Величины $P_{\mu\nu}$, как уже говорилось, называются зарядом на атоме μ при $\mu = \nu$ и порядком связи $A_\mu - A_\nu$ при $\mu \neq \nu$, A_μ – атом с

номером μ . Они характеризуют величины электронного заряда в области вблизи атома μ либо в области связи $A_\mu - A_\nu$.

в. Примеры. 1. Для простейшей системы – молекулы этилена – принимается, что геометрическая конфигурация всех ядер (в том числе и протонов), определяющая симметрию внешнего поля для электронов в адиабатическом приближении, плоская. Для построения молекулярных π -орбиталей от каждого атома углерода берется по одной $2p_z$ -орбитали – χ_1 и χ_2 , так что в методе Хюккеля π -орбитали имеют вид

$$\varphi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 \quad (i = 1, 2).$$

Матрицы эффективного гамильтониана и перекрывания:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \text{ и } \mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix} \quad (7.4.3)$$

приводят к вековому уравнению

$$\det(\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}) = \det \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} = 0,$$

из которого сразу же следует, что

$$\varepsilon_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \alpha + \frac{\gamma}{1 + S},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \alpha - \frac{\gamma}{1 - S} \quad (\gamma = \beta - \alpha S).$$

Как уже сказано выше, интеграл перекрывания обычно считают равным нулю (его непосредственное вычисление со слейтеровскими $2p_z$ -орбиталями при $R = 2,5$ а.е., отвечающем примерно равновесному расстоянию C–C в молекуле этилена, приводит к величине, близкой к 0,25). Величины α и β , как показывают оценки, отрицательны (α – орбитальная энергия электрона в атоме углерода, примерно равная $-11,5$ эВ, а β в зависимости от способа оценки колеблется от -1 до $-2,5$ эВ). Следовательно, низшей является орбитальная энергия $\varepsilon_1 = (\alpha + \beta)/(1 + S)$.

Орбитали φ_1 и φ_2 определяются по существу симметрией задачи и имеют вид:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1 + \chi_2), \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2).$$

Эти орбитали формально записываются точно так же, как и при

решении задачи о молекуле H_2 , для которой в качестве χ_1 и χ_2 выступали $1s_H$ -функции, тогда как здесь фигурируют $2p_z$ -функции атомов углерода. Поскольку ниже по энергии является орбиталь φ_1 и, кроме того, по тем правилам, о которых говорилось выше, в задаче имеется два электрона в π -электронной подсистеме, то для полной функции в π -электронном приближении можно было бы написать

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_1\alpha, \varphi_1\beta\},$$

что приводит к полной π -электронной энергии

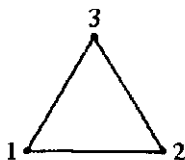
$$E_\pi = 2\varepsilon_1 = 2\alpha + \frac{2\gamma}{1+S}$$

и к π -электронной плотности

$$\rho = 2\varphi_1(\mathbf{r})^2 = \frac{1}{1+S} (\chi_1(\mathbf{r}) + \chi_2(\mathbf{r}))^2.$$

Следовательно, заряд на каждом из атомов равен $(1+S)^{-1}$, порядок связи C_1-C_2 также равен $(1+S)^{-1}$. При $S = 0$ заряд на каждом атоме становится равным 1, так же как и порядок связи P_{12} .

2. Перейдем теперь к более сложному примеру. В нем, как и во всех последующих, будем принимать $S = 0$. Итак, пусть имеется молекула C_3H_3 , в которой атомы углерода для равновесной конфигурации занимают положения в вершинах правильного треугольника



Матрица гамильтониана имеет вид

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \quad (7.4.4)$$

и при единичной матрице интегралов перекрытия вековое уравнение представляется следующим образом:

$$\det \begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} = 0.$$

Если $\beta \neq 0$, то каждую строчку в этом определителе можно поделить на β . При этом весь определитель поделится на β^3 , но равенство нулю не нарушится. Обозначим далее $(\alpha - \epsilon)/\beta$ через $-x$. Тогда получим

$$\det \begin{pmatrix} -x & 1 & 1 \\ 1 & -x & 1 \\ 1 & 1 & -x \end{pmatrix} = -x^3 + 3x + 2 = 0.$$

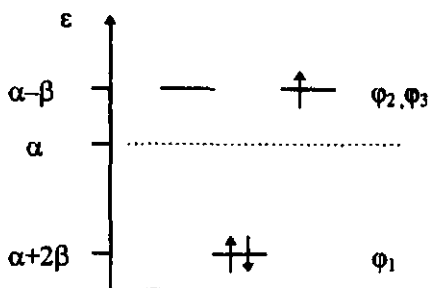
Корнями этого уравнения будут

$$x_1 = 2, \quad x_2 = x_3 = -1,$$

так что $(\epsilon = \alpha + x\beta)$:

$$\epsilon_1 = \alpha + 2\beta; \quad \epsilon_2 = \epsilon_3 = \alpha - \beta,$$

а диаграмма орбитальных энергий (с указанием заполнения соответствующих орбиталей) будет иметь вид



Состояние, отвечающее такому заполнению, является вырожденным, поскольку при энергии $\alpha - \beta$ электрон может занимать либо орбиталь φ_2 , либо орбиталь φ_3 , не говоря уже о том, что любая из этих орбиталей может входить в полную волновую функцию либо со спин-функцией α , либо со спин-функцией β . Полная π -электронная энергия равна

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta.$$

Если бы в системе было два π -электрона, т.е. образовался бы, например, катион $C_3H_3^+$, то при прочих равных условиях мы имели бы $E_{\pi} = 2\alpha + 4\beta$. Это отчетливо показывает ($\beta < 0!$), что такой катион стабильнее по отношению к системе разъединенных атомов, чем нейтральная молекула: понижение энергии для него составляет $|4\beta|$, тогда как для молекулы лишь $|3\beta|$. Анион $C_3H_3^-$ получается еще

менее стабильным, чем нейтральная молекула ($E_{\pi} = 4\alpha + 2\beta$). Молекула C_3H_3 должна по этим энергетическим соображениям достаточно легко реагировать с электроноакцепторными реагентами, переводящими ее в положительно заряженное состояние.

Выпишем теперь выражения для орбиталей φ_i :

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3),$$

$$\begin{cases} \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2), \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 + \chi_2 - 2\chi_3), \end{cases} \quad \text{либо} \quad \begin{cases} \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3), \\ \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\chi_1 - 2\chi_2 + \chi_3). \end{cases}$$

Для системы с замкнутой π -электронной оболочкой $C_3H_3^+$, как и в предыдущем примере, получается одно и то же значение для заряда на атоме: $P_1 = P_2 = P_3 = 2/3$, и одно и то же значение для порядка связи: $P_{\mu\nu} = 2/3$ ($\mu \neq \nu$). Если же перейти к нейтральной системе, то в силу того, что орбитали φ_2 и φ_3 вырождены, для их вклада в электронную плотность следует пользоваться усредненной величиной $\frac{1}{2}(\varphi_2^2 + \varphi_3^2)$, что приводит к таким значениям зарядов на атомах и порядков связей: $P_1 = P_2 = P_3 = 1$ и $P_{12} = P_{23} = P_{13} = 1/3$.

Эти величины порядков связей показывают, что электронная плотность в пространстве между ядрами углерода (при одном и том же расстоянии C-C) в нейтральной молекуле меньше, чем в катионе.

Для молекулы C_3H_5 с линейным или почти линейным расположением ядер атомов углерода (1-2-3) матрица гамильтониана несколько иная, чем (4):

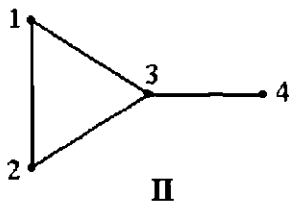
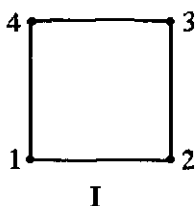
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}, \quad (7.4.5)$$

вырождение уже отсутствует, а энергии и орбитали таковы:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \alpha + \sqrt{2}\beta, & \varphi_1 &= \frac{1}{2}(\chi_1 + \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3); \\ \varepsilon_2 &= \alpha, & \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_3); \\ \varepsilon_3 &= \alpha - \sqrt{2}\beta, & \varphi_3 &= \frac{1}{2}(\chi_1 - \sqrt{2}\chi_2 + \chi_3). \end{aligned} \quad (7.4.6)$$

Заряды на атомах вновь все получаются равными единице, тогда как порядки связей таковы: $P_{12} = P_{23} = \sqrt{2}/2$, $P_{13} = 0$, что по существу соответствует принятой изначально модели молекулы.

3. Следующей молекулой пусть будет C_4H_4 . Для нее возможны две формулы: с четырехчленным циклом (т.е. циклобутadiен I) и с трехчленным циклом (метиленциклопропен II):



Для них получаются по той же процедуре, что и выше, следующие орбитальные энергии:

	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	ϵ_4	E_π
I:	$\alpha + 2\beta$	α	α	$\alpha - 2\beta$	$4\alpha + 4\beta$
II:	$\alpha + 2,170\beta$	$\alpha + 0,311\beta$	$\alpha - \beta$	$\alpha - 1,481\beta$	$4\alpha + 4,962\beta$

Можно выписать и молекулярные орбитали, которые находятся без труда для циклобутadiена и несколько более трудоемко – для метиленциклопропена:

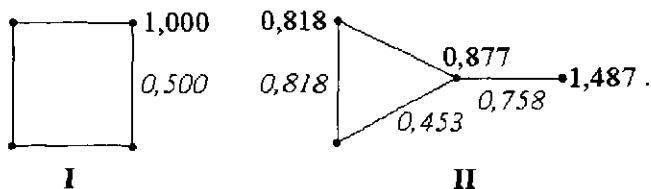
$$\begin{aligned} \text{I: } \varphi_1 &= 0,5(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4), & \varphi_2 &= 0,5(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4), \\ \varphi_3 &= 0,5(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4), & \varphi_4 &= 0,5(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4); \end{aligned} \quad (7.4.7)$$

$$\begin{aligned} \text{II: } \varphi_1 &= 0,523(\chi_1 + \chi_2 + 1,170\chi_3 + 0,539\chi_4), \\ \varphi_2 &= 0,368(\chi_1 + \chi_2 - 0,689\chi_3 - 2,214\chi_4), \\ \varphi_3 &= 0,707(\chi_1 - \chi_2), \\ \varphi_4 &= 0,302(\chi_1 + \chi_2 - 2,481\chi_3 + 1,674\chi_4). \end{aligned} \quad (7.4.8)$$

Для II орбитали выписаны так, чтобы яснее было видно соотношение коэффициентов перед χ_1 и χ_2 : орбитали φ_1 , φ_2 и φ_4 являются симметричными относительно плоскости σ_{yz} , проходящей через центры 3 и 4 перпендикулярно плоскости молекулы σ_{xy} ; орбиталь φ_3 является антисимметричной относительно этой плоскости.

С полученными орбиталями далее находятся π -электронные заряды на атомах и порядки связей, которые обычно записываются в виде молекулярных диаграмм, структура которых очевидна из

представляемых ниже (электронная конфигурация для I — $\varphi_1^2\varphi_2^1\varphi_3^1$, а для II — $\varphi_1^2\varphi_2^2$):



На молекулярных диаграммах, как это и сделано, указывают обычно заряды на атомах и порядки связей лишь для одного из эквивалентных атомов и одной из эквивалентных пар атомов. Кроме того, на молекулярных диаграммах, как правило, указывают не просто заряды на атомах, а так называемые индексы свободной валентности F_α , равные некоторой постоянной f (“максимальной валентности”, зависящей от природы атома α , например для углерода $f = 4,000$) за вычетом суммы порядков связей у данного атома, при этом для σ -связей порядок принимается равным 1.

В этом примере мы впервые сталкиваемся с ситуацией, когда не все атомы углерода сопряженной системы эквивалентны: для метиленициклопропена симметрия отвечает точечной группе C_{2v} , так что эквивалентными друг другу оказываются лишь атомы 1 и 2, а также соответствующие пары 1–3 и 2–3.

Полученные результаты, несмотря на всю простоту подхода, приводят к ряду важных следствий. Во-первых, структура II стабильнее структуры I, причем в структуре II имеется повышенный электронный заряд на атоме 4, что отчетливо указывает на положение атаки этой молекулы электрофильным реагентом. Во-вторых, структура I характеризуется вырождением орбиталей φ_2 и φ_3 , что при двух электронах, попадающих на эти орбитали, приводит к появлению синглетного и триплетного электронного состояний. В рамках метода Хюккеля энергия этих состояний должна быть одинакова, однако в более точных подходах должно выполняться правило Хунда¹, так что

¹ Правило Хунда говорит в общем случае о том, что при прочих равных условиях для одной и той же электронной конфигурации состояние с более высокой мультиплетностью будет лежать по энергии ниже, чем с более низкой. У этого правила нет строгого доказательства, качественно оно опирается на рассуждения о том, что у пространственной части волновой функции состояния с более высокой мультиплетностью число узловых поверхностей меньше, чем у остальных состояний, возникающих из той же конфигурации. На более детальных обоснованиях правила останавливаться не будем.

можно утверждать, что триплетное состояние будет лежать по энергии ниже, чем синглетное. С другой стороны, при искажении геометрии I, например при переходе к конфигурации прямоугольника (когда $\beta = H_{12} < H_{23} = \gamma$), происходит понижение энергии верхней занятой орбитали (полная π -электронная энергия остается без изменений) и основным состоянием системы будет синглетное. Следовательно, для таких систем интерпретировать результаты, полученные в рамках простого метода Хюккеля, становится опасным (о возникающих при этом особенностях речь отчасти пойдет подробнее в следующем параграфе). В-третьих, повышение порядков связи C_1-C_2 и C_3-C_4 означает при прочих равных условиях повышение электронной плотности в пространстве между ядрами, так что связи C_1-C_2 и C_3-C_4 должны быть более близки по своему характеру к обычной двойной связи в этилене, где, как уже было сказано, порядок равен 1,000, тогда как связи C_1-C_3 и C_2-C_3 отклоняются от "этиленового стандарта" в обратную сторону.

4. Наконец, для полноты картины рассмотрим еще одну модельную систему с четырьмя атомами углерода в π -электронной системе, а именно, молекулу бутадиена-1,3: C_4H_6 . С точки зрения метода Хюккеля различия между цис- и транс-формами этой молекулы отсутствуют, из-за чего о них мы не говорим. Для этой молекулы матрица эффективного гамильтониана в π -электронном приближении имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix},$$

собственные значения которой таковы :

$$\epsilon_1 = \alpha + \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \beta = \alpha + 1,618\beta; \quad \epsilon_3 = \alpha - \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} \beta = \alpha - 0,618\beta;$$

$$\epsilon_2 = \alpha + \frac{-1 + \sqrt{5}}{2} \beta = \alpha + 0,618\beta; \quad \epsilon_4 = \alpha - \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \beta = \alpha - 1,618\beta.$$

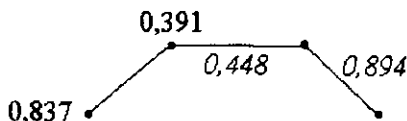
Как и в предшествующем случае, решения, отвечающие этим собственным значениям, либо симметричны относительно операции симметрии для данной задачи, т. е. перестановки центров 1 и 4 и одновременно центров 2 и 3, либо антисимметричны. Эта операция для

транс-бутадиена отвечает повороту на угол π вокруг оси z , являющейся осью симметрии второго порядка (группа C_2). С учетом такой симметрии либо непосредственно при решении уравнений $Hc_i = \epsilon_i c_i$,

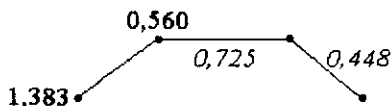
получим ($c_{i2} = \frac{\epsilon_i - \alpha}{\beta} c_{i1}$):

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,372(\chi_1 + 1,618 \chi_2 + 1,618\chi_3 + \chi_4), & S \\ \varphi_2 &= 0,602(\chi_1 + 0,618 \chi_2 - 0,618\chi_3 + \chi_4), & AS \\ \varphi_3 &= 0,602(\chi_1 - 0,618 \chi_2 - 0,618\chi_3 + \chi_4), & S \\ \varphi_4 &= 0,372(\chi_1 - 1,618 \chi_2 + 1,618\chi_3 - \chi_4) & AS \end{aligned} \quad (7.4.9)$$

(в последней колонке указан тип симметрии орбитали: S означает, что орбиталь не меняется при повороте на угол π , AS – что орбиталь меняет знак при таком повороте). Полная π -электронная энергия в основном состоянии бутадиена $E_\pi = 4\alpha + 4,472\beta$, т.е. несколько выше, чем для метиленициклопропена, но ниже, чем для циклобутадиена. Молекулярная диаграмма имеет вид (прямым шрифтом указаны индексы свободной валентности):



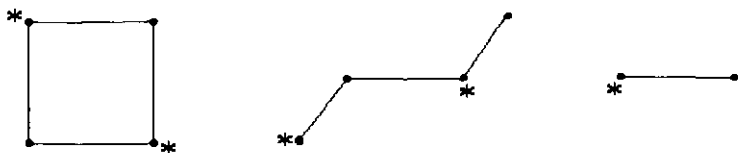
так что порядки связей близки к величинам, полученным в случае метиленициклопропена. При переходе к возбужденному состоянию, отвечающему электронной конфигурации $\varphi_1\varphi_2\varphi_3$ и лежащему по энергии на $-1,236\beta$ выше основного ($\beta < 0$), молекулярная диаграмма переходит в следующую:



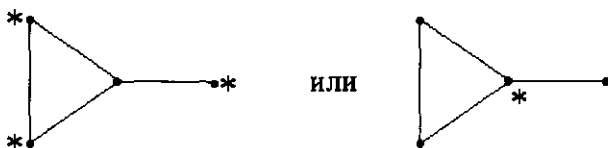
т.е. в возбужденном состоянии больше должна напоминать двойную центральную связь C_2-C_3 , тогда как концевые $C-C$ связи становятся ближе к ординарным.

2. Альтернативные углеводороды. Для этилена, циклобутадиена и бутадиена-1,3 орбитальные уровни ϵ_i расположены симметрично относительно величины α : если есть уровень $\alpha + m\beta$, то есть и уровень $\alpha - m\beta$. Этот результат оказывается достаточно общим в рамках хюккелевского подхода. Во всех таких системах все центры (атомы углерода), входящие в сопряженную систему, можно поделить на два класса следующим образом: возьмем какой-либо один из

центров и отметим его звездой * ; у всех соседних с ним центров звезды ставить не будем, тогда как у соседних с ними центров вновь у каждого поставим звезду и т.д. Например



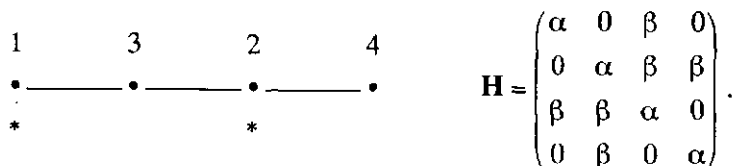
Во всех указанных системах каждый атом со звездой обязательно соседствует с атомами без звезды и наоборот. В то же время для метилениклопропена такой разметки уже провести нельзя, поскольку с какого атома мы бы ни начинали, все равно придем к ситуации, когда рядом оказываются либо два атома со звездой, либо два атома без звезды:



Соединения, в которых возможно указанное разбиение центров на два класса, причем центры каждого класса соседствуют только с центрами другого класса, называются альтернантными (англ. *alternant* – чередующийся, имеющий чередующиеся слои, объекты и т.п.). Если для альтернантной системы сначала перенумеровать атомы одного класса, а потом – атомы другого класса, то матрица эффективного гамильтониана будет иметь вид

$$H = \begin{pmatrix} \alpha I & T \\ T^\dagger & \alpha I \end{pmatrix},$$

где I – единичная матрица. Например, для бутадиена при нумерации



Число атомов со звездой не обязательно должно равняться числу атомов без звезды, однако такая ситуация встречается реже и достаточно специфична, так что на ней останавливаться не будем.

Если записать $\bar{\mathbf{H}}$ в виде $\bar{\mathbf{H}} + \alpha \mathbf{I}$, так что у матрицы $\bar{\mathbf{H}}$ на диагонали будут стоять нули, а не α , то это приведет лишь к изменению собственных значений: собственное значение ϵ_i матрицы $\bar{\mathbf{H}}$ переходит в собственное значение $x_i = \epsilon_i - \alpha$ матрицы $\bar{\mathbf{H}}$. Далее, если в соответствии со структурой $\bar{\mathbf{H}}$ представить вектор \mathbf{c}_i следующим образом:

$$\mathbf{c}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{i*} \\ \mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix},$$

где \mathbf{c}_{i*} и \mathbf{c}_{i-} – векторы с числом компонент, равным числу атомов со звездой и атомов без нее соответственно, то из матричного уравнения $\bar{\mathbf{H}} \mathbf{c}_i = x_i \mathbf{c}_i$ следуют два:

$$-x_i \mathbf{c}_{i*} + \mathbf{T} \mathbf{c}_{i-} = 0, \quad \mathbf{T}^\dagger \mathbf{c}_{i*} - x_i \mathbf{c}_{i-} = 0. \quad (7.4.10)$$

Возьмем теперь вектор

$$\mathbf{c}'_i = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{i*} \\ -\mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix},$$

отличающийся от исходного заменой \mathbf{c}_{i-} на $-\mathbf{c}_{i-}$, и подействуем на него матрицей $\bar{\mathbf{H}} + x_i \mathbf{I}$:

$$(\bar{\mathbf{H}} + x_i \mathbf{I}) \mathbf{c}'_i = \begin{pmatrix} x_i \mathbf{c}_{i*} - \mathbf{T} \mathbf{c}_{i-} \\ \mathbf{T}^\dagger \mathbf{c}_{i*} - x_i \mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix}.$$

Согласно соотношениям (10) вектор, стоящий в правой части этого равенства, имеет нулевые компоненты, что означает следующее: если x_i – собственное значение $\bar{\mathbf{H}}$, отвечающее собственному вектору \mathbf{c}_i , то и $-x_i$ есть собственное значение $\bar{\mathbf{H}}$, а отвечающий ему собственный вектор совпадает с \mathbf{c}'_i , у которого перед всеми компонентами, отвечающими атомам без звезды (т.е. перед коэффициентами у соответствующих базисных функций), знак изменен на противоположный.

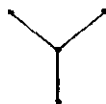
Для альтернантных соединений может быть доказан и ряд других полезных соотношений, останавливаться на которых не будем, так как они представляют уже более специальный интерес. Отметим лишь, что альтернантные системы могут быть и такими, в которых атомы со звездой суть атомы одного элемента (например, В), а без звезды – другого (например, N). Общие теоремы, относящиеся к альтернантным углеводородам, т.е. к соединениям с одной и той же

величиной α , могут быть переформулированы без особого труда и применительно к таким, более сложным системам.

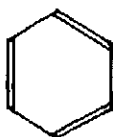
Задачи

1. В рамках метода Хюккеля решить задачу о собственных значениях и собственных векторах для следующих систем (в предположении, что для всех них геометрическая конфигурация углеродного скелета плоская):

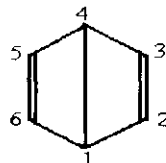
а) $C(CH_2)_3$ (сравнить с бутадиеном)



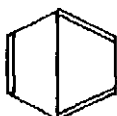
б) бензол C_6H_6



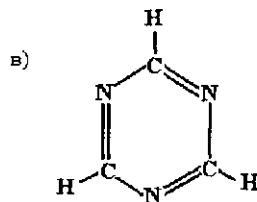
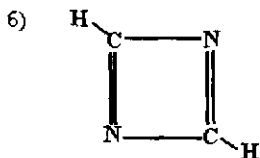
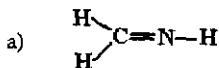
в) изомер бензола (в предположении, что конфигурация плоская симметрии D_{2h} и $H_{14} = \gamma$)



г) C_6H_4 (плоская конфигурация)



2. Найти орбитальные и полные π -электронные энергии следующих соединений:



при условии, что $\alpha_N = \alpha + \beta$; $\beta_{CN} = k\beta$ и от атома азота в π -электронную систему входит: а) один электрон, б) два электрона.

§ 5. Метод Хюккеля: теория возмущений

Метод Хюккеля направлен на получение качественных заключений о стабильности систем, о тенденциях в изменении энергии или других свойств, например распределения электронной плотности, при переходе от одного соединения к другому, в частности при переходе, определяемом заменой атома углерода на гетероатом либо изомеризацией. При этом, конечно, надо помнить о том, что меняется не только π -электронная структура задачи. Меняется и то, что связано с σ -орбиталями, однако подчас эти изменения либо можно учесть в рамках того же разделения задач для σ - и π -подсистем и после рассмотрения изменений в π -электронной задаче добавить соответствующие поправки от σ -составляющей, либо рассматривать такие ситуации, в которых изменение σ -подсистемы малосущественно и им можно пренебречь, например при расчетах энергий первых π -электронных переходов в родственных системах и качественном сопоставлении получаемых величин.

Именно этими причинами обусловлено стремление во многих задачах, решаемых в рамках метода Хюккеля или расширенного метода Хюккеля, использовать теорию возмущений. Суть даже не в том, что теория возмущений позволяет проще решить задачу: такой проблемы в рамках указанных методов обычно не возникает при наличии современной вычислительной техники. Суть в том, что теория возмущений часто позволяет яснее увидеть структуру задачи, узнать, например, какие составляющие возмущения более важны для рассматриваемого свойства и т.п.

а. Теория возмущений. Итак, пусть эффективный π -электронный гамильтониан \mathbf{H}_0 переходит в новый гамильтониан $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{V}$, где \mathbf{V} – возмущение, представляющее собой матрицу того же порядка, что и \mathbf{H}_0 . Согласно обычной теории возмущений Релея–Шредингера собственные значения E_i матрицы \mathbf{H} в отсутствие вырождения можно представить следующим образом:

$$E_i = \epsilon_i + \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_i + \sum_{j(\neq i)}^n \frac{V_{ij}V_{ji}}{\epsilon_i - \epsilon_j} + \dots, \quad (7.5.1)$$

где $V_{ij} = \mathbf{c}_i^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_j$, векторы \mathbf{c}_i и \mathbf{c}_j относятся к невозмущенной задаче, n – порядок матрицы \mathbf{H}_0 . Второй член справа представляет собой поправку первого порядка, следующий за ним – поправку второго

порядка и т.д. Для собственных векторов C_i возмущенной задачи, выписывая явно лишь члены первого порядка теории возмущений, будем иметь

$$C_i = c_i + \sum_{j(\neq i)}^n \frac{V_{ji}}{\epsilon_i - \epsilon_j} c_j + \dots \quad (7.5.2)$$

Ниже основное внимание будет уделено энергетическим величинам, так что вернемся теперь к (1). В первом порядке получим

$$c_i^\dagger V c_i = \sum_{\mu, \nu} c_{i\mu}^* V_{\mu\nu} c_{i\nu}, \quad (7.5.3)$$

и если $V_{\mu\nu}$ определяется лишь изменением диагонального члена матрицы гамильтониана: $V_{\mu\nu} = d_\mu \delta_{\mu\nu}$, то

$$c_i^\dagger V c_i = \sum_{\mu} c_{i\mu}^* c_{i\nu} d_\mu. \quad (7.5.4)$$

Для π -электронной энергии при суммировании по всем занятым орбиталиям с учетом их чисел заполнения получим поправку первого порядка, выражающуюся через заряды на атомах $q_\mu = \sum_i n_i c_{i\mu}^* c_{i\mu}$: $E_\pi^{(1)} = \sum_{\mu} q_\mu d_\mu$. Если же в V отличны от нуля недиагональные элементы, например лишь элементы $V_{\mu\nu}$ и $V_{\nu\mu} = k_{\mu\nu}\beta$, то приходим к выражению, содержащему порядок связи μ - ν :

$$E_\pi^{(1)} = (P_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}) k_{\mu\nu}\beta,$$

где $P_{\mu\nu} = \sum_i n_i c_{i\mu}^* c_{i\nu}$. Таким образом, мы получим хотя и вполне конкретный, но достаточно тривиальный результат: в первом порядке теории возмущений изменение π -электронной энергии определяется характеристиками q_μ и $P_{\mu\nu}$, представляющими в своей совокупности распределение электронной плотности невозмущенной задачи.

Перейдем теперь к более сложному объекту: поправке второго порядка теории возмущений, причем опять рассмотрим сначала частные случаи. Пусть V – диагональная матрица с единственным ненулевым элементом d_μ . Тогда общее выражение

$$E_i^{(2)} = \sum_{j(\neq i)} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\mu', \nu'} \frac{c_{i\mu}^* c_{j\nu} c_{\mu'}^* c_{i\nu'}}{\epsilon_i - \epsilon_j} V_{\mu\nu} V_{\mu'\nu'}. \quad (7.5.5)$$

приводит в этом случае к следующему равенству

$$E_i^{(2)} = \sum_{j(\neq i)} \frac{c_{i\mu}^* c_{i\mu} c_{j\mu}^* c_{j\mu}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} d_\mu^2 \equiv \pi'_{\mu,\mu} d_\mu^2. \quad (7.5.6)$$

Величина $\pi'_{\mu,\mu}$ называется орбитальной самополяризуемостью, тогда как сумма по всем занятым орбиталям с учетом чисел заполнения: $\pi_{\mu,\mu} = \sum_i n_i \pi'_{\mu,\mu}$, есть так называемая π -электронная самополяризуемость атома μ .

Если при возмущении меняется лишь матричный элемент $V_{\mu\nu} = V_{\nu\mu}$ от 0 до $k_{\mu\nu}\beta$, а все остальные матричные элементы \mathbf{H}_0 остаются без изменений, то из (5) получим

$$E_i^{(2)} = \sum_{j(\neq i)} \frac{|c_{i\mu}^* c_{j\nu} + c_{i\nu}^* c_{j\mu}|^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j} k_{\mu\nu}^2 \beta^2 \equiv \pi'_{\mu\nu,\mu\nu} k_{\mu\nu}^2 \beta^2. \quad (7.5.7)$$

Величину $\pi'_{\mu\nu,\mu\nu}$ называют орбитальной самополяризуемостью связи $\mu-\nu$, а $\sum_i n_i \pi'_{\mu\nu,\mu\nu} = \pi_{\mu\nu,\mu\nu}$ – самополяризуемостью этой связи. Если в матрице \mathbf{V} отличными от нуля будут несколько величин $V_{\mu\nu}$, то появляются и самополяризуемости вида $\pi_{\mu,\nu\rho}$:

$$\pi_{\mu,\nu\rho} = \sum_i \sum_{j(\neq i)} n_i \frac{c_{i\mu}^* c_{j\mu} (c_{j\nu}^* c_{i\rho} + c_{j\rho}^* c_{i\nu})}{\varepsilon_i - \varepsilon_j},$$

вида $\pi_{\mu\nu,\rho\sigma}$ и т.п. Нет смысла останавливаться на них подробнее, поскольку сама по себе конструкция достаточно очевидна. Отметим лишь, что термин самополяризуемости не соотносим непосредственно с поляризуемостью, хотя и имеет к ней отношение: он появляется по той причине, что слагаемое второго порядка, возникающее при рассмотрении молекулы в однородном электрическом поле напряженности \mathbf{E} , имеет вид $\frac{1}{2} \mathbf{E}^\dagger \mathbf{a} \mathbf{E}$, где \mathbf{a} – матрица поляризуемости, выражающаяся, как нетрудно убедиться, через величины введенных выше самополяризуемостей и интегралы вида $k_{\mu\nu}\beta$.

При расчете поправок второго порядка к полным молекулярным величинам, например к π -электронной энергии

$$E_\pi^{(2)} = \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{V_{ij} V_{ji}}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (7.5.8)$$

в двойной сумме обязательно встретятся два члена:

$$n_i \frac{V_{ij} V_{ji}}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad \text{и} \quad n_j \frac{V_{ji} V_{ij}}{\epsilon_i - \epsilon_j},$$

которые при $n_i = n_j$ различаются лишь знаком (за счет порядка расположения членов в разности, стоящей в знаменателе).

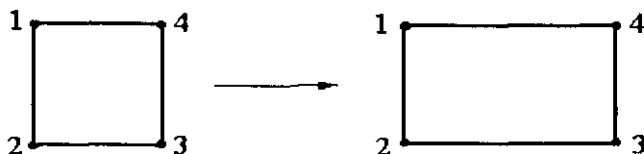
Следовательно, если пока рассматривать лишь наиболее часто встречающиеся молекулярные системы, у которых каждая орбиталь φ_i либо занята двумя электронами, либо вакантна ($n_i = 2$ либо 0), то в этом случае в сумме вида (8) исчезают все члены, для которых i и j относятся одновременно к числу занятых, так что

$$E_{\pi}^{(2)} = \sum_{j=m+1}^n \sum_{i=1}^m \frac{V_{ij} V_{ji}}{\epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (7.5.9)$$

Поскольку энергии вакантных орбиталей φ_j лежат выше, чем занятых φ_i для основного состояния, то очевидно, что в этом случае $E_{\pi}^{(2)} < 0$, т.е. поправка второго порядка приводит к понижению невозмущенной энергии для систем с замкнутыми оболочками.

Для π -электронных систем с частично заполненными оболочками выражения получаются несколько более громоздкими, хотя при этом и следует отметить, что сам по себе для таких систем метод Хюккеля мало пригоден и получаемые в его рамках результаты суть свидетельство того, что с такими системами, где метод Хюккеля приводит к открытым оболочкам, нужно разбираться дополнительно. Тем не менее, представление различных примеров начнем именно с такой задачи.

б. Пример: циклобутadiен. Пусть в молекуле циклобутadiена происходит (за счет чего – пока не важно) искажение геометрии, причем такое, что межъядерные расстояния C_1-C_2 и C_3-C_4 остаются без изменений, а расстояния C_2-C_3 и C_4-C_1 увеличиваются, так что ядерная конфигурация углеродного скелета приобретает форму прямоугольника:



В эффективном гамильтониане интегралы α будем считать остающимися без изменений, интегралы β для соседей 1-2 и 3-4 – также

не меняющимися, а для пар 2–3 и 4–1 – переходящими в интегралы $\beta' = \beta + k\beta$. Матрица возмущения, следовательно, такова:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & k\beta \\ 0 & 0 & k\beta & 0 \\ 0 & k\beta & 0 & 0 \\ k\beta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.5.10)$$

Для последующих выкладок используем выражения (7.4.7) для невозмущенных молекулярных орбиталей из предшествующего параграфа.

Начнем с того, что орбитали φ_2 и φ_3 вырождены. Поэтому при применении теории возмущений необходимо сначала найти правильные орбитали нулевого приближения из векового уравнения второго порядка, которое к тому же определит и поправки первого порядка к энергии вырожденного уровня:

$$\begin{pmatrix} \langle \varphi_2 | V | \varphi_2 \rangle - E^{(1)} & \langle \varphi_2 | V | \varphi_3 \rangle \\ \langle \varphi_3 | V | \varphi_2 \rangle & \langle \varphi_3 | V | \varphi_3 \rangle - E^{(1)} \end{pmatrix} \mathbf{c} = 0,$$

либо, что то же

$$\begin{pmatrix} \mathbf{c}_2^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_2 - E^{(1)} & \mathbf{c}_2^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_3 \\ \mathbf{c}_3^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_2 & \mathbf{c}_3^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_3 - E^{(1)} \end{pmatrix} \mathbf{C} = 0.$$

Численные величины будут таковы:

$$\mathbf{c}_2^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_2 = 2(c_{21}c_{24} + c_{22}c_{23})k\beta = -k\beta,$$

$$\mathbf{c}_2^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_3 = (c_{21}c_{34} + c_{22}c_{33} + c_{23}c_{32} + c_{24}c_{31})k\beta = 0,$$

$$\mathbf{c}_3^\dagger \mathbf{V} \mathbf{c}_3 = k\beta.$$

Следовательно, $E_2^{(1)} = -k\beta$, а $E_3^{(1)} = k\beta$, причем собственные векторы \mathbf{c}_2 и \mathbf{c}_3 невозмущенной задачи не меняются, т.е. в нулевом приближении эти векторы являются правильными векторами нулевого порядка (при $k \rightarrow 0$ возмущенные векторы должны переходить именно в эти векторы). С другой стороны, вырождение исходной задачи снимается и вне зависимости от знака k одна орбитальная энергия становится ниже исходного уровня $\varepsilon_{2,3} = \alpha$, а вторая выше.

Прежде чем двигаться далее, отметим, что искаженная ядерная конфигурация отвечает симметрии D_{2h} , причем функции $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 невозмущенной задачи преобразуются по неприводимым представлениям A_{1g}, B_{3g}, B_{2g} и A_{1g} соответственно. Если же не учитывать в качестве элемента симметрии плоскость σ_{xy} (а следовательно, и повороты $C_2(x)$ и $C_2(y)$), поскольку все π -орбитали антисимметричны, т.е. ведут себя одинаково относительно этой плоскости, то оставшимися нетривиальными операциями симметрии будут $C_2(z), \sigma_{xz}$ и σ_{yz} , так что точечной группой симметрии, образованной этими операциями совместно с единицей, будет C_{2v} . Орбитали $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ и φ_4 преобразуются по неприводимым представлениям A_1, B_2, B_1 и A_2 этой группы соответственно. Матрица возмущения V (10) при операциях этой группы не меняется, т.е. она является полносимметричной. Такой анализ показывает, что все матричные элементы $\langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle = c_i^\dagger V c_j$ при $i \neq j$ обращаются в нуль. Функции φ_i являются собственными и для возмущенного гамильтониана, только лишь собственные значения будут иными:

$$\begin{aligned} E_1 &= \varepsilon_1 + k\beta = \alpha + (2 + k)\beta, \\ E_2 &= \varepsilon_2 - k\beta = \alpha - k\beta, \\ E_3 &= \varepsilon_3 + k\beta = \alpha + k\beta, \\ E_4 &= \varepsilon_4 - k\beta = \alpha - (2 + k)\beta. \end{aligned} \quad (7.5.11)$$

Пусть ради определенности $k \leq 0$. При этом матричные элементы $H_{\mu\nu}$, относящиеся к парам центров с увеличенным расстоянием между ними, по модулю меньше чем β . Тогда при движении по координате R , задающей расстояние, в обратную сторону k становится положительным, если при R_0 , отвечающем конфигурации квадрата, $H_{\mu\nu}$ не имеет экстремума (в общем случае появление экстремума у $H_{\mu\nu}$ именно для конфигурации квадрата маловероятно). Диаграмма, отвечающая такой картине, представлена на рис. 7.5.1, где через R_0 обозначено фиксированное расстояние при конфигурации квадрата, а через R_1 – меняющееся расстояние. Как уже говорилось, π -электронная энергия циклобутадиена равна $E_\pi = 4\alpha + 4\beta$, тогда как при измененном расстоянии R_1 получается следующий результат:

$$\begin{aligned} R_1 > R_0, \quad k < 0: \quad E_\pi &= 4\alpha + 4\beta; \\ R_1 < R_0, \quad k > 0: \quad E_\pi &= 4\alpha + 4\beta + 4k\beta; \end{aligned}$$

т.е. при уменьшении расстояния R_1 π -электронная энергия системы понижается. Если бы приняли допущение об обратном соотношении знаков у k , то единственно, что изменилось бы в полученном

результате, так это переход к более низким энергиям в правой части диаграммы (при $R_1 > R_0$).

Таким образом, конфигурация плоского квадрата для циклобутадиена в π -электронном приближении не соответствует точке минимума на поверхности потенциальной энергии, т.е. эта конфигурация должна быть неустойчивой относительно по крайней мере рассмотренных искажений.

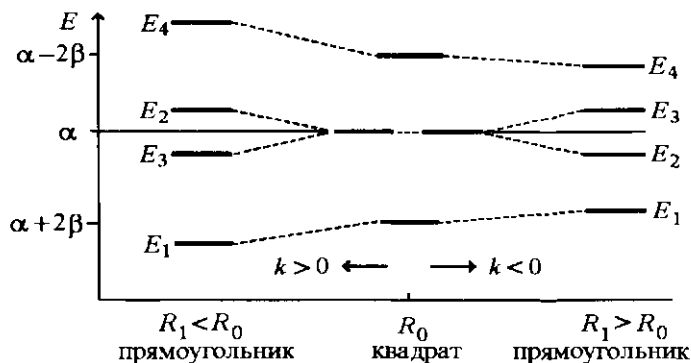
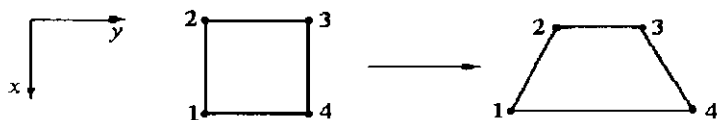


Рис. 7.5.1. Изменение π -электронных орбитальных энергий циклобутадиена при искажении геометрии.

в. Пример: переход к бутадиену. Возможны и такие искажения конфигурации квадрата, которые соответствуют переходу к молекуле с открытой цепью:



При этом расстояния $R(C_1 - C_2)$, $R(C_2 - C_4)$ и $R(C_3 - C_4)$ остаются, например, теми же, что и в исходной молекуле, т.е. R_0 , тогда как $R(C_1 - C_4) = R_1$ меняется. В качестве матрицы возмущения в этом случае будет фигурировать следующая:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & k\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ k\beta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7.5.12)$$

причем для возмущенной задачи (если опять-таки не учитывать в

качестве элемента симметрии плоскости σ_{xy}) из элементов симметрии остается лишь плоскость σ_{xz} и точечной группой симметрии будет C_s . Ось $C_2(x)$ не имеет смысла включать, поскольку $C_2(x) = \sigma_{xz}\sigma_{xy}$, т.е. этот элемент симметрии связан с σ_{xy} .

Матрица V (12) симметрична относительно операций C_s , а орбитали φ_i разбиваются по неприводимым представлениям этой группы следующим образом:

φ_1 и φ_3 – представление A' ;

φ_2 и φ_4 – представление A'' .

Поэтому матрица W с элементами $\langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle = c_i^\dagger V c_j$ будет иметь уже несколько более сложную структуру, чем в предыдущем примере, когда у такой же матрицы отличными от нуля были лишь диагональные элементы:

$$W = \begin{pmatrix} k\beta/2 & 0 & k\beta/2 & 0 \\ 0 & -k\beta/2 & 0 & -k\beta/2 \\ k\beta/2 & 0 & k\beta/2 & 0 \\ 0 & -k\beta/2 & 0 & -k\beta/2 \end{pmatrix},$$

что позволяет сразу же получить величины орбитальных энергий в различных порядках теории возмущений, представленные в таблице:

Номер уровня	ϵ_i	$E_i^{(1)}$	$E_i^{(2)}$	$\epsilon_i + E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$
1	$\alpha + 2\beta$	$k\beta/2$	$k^2\beta/8$	$\alpha + 2\beta + (4k + k^2)\beta/8$
2	α	$-k\beta/2$	$k^2\beta/8$	$\alpha - (4k - k^2)\beta/8$
3	α	$k\beta/2$	$-k^2\beta/8$	$\alpha + (4k - k^2)\beta/8$
4	$\alpha - 2\beta$	$-k\beta/2$	$-k^2\beta/8$	$\alpha - 2\beta - (4k + k^2)\beta/8$

Здесь вновь наблюдается расщепление исходного вырожденного уровня, и если $k < 0$ при $R_1 > R_0$, то низшими по энергии будут φ_1 и φ_2 (при достаточно малых $|k|$). Следовательно, π -электронная энергия будет равна $E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 4\beta + \frac{k^2}{4}\beta$, что опять-таки означает понижение энергии при искажении геометрии системы.

Выпишем также в первом порядке теории возмущений низшие по энергии орбитали ϕ_1 и ϕ_2 возмущенной системы, записав сначала векторы c_i на основе формулы (2):

$$C_1 = c_1 + \frac{W_{21}}{\epsilon_1 - \epsilon_2} c_2 + \frac{W_{31}}{\epsilon_1 - \epsilon_3} c_3 + \frac{W_{41}}{\epsilon_1 - \epsilon_4} c_4 = c_1 + \frac{k}{4} c_3,$$

$$C_2 = c_2 - \frac{k}{4} c_4,$$

так что

$$\phi_1 = A_1(\chi_1 + \lambda\chi_2 + \lambda\chi_3 + \chi_4),$$

$$\phi_2 = A_2(\chi_1 + \lambda^{-1}\chi_2 - \lambda^{-1}\chi_3 - \chi_4),$$

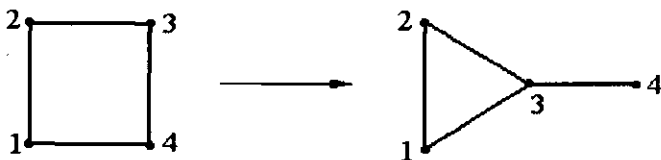
где A_1 и A_2 – нормировочные множители, а $\lambda = (4 - k)/(4 + k)$. Сравним теперь этот результат с полученным для бутадиена в § 4. Формально переходу к молекуле бутадиена отвечает возмущение (12) с $k = -1$. При этом значении k собственные значения E_i с точностью до второго порядка теории возмущений равны: $E_1 = \alpha + 1,75\beta$ и $E_2 = \alpha + 0,625\beta$, а орбитали ϕ_1 и ϕ_2 выглядят следующим образом:

$$\phi_1 = A_1(\chi_1 + 1,667\chi_2 + 1,667\chi_3 + \chi_4),$$

$$\phi_2 = A_2(\chi_1 + 0,600\chi_2 - 0,600\chi_3 - \chi_4),$$

что весьма близко тому, что было получено для бутадиена прямым путем без использования теории возмущений (см. выражения (7.2.9) и предшествующие им для орбитальных энергий).

г. Пример: переход к метиленициклопропену. При переходе



формально совершается следующее: связь 1–4 заменяется на связь 1–3, так что матрица возмущения

$$V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & k\beta & -k\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ k\beta & 0 & 0 & 0 \\ -k\beta & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

при $k = 1$ как раз и будет отвечать такому переходу. Вновь, как и

ранее, найдем матрицу W с элементами $W_{ij} = c_i^\dagger V c_j$, с помощью которой далее уже без особого труда находятся возмущенные собственные значения и собственные векторы:

$$W = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -k\beta/2 & k\beta/2 \\ 0 & 0 & -k\beta/2 & k\beta/2 \\ -k\beta/2 & -k\beta/2 & -k\beta/2 & 0 \\ k\beta/2 & k\beta/2 & 0 & k\beta \end{pmatrix}.$$

Поскольку здесь вновь в невозмущенной задаче уровни $\epsilon_{2,3}$ вырождены, то необходимо найти такие линейные комбинации орбиталей φ_2 и φ_3 , которые будут правильными функциями нулевого приближения. Для определения коэффициентов в этих линейных комбинациях нужно составить вековое уравнение второго порядка, которое отвечает блоку матрицы W , выделенному пунктиром:

$$\begin{aligned} (0 - E^{(1)}) a_2 - (k\beta/2) a_3 &= 0, \\ -(k\beta/2) a_2 + (-k\beta - E^{(1)}) a_3 &= 0, \end{aligned}$$

так что

$$E_2^{(1)} = 0,2071k\beta, \quad \bar{\varphi}_2 = a_2\varphi_2 + a_3\varphi_3 = 0,9239\varphi_2 + 0,3827\varphi_3;$$

$$E_3^{(1)} = -1,2071k\beta, \quad \bar{\varphi}_3 = 0,3827\varphi_2 - 0,9239\varphi_3.$$

Таким образом для собственных значений получим:

i	ϵ_i	$E_i^{(1)}$	$E_i^{(2)}$	$E_i(k=1)$	$E_i^{\text{точн}}$
1	$\alpha + 2\beta$	0	$0,188 k^2\beta$	$\alpha + 2,188\beta$	$\alpha + 2,17\beta$
2	α	$0,207k\beta$	$0,125 k^2\beta$	$\alpha + 0,296\beta$	$\alpha + 0,31\beta$
3	α	$-1,207k\beta$	$-0,125 k^2\beta$	$\alpha - 1,296\beta$	$\alpha - 1,00\beta$
4	$\alpha - 2\beta$	$k\beta$	$0,188 k^2\beta$	$\alpha - 1,188\beta$	$\alpha - 1,48\beta$

Для занятых орбиталей ϕ_1 и ϕ_2 орбитальные энергии получаются достаточно близкими к точным, тогда как для виртуальных орбиталей (незанятых) ϕ_3 и ϕ_4 точность уже не столь хороша (даже уровни E_3 и E_4 пока что имеют неправильный порядок расположения). Такой результат достаточно характерен для задач, в которых требуется находить не только энергию основного, но и возбужденных состояний. Что же касается полной π -электронной энергии $E_\pi = 4\alpha + 4,968\beta$, то она также хорошо воспроизводит точную величину: $E_\pi^{\text{точн}} = 4\alpha + 4,962\beta$.

Глава VIII

Тонкие взаимодействия и кристаллическое поле

§ 1. Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие

Особенности электронных волновых функций определяются не только межэлектронным взаимодействием, т.е. электронной корреляцией, приводящей к большим или меньшим отклонениям от одноэлектронного приближения, но и рядом других взаимодействий, пока не учитывавшихся. Другими словами, в гамильтониане молекулярной системы пока не принимался во внимание ряд слагаемых, приводящих подчас к хотя и не очень сильным, но весьма характерным эффектам. Такие взаимодействия обычно носят название тонких и сверхтонких, а вызываемые ими расщепления вырожденных энергетических уровней обуславливают тонкую и сверхтонкую структуру атомных и молекулярных спектров.

а. Спин-орбитальное взаимодействие. Если отвлечься на момент от квантовомеханического движения электрона в молекуле (в поле ядер и других электронов), то можно вспомнить, что движущийся электрон, обладающий зарядом и магнитным моментом, создает вокруг себя электромагнитное поле, взаимодействующее с другими частицами. С другой стороны, все частицы, движущиеся относительно какой-либо одной из них (например, того же электрона), должны также создавать поле, взаимодействующее, в частности, с магнитным моментом этой частицы.

Так, электрон в одноэлектронном атоме находится в поле ядра, причем ядро будем считать помещенным в начало системы координат. Оно создает кулоновское поле, напряженность которого в каждой точке пространства равна E . С точки же зрения наблюдателя, находящегося в месте расположения перемещающегося электрона, ядро движется и, следовательно, создает вокруг себя и электрическое, и магнитное поле. В простейшем случае, когда электрон движется

относительно ядра прямолинейно и равномерно со скоростью v_i , ядро в месте нахождения электрона создает электромагнитное поле, характеризуемое (в “электронной” системе координат, т.е. с началом на электроне) напряженностями \mathbf{E}' и \mathbf{H}' , связанными с \mathbf{E} , как следует из теории относительности, соотношениями:

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E}, \quad \mathbf{H}' = \frac{1}{c} \mathbf{E} \times \mathbf{v}_i = \frac{1}{m_i c} \mathbf{E} \times \mathbf{p}_i. \quad (8.1.1)$$

Магнитное поле напряженности \mathbf{H}' будет взаимодействовать с собственным магнитным моментом электрона, что приведет к появлению в гамильтониане члена, пропорционального $s_i \cdot \mathbf{H}'$, т.е. $s_i \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{p}_i)$ ¹. Подобного типа выражения возникают и в квантовомеханическом операторе Гамильтона при переходе от уравнения Дирака–Кулона (см. § 5 гл. II) к нерелятивистскому пределу и представлении оператора релятивистского уравнения в виде ряда по степеням p/mc , где p – импульс электрона, m – его масса. При этом члены, которые зависят от спина и появляются в гамильтониане помимо фигурирующих в обычном уравнении Шредингера, будут иметь вид

$$H_{so}(i) = -\frac{e}{mc} s_i \cdot \mathbf{H}_i - \frac{e}{2m^2 c^2} s_i \cdot (\mathbf{E}_i \times \mathbf{p}_i), \quad (8.1.2)$$

так что полный оператор Гамильтона $H = H_0 + H_{so}$, а H_0 – бесспиновый нерелятивистский гамильтониан.

Напряженности \mathbf{E} и \mathbf{H} могут быть обусловлены внешним электромагнитным полем, но они имеют и слагаемые, определяющиеся теми полями, которые связаны с движением частиц в системе, если система многочастичная. При переходе к такой системе обобщение выражения (2) производится обычным образом: берется сумма по всем возможным взаимодействиям частиц между собой. Так, для электрона с индексом i , находящегося в точке \mathbf{r}_i , напряженность \mathbf{E}_i , создаваемая всеми остальными частицами (каждая из них порождает кулоновское поле, а суммарный потенциал φ этого поля в каждой точке пространства создается всеми частицами),

$$\mathbf{E}_i = -\text{grad}_i \varphi = \sum_{j(\neq i)} \frac{e}{r_{ij}^3} \mathbf{r}_{ij} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e}{R_{i\alpha}^3} \mathbf{R}_{i\alpha}, \quad (8.1.3)$$

¹ Выражение (1) справедливо лишь при переходе к другой инерциальной системе координат. Конечно, в системе, где частицы совершают финитное движение, оно несправедливо, но на достаточно малом временном интервале его можно считать выполняющимся хотя бы в среднем.

α – индекс ядра с зарядом $Z_\alpha e$, $\mathbf{R}_{i\alpha}$ – вектор длины $R_{i\alpha}$, направленный от ядра α в точку расположения электрона i , \mathbf{r}_{ij} – аналогичный вектор с началом на электроне j , e – абсолютная величина заряда электрона.

Напряженность магнитного поля в той же самой точке будет определяться выражением:

$$\mathbf{H}_i = \frac{1}{c} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{\mathbf{R}_{i\alpha} \times \mathbf{p}_{i\alpha}}{R_{i\alpha}^3} - \frac{e}{mc} \sum_{j(\neq i)} \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_{ij}}{r_{ij}^3}, \quad (8.1.4)$$

где $\mathbf{p}_{i\alpha} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_{\alpha}$, $\mathbf{p}_{ij} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j$, $q_{\alpha} = Z_{\alpha} e$.

Подставляя (3) и (4) в выражение, получаемое при суммировании (2) по индексам всех электронов, и пренебрегая первой суммой в (4), поскольку она содержит множители вида $1/m_{\alpha}$, а массы ядер более чем на 3 порядка превосходят массу электрона, приходим к оператору

$$H_{SO} = \frac{e^2}{2m^2 c^2} \sum_i s_i \left[\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}^3} l_{i\alpha} - \sum_{j(\neq i)} \frac{1}{r_{ij}^3} l_{ij} + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_{ij}) \right], \quad (8.1.5)$$

где $l_{i\alpha} = \mathbf{R}_{i\alpha} \times \mathbf{p}_i$ – оператор углового момента электрона относительно ядра α и $l_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i$ – оператор углового момента электрона i относительно электрона j . Оба эти момента, будучи умноженными на $\mu_B = e\hbar/2mc$, приводят к соответствующим магнитным моментам $\boldsymbol{\mu}$, тогда как $(e\hbar/2mc)s_i$ отвечает спиновому магнитному моменту $\boldsymbol{\mu}_i^s$. Следовательно, оператор (5) содержит линейную комбинацию членов, каждый из которых есть произведение того или иного орбитального магнитного момента на спиновый магнитный момент, а потому этот оператор и носит название оператора спин-орбитального взаимодействия, что отражено в его обозначении H_{SO} . Слагаемые по i в первой сумме отвечают спин-орбитальному взаимодействию спинового и орбитального магнитных моментов одного и того же электрона, обусловленному электрическим полем ядер; аналогичные слагаемые по i во второй сумме – такому же взаимодействию, но связанному с электрическим полем других электронов; наконец, третья сумма отвечает взаимодействию спинового магнитного момента одного электрона с магнитным орбитальным моментом другого электрона (так называемое взаимодействие “спин – другая орбита”).

Очень часто коэффициенты перед произведениями вида $l_{i\alpha} \cdot s_i$ аппроксимируют некоторыми усредненными числовыми значениями $\xi_{i\alpha}$, которые получили название постоянных (констант) спин-орбиталь-

ного взаимодействия. При такой аппроксимации выражение (5) переходит в следующее:

$$H_{so} = \sum_i \left(\sum_{\alpha} \xi_{i\alpha} l_{i\alpha} \cdot s_i + \sum_{j(\neq i)} \xi_{ij} l_{ij} \cdot s_i \right). \quad (8.1.6)$$

Здесь не выписана последняя сумма в (5), поскольку ею в таком приближении очень часто пренебрегают, как дающей в среднем заметного меньший вклад, чем слагаемые, выписанные в (6).

б. Проявления спин-орбитального взаимодействия. После такого, хотя и весьма упрощенного, но достаточно громоздкого обоснования можно обсудить те следствия, которые определяются спин-орбитальным взаимодействием. Рассмотрим сначала простой пример.

Пусть имеется одноэлектронный атом, для которого, как следует из (6), оператор H_{so} будет очень простым: $H_{so} = \xi l \cdot s$. В отсутствие этого оператора бесспиновое уравнение Шредингера сводится к задаче о водородоподобном атоме, решениями которой являются функции

$$\Phi_{n, l, m, s} = R_{n, l}(r) Y_{l, m}(\vartheta, \varphi) \sigma_s$$

(σ_s – спиновая функция: либо α , либо β), а собственными значениями (связанных состояний) невозмущенного оператора – величины

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}.$$

При этом ради простоты принято, что ядро находится в начале системы координат, и использована атомная система единиц. Операторы l и s не действуют на радиальную функцию $R_{n, l}$, так что при дальнейшей записи ее можно опустить, и использовать обозначение $|l, m; s_z\rangle$ для произведения $Y_{l, m} \sigma_s$. Кроме того, оператор $l \cdot s = l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z$ можно представить через операторы повышения–понижения (см. п. б § 2 гл. II):

$$l \cdot s = \frac{1}{2} (l_+ s_- + l_- s_+) + l_z s_z$$

($l_{\pm} = l_x \pm i l_y$, $s_{\pm} = s_x \pm i s_y$). Все операторы, стоящие в правой части этого равенства, не выводят функции $|l, m; s_z\rangle$ за пределы пространства функций с одним и тем же l и не меняют спинового квантового числа $s = 1/2$. Они меняют лишь m и s_z .

Оператор $\xi l \cdot s$ можно рассматривать как возмущение V исходного оператора Гамильтона H_0 . При заданных l и s функции $|l, m; s_z\rangle$

отвечают одному и тому же значению энергии, т.е. вырождены. Для того, чтобы найти правильные (по теории возмущений) функции нулевого приближения, необходимо записать линейные комбинации $\Psi_k = \sum c_{k;m,s_z} |l, m, s_z\rangle$, составить систему линейных уравнений

$$\sum (V_{m,s_z,m',s'_z} - \lambda_k \delta_{m,m'} \delta_{s_z,s'_z}) c_{k,m',s'_z} = 0$$

и найти ее решения. Чтобы не загромождать текст общими выкладками, положим $l = 1$. Тогда $m = 1, 0, -1$ и имеется 6 базисных функций $|1, 1; s_z\rangle, |1, 0; s_z\rangle$ и $|1, -1; s_z\rangle$, причем $s_z = \pm 1/2$. Согласно результатам § 2 гл. II имеем:

$$l_{\pm} |l, m \pm 1; s_z\rangle = \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)} |l, m \pm 1; s_z\rangle,$$

$$s_{\pm} |l, m; s_z \pm 1\rangle = \sqrt{\left(\frac{1}{2} \mp s_z\right)\left(\frac{1}{2} \pm s_z + 1\right)} |l, m; s_z \pm 1\rangle,$$

что приводит к следующей матрице оператора возмущения:

$m; s_z$	$1; 1/2$	$1; -1/2$	$0; 1/2$	$0; -1/2$	$-1; 1/2$	$-1; -1/2$
$1; 1/2$	$1/2$	0	0	0	0	0
$1; -1/2$	0	$-1/2$	$\sqrt{2}/2$	0	0	0
$0; 1/2$	0	$\sqrt{2}/2$	0	0	0	0
$0; -1/2$	0	0	0	0	$\sqrt{2}/2$	0
$-1; 1/2$	0	0	0	$\sqrt{2}/2$	$-1/2$	0
$-1; -1/2$	0	0	0	0	0	$1/2$

Определение ее собственных значений и коэффициентов $c_{k;m,s_z}$ дает следующие выражения для правильных функций нулевого приближения и соответствующих поправок первого порядка к невозмущенной энергии E_0 :

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= |1, 1; 1/2\rangle & E_1^{(1)} &= \xi/2, \\
 \varphi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|1, 1; -1/2\rangle + \sqrt{2} |1, 0; 1/2\rangle \right] & E_2^{(1)} &= \xi/2, \\
 \varphi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\sqrt{2} |1, 1; -1/2\rangle - |1, 0; 1/2\rangle \right] & E_3^{(1)} &= -\xi, \\
 \varphi_4 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\sqrt{2} |1, 0; -1/2\rangle + |1, -1; 1/2\rangle \right] & E_4^{(1)} &= \xi/2, \\
 \varphi_5 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[|1, 0; -1/2\rangle - \sqrt{2} |1, -1; 1/2\rangle \right] & E_5^{(1)} &= -\xi, \\
 \varphi_6 &= |1, -1; -1/2\rangle & E_6^{(1)} &= \xi/2.
 \end{aligned} \tag{8.1.8}$$

Нетрудно убедиться, что функции φ_i являются не только правильными функциями нулевого приближения, но и точными собственными функциями оператора $H_0 + H_{so}$ (после умножения их на одну и ту же радиальную функцию $R_{n,l}$). Кроме того, функции $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ и φ_5 не являются собственными для операторов l_z и s_z , т.е. несмотря на симметрию поля, в котором находится электрон, в этих состояниях проекция углового момента не сохраняется. Можно проверить, однако, что эти функции являются собственными для операторов полного момента

$$j^2 = (l + s)^2 = l^2 + s^2 + 2l \cdot s; \quad j_z = l_z + s_z. \quad (8.1.9)$$

Собственное значение	Функция					
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
j^2	$\frac{15}{4} = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right)$	$\frac{15}{4}$	$\frac{3}{4} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$	$\frac{15}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{15}{4}$
j_z	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$

Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие для водородоподобного атома в шестикратно вырожденном $2P$ -состоянии приводит к расщеплению вырожденного уровня на два: $E_0 + \xi/2$ и $E_0 - \xi$, первый из которых четырехкратно вырожден и отвечает квантовому числу полного момента $j = 3/2$, тогда как второй двукратно вырожден и отвечает $j = 1/2$. Нетрудно заметить, что эти значения j равны соответственно $l + s$ и $l - s$, т.е. тем значениям, которые и должны получаться при сложении моментов (см. п. δ § 2 гл. II). Величина расщепления равна $3\xi/2$ и зависит, очевидно, от постоянной спин-орбитального взаимодействия. Коль скоро ξ есть некоторое среднее от величины, пропорциональной $1/R_{ix}^3$, то основной вклад при усреднении будет получаться от области пространства вблизи ядра, т.е. от тех волновых функций, которые заметно отличны от нуля вблизи ядра и даже в молекулах носят существенно "атомный" характер. В то же время следует учесть, что s -орбитали вклада в спин-орбитальное взаимодействие не дают.

В целом постоянные спин-орбитального взаимодействия зависят от заряда ядра, а также от главного n и орбитального l квантовых

чисел: ξ_{nl} . Можно прямым вычислением показать, что в водородоподобных атомах $\xi_{nl} \sim Z^4/n^3$. В многоэлектронных атомах происходит экранирование ядра электронами, и зависимость от Z и n становится не столь резко выраженной и более сложной. В любом случае спин-орбитальное взаимодействие наиболее велико для электронов внутренних оболочек тяжелых атомов, а в молекулах – для электронов внутренних оболочек атомных остовов, что позволяет и для молекул характеризовать величины этого взаимодействия с помощью атомных постоянных.

Возникающее расщепление уровней, вырожденных в отсутствие спин-орбитального взаимодействия, проявляется как тонкая структура спектров. Так, у щелочных металлов низший возбужденный уровень 2P расщепляется на два: $^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2}$. У Na ($Z = 11, n = 3$) это расщепление составляет $\sim 17 \text{ см}^{-1}$, у K ($Z = 19, n = 4$) $\sim 58 \text{ см}^{-1}$, тогда как у Cs ($Z = 55, n = 6$) оно достигает уже величины 554 см^{-1} . У атомов галогенов эти расщепления для np -электронов еще больше, а постоянные ξ_{nl} для F 272 см^{-1} , для Cl 587 см^{-1} , а для I 5060 см^{-1} . При таких больших величинах ξ_{nl} квантовые числа L и S , а также и понятие мультиплетности теряют смысл, что приводит к необходимости рассматривать лишь полный момент импульса отдельного электрона (j_i) и момент импульса всей системы в целом ($J = \sum_i j_i$).

Запреты на переходы между уровнями с разной мультиплетностью также снимаются, что приводит, например, к появлению в спектрах полос, отвечающих переходам между триплетными и синглетными состояниями (так называемая фосфоресценция). Интенсивность таких переходов обычно тем больше, чем больше матричный элемент оператора спин-орбитального взаимодействия на функциях тех состояний, которые участвуют в переходе.

Выше оператор спин-орбитального взаимодействия был записан в виде, включавшем спиновый магнитный момент электрона и орбитальные моменты электронов относительно различных точек пространства. Без сомнений, этими членами не исчерпываются все слагаемые этого оператора: в него должны быть включены операторы, отвечающие взаимодействию спиновых магнитных моментов ядер с орбитальными магнитными моментами электронов и ядер. Однако, поскольку получаемые при этом выражения обратно пропорциональны массам частиц, фигурирующих в таких слагаемых, то соответ-

ствующие члены будут приводить к заметно меньшим расщеплениям, обуславливающим наряду с другими факторами сверхтонкую структуру энергетического спектра. Так, оператор спин-орбитально-го взаимодействия электронов и ядер имеет вид

$$H_{en}^{so} = \sum_{i,\alpha} a_{i\alpha} I_i \cdot I_\alpha, \quad (8.1.10)$$

где $a_{i\alpha} = 2g_\alpha \mu_n \mu_B / R_{i\alpha}^3$, $\mu_B R_{i\alpha}^{-3} = e\hbar/2mc$ – боровский магнетон (для электрона), $\mu_n = e\hbar/2m_p c$ – ядерный магнетон (масса m_p равна массе протона) и I_α – спин ядра α . Постоянная g_α , носящая название g -фактора для ядра α , есть коэффициент пропорциональности между спином ядра, умноженным на μ_n , и его магнитным моментом. Связанное с H_{en}^{so} расщепление составляет обычно величины порядка нескольких тысячных обратного сантиметра (см^{-1}): например, для состояния $^2P_{1/2}$ атома Na усредненная величина $a_{i\alpha} = 94,5$ МГц, а для состояния $^2P_{3/2}$ 19,1 МГц, т.е. примерно 0,003 – 0,001 см^{-1} .

в. Спин-спиновое взаимодействие. Это взаимодействие спиновых магнитных моментов электронов и ядер имеет такое же происхождение, что и спин-орбитальное взаимодействие. Спин-спиновой взаимодействию электронов отвечает следующая составляющая полного гамильтониана:

$$H_{ss}^e = \sum_{i < j} (g_e \mu_B)^2 \frac{r_{ij}^2 (s_i \cdot s_j) - 3(r_{ij} \cdot s_i)(r_{ij} \cdot s_j)}{r_{ij}^5}. \quad (8.1.11)$$

Здесь g_e – электронный g -фактор, равный для свободного электрона 2,002319. В круглых скобках, как всегда, стоят скалярные произведения векторных операторов, так что, например, $s_i \cdot s_j = s_{ix} s_{jx} + s_{iy} s_{jy} + s_{iz} s_{jz}$. Оператор (11) приводит к расщеплению энергетического уровня спинового мультиплета даже в отсутствие внешнего магнитного поля. По этой причине такое расщепление называют расщеплением в нулевом поле; оно характерно для каждого несинглетного состояния молекулы и определяется методом электронного парамагнитного резонанса.

Так например, уровень триплетного состояния молекулы под влиянием электронного спин-спинового взаимодействия расщепляется в зависимости от симметрии электронной волновой функции, т.е. симметрии ядерного остова, на две или три компоненты. Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть матрицы гамильтониана (11) для

двухэлектронной задачи в базисе трех функций $\psi(1,2)\alpha(1)\alpha(2)$, $\psi(1,2)\beta(1)\beta(2)$ и $\psi(1,2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$, отвечающих компонентам триплета. В случае сферической симметрии системы (например, атома) расщепления не происходит, при осевой симметрии (линейная молекула) уровень расщепляется на два и при симметрии группы D_{2h} или более низкой – на три уровня, как показано на рис. 8.1.1. Величина расщепления при симметрии D_{2h} определяется двумя так называемыми параметрами расщепления в нулевом поле:

$D = 3\langle\psi\alpha\alpha | H_{ss}^e | \psi\alpha\alpha\rangle$ и $E = \langle\psi\alpha\alpha | H_{ss}^e | \psi\beta\beta\rangle$ (см. рисунок). При $D > 0$ и $E > 0$ низший уровень отделен от среднего на величину $D - E$, а от верхнего – на $D + E$. Как правило, $|D| < 0,1 - 0,2 \text{ см}^{-1}$ (за исключением ряда радикалов типа метилена, где $|D|$ достигает величины $0,7 - 2,0 \text{ см}^{-1}$), а $|E| < 0,01 - 0,05 \text{ см}^{-1}$.

Спин-спиновое взаимодействие собственных магнитных моментов электронов и ядер, а также ядер с ядрами представляется такого же типа операторами, что и (11) с частичной или полной заменой

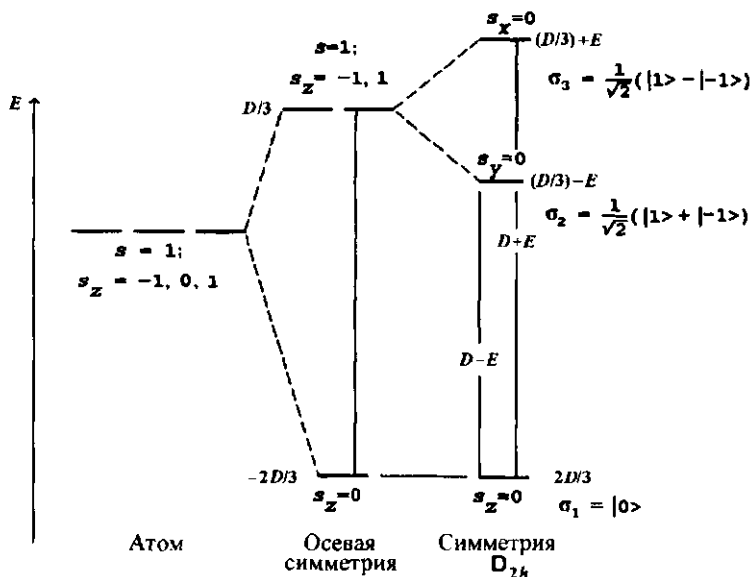


Рис. 8.1.1. Расщепление в нулевом поле уровня триплетного состояния. Обозначения спиновых функций: $|1\rangle = |\alpha\alpha\rangle$; $|0\rangle = (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$ и $|-1\rangle = |\beta\beta\rangle$. D и E – параметры расщепления в нулевом поле; s_x , s_y и s_z – собственные значения операторов s_x , s_y и s_z соответственно.

операторов s_j на операторы I_α и с соответствующей заменой расстояний между частицами¹. Так, ядерное спин-спиновое взаимодействие, обычно представляемое оператором

$$H_{ss}^n = \sum_{\alpha < \beta} J_{\alpha\beta} (I_\alpha \cdot I_\beta),$$

характеризуется постоянными (константами) $J_{\alpha\beta}$ ядерного спин-спинового взаимодействия, зависящими от расстояния между ядрами как $R_{\alpha\beta}^{-3}$, в силу чего их обычно определяют только для пар близко расположенных ядер. В большинстве случаев для таких пар ядер $20 < J_{\alpha\beta} < 250$ Гц ($1 \text{ Гц} \approx 3,336 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$). Эти постоянные, как и постоянные расщепления в нулевом поле, а также постоянные электрон-электронного и электрон-ядерного спин-спинового взаимодействия являются характерными величинами для каждой молекулы, для каждого окружения ядра α или пары ядер α и β другими ядрами.

г. Методы электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса (ЭПР и ЯМР). Эти методы основаны на использовании расщепления вырожденных уровней энергии молекулы (или атома) во внешнем поле. Как уже говорилось в § 4 гл. II, наличие магнитного момента у системы, равного для подсистемы электронов $\mu_B(L + gS)$, где L и S – орбитальный момент и спин, а $g \approx 2,0$, приводит при наличии внешнего магнитного поля напряженности H к появлению в гамильтониане членов вида

$$H_f = \mu_B(L + gS)H, \quad (8.1.12)$$

к которым должны быть добавлены все обсуждавшиеся выше операторы спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. Предположим пока ради простоты, что $L = 0$, т.е. орбитальный момент отсутствует¹. Тогда остается так называемый электронный спиновой гамильтониан вида

$$H_S = \mu_B g J H + \mu^2 g^2 \sum_{i < j} \frac{r_{ij}^2 (s_i \cdot s_j) - 3(r_{ij} \cdot s_i)(r_{ij} \cdot s_j)}{r_{ij}^5}. \quad (8.1.13)$$

¹ В выражении (11) при этом оставляют обычно лишь члены, содержащие скалярные произведения спиновых операторов, поскольку остальные слагаемые дают заметно меньший вклад.

² Этот случай весьма характерен для многоатомных молекул, поскольку поле ядер в них, как правило, не обладает высокой симметрией и электронный угловой момент не сохраняется, не является интегралом движения, так что среднее значение его в стационарном состоянии обращается в нуль.

Для уже упоминавшейся двухэлектронной задачи, например для атома в состоянии 3S , находящегося в поле симметрии D_{2h} , этот гамильтониан может быть сведен к такому

$$H_S = \mu_B g \mathbf{J} \mathbf{H} + D \left(J_z^2 - \frac{1}{3} J^2 \right) + E (J_x^2 - J_y^2), \quad (8.1.14)$$

где D и E – уже упоминавшиеся параметры расщепления в нулевом поле. Первое слагаемое приводит к расщеплению исходного уровня на три равноотстоящие компоненты, тогда как второе меняет эквидистантное расположение уровней (рис.8.1.2), причем эти изменения будут зависеть от того, ориентировано ли внешнее магнитное поле по направлению z , x или y либо по какому-то еще (промежуточному) направлению.

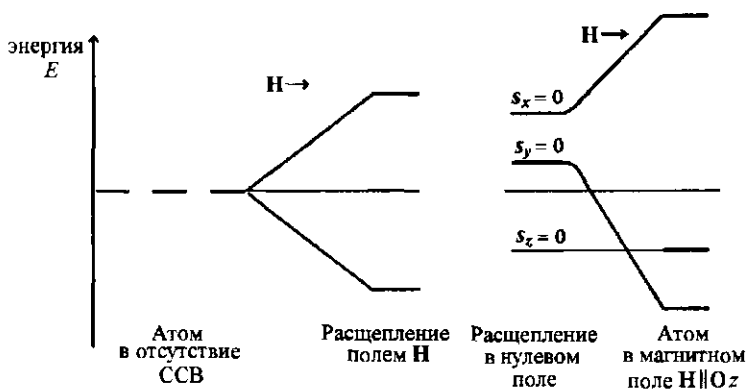


Рис. 8.1.2. Расщепление уровней энергии атома при наличии внешнего магнитного поля (крайняя правая диаграмма отвечает случаю поля, параллельного оси Oz ; если поле параллельно оси Ox , то сохраняет свое положение уровень с $s_x = 0$ и т. д.).

Если к тому же рассмотреть для этой задачи матричные элементы дипольного момента перехода, то можно установить, что переходы разрешены только для состояний $\Delta m_s = \pm 1$, где m_s – квантовое число проекции спина ($-1, 0$ и $+1$ в данном случае) на направление внешнего поля. Следовательно, можно наблюдать два перехода ($-1 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$) с разными частотами, причем эти частоты зависят от напряженности внешнего поля \mathbf{H} и от ориентации молекулы относительно направления поля. В отсутствие спин-спинового взаимодействия наблюдалась бы только одна частота перехода, поскольку переходы $-1 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow 1$ по частоте совпадали бы. В целом же тонкая структура спектра, обусловленного такими переходами, будет зависеть

от параметров расщепления в нулевом поле, которые в свою очередь тесно связаны со структурой молекулы.

Экспериментально это построение реализуется в методе электронного парамагнитного резонанса (в английской транскрипции название метода несколько точнее соответствует лежащей в его основе идее: *electron spin resonance*, ESR). В методе ЭПР как раз исследуются расщепления вырожденных уровней мультиплетных состояний молекул, возникающие под влиянием внешнего магнитного поля, и тонкая структура наблюдаемых спектров, связанных с переходами между расщепленными компонентами этих уровней.

Весьма похожие идеи лежат в основе метода ЯМР, в котором также наблюдаются переходы между расщепившимися в магнитном поле компонентами, обусловленными различными проекциями магнитных спиновых моментов ядер на направление поля, а тонкая структура таких спектров ЯМР связана с наличием межъядерного спин-спинового взаимодействия. Отметим лишь, что если метод ЭПР может быть применен к системам в состояниях с мультиплетностью, большей 1, то метод ЯМР пригоден для всех тех систем, в которых есть ядра с отличным от нуля спином (^1H , ^{13}C и др.).

Задачи

1. Провести полностью рассмотрение расщепления во внешнем магнитном поле уровней дублетного и триплетного состояний с учетом расщепления в нулевом поле.

2. Пусть имеется состояние 2P атома В. Какова должна быть структура уровней для этого атома, если учитывать спин-орбитальное взаимодействие ?

3. Рассмотреть решения задачи с гамильтонианом (14) для двухэлектронной системы в триплетном состоянии при условии, что поле направлено вдоль оси: а) z ; б) x ; в) y .

§ 2. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов

В химии сравнительно часто встречаются соединения, в которых внешнее окружение того или иного атома (иона) или группы атомов оказывает сравнительно слабое воздействие на них, так что их влияние, по крайней мере при начальном рассмотрении, может быть

принято за возмущение. К тому же в подобных системах внешнее окружение имеет, как правило, высокую симметрию, что позволяет прежде всего учесть влияние окружения для вырожденных уровней и найти правильные (по симметрии) волновые функции нулевого приближения и уровни энергии в первом порядке теории возмущений. Обычно при этом имеется некоторый центральный атом либо ион, например переходного металла, и его окружение в виде тех или иных симметрично расположенных лигандов¹, хотя в качестве центральных могут встретиться и группы атомов, например уранильная группа UO_2 . Поскольку внешнее поле часто создается также кристаллическим полем, т.е. окружением иона в кристалле, и именно эти задачи были начальными при построении излагаемого ниже подхода, он получил название теории кристаллического поля.

а. Одноэлектронная задача. Атом с p -электроном.

Пусть имеется некоторый атом или ион, который имеет на внешней p -оболочке один электрон (часто говорят в этих случаях об одном p -электроне), а остальные его электроны можно рассматривать вместе с ядром как некий эффективный остов. Если теперь поместить этот атом во внешнее поле, обладающее более низкой симметрией, чем сферическая, то, вообще говоря, произойдет расщепление p -уровня. При этом в поле октаэдрической и тетраэдрической симметрии вырождение сохранится, тогда как в поле с симметрией правильного квадрата (D_{4h}) уровень расщепится на два (типа A_{1u} и типа E_u), в поле тригональной симметрии (D_{3h}) – также на два (A'' и E''), а в поле симметрии D_{2h} – на три (B_{1u} , B_{2u} и B_{3u}). Такое рассмотрение можно продолжить на поля другой симметрии, однако общая картина, по видимому, достаточно ясна.

Если вместо p -электрона имеется d -электрон, то расщепления возникают уже в полях и октаэдрической, и тетраэдрической симметрии: в первом случае – на два уровня состояний типа E_g и T_{2g} , во втором – также на два уровня состояний типа E и T_2 ². При более низкой симметрии появляется система из трех уровней (например, для D_{6h} : $A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$; для D_{3h} : $A' + E' + E''$), а при дальнейшем

¹ Слово “лиганд” происходит от немецкого *Liegend*, означающего нечто лежащее. Исходное ударение в нем падает на первый слог, хотя очнь часто в русском языке его произносят как лиганд.

² Обычно в теории кристаллического поля трехкратно вырожденные представления обозначают буквой T , а не F , чему мы и будем следовать ниже.

понижении симметрии – из 4 и 5 уровней (например, для D_{4h} : $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$; для D_{2h} : $2A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$ и т.п.).

Открытым вопросом при этом остается, какой из получаемых уровней будет лежать ниже, какой выше. Для того, чтобы ответить на него, необходимо решить соответствующее вековое уравнение с возмущением, определяемым лигандами. Однако, поскольку для любой из точечных групп можно сказать, по какому из неприводимых представлений преобразуется та или иная (p - или d -) функция либо линейная комбинация этих функций, то можно непосредственно оценить, каковы должны быть средние значения энергии на этих функциях. Для этого к тому же можно использовать качественные рассуждения о том, какие интегралы должны быть меньше, а какие больше, и каков у них должен быть знак.

Пусть, например, взята задача о центральном атоме (катионе) с одним p -электроном при внешнем поле тригональной симметрии, создаваемом тремя точечными лигандами 1, 2 и 3, лежащими в плоскости xy , так что лиганд с индексом 1 находится на оси Ox , как то изображено на рис. 8.2.1. Орбиталь p_z преобразуется по представле-

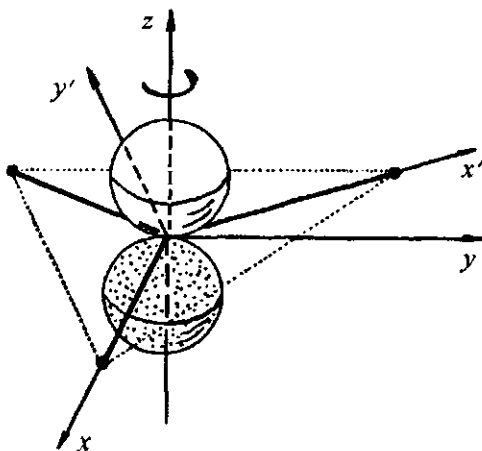


Рис. 8.2.1. Поле тригональной симметрии и орбиталь p_z центрального атома.

нию A_2'' , орбитали p_x и p_y – по представлению E' . Возмущение, вносимое лигандами, можно записать в виде суммы вкладов от каждого лиганда: $V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r}) + V_3(\mathbf{r})$. Энергия состояния a_2'' будет тогда представляться следующим образом:

$$E(a_2'') = \langle p_z | H_0 + V_1 + V_2 + V_3 | p_z \rangle = E_0 + 3\beta, \quad (8.2.1a)$$

где $\beta = \langle p_z | V_i | p_z \rangle$. Если лиганд – точечный положительный заряд, то $\beta < 0$, при точечном отрицательном заряде $\beta > 0$. Для состояния e' можно вычислить среднее значение гамильтониана лишь на одной компоненте:

$$E(e') = E_0 + \langle p_x | V_1 + V_2 + V_3 | p_x \rangle.$$

Введем следующие обозначения: $\langle p_x | V_1 | p_x \rangle = \alpha$ и, очевидно, $\langle p_y | V_1 | p_y \rangle = \langle p_z | V_1 | p_z \rangle = \beta$. Кроме того, заметим, что орбитали p_x и p_y можно записать через орбитали p_x' и p_y' , повернутые относительно исходных на угол φ (в положительном направлении):

$$\begin{aligned} p_x &= \cos\varphi p_x' - \sin\varphi p_y', \\ p_y &= \sin\varphi p_x' + \cos\varphi p_y'. \end{aligned}$$

При рассмотрении интеграла $\langle p_x | V_2 | p_x \rangle$ можно представить тогда p_x через орбиталь p_x' , направленную к лиганду 2, и орбиталь p_y' . Для этого надо выполнить поворот на угол $\varphi = 2\pi/3$:

$$\begin{aligned} \langle p_x | V_2 | p_x \rangle &= \\ &= \cos^2\varphi \langle p_x' | V_2 | p_x' \rangle + \sin^2\varphi \langle p_y' | V_2 | p_y' \rangle - 2\sin\varphi \cos\varphi \langle p_x' | V_2 | p_y' \rangle. \end{aligned}$$

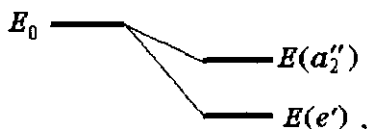
С учетом введенных выше обозначений и того, что интеграл $\langle p_x' | V_2 | p_y' \rangle$ по соображениям симметрии равен нулю, в результате получим

$$\langle p_x | V_2 | p_x \rangle = \langle p_x | V_3 | p_x \rangle = \frac{1}{4}\alpha + \frac{3}{4}\beta,$$

так что окончательно

$$E(e') = E_0 + \frac{3}{2}\alpha + \frac{3}{2}\beta. \quad (8.2.16)$$

Опять-таки из качественных соображений можно с уверенностью утверждать, что $|\beta| < |\alpha|$. Поэтому при наличии точечных лигандов с положительным зарядом, когда $\alpha, \beta < 0$, низшим уровнем будет $E(e')$, а высшим – $E(a_2'')$:



тогда как при лигандах с отрицательным зарядом расположение уров-

ней меняется на обратное. Обычно при построении таких энергетических диаграмм в качестве нуля отсчета берут ту величину энергии, которая отвечает сумме E_0 и общего для всех уровней сдвига, обусловленного сферически симметричной частью потенциала. В данном случае такой величиной будет $E_0 + \alpha + 2\beta$.

б. Одноэлектронная задача. Атом с d -электроном. Совершенно аналогично можно рассмотреть задачи об относительном расположении уровней атома с одним d -электроном в полях различной симметрии. Например, в поле октаэдрической симметрии при 6 эквивалентных точечных лигандах в вершинах октаэдра будем иметь

$$E(e_g) = \langle d_{x^2-y^2} | H_0 + \sum_i V_i(\mathbf{r}) | d_{x^2-y^2} \rangle = E_0 + 4\alpha + 2\beta, \quad (8.2.2a)$$

где $\alpha = \langle d_{x^2-y^2} | V_1 | d_{x^2-y^2} \rangle$ и $\beta = \langle d_{x^2-y^2} | V_5 | d_{x^2-y^2} \rangle$ (см. рис. 8.2.2). Для трехкратно вырожденного уровняя

$$E(t_{2g}) = \langle d_{xy} | H_0 + \sum_{i=1}^6 V_i(\mathbf{r}) | d_{xy} \rangle = E_0 + 4\alpha' + 2\beta, \quad (8.2.2б)$$

причем $\alpha' = \langle d_{xy} | V_1 | d_{xy} \rangle$. О соотношении величин α и α' говорить трудно, однако численные оценки со слэтеровскими (или водородоподобными) функциями показывают, что $\alpha > \alpha'$.

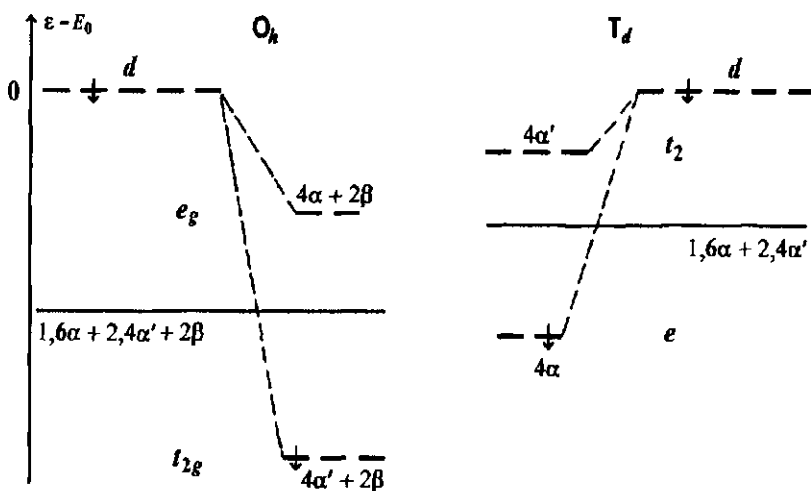


Рис. 8.2.2. Влияние кристаллического поля октаэдрической (O_h) и тетраэдрической (T_d) симметрии на орбитальные энергии атома с одним d -электроном.

В поле тетраэдрической симметрии (см. тот же рисунок) результаты получаются весьма похожие:

$$E(e) = E_0 + 4\alpha \quad (\alpha = \langle d_{x^2-y^2} | V_1 | d_{x^2-y^2} \rangle),$$

$$E(t_2) = E_0 + 4\alpha' \quad (\alpha' = \langle d_{xy} | V_1 | d_{xy} \rangle),$$

причем опять-таки численные оценки приводят к соотношению $\alpha < \alpha'$. Следовательно, общая картина расщепления d -уровня в полях различной симметрии будет выглядеть так, как показано на рис. 8.2.3. Очевидно, что для каждого поля той или иной симметрии величины E_0 будут, вообще говоря, различными, и лишь для удобства сопоставления расщеплений в качестве нуля отсчета, например для поля симметрии T_d , принята величина $E_0 + 1,6\alpha + 2,4\alpha'$, а расстояние $4\alpha' - 4\alpha$ между уровнями $E(e)$ и $E(t_2)$ обозначено через Δ (так что $3E(t_2) + 2E(e) = 0$):

$$E(t_2) = 0,4\Delta, \quad E_0 = 0, \quad E(e) = -0,6\Delta.$$

Для системы с одним электроном все состояния будут дублетными. Однако, как сказано в предыдущем параграфе, существует

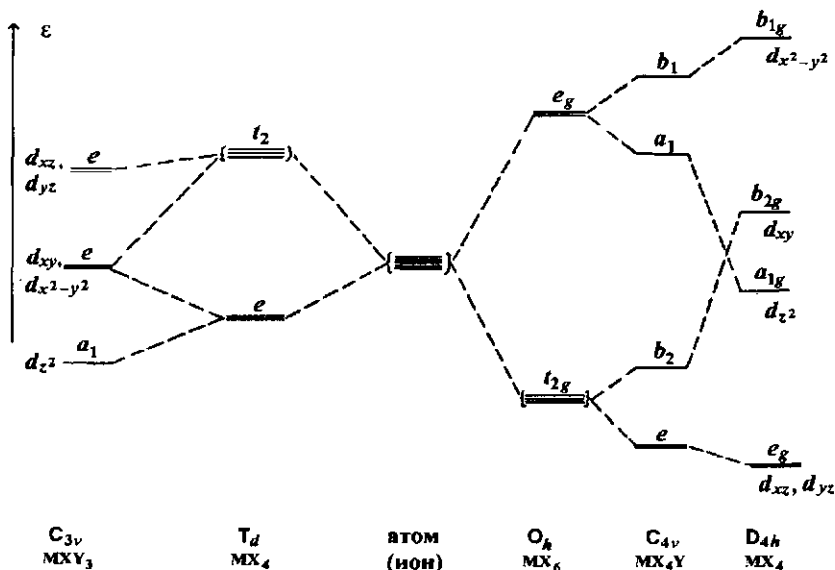


Рис. 8.2.3. Расщепление d -уровня в полях различной симметрии. Для каждого типа симметрии общий сдвиг уровней, обусловленный сферически симметричной частью потенциала, принят за нуль отсчета. Указаны также общие формулы соединений, которые могут иметь соответствующий тип симметрии.

спин-орбитальное взаимодействие, которое приведет к дополнительному расщеплению уровней. Так, уровень t_2 , которому отвечают 6 функций

$$\begin{aligned} \psi_1 &= d_{xz}\alpha, & \psi_2 &= d_{yz}\alpha, & \psi_3 &= d_{xy}\alpha; \\ \psi_4 &= d_{xz}\beta, & \psi_5 &= d_{yz}\beta, & \psi_6 &= d_{xy}\beta, \end{aligned} \quad (8.2.4)$$

при наличии спин-орбитального взаимодействия, представляемого оператором $H_{s_0} = \xi l \cdot s = (\xi/2)(l_{+s_-} + l_{-s_+} + 2l_{zs_z})$, расщепится на два, которым будут отвечать в первом порядке теории возмущений энергии $E_1(t_2) = E_0 + 4\alpha' + \xi$ и $E_2(t_2) = E_0 + 4\alpha' - \xi/2$, причем первый из них будет вырожден двукратно, а второй – четырехкратно. Волновые функции будут линейными комбинациями функций ψ_i . Например, для уровня E_1 в нулевом порядке теории возмущений

$$\begin{aligned} \psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1 + \psi_2 + \psi_6) = \frac{1}{\sqrt{3}}(d_{xz}\alpha + d_{yz}\alpha + d_{xy}\beta), \\ \psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-\psi_4 + \psi_5 + \psi_3) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-d_{xz}\beta + d_{yz}\beta + d_{xy}\alpha). \end{aligned} \quad (8.2.5)$$

Следует заметить, что в отсутствие сферической или цилиндрической симметрии электронные волновые функции уже не будут собственными для операторов моментов импульса (l^2 , s^2 и j^2). Классифицировать же состояния при малом возмущении, вносимом спин-орбитальным взаимодействием, можно по типам симметрии, добавляя при необходимости дополнительные индексы, например at_2 и bt_2 .

Возможна, однако, и обратная ситуация, когда спин-орбитальное взаимодействие велико, а кристаллическое поле, создаваемое лигандами, слабое. В этом случае в качестве возмущения удобно взять поле лигандов $V = \sum_i V_i$, а оператор спин-орбитального взаимодействия включить в невозмущенный гамильтониан. Функции (8.2.4) должны быть дополнены еще четырьмя:

$$\psi_7 = d_{x^2-y^2}\alpha, \quad \psi_8 = d_{z^2}\alpha, \quad \psi_9 = d_{x^2-y^2}\beta, \quad \psi_{10} = d_{z^2}\beta, \quad (8.2.6)$$

после чего имеет смысл вспомнить, что операторы l_v и s_v ($v = x, y, z$) не выводят соответствующие сомножители в ψ_i за пределы пространств функций с заданными l и s (в данном случае 2 и 1/2 соответственно). Кроме того, при наличии спин-орбитального взаимодействия для свободного атома функции будут собственными для оператора $j^2 = (l + s)^2$ с собственными значениями $l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$, т.е. $2 + 1/2 = 5/2$ и $2 - 1/2 = 3/2$. Найти отвечающие этим

собственным значениям функции несложно. Прежде всего отметим, что функции

$$\psi_7 = d_{x^2-y^2} \alpha = R(r) \sin^2 \vartheta \frac{e^{2i\varphi} + e^{-2i\varphi}}{2} \alpha,$$

$$\psi_3 = d_{xy} \alpha = R(r) \sin^2 \vartheta \sin 2\varphi \alpha = R(r) \sin^2 \vartheta \frac{e^{2i\varphi} - e^{-2i\varphi}}{2i} \alpha$$

составлены как сумма и разность функций, собственных для l_z и s_z . В частности,

$$\varphi_{5/2, 5/2} (d_{x^2-y^2} + id_{xy}) \alpha = R(r) \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi} \alpha$$

есть функция, собственная для $j_z = l_z + s_z$ с собственным значением $\frac{5}{2}$ и для j^2 с собственным значением $\frac{5}{2}(\frac{5}{2} + 1) = \frac{35}{4}$. Действуя на эту функцию оператором $j_- = l_- + s_-$, будем получать собственные для j_z функции с меньшими значениями j_z :

$$\begin{aligned} j_- \varphi_{5/2, 5/2} &= (l_- + s_-) \varphi_{5/2, 5/2} = \sqrt{(j + j_z)(j - j_z + 1)} \varphi_{5/2, 3/2} = \\ &= \sqrt{5} \varphi_{5/2, 3/2} = R(r) \sin^2 \vartheta \left(2e^{i\varphi} \alpha + e^{2i\varphi} \beta \right), \end{aligned}$$

так что

$$\varphi_{5/2, 3/2} = \frac{1}{\sqrt{5}} R(r) \sin^2 \vartheta \left(2e^{i\varphi} \alpha + e^{2i\varphi} \beta \right)$$

и далее

$$\varphi_{5/2, 1/2} = \frac{1}{\sqrt{10}} R(r) \sin^2 \vartheta \left(\sqrt{6} e^{i0\varphi} \alpha + 2e^{i\varphi} \beta \right),$$

$$\varphi_{5/2, -1/2} = \frac{1}{\sqrt{10}} R(r) \sin^2 \vartheta \left(2e^{-i\varphi} \alpha + \sqrt{6} e^{i0\varphi} \beta \right),$$

$$\varphi_{5/2, -3/2} = \frac{1}{\sqrt{5}} R(r) \sin^2 \vartheta \left(e^{-2i\varphi} \alpha + 2e^{-i\varphi} \beta \right),$$

$$\varphi_{5/2, -5/2} = R(r) \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi} \beta.$$

Заменяя в этих выражениях $e^{\pm 2i\varphi}$ на $\cos 2\varphi \pm i \sin 2\varphi$ и $e^{\pm i\varphi}$ на $\cos \varphi \pm i \sin \varphi$, а также $e^{i0\varphi}$ на 1, получим выражения для $\varphi_{5/2, j_z}$ непосредственно через функции ψ_i . Получающиеся линейные комбинации хоть и просты, но громоздки, в силу чего выписывать их не будем. Важно лишь то, что появляются 2 термина ${}^2D_{5/2}$ и ${}^2D_{3/2}$, которые при введении кристаллического поля расщепляются далее на

компоненты в зависимости от симметрии поля (см. выше задачу об одном d -электроне).

Обычно для атомов расщепления термов с различными j невелики, что определяет тонкую структуру атомных спектров. Гораздо большие расщепления возникают в тех случаях, когда на исходной вырожденной оболочке находится не один электрон, а несколько.

в. Случай двух электронов. Рассмотрим основные черты тех результатов, которые получаются при переходе к системам с несколькими электронами на вырожденной оболочке, например к системе с двумя d -электронами. В такой задаче число состояний, отвечающих одной и той же конфигурации, заметно возрастает. Действительно, если использовать в качестве базиса функции (4) и (6) при рассмотрении двухэлектронных конфигурационных функций состояния Ψ_k , то полное число различных однодетерминантных функций, которые можно построить на этом базисе, будет равно: $C_{10}^2 = 45$ (число сочетаний из 10 функций по 2). Часть таких детерминантов будет отвечать триплетным состояниям: их число равно $2C_5^2 + \frac{1}{2}C_5^1 \cdot C_4^1 = 30$ (первое слагаемое – число детерминантов с одной и той же спиновой функцией типа $\det\{d_{xy}\alpha, d_{xz}\alpha\}$, второе – с различными функциями типа $\det\{d_{xy}\alpha, d_{xz}\beta\} + \det\{d_{xy}\beta, d_{xz}\alpha\}$). Оставшиеся 15 функций отвечают синглетным состояниям. Все эти состояния для свободного атома можно классифицировать далее по квантовым числам полного момента импульса $L = l_1 + l_2$. При этом, однако, удобнее работать не с функциями d_{xy} , d_{xz} и т.п., а с функциями, собственными для проекции момента l_z . Введем для этих функций обозначение $|l, m; s, s_z\rangle$ и для нашего конкретного случая опустим ради простоты символы $l = 2$ и $s = 1/2$. Тогда одноэлектронные базисные функции будут следующими:

$$\varphi_1 = |2, 1/2\rangle, \quad \varphi_2 = |1, 1/2\rangle, \quad \varphi_3 = |0, 1/2\rangle, \quad \varphi_4 = |-1, 1/2\rangle, \quad \varphi_5 = |-2, 1/2\rangle;$$

$$\varphi_6 = |2, -1/2\rangle, \quad \varphi_7 = |1, -1/2\rangle, \quad \varphi_8 = |0, -1/2\rangle, \quad \varphi_9 = |-1, -1/2\rangle, \quad \varphi_{10} = |-2, -1/2\rangle.$$

Любое произведение двух таких функций характеризуется вполне определенными значениями $L_z = l_{1z} + l_{2z}$ и $S_z = s_{1z} + s_{2z}$. Так, $L_z\varphi_1(1)\varphi_2(2) = 3\cdot\varphi_1(1)\varphi_2(2)$, $S_z\varphi_1(1)\varphi_2(2) = 1\cdot\varphi_1(1)\varphi_2(2)$ и т.п.

Максимальная проекция L_z и, следовательно, максимальное квантовое число полного момента импульса равно 4 для функции $\Psi_1 = \det\{|2, 1/2\rangle, |2, -1/2\rangle\}$. Эта функция отвечает 9-кратно вырожденному состоянию 1G . Остальные функции этого состояния могут быть

получены при действии оператора L_- на функцию Ψ_1 . Они уже будут представлять собой в общем случае линейные комбинации однодетерминантных функций. Другим синглетным состояниям отвечают $\Psi_2 = \det\{|1, 1/2\rangle, |1, -1/2\rangle\}$ и $\Psi_3 = \det\{|0, 1/2\rangle, |0, -1/2\rangle\}$ с квантовыми числами полного момента 2 и 0, а также функции, которые получаются из Ψ_2 и Ψ_3 при последовательном действии оператора L_- . Эти состояния по обычной классификации должны быть обозначены как 1D и 1S (всего получится $5 + 1 = 6$ функций, что с 9 функциями для состояния 1G даст указанное выше число 15).

Функции триплетных состояний представляются похожим способом: выбирается любая пара функций φ_i с одной и той же спин-функцией, записывается двухэлектронная функция, например $\Psi_4 = \det\{|2, 1/2\rangle, |1, 1/2\rangle\}$, после чего из нее строятся две другие компоненты триплета с помощью оператора S_- . Функция Ψ_4 отвечает квантовому числу полного момента $L = 3$, т.е. это – одна из функций 3F -состояния. Функции второго триплетного состояния получаются с помощью оператора L_- из функции $\Psi_5 = \det\{|1, 1/2\rangle, |0, 1/2\rangle\}$; они отвечают $L = 1$ и состоянию 3P . Таким образом, получается 3 синглетных и 2 триплетных состояния, которые за счет межэлектронного взаимодействия будут иметь различную энергию. Какое из этих состояний основное и какова последовательность возбужденных состояний, ответить без количественных оценок энергии в рамках рассматриваемого одноэлектронного приближения затруднительно. Можно лишь сказать, что состояние с максимальной мультиплетностью будет скорее всего основным, а если таких состояний несколько, то ниже по энергии будут те состояния, орбитальная структура которых позволяет электронам находиться как можно дальше друг от друга (как уже говорилось, это утверждение называется правилом Хунда). Для конфигурации d^2 низшим состоянием оказывается 3F , за ним следует 1D , далее 3P , затем 1G и, наконец – 1S (см. рис. 8.2.4). Предсказать такую последовательность без численных оценок нельзя.

Волновые функции, построенные указанным способом, без сомнений, являются приближенными, хотя и могут быть далее уточнены при введении конфигурационного взаимодействия. Их характерной особенностью является то, что они – собственные для операторов полного углового момента L и полного спина S многоэлектронной системы. Иными словами, эти функции построены в приближении LS -связи, или связи Рэссела–Саундерса. При наличии сильного спин-орбитального взаимодействия лучшим нулевым приближением оказываются

базисные функции, собственные для операторов j^2 и j_z . В таком подходе говорят о конфигурационных функциях состояния, отвечающих jj -связи (или $\omega\omega$ -связи, что то же). Обычно на начальном этапе рассмотрения используют приближение LS -связи.

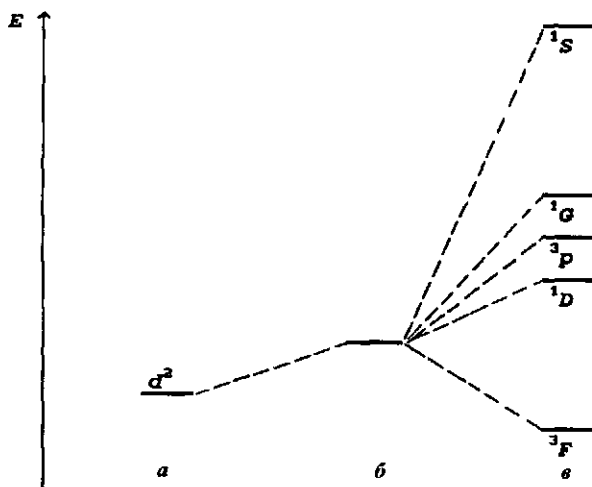


Рис. 8.2.4. Расщепление уровней энергии для состояний, отвечающих конфигурации d^2 в октаэдрическом поле лигандов: a – уровень в отсутствие взаимодействия между электронами; b – сдвиг уровня под влиянием сферически симметричной части потенциала межэлектронного отталкивания; c – расщепление при полном учете межэлектронного отталкивания.

г. Слабое и сильное кристаллическое поле. Определение волновых функций отдельных состояний позволяет далее перейти к установлению того, как расщепляются исходные уровни при переходе к этим состояниям под влиянием кристаллического поля, которое предполагается настолько слабым, что расщепление уровней можно находить по теории возмущений. Здесь в силу вступает анализ примерно такого же типа, что и для одноэлектронной задачи, однако с той разницей, что матричные элементы возмущения должны вычисляться на двухэлектронных функциях. Не будем заниматься этими выкладками, а лишь укажем, что, например, в октаэдрическом поле 3F -состояние расщепляется на состояния $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$ и $^3A_{2g}$ (в порядке возрастания энергии при отрицательных лигандах), 1D – на $^1T_{2g}$ и 1E_g и т.д. В целом конфигурация d^2 порождает в октаэдрическом поле 11 состояний, а при учете спин-орбитального взаимодействия картина становится еще более сложной.

Если же кристаллическое поле является достаточно сильным, так что расщепления, им обусловленные, превосходят таковые от межэлектронного отталкивания, то целесообразнее в качестве начального приближения взять функции и уровни энергии каждого из электронов в кристаллическом поле и лишь потом ввести межэлектронное отталкивание как возмущение. При таком подходе начальным оказывается то приближение, которое уже было обсуждено в п. б. Для одного электрона появляются два уровня: t_{2g} и e_g , для второго — такие же два уровня. Функции для двух электронов будут иметь вид детерминантов (или их линейных комбинаций), построенных из базисных функций $\chi_i(t_{2g})$, $i = 1, 2, 3$ и $\chi_k(e_g)$, $k = 1, 2$. Как показывает теория групп, все произведения функций, преобразующихся по каким-либо представлениям группы, также преобразуются по представлению, являющемуся прямым произведением исходных. Двухэлектронные функции будут, следовательно, преобразовываться по представлениям

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= T_{2g} \times T_{2g} \Rightarrow {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g} \quad (\text{конфигурация } t_{2g}^2), \\ \Gamma_2 &= T_{2g} \times E_g \Rightarrow {}^3T_{2g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^1T_{1g} \quad (\text{конфигурация } t_{2g}e_g), \\ \Gamma_3 &= E_g \times E_g \Rightarrow {}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g} \quad (\text{конфигурация } e_g^2). \end{aligned}$$

Здесь справа в равенствах выписаны представления, для которых могут быть построены соответствующие антисимметричные волновые функции либо синглетных, либо триплетных состояний, что указано слева вверху у символа представления цифрой допустимой мультиплетности состояния. Представления, порождаемые каждым прямым произведением, приведены в порядке возрастания энергии соответствующих состояний (заметьте выполнение правила Хунда для каждой конфигурации).

Действительность, конечно, сложнее, чем представленные простые модели. Поэтому случаи слабого и сильного поля рассматривают лишь как предельные, на основе которых можно построить корреляционные диаграммы, связывающие уровни состояний одних и тех же типов симметрии и представляющие зависимости уровней от некоторого параметра, характеризующего переход от слабого к сильному полю. Такие корреляционные диаграммы для большого числа электронных конфигураций в полях симметрии различных точечных групп были впервые построены японскими учеными Я. Танабе и С. Сугано в 1956 г. и называются диаграммами Танабе–Сугано.

д. Теория поля лигандов. Более точное рассмотрение соединений с центральным атомом, окруженным лигандами, получится, если считать лиганды не точечными зарядами, а атомами или ионами, в ядрах которых центрированы атомные орбитали, используемые для построения молекулярных орбиталей системы в целом. При этом из орбиталей лигандов предварительно получают орбитали симметрии, которые и комбинируют с орбиталями центрального атома той же самой симметрии.

Пусть в простейшем случае на каждом из ядер лигандов октаэдрического окружения центрального атома (иона) центрирована одна s -функция, так что имеется 6 функций, переходящих друг в друга при операциях симметрии группы O_h . Эти функции порождают приводимое шестимерное представление Γ , характеры которого определяются просто: это те числа лигандов, которые при операциях симметрии остаются на местах. Так, при операции C_4 не меняют своего положения 2 лиганда (на оси вращения), при отражении в плоскости σ_h — 4 лиганда (лежащие в этой плоскости) и т.д. Если записать характеры представления Γ , а потом воспользоваться обычным соотношением для выяснения того, какие неприводимые представления в нем содержатся, то получим $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$, так что линейные комбинации s -орбиталей лигандов входят только в молекулярные орбитали указанных типов симметрии. Аналогичное построение можно выполнить и для p -орбиталей лигандов, предварительно ориентируя их определенным образом на каждом центре: например, выбрав для каждого центра ось z совпадающей с осью, которая проходит через лиганд и центральный атом. При этом орбитали p_z всех лигандов будут преобразовываться лишь друг через друга, а орбитали p_x и p_y дадут приводимое 12-мерное представление и т.д.

В целом такой подход получил название теории поля лигандов. Он весьма близок обычному методу молекулярных орбиталей, но используется прежде всего для высокосимметричных систем с предварительным этапом построения из исходного базиса орбиталей симметрии.

е. Области применения. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов широко использовались при установлении того, какое состояние комплексного соединения является основным и какова его мультиплетность (что определяет магнитные свойства комплекса и его спектр ЭПР), каковы величины расщеплений для низших уровней, а следовательно, и каков спектр того или иного комп-

лексного соединения, что будет происходить с этим спектром при понижении симметрии (при замене одних лигандов другими) и т.п. Обычно в комплексных соединениях металлов первого переходного ряда расщепления составляют от 7000 до 20000 см^{-1} , а второго – примерно в 1,5 раза больше. По величине вызываемых расщеплений у одного и того же центрального атома лиганды могут быть расположены в ряд, называемый спектрохимическим. Для наиболее распространенных лигандов такие ряды, имеющие, очевидно, лишь качественный характер, широко представлены в научной литературе.

В целом теория кристаллического поля имеет прежде всего качественную направленность, хотя во многих случаях дает и вполне приемлемые количественные результаты, особенно при полуэмпирическом подходе, когда параметры теории определяются из сравнения с экспериментальными величинами, например с частотами первых переходов. Успех ее связан с активным использованием симметрии соединений, которая играет определяющую роль в подобных задачах вне зависимости от уровня используемого квантовохимического приближения. Опора на свойства симметрии и теорию групп позволили теории кристаллического поля и теории поля лигандов достичь при всей их простоте весьма широкой области применения и продемонстрировать силу простых моделей в современной квантовой химии.

Корреляционные диаграммы и учет симметрии

§ 1. Корреляционные диаграммы

Корреляционной диаграммой в общем случае называют графическое представление изменения энергии либо другого свойства системы при изменении параметров, определяющих эту систему (см. § 4 гл. VI). Как правило, в качестве параметров выступают межъядерные расстояния, валентные углы и другие величины, задающие геометрическую конфигурацию молекулы, либо связанные с ними величины, например порядки связей.

Выше мы уже сталкивались с корреляционными диаграммами, в настоящем же параграфе будут расширены принципы, используемые при их построении, и обсуждены дополнительно возникающие вопросы.

а. Правило непересечения. Заметную роль при построении корреляционных диаграмм играет правило непересечения, тесно связанное с наличием или отсутствием симметрии у молекулярной системы. Рассмотрим сначала простой пример. Пусть электронное волновое уравнение $H_e \Phi(\mathbf{r}, R) = E_e(R) \Phi(\mathbf{r}, R)$ решается вариационным методом в базисе двух функций Φ_1 и Φ_2 , так что

$$\Phi = c_1(R) \Phi_1 + c_2(R) \Phi_2, \quad (9.1.1)$$

где R – совокупность переменных, задающих геометрическую конфигурацию молекулы. При решении векового уравнения второго порядка $H C_i = E_i C_i$ определятся два корня: $E_1 = E_{e1}(R)$ и $E_2 = E_{e2}(R)$. Если $H_{kl} = \langle \Phi_k | H_e | \Phi_l \rangle$ ($k, l = 1, 2$) – элементы матрицы \mathbf{H} , то

$$E_{1,2}(R) = \frac{(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}}}{2}. \quad (9.1.2)$$

Собственные значения E_1 и E_2 зависят от R , поскольку зависимость от R присуща матричным элементам H_{kl} . Возникает при

этом естественный вопрос, когда возможно выполнение равенства $E_1 = E_2$, т.е. когда две потенциальные поверхности $E_{e1}(R)$ и $E_{e2}(R)$ могут пересечься? Формула (2) отчетливо показывает, что равенство собственных значений достигается при выполнении двух условий:

$$H_{11}(R) = H_{22}(R) \quad \text{и} \quad H_{12}(R)H_{21}(R) = 0. \quad (9.1.3)$$

Для двухатомных молекул, где имеется лишь один геометрический параметр – межъядерное расстояние R , в общем случае система уравнений (3) будет несовместна, откуда следует утверждение о том, что потенциальные кривые двухатомных молекул не пересекаются. Пересечение оказывается возможным, лишь если хотя бы одно из условий (3) выполняется автоматически, например, если функции Φ_1 и Φ_2 относятся к разным типам симметрии (преобразуются по разным неприводимым представлениям) и тогда – в силу теоремы Вигнера–Эккарта – недиагональный матричный элемент обращается в нуль: $H_{12} = 0$. Поэтому более точная формулировка правила непересечения такова: потенциальные кривые двух состояний одного и того же типа симметрии, как правило, не пересекаются, тогда как кривые состояний различных типов симметрии пересекаться могут. Наличие пересечения потенциальных кривых соответствует ситуации, изображенной на рис. 9.1.1а, однако, как правило, они должны вести себя так, как показано на рис. 9.1.1б. Точки R_0 , где кривые I и II сближаются, называют обычно точками псевдопересечения (англ. *avoided crossing*). Правило непересечения было установлено Л. Д. Ландау и К. Зенером (1932–33 гг.).

Другой возможный случай, когда $H_{12} = 0$, отвечает тому, что Φ_1 и Φ_2 – собственные функции оператора H_e . Здесь также нельзя сказать, пересекаются ли E_{e1} и E_{e2} , поскольку никаких избыточных условий не появляется. Положение оказывается несколько парадоксальным: для точных функций определенного ответа о возможности пересечения нет, тогда как для приближенных он есть: как правило, пересечение невозможно. Однако в этой парадоксальности и заключается то, что формулируемое утверждение является всего лишь правилом: раз для приближенных функций поверхности, вообще говоря, не пересекаются, то скорее всего они не будут пересекаться и для точных функций.

Для многоатомных молекул в условиях типа (3) содержится более одного параметра и их несовместности не возникает. Однако если взять сечение потенциальной поверхности, отвечающие одному лишь меняющемуся параметру, например Q_k , и фиксированным

значениям остальных параметров из множества R , то для этого сечения должно появляться опять-таки правило непересечения, коль скоро оно формально отвечает случаю двухатомной молекулы. Для любого другого аналогичного сечения правило тоже должно действовать, так что можно надеяться на его выполнение и для многомерной

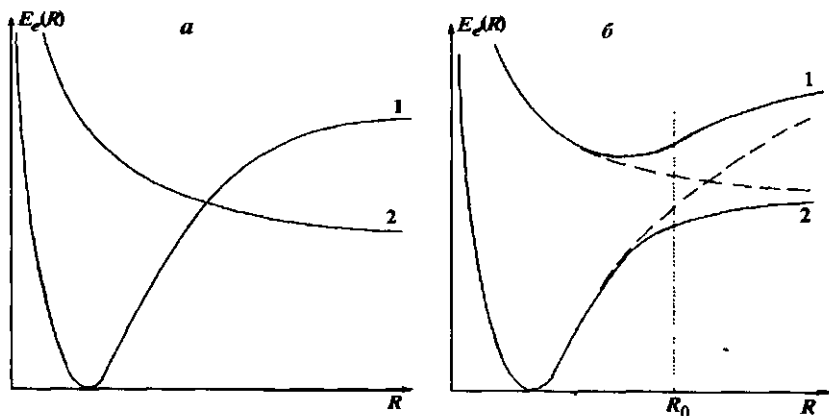


Рис. 9.1.1. Пересечение (а) и псевдопересечени (б) потенциальных кривых.

поверхности. К тому же, в большинстве таких сечений исходная симметрия, как правило, понижается, различия между разными типами неприводимых представлений, характерные для групп высокой симметрии, теряются и все состояния становятся состояниями одного и того же типа симметрии. Например, для группы C_{3v} имеются неприводимые представления A_1 , A_2 и E . При понижении симметрии, например для молекулы NH_3 (при увеличении одного из валентных углов или одного из межъядерных расстояний N–H) до симметрии точечной группы C_s , включающей лишь одну плоскость симметрии σ , происходит следующее упрощение (так называемая редукция) неприводимых представлений:

$$A_1 \rightarrow A', \quad A_2 \rightarrow A'', \quad E \rightarrow A' \oplus A''.$$

Для многоатомных молекул одномерные сечения будут, как правило, соответствовать несимметричным конфигурациям, так что правило непересечения будет для них выполняться. По мере же повышения симметрии возможности для пересечения потенциальных поверхностей (различных типов симметрии) будут становиться все большими.

Отметим, что если число базисных функций Φ , превышает 2, то условие совпадения двух собственных значений все равно можно

представить с помощью двух соотношений, аналогичных в конечном итоге (3). Наличие именно двух условий при числе параметров $n > 2$ означает фактически следующее:

$$R_1 = R_1(R_3, \dots, R_n) \quad \text{и} \quad R_2 = R_2(R_3, \dots, R_n).$$

Таким образом, многообразие точек пересечения есть в общем случае пересечение двух поверхностей, заданных каждая в $(n-1)$ -мерном пространстве, т. е. это многообразие есть некоторая $(n-2)$ -мерная поверхность. Так, для $n=3$ — это одномерная поверхность. Следовательно, потенциальные поверхности двух состояний не касаются друг друга, а пересекаются, как две конические поверхности (соединение поверхностей двух конусов вершинами). Поэтому точки пересечения называют точками конического пересечения.

Часто обоснование правила непересечения проводят на основе теории возмущений, когда выбирают некоторую точку \mathbf{R} вблизи точки пересечения \mathbf{R}_0 , считая приращение потенциала при таком переходе за возмущение. Недостатков у такого рассмотрения несколько: потенциалы кулоновского типа обладают особенностью и такие особенности меняют свое положение при изменении геометрии, что означает, что приращения потенциала не являются малыми; переход от невырожденного случая к вырожденному в теории возмущений требует отдельного внимания и т.п. К тому же в двухуровневом приближении уровни, как следует из формулы (2), всегда будут расходиться, т.е. тенденция к непересечению вносится заранее.

И еще на одну проблему перехода от одних геометрических конфигураций молекулы к другим следует обратить внимание: при малых изменениях геометрии у молекул часто наблюдаются резкие перестройки электронной конфигурации, что также ставит под вопрос правомерность использования теории возмущений и требует особого внимания к правильному выбору начального приближения, т.е. геометрической конфигурации \mathbf{R}_0 и соответствующей функции $\Phi(\mathbf{r}, R_0)$.

б. Орбитальное правило непересечения. В тех случаях, когда орбитали представляют собой собственные функции некоторого фокиана, единого для всех этих орбиталей (например, в рамках ограниченного метода Хартри–Фока для синглетных невырожденных состояний), правило непересечения сохраняет свою силу без каких-либо особых изменений и для орбиталей. Для полносимметричного фокиана при этом матричные элементы $\langle \psi_i | F | \psi_j \rangle$ обращаются в нуль, если спин-орбитали ψ_i и ψ_j либо орбитали ϕ_i и ϕ_j преобразуются по различным неприводимым представлениям, так что для орбиталей каж-

дого типа симметрии получается своя подсистема уравнений (с единым фокианом для всех этих подсистем). Для орбиталей же одного типа совпадение двух собственных значений ε_1 и ε_2 означает наличие двух условий:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | F | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_2 | F | \psi_2 \rangle, \\ \langle \psi_1 | F | \psi_2 \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (9.1.4)$$

аналогичных таковым для полного гамильтониана.

Если фокиан задан в некотором базисе, например трех функций χ_1 , χ_2 и χ_3 данного типа симметрии, то равенство двух орбитальных энергий $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ означает, что в вековом уравнении $\varepsilon^3 - a\varepsilon^2 + b\varepsilon - c = (\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2)(\varepsilon - \varepsilon_3) = 0$ на коэффициенты a , b и c должны быть наложены условия, вытекающие из того, что $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Однако выглядеть все это будет настолько громоздко (особенно если записать коэффициенты a , b и c через матричные элементы $F_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, 2, 3$)), что делать этого не будем, ограничившись лишь общим пониманием того, что и в таком случае появляются некоторые дополнительные условия.

б. Корреляционные диаграммы для двухатомных молекул.

Отчасти об этих диаграммах речь уже шла в § 4 гл. VI. Тем не менее, теперь у нас добавился новый элемент – правило непересечения; кроме того следует сказать, что при построении этих диаграмм используется еще один качественный критерий, следующий из опыта расчетов простейших двухатомных систем в рамках молекулярно-орбитальных приближений (в частности, молекул H_2^+ и H_2). Этот критерий сводится к тому, что орбитальная энергия понижается тем сильнее, чем больше перекрывание соответствующих базисных орбиталей в области между ядрами и чем меньше узловых поверхностей (где орбиталь обращается в нуль) возникает при переходе к молекулярной системе. Последнее утверждение опирается на уже упоминавшуюся теорему Гильберта для одномерных задач и опыт конкретных расчетов. Все подобные утверждения не являются, естественно, жесткими и носят характер лишь правил, сопровождаемых словами “вообще говоря”.

Поведение орбитальных энергий при переходе от разьединенных атомов к молекуле породило даже специальную терминологию: если орбитальная энергия понижается, то такая орбиталь была названа связывающей, если повышается, то разрыхляющей (или антисвязывающей, что возникло при буквальном переводе английского термина

antibonding), а если приближенно остается без изменений, то несвязывающей (*nonbonding*). Эта терминология широко использовалась на начальном этапе квантовой химии, сейчас она встречается гораздо реже.

Как правило, орбитальные корреляционные диаграммы для двухатомных молекул представляются в весьма качественном виде. И хотя для их построения могут быть использованы точные хартри-фоковские энергии, большого смысла это не имеет, поскольку на какую-либо количественную информацию такие диаграммы не претендуют.

Начнем краткое рассмотрение диаграмм с гомоядерных молекул, образованных атомами элементов первого и второго периодов, так что при рассмотрении пределов – разъединенных атомов и объединенного атома – можно ограничиться оболочками с $n \leq 3$. Для двух разъединенных атомов имеем пары вырожденных уровней: $1s_A$ и $1s_B$; $2s_A$ и $2s_B$; $2p_A$ и $2p_B$. При сближении атомов эти уровни расщепляются, переходя в уровни молекулы, каждый из которых будет либо невырожденным, либо максимум двукратно вырожденным в зависимости от типа симметрии той молекулярной орбитали (или орбиталей), которая отвечает данному уровню. В нулевом приближении из пары $1s_A$ и $1s_B$ орбиталей возникают 2 молекулярные орбитали: $1\sigma_g = 1s_A + 1s_B$ и $1\sigma_u = 1s_A - 1s_B$, причем нормировочные коэффициенты ради простоты не выписываются. Аналогичное расщепление возникает и для $2s$ -уровня, так что соответствующие молекулярные орбитали имеют вид: $2\sigma_g = 2s_A + 2s_B$, $2\sigma_u = 2s_A - 2s_B$. Орбитали p_x , p_y и p_z трехкратно вырожденного набора в поле осевой симметрии расщепляются на два поднабора: $\{p_x, p_y\}$ и p_z (ось z направлена по линии, соединяющей ядра). Первый из них порождает молекулярные орбитали $\pi_u = \{p_{xA} + p_{xB}, p_{yA} + p_{yB}\}$ и $\pi_g = \{p_{xA} - p_{xB}, p_{yA} - p_{yB}\}$, тогда как второй – орбитали $\sigma_u = p_{zA} + p_{zB}$ и $\sigma_g = p_{zA} - p_{zB}$. Орбитали σ_u имеют на одну больше узловых поверхностей, чем соответствующие σ_g -орбитали, и должны, следовательно, при сближении атомов А и В быть выше по энергии орбиталей σ_g . Для π -орбиталей картина обратная: у π_u -орбиталей узловых поверхностей меньше, чем у π_g .

Для объединенного атома, когда два ядра начинают расходиться (напомним, что при построении диаграммы межъядерное отталкивание из рассмотрения исключается, чтобы не возникало особенности при $R \rightarrow 0$), атомные орбитали приобретают типы симметрии молекулярной задачи. При этом s -орбиталь (любая) переходит в σ_g -орбиталь, p_z – в σ_u -орбиталь, p_x и p_y – в соответ-

ствующие компоненты π_u -орбитали, d_{z^2} – в σ_g -орбиталь, d_{xz} и d_{yz} – в компоненты π_g -орбитали, $d_{x^2-y^2}$ и d_{xy} – в компоненты δ_g -орбитали.

После всего этого обсуждения с учетом указанных выше правил, прежде всего правила непересечения, приходим для гомоядерных молекул к корреляционной диаграмме вида, изображенного на рис. 9.1.2 и рассмотрим в качестве примера на её основе корреляционную диаграмму для молекулы V_2 . Пример, может быть, и не вполне удачный, ибо при равновесном расстоянии у этой молекулы весьма близко расположены несколько верхних занятых и нижних вакантных орби-

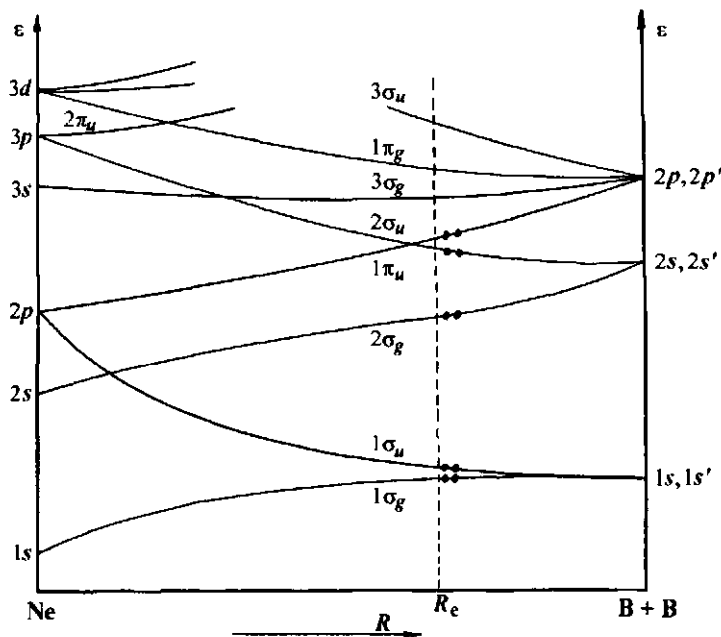


Рис. 9.1.2. Корреляционная диаграмма для гомоядерной двухатомной молекулы (на примере молекулы V_2).

талей, однако он полезен, поскольку одновременно демонстрирует и те трудности, с которыми приходится иметь дело при построении корреляционных диаграмм даже для простых систем.

Отметим предварительно, что при рассмотрении различных электронных конфигураций, которые могут быть выписаны на основе принципа заполнения для орбиталей молекулы, принимается, что основному состоянию отвечает последовательное заполнение орбиталей в порядке возрастания их энергии, тогда как низшим возбужден-

ным – перевод одного или двух электронов с верхних заполненных на низшие вакантные орбитали. При этом изменением всех орбиталей при переходе от одного электронного состояния к другому фактически пренебрегают. Если при заполнении орбиталей возникает конфигурация с открытой электронной оболочкой, например типа $\dots\pi^2$ (многоочие означает остов из замкнутых оболочек), то ей будут соответствовать несколько электронных состояний молекулы, которые в орбитальном подходе все имеют одну и ту же энергию, однако в действительности (при учете межэлектронного взаимодействия) могут существенно различаться по энергии: разница может достигать величин порядка 1 – 3 эВ. В частности, для конфигурации $\dots\pi_u^2$ функция должна преобразовываться по (приводимому) представлению прямого произведения $\Pi_u \otimes \Pi_u = \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_g^- \oplus \Delta_g$, так что этой конфигурации отвечает три электронных состояния различных типов симметрии.

Диаграмма, представленная на рис. 9.1.2, показывает, что молекуле B_2 в основном состоянии скорее всего будет соответствовать электронная конфигурация $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^2$, причем мультиплетность состояния с учетом правила Хунда должна равняться трем, так что основным будет состояние $X^3\Sigma_g^-$ ¹. Вблизи равновесного состояния, как показывают результаты конкретных расчетов, орбитали $2\sigma_u$ и $1\pi_u$ расположены весьма близко по энергии (в пределах 0,1 эВ), что приводит к тому, что для низшего возбужденного состояния $a^5\Delta_u$, отделенного от основного всего лишь на ~0,1 эВ, ведущей электронной конфигурацией будет $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^1 1\pi_u^1 3\sigma_u^1$.

Что дают подобные орбитальные диаграммы? Они позволяют, хотя и весьма качественно, но все же судить о стабильности образующейся молекулы (большое число связывающих и малое число разрыхляющих орбиталей либо наоборот), о том, орбитали какого типа симметрии определяют химическое связывание в рассматриваемой молекуле, о большей или меньшей стабильности ее катиона и аниона относительно нейтральной формы (в зависимости от того, с какой орбитали удаляется электрон), о том, будет ли энергия образования

¹ Основное состояние двухатомных молекул обычно обозначается символом X , следующие за ним в порядке возрастания энергии состояния той же мультиплетности – A , B , C и т.д.; состояния любой другой мультиплетности – a , b , c и т. д.

молекулы увеличиваться или уменьшаться при ее переходе в возбужденные состояния и т.п.

Так, по представленной диаграмме можно говорить о том, что ионизация молекулы B_2 должна приводить к состоянию B_2^+ с конфигурацией $\dots 2\sigma_u^2 1\pi_u$, что отвечает состоянию ${}^2\Pi_u$, либо к состоянию с конфигурацией $\dots 2\sigma_u 1\pi_u^2$, что отвечает по симметрии тем же состояниям, что и у B_2 , но с заменой индекса g на индекс u у символа электронного состояния и с измененной мультиплетностью ($2S + 1 = 2$ и 4). Неопределенность опять-таки возникает из-за того, что по энергии орбитали $2\sigma_g$ и $1\pi_u$ близки друг другу и без дальнейших количественных оценок более определенные высказывания вряд ли допустимы. Низшему триплетному возбужденному состоянию молекулы B_2 должна отвечать одна из следующих конфигураций: $\dots 2\sigma_u 1\pi_u^3$, $\dots 2\sigma_u^2 1\pi_u 3\sigma_g$ и $\dots 2\sigma_u 1\pi_u^2 3\sigma_g$, где многоточие вновь означает остов, не меняющийся при возбуждении ($1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2$). В действительности первое триплетное возбужденное состояние молекулы B_2 есть ${}^3\Sigma_g^+$, что может отвечать лишь последней конфигурации.

Точно таким же способом, как и выше, могут быть построены корреляционные диаграммы для гетероядерных двухатомных молекул. Несколько сложнее для двухатомных молекул построить корреляционные диаграммы для уровней полной электронной энергии (без учета межъядерного отталкивания), прежде всего по той причине, что требуемая информация об электронных состояниях атомов, как правило, более скудна, чем для орбиталей.

в. Диаграммы Уолша. Распространение орбитальных корреляционных диаграмм на трехатомные молекулы позволило А. Уолшу, начиная с 1953 г., проанализировать широкий ряд различных классов трехатомных молекул с целью выяснения того, будет ли для них равновесная конфигурация линейной или нелинейной, будет ли она существенно меняться при электронном возбуждении молекулы или при ионизации и т.п. Для такого анализа корреляционные диаграммы опять-таки рассматриваются в рамках простейшего базиса атомных орбиталей при условии, что в молекуле А–В–С межъядерные расстояния меняются слабо и эти изменения не влияют на общий анализ зависимости энергии от валентного угла. В отличие от двухатомных молекул здесь рассматривается лишь сечение потенциальной поверхности, а предельные значения валентного угла (например,

$\pi/2$ и π) не отвечают каким-либо наблюдаемым конфигурациям. С другой стороны, здесь нет необходимости исключать межъядерное отталкивание, как то делалось при рассмотрении диаграмм для двухатомных молекул.

Построение диаграмм Уолша обсудим на простейшем примере трехатомных гидридов $\text{H}-\text{A}-\text{H}$, где A – атом второго периода. В качестве базиса возьмем $1s$ -орбитали для атомов водорода (обозначим их через h_1 и h_2), а также $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -орбитали для центрального атома. Расстояния $\text{H}-\text{A}$ будем считать одинаковыми для обоих атомов H .

Пусть сначала взята линейная конфигурация ядер (точечная группа симметрии $\text{D}_{\infty h}$). Базисные орбитали для такой системы можно преобразовать в следующие орбитали симметрии:

тип симметрии орбитали	σ_g	σ_u	π_u
орбитали симметрии	$h_1 + h_2, 1s, 2s$	$h_1 - h_2, 2p_z$	$\{2p_x, 2p_y\}$

(ось z – ось симметрии ∞ -го порядка; нормировочные множители не указаны). Орбитали симметрии типа σ_g приводят к трем молекулярным орбиталям: $c_{11} \cdot (h_1 + h_2) + c_{12} \cdot 1s + c_{13} \cdot 2s$, причем коэффициенты c_{ik} определяются эффективным одноэлектронным гамильтонианом. При этом можно надеяться, что орбиталь $1s$ будет носить в значительной степени атомный характер и не будет (так же, как и соответствующая энергия) существенно меняться при изменении валентного угла. В таком случае вековое уравнение сведется к уравнению второго порядка, матричные элементы которого можно рассматривать как некоторые параметры либо как известные из эксперимента величины (по крайней мере, часть из них). Аналогичное положение возникает с орбиталями типа σ_u и их орбитальными энергиями. Орбитали же типа π_u остаются просто атомными орбиталями, так что фактически не меняется и их орбитальная энергия.

Для изогнутой конфигурации с валентным углом $\pi/2$ точечной группой симметрии будет C_{2v} . Орбитали типа σ_g перейдут в орбитали типа a_1 , σ_u – в b_1 , а орбиталь π_u распадется на 2 компоненты, одна из которых (p_y) будет типа a_1 , а вторая – типа b_2 . Далее для каждого типа симметрии должны быть построены соответствующие молекулярные орбитали, после чего уже можно попробовать выяснить, как

меняется характер перекрывания атомных орбиталей при переходе от изогнутой к линейной конфигурации. Так, например, орбиталь $3a_1$ может быть записана в виде $2p_y + \lambda(h_1 + h_2) + \mu \cdot 2s$, причем при $\alpha \approx \pi/2$ она имеет связывающий характер, т.е. ее энергия должна быть ниже энергии атомной орбитали $2p_y$, тогда как при $\alpha \rightarrow \pi$ коэффициенты λ и μ стремятся к нулю и орбитальная энергия должна возрасти, переходя примерно в энергию атомной $2p_y$ -орбитали. Энергия орбитали $1b_2$ сильно меняется при изменении α не должна, тогда как энергия орбитали $1b_1 = 2p_z + \nu(h_1 - h_2)$ должна при увеличении α уменьшаться, поскольку перекрывание $2p_z$ и $h_1 - h_2$ достигает максимума в каждой из областей А – Н₁ и Н₂ – А при линейной конфигурации молекулы.

Это обсуждение можно продолжить, однако, по-видимому, суть используемого подхода ясна. В итоге получается корреляционная диаграмма, изображенная на рис. 9.1.3. Судя по этой диаграмме, при

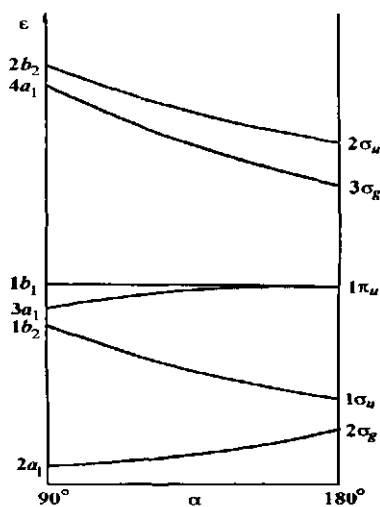


Рис. 9.1.3. Диаграмма Уолша для трехатомных гидридов АН₂ элементов второго периода.

использовании обычного принципа заполнения орбиталей в основном состоянии молекула ВН₂ (5 валентных электронов) должна быть изогнутой (экспериментальное значение равновесного валентного угла $\alpha_e = 131^\circ$), молекулы СН₂, NH₂, OH₂ – также нелинейными ($\alpha_e = 136, 103$ и 105° соответственно), тогда как у молекулы FH₂ должна наметиться явная тенденция к увеличению валентного угла. На основе такой диаграммы можно заключить, что молекула LiH₂ должна быть близка к линейной, а при ионизации ВН₂, т.е. при переходе к ВН₂⁺, валентный угол скорее всего будет уменьшаться и т.д.

Приведенные экспериментальные данные для дигидридов С, N и O показывают мало объяснимое на основе данной диаграммы изменение α_e при переходе от ВН_2 к СН_2 и от СН_2 к NH_2 . Такие детали выходят за пределы возможностей представленного качественного подхода, если при этом не пользоваться какой-либо более точной расчетной информацией. С позиций этой диаграммы, однако, остается непонятным, почему при переходе от NH_2 к NH_2^+ валентный угол увеличивается резко (до 158°), а при переходе от СН_2 к СН_2^+ – увеличивается слабо (до 142°). Нужны дополнительные соображения, например, об отталкивании частично положительно заряженных атомов Н и т.п., однако вряд ли простую корреляционную картину стоит сколько-нибудь активно усложнять. Лучше помнить о ее качественном характере и ограничениях.

В следующем параграфе рассмотрение корреляционных диаграмм будет продолжено на еще одном, хотя и простом, но весьма важном примере.

§ 2. Сохранение орбитальной симметрии

Во всех предыдущих случаях обсуждения корреляционных диаграмм орбитальная симметрия не менялась при сохранении точечной группы симметрии молекулы. С этой точки зрения смысл заглавия настоящего параграфа не вполне прозрачен, однако из дальнейшего он станет яснее.

а. Реакция $2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$. Рассмотрим корреляционную орбитальную диаграмму, отвечающую переходу от двух молекул этилена к молекуле циклобутана. Конечно, в общем случае не вполне ясно, что выбрать в качестве геометрического параметра, задающего такой переход, поскольку каждая из подсистем определяется $3N-6$ параметрами (когда молекулы нелинейны), т.е. для C_4H_8 – тридцатью параметрами. Поэтому придется, по крайней мере при начальном рассмотрении, сузить постановку задачи и рассмотреть лишь такую модель, в которой задание этого параметра было бы очевидным. Например, будем считать, что молекулы этилена сближаются так, что точки, отвечающие серединам межъядерных расстояний С–С в каждой молекуле, находятся на одной прямой, а плоскости равновесных конфигураций обеих молекул перпендикулярны этой прямой (см. рис. 9.2.1). Другими словами, молекулы этилена

сближаются так, что все время сохраняется точечная симметрия D_{2h} для конфигурации ядер.

Следовательно, молекулярные орбитали всей системы можно классифицировать по неприводимым представлениям этой группы. В качестве же параметра, задающего сечение многомерной потенциальной поверхности, выступает расстояние R между указанными

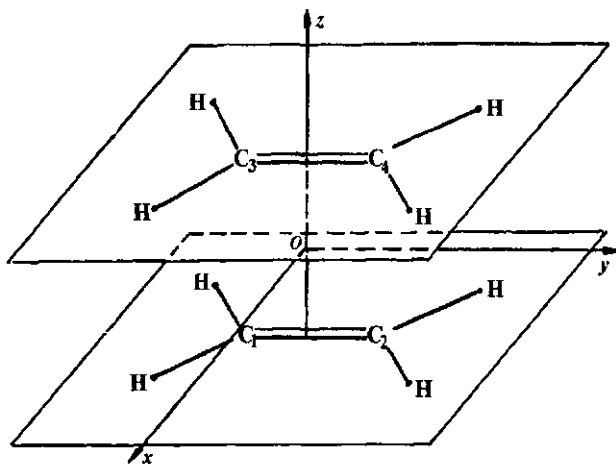


Рис. 9.2.1. Сближение двух молекул этилена по оси z .

точками середин расстояний C–C. При больших R взаимодействие между молекулами C_2H_4 мало и им можно пренебречь, так что орбитали каждой из этих молекул можно классифицировать по неприводимым представлениям группы D_{2h} , присущей этой молекуле. Если таким взаимодействием пренебречь нельзя, то для дальнейшего рассмотрения можно использовать теорию возмущений в той или иной ее форме.

Для одной молекулы этилена возьмем в качестве базиса минимальный валентный базис атомных орбиталей $h_i \equiv 1s_i$ ($i = 1, 2, 3, 4$; i – номер протона) и $2s_\alpha, 2p_\alpha$ ($\alpha = 1, 2$ – номер ядра углерода). Из этих орбиталей можно составить 12 молекулярных орбиталей. Как показывает более детальное рассмотрение, электронной конфигурацией основного состояния является следующая (не указаны, но учтены при нумерации две основные молекулярные орбитали типа a_g и b_{2u}):

$$2a_g^2 3a_g^2 1b_{2u}^2 2b_{3u}^2 1b_{1g}^2 1b_{1u}^2 ;$$

точный порядок следования орбиталей b_{2u}, b_{3u} и b_{1g} при таком

подходе установить трудно, хотя из рассмотрения расположения узловых плоскостей следует вывод о приведенном расположении их по энергии. В этой последовательности первые 5 орбиталей являются σ -орбиталями, а последняя (b_{1u}) – π -орбиталью. Нижней вакантной орбиталью будет также орбиталь π -типа b_{3g} . Если эти первые 5 орбиталей преобразовать на основе той или иной процедуры локализации (см. § 3 гл. VII), то придем к системе четырех эквивалентных орбиталей, примерно отвечающих четырем парам центров С и Н, т.е. к системе четырех локализованных С–Н орбиталей, тогда как пятой орбиталью будет локализованная σ -орбиталь С–С. Эти локализованные орбитали в существенной степени определяются лишь симметрией системы и заметно не меняются при сближении молекул этилена и некотором искажении геометрической конфигурации каждой из молекул, в частности, при таком выходе атомов Н из плоскости, который в итоге должен привести к соответствующей равновесной конфигурации молекулы C_4H_8 . По этой причине, по крайней мере на первых порах, можно ограничиться при дальнейшем обсуждении лишь орбиталями типа b_{1u} от каждой молекулы и, быть может, орбиталями b_{3g} . Эти орбитали имеют вид (нумерация центров представлена на указанном рисунке, тип симметрии пока что указан для изолированных молекул C_2H_4):

$$b_{1u}: \quad \varphi_1 = A(2p_{z1} + 2p_{z2}), \quad \varphi_2 = A(2p_{z3} + 2p_{z4});$$

$$b_{3g}: \quad \varphi_3 = B(2p_{z1} - 2p_{z2}), \quad \varphi_4 = B(2p_{z3} - 2p_{z4}),$$

причем $A = (2 + 2S)^{-1/2}$, $B = (2 - 2S)^{-1/2}$, $S = \langle 2p_{z1} | 2p_{z2} \rangle$. Если учесть грубость всей представленной модели, то, судя по всему, можно пока положить $S = 0$, так что $A = B = 1/\sqrt{2}$.

Орбитали φ_1 и φ_2 при больших R почти вырождены, тогда как при малом взаимодействии между молекулами из этих двух орбиталей согласно теории возмущений получаются линейные комбинации, правильные по симметрии для всей системы:

Тип симметрии	Орбиталь	Тип симметрии	Орбиталь
$a_g (ss)$	$\psi_1 = \varphi_1 - \varphi_2$	$b_{2u} (sa)$	$\psi_3 = \varphi_3 - \varphi_4$
$b_{1u} (as)$	$\psi_2 = \varphi_1 + \varphi_2$	$b_{3g} (aa)$	$\psi_4 = \varphi_3 + \varphi_4$

Орбитали пока выписаны без нормировочных множителей, которые можно при необходимости ввести. В скобках для большей ясности указано поведение функций ψ_i при отражении в плоскостях

xz и xz соответственно: s означает, что функция не меняет знак при таком отражении (симметричная функция), a – что функция меняет знак (антисимметричная функция). Изменение орбитальных энергий при сближении молекул показано слева на рис. 9.2.2.

У молекулы C_4H_8 в отличие от двух изолированных молекул C_2H_4 имеются две химические связи C_1-C_3 и C_1-C_4 , которым в первом приближении отвечают локализованные орбитали (σ -типа)

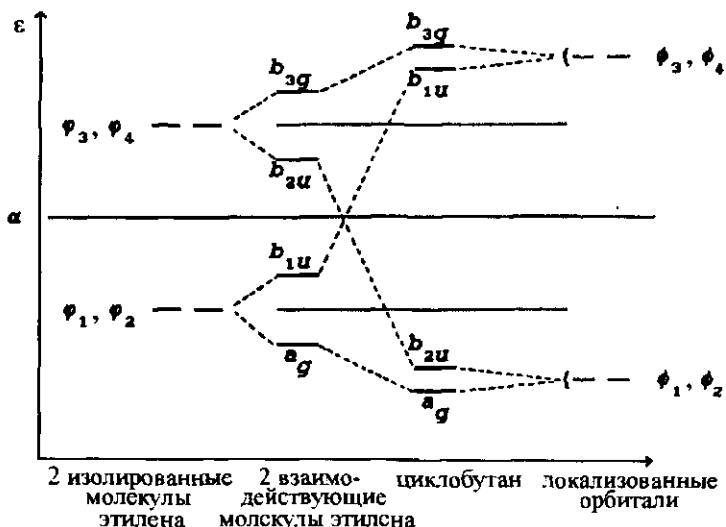


Рис. 9.2.2. Изменение орбитальных энергий при сближении двух молекул этилена с переходом к молекуле циклобутана.

$\phi_1 = 2p_{z1} - 2p_{z3}$ и $\phi_2 = 2p_{z2} - 2p_{z4}$ с орбитальными энергиями ниже энергии π -орбитали ϕ_1 (или ϕ_2). Это утверждение несколько условно, поскольку локализованные орбитали не являются, вообще говоря, каноническими хартри-фоковскими, а потому не отвечают какой-либо определенной орбитальной энергии (как собственному значению фокиана). Тем не менее, если орбитали ϕ_1 и ϕ_2 вырождены, а за счет взаимодействия с молекулярным остовом вырождение снимается, то при малой величине взаимодействия расщепление должно быть небольшим, и две линейные комбинации правильных по симметрии молекулярных орбиталей вновь могут быть сведены к орбиталам ϕ_1 и ϕ_2 , которым можно сопоставить энергию из интервала ϵ_1 и ϵ_2 энергий, отвечающих расщепленным уровням. Именно на основе этих соображений построена правая часть диаграммы рис.9.2.2.

Следующий шаг при построении полной диаграммы очевиден: необходимо соединить линиями корреляции орбитали одной и той же симметрии справа и слева (в порядке возрастания по энергии, если имеются уровни одного и того же типа симметрии). Весьма характерной особенностью получаемой при этом картины будет наличие пересечения двух орбитальных уровней b_{1u} и b_{2u} . Это означает, что основному состоянию двух взаимодействующих молекул этилена отвечает электронная конфигурация $\dots a_g^2 b_{1u}^2$, тогда как молекуле циклобутана $\dots a_g^2 b_{2u}^2$. Следовательно, при медленном (адиабатическом) сближении двух молекул этилена молекула циклобутана образоваться может, но в возбужденном (причем даже не в низшем возбужденном) состоянии, поскольку предполагается выполненным условие сохранения орбитальной симметрии при таком сближении. В качестве медленного сближения может, в частности, рассматриваться столкновение молекул при обычных тепловых энергиях, когда не происходит какого-либо их электронного возбуждения.

Если же исходить из возбужденной конфигурации $\dots a_g^2 b_{1u}^1 b_{2u}^1$, то при переходе к циклической молекуле эта электронная конфигурация сохранится, причем отвечать она будет также возбужденному состоянию. Тем не менее, такой переход уже не потребует столь существенных затрат энергии, как в предыдущем случае. Это означает, что данное превращение $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ можно осуществить фотохимически: при возбуждении одной из молекул излучением с частотой, соответствующей первому переходу, и столкновении ее с невозбужденной молекулой они реагируют и образуется $C_4H_8^*$, который далее либо излучает, либо при столкновении с другими молекулами или стенками теряет энергию возбуждения и переходит в основное состояние.

К аналогичным заключениям о наличии высокого энергетического барьера можно придти и при рассмотрении корреляционной диаграммы для полной энергии, но при одном дополнительном условии: сохранении в одноконфигурационном приближении исходной электронной конфигурации до той точки (точнее области) на пути перехода от одной системы к другой, где возникает возможность пересечения с потенциальной поверхностью другого состояния того же самого типа симметрии. В таких точках почти-вырождения двух состояний система может менять свою электронную конфигурацию, что и происходит, как правило, при рассмотрении электронной задачи

в адиабатическом приближении. Именно при соблюдении данного условия можно придти к выводу о наличии энергетического барьера, в противном же случае, зная только лишь тип симметрии состояния, можно было бы соединить на корреляционной диаграмме два уровня типа A_{1g} , низших справа и слева. Получающаяся в итоге диаграмма представлена на рис. 9.2.3.

б. Правила Вудворда–Хоффмана. Рассмотрение подобного типа примеров различных одностадийных превращений (химических реакций) органических соединений позволило очень интересному

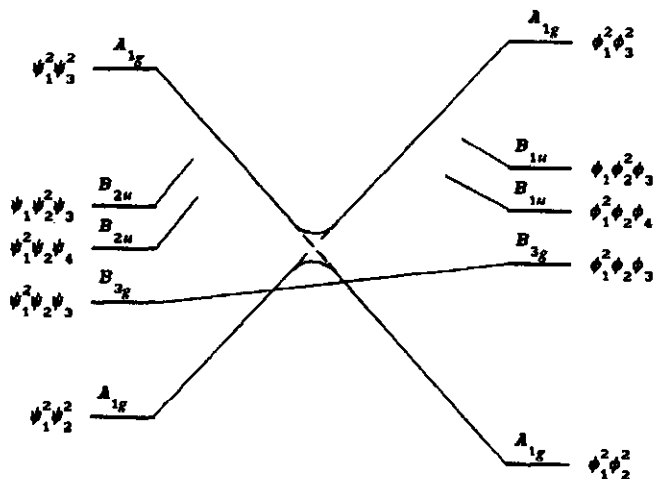


Рис. 9.2.3. Корреляционная диаграмма для уровней энергии π -электронных состояний при превращении $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$. Справа и слева указаны электронные конфигурации и отвечающие им типы симметрии электронных состояний.

альянсу двух ученых – химика-органика Р. Вудворда¹ и физико-химика, специалиста в области квантовой химии Р. Хоффмана – сформулировать набор простых правил, позволяющих выявить наличие или отсутствие энергетического барьера на пути реакции. Первые публикации Р. Вудворда и Р. Хоффмана в этом направлении появились в 1965 г., вызвав широчайший поток исследований для различных типов реакций органических соединений.

¹ Вудворд Роберт (1917-79) - известный американский химик-органик, иностранный член АН СССР. Возглавляемым им научным коллективом установлено строение и проведен синтез таких биологически важных соединений, как хинин, кортизон, хлорофилл, витамин B_{12} и др. Лауреат Нобелевской премии (1965).

Эти правила (сохранения орбитальной симметрии) сводятся к следующим:

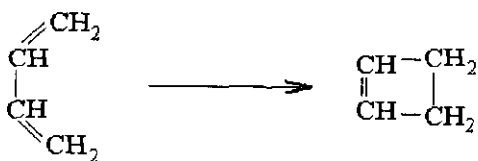
1. В каждой реакции должны быть выделены и рассмотрены отдельно одностадийные акты, обычно называемые синхронными, или согласованными реакциями¹. (Название обусловлено тем, что в этих реакциях появление новых химических связей и исчезновение старых идет одновременно, согласованно.)
2. При построении корреляционной диаграммы “исходные вещества – продукты реакции” должны быть выделены те элементы симметрии, которые присутствуют вдоль всего пути реакции и относительно которых сохраняется тип симметрии молекулярных орбиталей вдоль этого пути.
3. Выбранные для анализа корреляционной диаграммы элементы симметрии обязательно должны пересекать связи, возникающие и исчезающие в рассматриваемом процессе. Точнее говоря, они должны пересекать те валентные штрихи в химических формулах, которые меняются в ходе реакции. Для анализа бесполезны те элементы симметрии, по отношению к которым все орбитали корреляционной диаграммы ведут себя одинаково, скажем симметричны или антисимметричны (например, плоскость σ_{yz} при сближении двух молекул этилена).
4. При установлении корреляций должна быть восстановлена высшая симметрия, присущая системе в отсутствие различий во влиянии заместителей, при замене гетероатомов на изоэлектронные им углеродные группировки и т.п. Тем не менее, после первоначального анализа на основе корреляционной диаграммы, отвечающей высшей симметрии, следует тщательно выяснить возможные особенности и изменения, которые могут быть обусловлены присутствием в молекуле именно гетероатомов, ибо даже порядок расположения орбитальных уровней у них может быть иным, чем у эквивалентных углеродных группировок.

в. Электроциклические реакции. Первоначально подход на основе принципа сохранения орбитальной симметрии был развит Р. Вудвордом и Р. Хоффманом для электроциклических реакций,

¹ Используют также совсем неудачное для русского языка название концертные реакции, поскольку в английском языке слово *concert* как прилагательное имеет основной смысл “действующие вместе”, тогда как в русском слово концертный означает лишь “относящийся к концерту”.

закрывающихся в циклизации системы с n π -электронами и образованием системы с $(n - 2)$ π -электронами и двумя σ -электронами. Ниже мы иногда будем пользоваться этим языком, подразумевающим, что из исходной системы с числом электронов на π -орбиталях, равным n , возникает новая система, в которой это число уменьшается на 2 и появляется еще одна σ -орбиталь, заполненная двумя электронами. Обратная реакция также называется электроциклической.

Классическим примером таких реакций служит обратимое превращение бутадиен \leftrightarrow циклобутен



Было обращено внимание на то, что в этих системах возможны два различных способа циклизации: при образовании новой связи между концевыми (в сопряженной системе) атомами С у каждого из этих атомов происходит такое перемещение заместителей, что один из них оказывается над плоскостью цикла, другой – под плоскостью. Другими словами, при таком перемещении группы CH_3 в 1,4-диметилбутадиене либо окажутся одновременно над плоскостью цикла, либо одна – над плоскостью цикла, другая – под ней. Фактически происходит поворот плоскостей $\text{C}(\text{H}_3)\text{--C}_i\text{--H}$ ($i = 1$ или 4) на угол $\sim \pi/2$ либо по, либо против часовой стрелки, как это показано на рис. 9.2.4.

Попробуем теперь для таких процессов построить корреляционные диаграммы. При этом будем считать, что у (диметил)бутадиена можно ограничиться лишь системой π -орбиталей и влиянием метильных групп на эти орбитали можно пренебречь, из-за чего и поставлены выше скобки у “диметил”. Исходный набор орбиталей и орбитальных энергий возьмем из хюккелевской задачи и учтем, что симметрия исходной системы C_{2v} . Группы CH_3 при повороте даже на малый угол выходят из плоскости, и симметрия понижается до группы C_s при дисротаторном процессе (плоскость симметрии σ_{xz}) и до C_2 при конротаторном процессе (ось симметрии Oz). Следовательно, классификация орбиталей при этих двух процессах проводится по разным элементам симметрии. Конечное состояние системы отвечает замкнутому циклу, причем возникает новая σ -орбиталь (из двух π_x -орбиталей атомов С, концевых в π -системе), которая в случае связывания должна отвечать такому перекрыванию (повернутых) π_x -

орбиталей, при котором не возникает узловой плоскости между соответствующими ядрами С. Кроме того, образуется и π -орбиталь φ_π из p_x -орбиталей атомов C_3 и C_4 (того же типа, что в этилене). При дисротаторном процессе (C_2) и орбиталь φ_σ , и орбиталь φ_π имеют тип симметрии a' , тогда как у исходного бутадиена низшая занятая

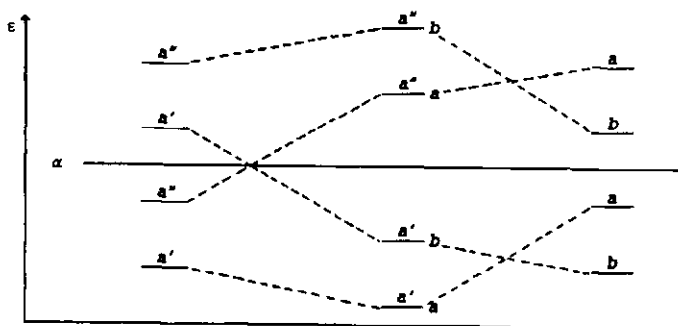
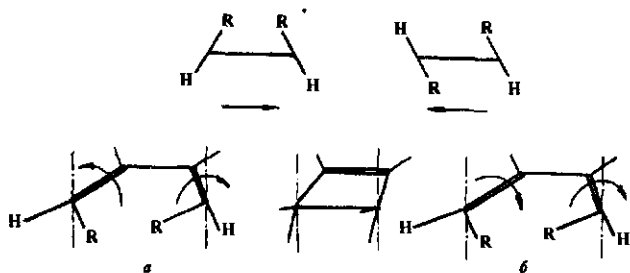
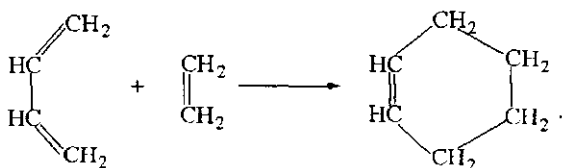


Рис. 9.2.4. Дисротаторный (а) и конротаторный (б) механизмы замыкания цикла и соответствующие корреляционные диаграммы. Влияние заместителей R на относительное положение уровней стереоизомеров считается малым и на диаграммах не отражено.

орбиталь φ_1 имеет тип симметрии a' , а верхняя занятая $\varphi_2 - a''$. При конротаторном процессе (C_2) орбиталь $\varphi_\sigma - a$ -типа, орбиталь $\varphi_\pi - b$ -типа, тогда как у бутадиена φ_1 имеет тип b , а $\varphi_2 - a$. Совершенно аналогично можно рассмотреть и отнести по симметрии и виртуальные орбитали реагента и продукта реакции. В итоге получаются две корреляционные диаграммы, представленные на рис. 9.2.4 и показывающие, что дисротаторный механизм требует преодоления

значительного энергетического барьера, тогда как при конротаторном процессе такой барьер мал либо вообще отсутствует. На величину барьера, конечно, оказывают влияние различные дополнительные факторы (например, влияние метильных групп), однако, если оно не очень велико, то общая качественная картина измениться не должна. Следовательно, реакция замыкания цикла у диметилбутадиена стереоспецифична¹. Интересно и то, что у производных гекса триена при электроциклической реакции также наблюдается стереоспецифичность, но высокий барьер оказывается уже характерным для конротаторного процесса. Этот факт находит весьма простое объяснение при анализе соответствующих корреляционных диаграмм (см. Задачу 1).

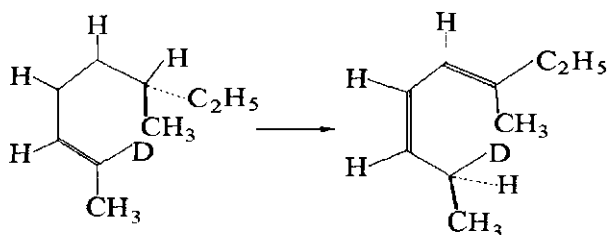
Анализ на базе корреляционных диаграмм, учитывающих орбитальную симметрию, был далее распространен Р. Вудвордом и Р. Хоффманом на реакции циклоприсоединения, например, на реакцию Дильса–Альдера



При этом было показано, что при взаимодействии этилена с молекулой полиена, имеющего $2k + 2$ ($k = 0, 1, \dots$) заполненных π -орбиталей, реакция разрешена для термического превращения и запрещена (т.е. имеет высокий барьер) для фотохимического, тогда как для полиенов с $2k + 1$ заполненной π -орбиталью картина меняется на обратную. По существу к этому же типу реакций относится взаимодействие двух молекул этилена ($k = 0$).

Наконец, были рассмотрены на базе корреляционных диаграмм сигматропные реакции, в которых происходит миграция σ -связи (принадлежащей сопряженной молекулярной системе) в новое положение внутри этой системы, например переход

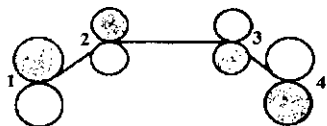
¹ Реакция называется стереоспецифической, если она проходит практически по одному стереохимическому направлению, а если такое направление лишь преобладает среди других, то стереоселективной.



Мы не будем останавливаться на этом классе реакций, хотя подход Вудворда–Хоффмана оказался весьма плодотворным и для них.

в. Теория граничных орбиталей. Предтечей подхода Вудворда–Хоффмана оказалась теория, развитая выдающимся японским ученым К. Фукуи во второй половине пятидесятих годов и существовавшая уже в завершенном виде к моменту появления работ, базировавшихся на принципе сохранения орбитальной симметрии¹. В частности, на основе этой теории были интерпретированы результаты таких электроциклических реакций, как термическая и фотохимическая циклизация полиенов. (Экспериментально различия в стереохимии циклизации, вызываемой термически или фотохимически, были установлены еще в 1961 г. на примере изомеризации соединений, родственных кальциферолу, т.е. витамину D).

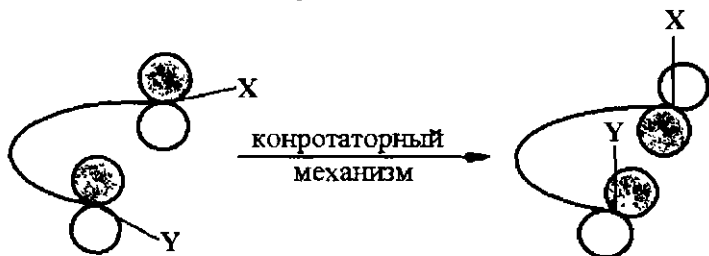
Основная идея теории граничных орбиталей заключается в том, что при рассмотрении различных механизмов превращений требуется следить прежде всего за поведением граничных орбиталей, т.е. высшей по орбитальной энергии (высших) занятой и низшей (низших) вакантной. Эти орбитали обозначаются как ВЗМО и НВМО соответственно. Так, в реакции циклизации бутадиена высшей занятой орбиталью является следующая:



$$\varphi_2 = 0,602\chi_1 + 0,372\chi_2 - 0,372\chi_3 - 0,602\chi_4$$

¹ Фукуи Кенити (р.1918), выдающийся японский физико-химик, создавший теорию граничных орбиталей. Лауреат Нобелевской премии (1981, совместно с Р.Хоффманом). По теории граничных орбиталей первый обзор "Orbital Symmetry and Electrocyclic Rearrangements", написанный К. Фукуи и Х. Фудзимото, появился в книге "Mechanisms of Molecular Migrations", vol.2, Thyagaraja B.S., Ed., Interscience, 1969, p.117.

При конротаторном механизме p_z -орбитали концевых групп атомов 1 и 4 будут перекрываться так, что между центрами 1 и 4 возникает узловая плоскость, тогда как при дисротаторном подобной плоскости возникать не будет. Следовательно, граничная орбиталь φ_2 такова, что при поворотах концевых групп связывающая молекулярная орбиталь может появиться лишь при дисротаторном процессе. У гексатриена граничная орбиталь имеет иную структуру, что сказывается на специфичности циклизации:



(орбитали всех остальных атомов не изображены).

Для бимолекулярных реакций (типа реакции Дильса–Альдера) взаимодействие осуществляется так, что ВЗМО одного реагента должна перекрываться (без образования узловых поверхностей) с НВМО другого, и наоборот. Предполагается к тому же, что взаимодействие подсистем при таком перекрывании тем больше, чем ближе по энергии заполненные и вакантные орбитали. По этой причине наиболее существенный вклад во взаимодействие определяется лишь величинами, связанными с ВЗМО одного реагента и НВМО другого, если, конечно, эти реагенты не одинаковы либо не весьма близки, когда вклад от той и другой пары орбиталей примерно равен. Естественным условием такого совместного (попарного) рассмотрения орбиталей было то, что симметрия орбиталей (ВЗМО и НВМО) относительно некоторого общего элемента симметрии должна быть одинакова у обоих реагентов.

Так, для реакции Дильса–Альдера орбитальные энергии ВЗМО и НВМО реагентов соотносятся, как показано на рис. 9.2.5. Группа точечной симметрии для объединенной системы (бутадиен + этилен) включает, кроме тождественной операции, отражение в плоскости yz , так что это группа C_2 (рис. 9.2.6). На рис.9.2.5 указаны также типы симметрии орбиталей относительно операций этой группы. При сближении подсистем, как следует из теории возмущений, образуются две новые высшие занятые молекулярные орбитали всей

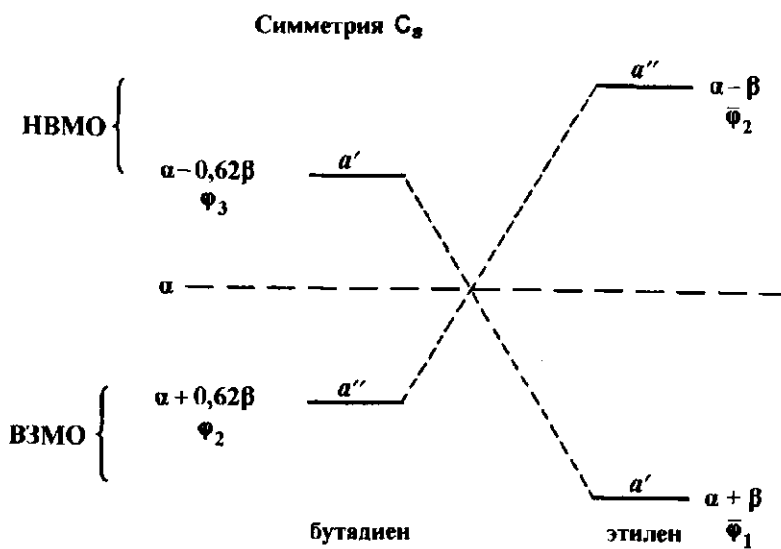


Рис. 9.2.5. Диаграмма уровней ВЗМО и НВМО бутадиена и этилена для анализа реакции Дильса-Альдера на основе теории граничных орбиталей.

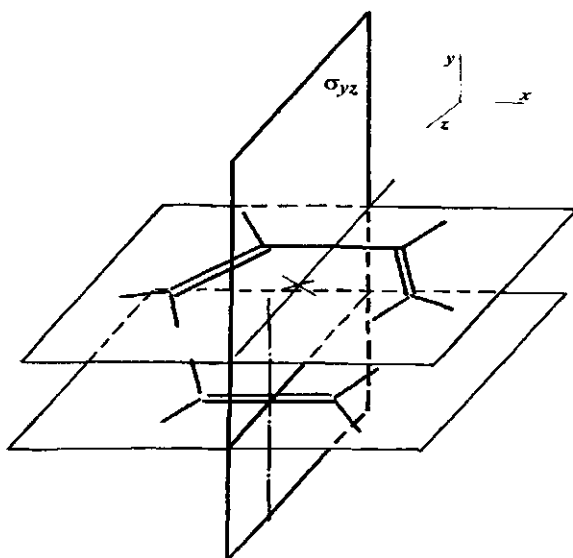
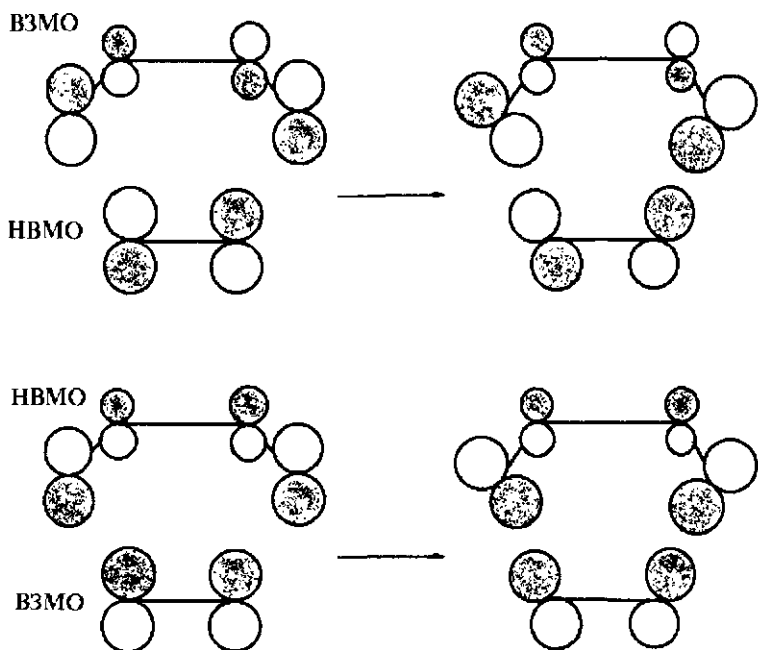


Рис. 9.2.6. Плоскость симметрии для системы бутадиен – этилен.

системы: $\psi_1 = \varphi_1 + \lambda\varphi_3$ и $\psi_2 = \varphi_1 + \mu\varphi_2$, где λ и μ – коэффициенты, зависящие от расстояния между подсистемами. Графически это можно представить так:



В обеих образующихся орбиталях перекрывание орбиталей реагентов является безузловым, что означает малую величину барьера для термического механизма реакции. В то же время, если взять вместо бутадиена гексатриен, то картина меняется:

$$\varphi_3 = 0,51\chi_1 + 0,21\chi_2 - 0,42\chi_3 - 0,42\chi_4 + 0,21\chi_5 + 0,51\chi_6.$$

Здесь ВЗМО имеет тип симметрии a' , и коррелировать с НВМО этилена она не может. Аналогичный результат получается и при рассмотрении корреляции ВЗМО этилена с НВМО гексатриена. Такой результат свидетельствует о наличии энергетического барьера, возникающего при сближении молекул из-за того, что перекрывания орбиталей, ведущего к понижению энергии, т.е. к связыванию, нет.

Рассмотрение только граничных орбиталей, казалось бы, заметно сужает общую картину, возникающую при построении орбитальных корреляционных диаграмм, поскольку, как видно из последнего примера с гексатриеном, ВЗМО одного реагента может

коррелировать не с НВМО, а со следующей за ней орбиталью, и наоборот. Тем не менее, во многих случаях рассмотрение граничных орбиталей оказывается достаточным для получения качественно правильных выводов о характере изменения энергии вдоль пути реакции и о стабильности образующихся соединений. Поэтому подходы, базирующиеся на теории граничных орбиталей, и по сей день широко используются при рассмотрении химических соединений и их превращений.

2. Некоторые обоснования. Как только что было упомянуто, за теорией граничных орбиталей стоит в большей или меньшей степени теория возмущений, поскольку для орбиталей каждого данного типа симметрии наибольший вклад во втором порядке по энергии и в первом – по волновой функции дают те орбитали, которые наиболее близки к данной по энергии, т.е. для ВЗМО – это НВМО, и наоборот. Помимо этого соображения следует упомянуть и еще об одном, весьма важном по крайней мере для основного состояния.

Как уже говорилось в § 5 гл. VI, в 1964 г. П. Хозэнберг и В. Кон сформулировали теорему (и дали одно из ее доказательств), которая утверждает, что для основного состояния электронная плотность полностью определяет волновую функцию и все свойства молекулы в этом состоянии. Это утверждение может быть перенесено и на приближение Хартри–Фока, по крайней мере в тех его вариантах, где можно ввести единый фокиан для всей системы занятых орбиталей. Коль скоро плотности различны, функции Φ_1 и Φ_2 основных состояний двух систем с одним и тем же набором частиц различаются хотя бы одной орбиталью, поскольку плотность определяется суммой квадратов модулей отдельных орбиталей. Для канонических хартри-фоковских орбиталей, собственных для фокиана, определяемого этими же орбиталями, задание одной орбитали при известном исходном гамильтониане по существу определяет весь набор хартри-фоковских занятых орбиталей основного состояния (для данного типа симметрии). По этой причине граничные орбитали (по крайней мере занятые), пусть некоторым сложным и неизвестным пока образом, определяют всю волновую функцию приближения Хартри–Фока и отражают поведение этой функции при изменении параметров задачи.

И наконец, есть третья причина, ведущая обычно к правильным результатам при использовании столь простых подходов. Эта причина в том, что рассматриваются ряды однотипных соединений и однотипные превращения (например, электроциклические реакции), для

которых механизмы превращений должны быть похожи. Даже если в целом обсуждаемые соединения оказываются заметно различающимися, группы атомов (фрагменты молекул), которые затрагиваются химическим превращением (т.е. реакционный центр), обычно бывают весьма близки в таких рядах, что допускает и однотипные корреляции для соответствующих систем.

Конечно существуют, и существуют в немалом числе исключения из правил сохранения орбитальной симметрии и теории граничных орбиталей, причины которых часто бывают известны, хотя и не всегда заранее предсказуемы. Например, одной из причин может служить многоконфигурационный характер волновых функций соединений, возникающих на отдельных стадиях процесса, как впрочем и многостадийность процесса, не все стадии которого заранее легко предсказать. Еще одно обстоятельство, о котором уже говорилось ранее при обсуждении полуэмпирических методов, заключается в том, что, по существу, используемые конструкции являются даже не приближением Хартри–Фока, а еще более грубыми. Достаточно вспомнить про орбитальные энергии, из которых в рассмотренных корреляционных подходах складывается полная энергия и которые не дают этого результата непосредственно в приближении ССП. А то, что все-таки подобные грубые конструкции подчас дают качественно правильные результаты, определяется опять-таки тем, что они базируются на сохранении основного каркаса квантовомеханической теории и на общих, не зависящих от приближения идеях о симметрии систем или их отдельных фрагментов, дополняемых постоянными сопоставлениями с эмпирическими данными и закономерностями.

Задачи

1. Рассмотреть с учетом сохранения орбитальной симметрии реакцию Дильса–Альдера на примере взаимодействия бутадиена с этиленом, гексатриена с этиленом и двух молекул бутадиена. Обсудить соответствующие обратные реакции (так называемые ретро-реакции Дильса–Альдера).

2. Рассмотреть на основе принципа сохранения орбитальной симметрии и на базе теории граничных орбиталей

- а) раскрытие цикла циклопропилкатиона;
- б) замыкание в цикл пентадиениланиона;
- в) превращение бицикло[4,1,0]гепта-2,4-диена в тропилиден (циклогепта-1,3,5-триен).

Глава X

Движение ядер

§1. Потенциальные поверхности и симметрия

При адиабатическом разделении электронных и ядерных переменных потенциал ядерного уравнения получается как собственное значение оператора Гамильтона для электронного волнового уравнения и графически представляется потенциальной поверхностью. Потенциальные поверхности как функции $3N-6$ переменных, где N — число частиц в системе, имеют ряд общих черт для молекулярных систем, о которых и пойдет речь в настоящем параграфе.

а. Предельное поведение. При удалении от системы одного атома или группы атомов, т.е. при стремлении расстояния между двумя образующимися подсистемами к бесконечности, собственное значение электронного волнового уравнения будет стремиться к некоторому предельному значению, равному сумме электронных энергий разделенных подсистем и называемому диссоциационным пределом. Таких пределов у многоатомной молекулы имеется столько, сколько различных (хотя бы мыслимых) способов существует для ее деления на две или большее число подсистем. Разные диссоциационные пределы отвечают разным энергиям, причем они отделены друг от друга областями более высоких значений энергии, поскольку эти области отвечают большим значениям не одного, а сразу двух или большего числа геометрических параметров. Как правило, диссоциационным пределам отвечают некоторые ложбины на потенциальных поверхностях, разделенные повышенными участками, имеющими характер плато при достаточно больших значениях тех или иных параметров, определяющих эти пределы. Так, для трехатомной молекулы ABC возможны пределы $AB + C$, $AC + B$, $BC + A$ и $A + B + C$ при диссоциации на нейтральные подсистемы. Возможна диссоциация и на ионные подсистемы, например, $AB^+ + C^-$ или $AB^- + C^+$, однако такие пределы отвечают другим потенциальным поверхностям, поскольку при одной и той же геометрической конфигурации ядер системы $AB + C$ и $AB^+ + C^-$ имеют, как правило, различные энергии.

Стремление к диссоциационному пределу может иметь различный характер в зависимости от того, на какие подсистемы распадается молекула. Важно то, что при больших расстояниях между подсистемами их взаимодействие с высокой точностью может быть аппроксимировано классическими выражениями, поскольку перекрытие волновых функций подсистем стремится к нулю и все сугубо квантовомеханические эффекты типа обменного взаимодействия также стремятся к нулю. Поэтому при диссоциации на ионы $AB^+ + C^-$ асимптотически стремление к диссоциационному пределу будет определяться кулоновским законом: $E(R) \sim R^{-1}$, тогда как при диссоциации на две нейтральные подсистемы, одна из которых (AB) обладает постоянным дипольным моментом D , а другая (C) лишь квадрупольным моментом, это стремление к пределу определяется зависимостью R^{-4} . Электростатическое взаимодействие двух гетероядерных двухатомных молекул пропорционально R^{-3} , а двух гомоядерных — R^{-5} ; наконец, взаимодействие двух молекул симметрии T_d пропорционально R^{-7} (см. также далее § 2 гл. XI). В случае, если при диссоциации подсистемы совершают независимо еще и вращательное движение, то необходимо усреднение по всем возможным ориентациям молекул-подсистем, что, например, при взаимодействии двух полярных двухатомных молекул приводит к закону R^{-6} (вместо R^{-3} при фиксированной ориентации диполей).

С другой стороны, при очень малых расстояниях между любой парой ядер за счет межядерного отталкивания потенциал стремится к $+\infty$ по кулоновскому закону, так что при любом межъядерном расстоянии R , стремящемся к нулю, на потенциальной поверхности имеется достаточно быстро возрастающая потенциальная стенка.

В промежуточной области конечных значений всех геометрических параметров, которая и представляет наибольший интерес, поведение потенциальной поверхности может быть весьма различным: на поверхности могут быть более или менее глубокие минимумы, разделенные потенциальными барьерами (хребтами), причем на этих барьерах также имеются более высокие участки, например области максимумов, либо менее высокие, отвечающие точкам перевала через тот или иной потенциальный барьер. Возможны и такие ситуации, например в трехатомных молекулах, когда потенциальная энергия при обходе одним из атомов молекулярного остова (при некотором интервале расстояний от этого остова) меняется слабо, так что на потенциальной поверхности имеется замкнутая ложбина, в кото-

рой может находиться указанный атом и для выхода из которой ему потребуется дополнительная энергия. Такая ситуация имеет место для молекул LiNC , LiAlF_4 и т.п., в которых роль “атома в ложбине” играет атом Li . Такая же картина характерна и для возбужденных состояний многих молекул, особенно при сравнительно высоких энергиях возбуждения, когда молекулярная система моделируется относительно жестким остовом и более или менее свободно перемещающимся около этого остова фрагментом молекулы.

б. Изотопическое замещение. При введении приближения Борна–Оппенгеймера первоначально предполагают ядра фиксированными, что приводит к электронному волновому уравнению, собственные значения которого на следующем шаге, при переходе к ядерному уравнению, суть не что иное, как тот потенциал, в котором находится система ядер. Примечательно здесь прежде всего отсутствие масс ядер в электронном уравнении, что означает отсутствие зависимости потенциальных поверхностей от изотопического замещения. Конечно, при переходе к более высоким приближениям эта зависимость появляется, хотя остается весьма слабой.

Таким образом, с высокой точностью можно считать, что электронная волновая функция для изотопомеров, т.е. молекул, различающихся лишь изотопическим замещением, одна и та же, как и соответствующие потенциальные поверхности. Последнее обстоятельство позволяет активно использовать такое замещение для получения по возможности большей информации о потенциальной поверхности того или иного квантового состояния молекулы.

в. Перестановочная и пространственная симметрия ядерной конфигурации. Электронный оператор Гамильтона H_e при перестановках индексов тождественных ядер не меняется, т.е. он полносимметричен относительно таких перестановок. Это означает, что операторы таких перестановок коммутируют с электронным гамильтонианом

$$P(H_e \Phi) = (PH_e)(P\Phi) = H_e P\Phi.$$

Среднее значение H_e на функции $P\Phi$ по этой причине равно среднему значению H_e на функции Φ :

$\langle P\Phi | H_e | P\Phi \rangle = \langle \Phi | P^\dagger H_e P | \Phi \rangle = \langle \Phi | P^\dagger P H_e | \Phi \rangle = \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle$,
поскольку $P^\dagger P = 1$ для операторов перестановок. В свою очередь данный результат означает, что если Φ – собственная функция H_e с собственным значением $E_e(R)$, то и $P\Phi$ – функция, собственная с

тем же собственным значением. Другими словами, потенциальная поверхность должна быть полносимметрична относительно перестановок индексов ядер. Функция же Φ , собственная для H_e , должна преобразовываться по одному из неприводимых представлений группы перестановок. Если в молекуле имеется несколько различных наборов тождественных ядер, то для каждого набора должно выполняться такое же требование, так что в целом вся электронная волновая функция должна преобразовываться по (прямому) произведению групп перестановок для каждого отдельного набора.

Согласно общим положениям, полная волновая функция молекулы должна быть полносимметрична или антисимметрична относительно перестановок индексов тождественных ядер, если эти индексы включают указание и на спин ядер. Однако электронная волновая функция – лишь один из сомножителей полной функции, и для него возможен заметно больший простор в выборе представления.

Помимо перестановочной есть и другая симметрия: определенные конфигурации тождественных ядер приводят к симметричному потенциальному полю, в котором движутся электроны и которое не меняется при поворотах в пространстве, отражениях в тех или иных плоскостях, зеркальных поворотах, инверсии всего пространства и т.п. Коль скоро потенциальная поверхность вводится в системе координат, начало которой находится в центре масс, то обычно все эти преобразования пространства совершаются так, чтобы центр масс при них не менял своего положения. Это означает, что все элементы симметрии, с помощью которых осуществляются преобразования, оставляют центр масс неизменным. Другими словами, рассматриваются операции, образующие точечные группы симметрии.

Так, в молекуле H_3 три протона могут занимать произвольные положения в пространстве. Однако среди всех возможных их конфигураций существуют конфигурации и равнобедренного треугольника (C_{2v}), и равностороннего треугольника (D_{3h}), и линейная ($D_{\infty h}$). Для конфигурации D_{3h} все пространство разбивается операциями этой группы на шесть эквивалентных областей, переходящих друг в друга при выполнении операций группы. Для конфигурации C_{2v} таких областей четыре и т.п. Потенциал, создаваемый ядрами, в этих случаях также обладает соответствующей симметрией.

Перестановочная и пространственная симметрия тесно связаны друг с другом, поскольку любая точечная группа изоморфна, эквивалентна некоторой подгруппе группы перестановок, расширен-

ной за счет дополнительного введения операции инверсии, т.е. прямому произведению такой подгруппы и группы C_i . Тем не менее, с физической точки зрения их различают прежде всего по той причине, что точечные группы симметрии связаны с преобразованиями пространства, оставляющими неизменным внешнее потенциальное поле, тогда как в группах перестановок физическая основа не всегда просматривается столь отчетливо.

2. Симметрия потенциальной поверхности. Возникает естественный вопрос, как симметрия системы тождественных ядер отражается на потенциальной поверхности. Для того, чтобы ответить на него, выполним сначала весьма простую операцию на конкретном примере молекулы H_3 . Максимально возможная точечная группа симметрии для этой молекулы – D_{3h} (группу $D_{\infty h}$ не рассматриваем, ибо отличающие ее от D_{3h} операции симметрии сводятся к произвольным вращениям вокруг оси ∞ -го порядка, т.е. к вращениям системы как целого). Возьмем некоторую точку $E(R_0)$ на потенциальной поверхности, отвечающую какой-либо геометрической конфигурации ядер, и выполним любую операцию симметрии из D_{3h} , например поворот вокруг оси симметрии 3-го порядка. При этом исходная точка перейдет в другую, но отвечающую тому же самому значению энергии: $E(R_0) \rightarrow E(C_3^{-1}R_0) = E(R_0)$. Здесь уместно напомнить, что поворот объекта – потенциальной поверхности – эквивалентен такому же повороту системы координат, но в обратном направлении, в силу чего выше и написано C_3^{-1} . Будем далее перемещаться из исходной точки $\{R_0\}$ потенциальной поверхности по некоторому пути на этой поверхности. Этот путь указанной операцией симметрии будет воспроизводиться в другой области пространства, но он будет, что весьма важно, вновь отвечать некоторому пути на той же самой потенциальной поверхности (рис. 10.1.1).

Следовательно, если взять область пространства, которая при применении к ней операций симметрии точечной группы (D_{3h} в данном случае) позволяет заполнить все пространство, и соответствующую этой области часть потенциальной поверхности, то применение к последней операций симметрии позволит воспроизвести всю потенциальную поверхность. Другими словами: потенциальная поверхность обладает для каждой молекулы максимально возможной точечной симметрией. (Вращения системы как целого при этом должны быть исключены.) Так, потенциальные поверхности молекул NH_3 , C_2H_4 и C_2H_6 должны иметь симметрию D_{3h} , D_{4h} и D_{6h} соответственно. В

частности, для C_2H_4 эта конфигурация отвечает двум ядрам углерода на оси z (оси симметрии C_4) и четырем протонам в вершинах квадрата в плоскости σ_h , перпендикулярной этой оси. Очевидно, что в качестве операций симметрии при рассмотрении конкретных задач могут потребоваться лишь операции некоторых подгрупп максимальной группы, например, для D_{3h} — это C_{3v} , D_3 , C_3 или C_3 .

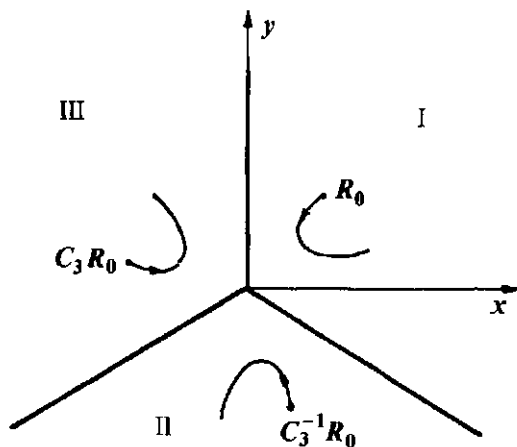


Рис. 10.1.1. Условное представление пути на потенциальной поверхности, начинающегося из точки R_0 в области I и его воспроизведение в областях II и III при поворотах вокруг оси симметрии третьего порядка, совпадающей с осью Oz , перпендикулярной плоскости рисунка.

д. Равновесные конфигурации. Сформулированный выше результат о симметрии потенциальной поверхности в какой-то степени противоречит здравому смыслу, поскольку достаточно привычно считать, что молекула NH_3 имеет форму треугольной пирамиды, C_2H_4 — плоская и т.д. Однако эти привычные представления связаны ведь с равновесными конфигурациями ядер молекулы, т.е. с конфигурациями, отвечающими минимумам на потенциальной поверхности. Поэтому в действительности никакого противоречия нет: утверждение о симметрии относится ко всей поверхности в целом, а то, что на ней могут быть экстремальные точки и не обладающие этой симметрией, в частности точки, отвечающие положениям равновесия, не должно вызывать никаких неясностей и отрицательных эмоций. Однако относительно всех экстремальных точек на потенциальной поверхности можно сформулировать еще два полезных утверждения:

1. Конфигурация ядер, отвечающая максимально допустимой для молекулы симметрии, всегда соответствует экстремуму на потенциальной поверхности (минимуму, максимуму или седлу) по отношению к таким деформациям, при которых эта симметрия понижается; деформации, сохраняющие максимальную симметрию, порождают на потенциальной поверхности хребты, ложбины и точки перевала.

2. Если на потенциальной поверхности есть минимум (или другой экстремум), не отвечающий максимально симметричной конфигурации, то операциями группы максимальной симметрии он воспроизводится в других областях потенциальной поверхности. Иными словами, этот минимум размножается, репродуцируется на потенциальной поверхности операциями симметрии максимальной группы. Так, для NH_3 равновесная конфигурация соответствует симметрии C_{3v} , означая тем самым, что на потенциальной поверхности есть два эквивалентных минимума, а конфигурация более высокой симметрии D_{3h} (т.е. плоская треугольная) отвечает максимуму на пути перехода от одного минимума к другому.

Следует отметить, что операции симметрии, сводящиеся к простым поворотам системы координат как целого, не должны приводить к подобному процессу размножения минимумов, поскольку они не меняют расположение ядер друг относительно друга, а потенциальная поверхность строится именно в относительных координатах. Такие повороты влияют на тип симметрии волновой функции, определяющей вращение ядер, но не на свойства потенциальной поверхности.

е. Локальная симметрия. Вблизи тех точек, которые соответствуют равновесным конфигурациям, симметрия потенциальной поверхности отвечает симметрии именно равновесной конфигурации (операции которой образуют подгруппу максимально допустимой группы). Поэтому при исследовании нормальных колебаний ядер вблизи положения равновесия для классификации состояний можно пользоваться неприводимыми представлениями точечной группы равновесной конфигурации молекулы, а не максимально допустимой группы. К тому же на отдельных участках потенциальной поверхности, отвечающих изменению лишь переменных, относящихся к локальному фрагменту молекулы, возможно также появление локальной симметрии, отражающей симметрию этого фрагмента. Так, при анализе потенциальной поверхности пропана помимо общей симметрии C_{2v} этой молекулы можно учесть то, что локальные фрагменты – метильные группы – имеют симметрию C_{3v} . Конечно, это утверждение не явля-

ется строгим, поскольку такая симметрия существует лишь приближенно, однако локальная симметрия фрагментов полезна, особенно при различных упрощенных полуэмпирических подходах, поскольку ее учет способствует сохранению качественно правильной картины при описании электронной волновой функции и при анализе отдельных нормальных колебаний ядер. В частности, рассмотрение такой приближенной симметрии оказывается полезным при исследовании превращений органических молекул на базе теории сохранения орбитальной симметрии, где при первоначальном анализе рекомендуется даже заменить гетероатомы на атомы углерода, чтобы симметрия превращающейся системы атомов и связей молекулы (реакционного центра) была бы по возможности наиболее высокой.

ж. Общее замечание. Полной группой симметрии ядерной подсистемы молекул является так называемая перестановочно-инверсионная, или динамическая группа, наряду со всеми операциями перестановок тождественных ядер (или соответствующими преобразованиями пространства, отвечающими перестановкам) включающая и операцию инверсии, а также ее произведения на операции перестановок. Такая группа оказывается весьма полезной, если не сказать необходимой, при систематизации квантовых состояний нежестких молекул, в которых ядра совершают движения большой амплитуды, так что приближение малых колебаний перестает быть применимым, а потому проводить классификацию состояний только на основе симметрии равновесной конфигурации становится невозможно. Для той же молекулы NH_3 эта группа изоморфна группе D_{3h} , тогда как для молекулы C_2H_4 она включает $2! \times 4! \times 2 = 96$ элементов.

Задачи

1. Что можно сказать о симметрии потенциальной поверхности таких систем, как C_6H_6 , C_8H_8 , C_4V_4 ?
2. Каковы могут быть диссоциационные пределы в основном состоянии у молекул Li_4 , C_2H_2 , CHF_3 ?

§2. Электронно-колебательное взаимодействие

Адиабатическое приближение приводит к тому, что электронная волновая функция не зависит от того, в каком квантовом состоянии находится подсистема ядер. В действительности же влияние

состояния ядерной подсистемы существует, так что вместо волновых функций вида $\Phi(\mathbf{r}, R)\chi(R)$ необходимо рассматривать более сложные конструкции, например получающиеся при разложении в ряд точной волновой функции молекулы по функциям адиабатического приближения $\Psi = \sum_i \Phi_i(\mathbf{r}, R)\chi_i(R)$ с последующим определением из системы связанных уравнений функций χ_i . Эти уравнения содержат так называемые операторы неадиабатической связи в слагаемых вида

$$\frac{\partial}{\partial R_\alpha} \Phi_i \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \chi_i \text{ и т.п. Однако к взаимодействию движений элект-}$$

тронной и ядерной подсистем молекулы очень часто относят не эти операторы, а операторы, которые получаются при выборе гораздо менее точного начального приближения для разделения электронных и ядерных переменных, а именно грубого приближения Борна–Оппенгеймера. При этом ряд эффектов, не проявляющихся в обычном адиабатическом приближении, поскольку они этим приближением автоматически учитываются, выступают на поверхность и выглядят достаточно ярко.

а. Электронно-колебательное взаимодействие в грубом приближении Борна–Оппенгеймера. В этом приближении предполагается, что мы можем получить решения электронного уравнения $\Phi_i(\mathbf{r}, R)$ для некоторой фиксированной геометрической конфигурации ядер $\{R_{\alpha 0}\}$ и вычислить с этими функциями потенциальные поверхности нулевого приближения

$$E_{i0}(R) = \langle \Phi_i(\mathbf{r}, R_0) | H_e | \Phi_i(\mathbf{r}, R_0) \rangle .$$

Справа в этом равенстве от R_α зависит лишь гамильтониан H_e . При малых изменениях параметров R_α по сравнению с $R_{\alpha 0}$ изменение гамильтониана $W = H_e(R_\alpha) - H_e(R_{\alpha 0})$ можно формально принять за возмущение и построить далее ряд теории возмущений, что как раз обычно и делается. Однако, в силу кулоновского характера потенциала взаимодействия электронов с ядрами возникает вопрос, можно ли в действительности такое возмущение считать малым?

Поэтому можно немного изменить процедуру рассмотрения и получить в итоге выражения того же типа, что дает и теория возмущений. Для этого прежде всего запишем гамильтониан $H_e(R)$ в базисе функций $\Phi_i(\mathbf{r}, R_0)$, считая этот набор функций полным либо, если это не так, получая некоторое приближенное матричное представление оператора. Следовательно, $H_e(R)$ будет представлен матрицей H_e с элементами $H_{ij}(R) = \langle \Phi_i(\mathbf{r}, R_0) | H_e | \Phi_j(\mathbf{r}, R_0) \rangle$, которые мы будем

предполагать непрерывными вместе со своими первыми производными, так что при малых смещениях от конфигурации $\{R_0\}$ можно написать :

$$H_{ij}(R) = H_{ij}(R_0) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial H_{ij}}{\partial R_{\alpha}} \right|_{\{R_0\}} \Delta R_{\alpha} + O_{ij}(R), \quad (10.2.1)$$

где $O_{ij}(R)$ – остаточные члены второго и более высоких порядков малости по смещениям $\Delta R_{\alpha} = R_{\alpha} - R_{\alpha 0}$. Поскольку для $H_e(R_0)$ функции $\Phi_i(r, R_0)$ – собственные, то

$$H_{ij}(R_0) = \langle \Phi_i | H_e(R_0) | \Phi_j \rangle = E(R_0) \delta_{ij}. \quad (10.2.2)$$

Будем также считать, что у диагональных матричных элементов H_e можно выписать и вторые производные $\frac{\partial^2 H_{ij}}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}}$ в точке $\{R_0\}$.

В отсутствие смещений ΔR_{α} матрица H_e диагональна и ее собственными векторами e_i служат такие векторы, у которых один элемент (в i -й строке) равен 1, а все остальные элементы – нули. Если перейти теперь к некоторой смещенной конфигурации, для которой хотя бы при некотором α $\Delta R_{\alpha} \neq 0$, то возникающие изменения матричных элементов можно принять за возмущение. Отличие от непосредственного рассмотрения изменений потенциала H_e при смещениях заключается здесь в одном: мы рассматриваем лишь интегральные характеристики и их производные по R_{α} , а не изменения кулоновских потенциалов при смещениях зарядов.

В первом порядке теории возмущений поправки к невозмущенным энергиям $E_i(R_0)$ будут определяться лишь диагональными матричными элементами оператора возмущения, если величины E_i не вырождены:

$$E_i^{(1)} = \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial H_{ii}}{\partial R_{\alpha}} \right|_{\{R_0\}} \Delta R_{\alpha}. \quad (10.2.3)$$

При наличии вырождения надо сначала определить правильные собственные векторы $e_i^{(0)}$ нулевого приближения при решении соответствующего векового уравнения, а заодно и поправки первого порядка теории возмущений. Так, при наличии двукратно вырожденного уровня необходимо будет решить систему двух линейных однородных уравнений, в которых ниже для упрощения записи будет опущен индекс α , символ суммирования по α и и указание на то, что

производные по R берутся в той точке $\{R_{\alpha 0}\}$, вблизи которой оператор H_e представляется в виде ряда:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial H_{11}}{\partial R} \Delta R - E_i^{(1)} & \frac{\partial H_{12}}{\partial R} \\ \frac{\partial H_{21}}{\partial R} & \frac{\partial H_{22}}{\partial R} \Delta R - E_i^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = 0 \quad (i = 1, 2), \quad (10.2.4)$$

Обозначим к тому же производные по R штрихом: $\partial H_{kl} / \partial R = H'_{kl}$. Тогда из (4) получим:

$$E_i^{(1)} = \left\{ \Delta E^{(1)} \pm \sqrt{\left(\frac{H'_{11} - H'_{22}}{2} \right)^2 + H'_{12} H'_{21}} \right\} \Delta R, \quad (10.2.5)$$

причем величина $\Delta E^{(1)} = (H'_{11} + H'_{22})/2$ определяет общий сдвиг первоначально вырожденного уровня $E^{(0)}$ под влиянием возмущения. Эта формула показывает, как уже не раз говорилось, что исходный вырожденный уровень $E^{(0)}$ под влиянием возмущения в первом порядке смещается на величину $\Delta E^{(1)} \Delta R$ и к тому же расщепляется на два, если подкоренное выражение в (5) отлично от нуля. Один из этих уровней оказывается ниже среднего значения $E^{(0)} + \Delta E^{(1)} \Delta R$, второй – выше, причем, как видно из (5), производная этого смещения по ΔR для того и другого уровня различается лишь знаком.

Полученный результат весьма интересен, поскольку он показывает, что вырождение состояний, обусловленное, например, высокой симметрией изначально выбранной конфигурации, может за счет смещений ядер и перехода к менее симметричным конфигурациям быть снято. Понижение одного из возникающих уровней показывает, что если в начальном положении равновесия электронное состояние и было вырожденным, то при учете возмущения равновесной становится конфигурация с более низкой симметрией и вырождение (частично или полностью) снимается.

Во втором порядке по ΔR_{α} , как показывают формулы обычной теории возмущений, можно для энергии написать

$$E_i^{(2)} = \sum_{\alpha, \beta} \sum_{j (\neq i)} \frac{1}{E_j(R_0) - E_i(R_0)} \left[\frac{\partial H_{ij}}{\partial R_{\alpha}} \frac{\partial H_{ji}}{\partial R_{\beta}} \Delta R_{\alpha} \Delta R_{\beta} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{\partial^2 H_{ii}}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \Delta R_{\alpha} \Delta R_{\beta}. \quad (10.2.6)$$

Это выражение для энергии выписано в явном виде для того, чтобы обратить внимание на два обстоятельства. В первой строке сумма берется по всем j , относящимся к состояниям, невырожденным с состоянием i , и при прочих равных условиях слагаемые в этом выражении тем больше, чем ближе $E_j(R_0)$ к $E_i(R_0)$. Это означает, что для невырожденных, но близких друг к другу уровней поправки второго порядка, вообще говоря, должны быть велики. Кроме того, коль скоро сумма берется по всем j , то вероятность того, что $\partial H_{ij}/\partial R_\alpha \neq 0$, хотя бы при некотором $j(\neq i)$, будет отличной от нуля (в противном случае возмущение для уровня i просто отсутствует), а это в свою очередь говорит о том, что первый член в (6) может давать вклад в $E_i^{(2)}$, причем знак его определяется и номером уровня i , т.е. знаком энергетической дроби, и самими производными $\partial H_{ij}/\partial R_\alpha$.

Второе слагаемое в (6) отвечает гармоническому приближению, а величины $\partial^2 H_{ii}/\partial R_\alpha \partial R_\beta$ имеют смысл силовых постоянных. Если для состояния i в качестве исходной взята равновесная конфигурация, то силовая постоянная $F_{\alpha\alpha} = \partial^2 H_{ii}/\partial^2 R_\alpha$ должна быть положительной (в случае минимума на потенциальной поверхности). Первое же слагаемое в (6), когда оно отрицательно, может уменьшать величину силовой постоянной $F_{\alpha\alpha}$, а то и сделать ее отрицательной. Такой результат означает, что даже в отсутствие вырождения за счет вклада второго порядка теории возмущений возможен переход от минимума на потенциальной поверхности к седлу (максимуму по отдельным направлениям), что еще раз говорит о возможности искажения исходной, например высокосимметричной, равновесной конфигурации.

б. Адиабатическое приближение. В адиабатическом приближении вышеуказанные эффекты, как уже было сказано, автоматически учитываются. Здесь электронная волновая функция определяется для каждой конфигурации ядер, а потому функция $\Phi_i(\mathbf{r}, R)$ включает все поправки теории возмущений, возникающие при переходе к этой функции от $\Phi_i(\mathbf{r}, R_0)$. Гамильтониан H_e тот же, что и используемый в грубом приближении Борна–Оппенгеймера при вычислении $E_{i0}(R)$, т.е. точный электронный гамильтониан. Поэтому соответствующие поправки теории возмущений автоматически учтены здесь и для энергии. К тому же получаемые выражения для энергии и волновых функций не содержат в явном виде каких-либо производных по переменным $\{R_\alpha\}$, задающим конфигурацию ядер молекулы.

Производные появляются лишь при учете неадиабатических поправок, поскольку эти поправки определяются операторами вида $\langle \Phi_i | \frac{\partial}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle$ и $\langle \Phi_i | \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} | \Phi_j \rangle$, причем, как правило, наибольший вклад дают первые из них, содержащие интегралы с первыми производными Φ_j по R_α . Эти интегралы могут быть записаны на основе следующего соотношения (Φ_i и Φ_j – функции, собственные для H_e):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle = \\ &= \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial R_\alpha} | H_e | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | H_e | \frac{\partial \Phi_j}{\partial R_\alpha} \rangle + \langle \Phi_i | \frac{\partial H_e}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle = \\ &= E_j \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle + E_i \langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_j}{\partial R_\alpha} \rangle + \langle \Phi_i | \frac{\partial H_e}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle. \end{aligned}$$

Поскольку к тому же

$$0 = \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \langle \frac{\partial \Phi_i}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \frac{\partial \Phi_j}{\partial R_\alpha} \rangle,$$

то

$$\langle \Phi_i | \frac{\partial}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle = \frac{1}{E_j - E_i} \langle \Phi_i | \frac{\partial H_e}{\partial R_\alpha} | \Phi_j \rangle.$$

Последнее равенство показывает, что матричный элемент неадиабатической поправки первого порядка представляется выражением, очень похожим на то, что фигурирует в теории возмущений, и на то, что было в грубом приближении Борна–Оппенгеймера.

Матричные элементы неадиабатических поправок возникают при действии оператора кинетической энергии ядер на электронную волновую функцию. В качестве множителя перед ними выступают либо массы ядер, либо некоторые приведенные массы, имеющие тот же порядок величины, что и массы ядер. Поэтому в целом неадиабатические поправки обычно очень малы в отличие от поправок, появляющихся при традиционном введении электронно-колебательного взаимодействия.

в. Эффекты Яна–Теллера. Снятие вырождения электронных термов многоатомной молекулы при понижении симметрии ядерной

конфигурации и связанное с ним понижение симметрии равновесной конфигурации молекул носят название эффекта Яна–Теллера¹. Если этот эффект проявляется в первом порядке теории возмущений (с волновыми функциями грубого приближения Борна–Оппенгеймера в качестве невозмущенных), то он называется эффектом Яна–Теллера первого порядка. Если же в нулевом приближении электронные состояния невырождены, то поправки, связанные с электронно-колебательным взаимодействием, могут привести к указанным выше особенностям изменения термов и равновесных конфигураций за счет членов второго порядка теории возмущений. По этой причине указанные особенности называют либо эффектом Яна–Теллера второго порядка, либо псевдоэффектом Яна–Теллера. Г. А. Ян и Э. Теллер (1937 г.) показали на примере всех точечных групп симметрии, неприводимые представления которых имеют размерность не выше трех, что всегда найдется такое неполносимметричное колебание многоатомной молекулы, которое понижает электронную энергию вырожденного электронного состояния, так что минимум на потенциальной поверхности смещается к конфигурации ядер с более низкой симметрией. В указанной терминологии ими был рассмотрен эффект первого порядка. Так, в случае двукратно вырожденного электронного состояния типа E искажение, ведущее к понижению симметрии, может быть связано с двукратно вырожденным колебанием того же типа симметрии.

Понижение симметрии равновесной конфигурации приводит к нескольким эквивалентным минимумам, переходящим друг в друга при операциях группы высокой симметрии, не входящих в число операций группы образующейся равновесной конфигурации. Так, из выражения (5) следует, что возникает два минимума, отвечающих некоторым положительному и отрицательному значениям ΔR_α . Для октаэдрических комплексов переходных металлов за счет эффекта Яна–Теллера (первого порядка) появляется 3 эквивалентных минимума, отвечающих октаэдру, вытянутому или сжатому по одной из его трех осей 4-го порядка. Наличие трех минимумов, разделенных барьерами, приводит, если эти барьеры невысоки, к туннельному

¹ Теллер Эдвард (р. 1908), американский физик. Родился в Венгрии, учился и работал в Германии, Дании, Великобритании, с 1935 г. в США. Труды по ядерной физике, термоядерным реакциям, астрофизике. Участник создания американских атомной и термоядерной бомб.

расщеплению уровня, отвечающего системе с такими же, но изолированными друг от друга минимумами. Между расщепленными уровнями возможны переходы, что приводит к тонкой структуре оптических спектров комплексов, к изменению правил отбора и появлению новых линий в колебательном спектре.

Если потенциальные барьеры между минимумами достаточно высоки, то система, попав в один из них, будет находиться в нем продолжительное время: это так называемый статический эффект Яна–Теллера. В противном случае проявляется динамический эффект Яна–Теллера. Обычно основное состояние молекулы, для которого как раз и рассматриваются эффекты Яна–Теллера первого порядка, невырождено. Однако даже в тех случаях, когда вырождение есть, электронно-колебательное взаимодействие не настолько велико, чтобы барьер между минимумами оказался достаточно высоким. Поэтому статический эффект Яна–Теллера наблюдают только при наличии внешних воздействий, в частности при увеличении высоты барьеров в кристаллах. Минимумам потенциальной поверхности в этих случаях отвечают такие конфигурации всей кристаллической структуры, при которых вырождение для каждой отдельной молекулы или иона в кристалле снимается. Такое энергетически выгодное расположение локально искаженных фрагментов кристалла (в общем случае возникающее не только за счет эффектов Яна–Теллера) может быть разрушено при повышении температуры тепловыми флуктуациями, что приводит, например, к структурным фазовым переходам в так называемых ян-теллеровских кристаллах. Для свободных молекул и молекулярных комплексов, т.е. в отсутствие внешнего воздействия, характерен именно динамический эффект.

Для линейных многоатомных молекул с вырожденным электронным состоянием *линейной конфигурации при деформационных колебаниях* также возможно смещение минимума от линейной к изогнутой конфигурации, что носит название эффекта Реннера–Теллера. Как и в случае эффекта Яна–Теллера, этот эффект может быть слабым и проявляться лишь в уменьшении силовой постоянной деформационного колебания линейной молекулы, либо быть сильным и приводить к нелинейной равновесной конфигурации молекул.

Экспериментально структурные и спектральные проявления эффектов Яна–Теллера наблюдаются для некоторых молекулярных кристаллов и кристаллов комплексов переходных металлов. С ними связывают особенности ряда кристаллических структур (например,

подвижность координационной сферы Cu(II) в керамиках, формирование винтовой структуры в кристаллах типа CsCuCl_3 и т.п.), структурные фазовые переходы в кристаллах, особенности оптических спектров, активацию ряда молекул при их взаимодействии с активными центрами катализаторов и т.п. С эффектами Яна–Теллера связывают и ряд особенностей поведения молекул в биологических системах.

Глава XI

Химическая связь

§ 1. О природе химической связи

Химическая связь – это такое взаимодействие между атомами или молекулами, которое приводит к образованию из них стабильных или метастабильных химических соединений. Такими соединениями могут быть как молекулы, так и конденсированные системы. Природа химической связи, т.е. то, благодаря чему и как она возникает, были предметом многочисленных обсуждений и в научной, и в учебной литературе.

а. Парные взаимодействия в классической и квантовой теориях. Со второй половины XIX века, когда формулировались основные представления классической теории химического строения, было принято в качестве почти абсолютного утверждения, что при образовании молекулы из атомов между каждой парой из них существует взаимодействие и все эти взаимодействия можно подразделить на два типа: главные, определяющие возможность существования и химическую стабильность образуемого соединения как целого и называемые химическими связями, и неглавные, влияющие в большей или меньшей степени лишь на вторичные особенности соединений при одном и том же наборе главных взаимодействий. Помимо образования химических связей как таковых важна и последовательность соединения атомов между собой. При этом стабильное соединение из заданных атомов образуется тогда, когда последовательность химических связей между ними образует неразрывную цепь (в которую могут входить и циклы). Следовательно, в классической теории не обсуждается, чем определено наличие химической связи, и в то же время считается, что химические связи образуются между парами атомов, располагающихся наиболее близко друг к другу, причем число химических связей, образуемых данным атомом, определяется его валентностью. Представления о двойных, тройных и т.п. связях возникли не просто из-за их качественного различия, а в существенной степени благодаря стремлению сохранить у каждого атома фиксированную валентность (одну или несколько).

В квантовой механике при переходе к молекулам формально представление об атомах, их образующих, не сохраняется. Теория оперирует лишь с определенными числами ядер (с соответствующими зарядами) и электронах. Далее записывается оператор Гамильтона и решается временное или стационарное уравнение Шредингера. Здесь также вводится представление о парном взаимодействии, но поскольку в качестве составляющих молекулу частиц фигурируют уже не атомы, а ядра и электроны, то речь идет о парном взаимодействии именно ядер и электронов. Возникает довольно существенный разрыв между двумя теориями, что приводило и приводит к многочисленным попыткам ввести в квантовой теории представления об атомах в молекуле, т.е. представления, активно используемые современной химией, без которых она существовать фактически пока не может. Это обстоятельство влечет за собой и попытку объяснения того, как возникает то взаимодействие, которое принято называть химической связью.

б. Двухатомные молекулы. Обсуждение проблем химической связи начиналось с рассмотрения двухатомных молекул, поскольку для них неясностей с выделением пары взаимодействующих атомов в молекуле не существует. Первые расчеты молекулы водорода, выполненные В. Хайтлером и Ф. Лондоном¹ (1927) на основе метода валентных схем, привели к выводу, что главный вклад в энергию образования молекулы H_2 в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ дает так называемый обменный интеграл

$$K = \int \psi_a^*(1)\psi_b^*(2)H_e\psi_a(2)\psi_b(1)d\tau_1d\tau_2 = \langle \psi_a\psi_b | H_e | \psi_b\psi_a \rangle, \quad (11.1.1)$$

а в целом энергия образования определяется выражением

$$\begin{aligned} E_f(X^1\Sigma_g^+) &= Q + \alpha = \frac{J}{1+S^2} + \frac{K}{1+S^2} = \\ &= \frac{1}{1+S^2} (\langle \psi_a\psi_b | H_e | \psi_a\psi_b \rangle + \langle \psi_a\psi_b | H_e | \psi_b\psi_a \rangle), \quad (11.1.2) \end{aligned}$$

где $S = \langle \psi_a | \psi_b \rangle$. Интеграл J (так называемый кулоновский интег-

¹ Лондон Фриц Вольфганг (1900-54) совместно с В. Хайтлером выполнил расчеты молекулы H_2 , рассмотрел в рамках метода валентных схем четырехэлектронную проблему, разработал теорию дисперсионных межмолекулярных сил, создал один из широко известных вариантов теории сверхпроводимости. Хайтлер Вальтер (р.1904), известен своими трудами в области квантовой теории излучения (третье издание его монографии "Квантовая теория излучения" переведено в 1956 г. на русский язык).

грал), как показали расчеты с $1s$ -функциями, центрированными на ядрах a и b , составляет вблизи равновесного расстояния примерно 10–15% полной величины E_f .

Если воспользоваться выражением для H_e молекулы водорода, то можно далее для J и K написать:

$$J = -2 \langle \psi_a | \frac{1}{R_{1b}} | \psi_a \rangle + \langle \psi_a \psi_b | \psi_a \psi_b \rangle + \frac{1}{R}; \quad (11.1.3a)$$

$$K = -2S \langle \psi_a | \frac{1}{R_{1b}} | \psi_b \rangle + \langle \psi_a \psi_b | \psi_b \psi_a \rangle + \frac{S^2}{R}. \quad (11.1.3b)$$

Эти выражения отчетливо показывают, что обменный интеграл зависит от интеграла перекрывания S базисных функций ψ_a и ψ_b . Если от функций ψ_a и ψ_b перейти к их ортогонализированным линейным комбинациям, определяемым, например, выражениями

$$\varphi_a = A(\psi_a + \lambda\psi_b), \quad \varphi_b = B\left(-\frac{\lambda + S}{1 + \lambda S}\psi_a + \psi_b\right), \quad (11.1.4)$$

где A и B – нормировочные множители, а λ – параметр, определяющий соотношение весов функций ψ_a и ψ_b в их ортогонализированных линейных комбинациях φ_a и φ_b ¹, и построить далее волновую функцию метода валентных схем на функциях φ_a и φ_b , то в выражении (3б) члены с интегралом перекрывания пропадут. Останется лишь интеграл $\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_a \rangle$, который, как можно показать, неотрицателен. Следовательно, при подобной замене обменный интеграл не только становится меньше по модулю, но и при некотором S меняет знак на обратный. Это в свою очередь означает, что он приводит не к связыванию двух атомов, а к их отталкиванию.

Таким образом, исходное утверждение о том, что связывание в молекуле водорода определяется обменным интегралом, существенно зависит от выбора базиса, а потому не может иметь какого-либо определенного физического смысла. К тому же следует заметить, что молекулярный ион H_2^+ , для которого никакого обменного интеграла не возникает, имеет энергию связи, превышающую половину энергии связи для молекулы H_2 (как того и следовало ожидать из-за отталкивания электронов).

Таким образом, исходное утверждение о том, что связывание в молекуле водорода определяется обменным интегралом, сущест-

¹ Например, при $\lambda = -0.3$ и $S = 0.7$ коэффициент $-(\lambda + S)/(1 + \lambda S)$ равен -0.45 .

венно зависит от выбора базиса, а потому не может иметь какого-либо определенного физического смысла. К тому же следует заметить, что молекулярный ион H_2^+ , для которого никакого обменного интеграла не возникает, имеет энергию связи, превышающую половину энергии связи для молекулы H_2 (как того и следовало ожидать из-за отталкивания электронов).

Несколько более интересные результаты получаются для той же задачи в приближении метода молекулярных орбиталей. Коль скоро основному состоянию здесь отвечает конфигурация σ_g^2 , то спиновой функцией служит $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$, что соответствует синглетному состоянию. Как и в рамках метода валентных схем, был сделан вывод, что образование стабильного состояния связано с поведением спиновой функции: электроны должны быть спарены так, чтобы образовалось синглетное состояние. Спаривание, однако, существует и в триплетном состоянии, когда имеется функция $(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$. Это свидетельствует о том, что различие в энергии различных мультиплетов связано прежде всего с симметрией пространственной части волновой функции, в частности, с характером и числом узловых поверхностей у нее. Симметрия же пространственной части определяется тем жестким требованием, что в целом волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов электронов. Для двух электронов симметричность спиновой функции (триплет) влечет за собой антисимметричность пространственной части, и наоборот. Отсюда и появляется столь жесткая связь орбитального заполнения и мультиплетности в рамках метода молекулярных орбиталей. Для многоэлектронной системы такой жесткой связи уже нет, что приводит, с одной стороны, к множеству валентных схем, отвечающих одной и той же мультиплетности, а с другой – к отсутствию непосредственной связи между узловой структурой пространственной части и мультиплетностью.

К тому же при решении вопроса о том, какое состояние будет ниже по энергии, балансируют два фактора: заполнение по возможности более низких по энергии орбиталей (что, как правило, ведет и к более низкой полной энергии) и уменьшение межэлектронного отталкивания за счет максимально возможного разведения электронов в пространстве, т.е. локализация их на пространственно разделенных орбиталях. При сильно различающихся орбитальных энергиях первый фактор доминирует: более низким оказывается состояние с максимально заполненными низшими по энергии орбиталями, а это

означает, что образуется состояние с минимальной мультиплетностью. Для многих молекул основное состояние действительно является синглетным. Если орбитальные энергии близки или вырождены, верх берет, как правило, второй фактор и появляются состояния с более высокой мультиплетностью (так называемое правило Хунда, носящее качественный характер и не имеющее строгого обоснования).

Чтобы проводить сравнение корректно, в рамках метода молекулярных орбиталей нужно прежде всего сопоставлять те состояния, которые отвечают одной и той же конфигурации. Для молекулы H_2 , как уже говорилось в § 3 гл. VI, конфигурации σ_g^2 отвечает одно состояние, тогда как конфигурации $\sigma_g^1 \sigma_u^1$ — два состояния $^1\Sigma_u^+$ и $^3\Sigma_u^+$, волновые функции которых имеют вид

$$\begin{aligned}\Psi\left(^1\Sigma_u^+\right) &= \frac{1}{2}\left[\sigma_g(1)\sigma_u(2) + \sigma_u(1)\sigma_g(2)\right](\alpha\beta - \beta\alpha), \\ \Psi\left(^3\Sigma_u^+\right) &= \frac{1}{2}\left[\sigma_g(1)\sigma_u(2) - \sigma_u(1)\sigma_g(2)\right](\alpha\beta + \beta\alpha),\end{aligned}\quad (11.1.5)$$

а энергии

$$\begin{aligned}E\left(^1\Sigma_u^+\right) &= E_0 + \langle \sigma_g \sigma_u | \sigma_g \sigma_u \rangle + \langle \sigma_g \sigma_u | \sigma_u \sigma_g \rangle, \\ E\left(^3\Sigma_u^+\right) &= E_0 + \langle \sigma_g \sigma_u | \sigma_g \sigma_u \rangle - \langle \sigma_g \sigma_u | \sigma_u \sigma_g \rangle,\end{aligned}\quad (11.1.6)$$

где E_0 — общая для обеих энергий часть, связанная с одноэлектронными операторами. Коль скоро интеграл $\langle \sigma_g \sigma_u | \sigma_u \sigma_g \rangle$ положителен, то в триплетном состоянии для двухэлектронной задачи межэлектронное отталкивание меньше, чем в синглетном. Действительно, при сближении электронов 1 и 2 пространственная часть триплетного состояния, как следует из (5), стремится к нулю, т.е. вероятность найти оба электрона вблизи одной точки пространства будет в этом случае близка к нулю. Для синглетного состояния такого условия нет. Именно это обстоятельство и доминирует при использовании ортогональных одноэлектронных функций с близкими или равными орбитальными энергиями.

В существенной степени на критерии минимальности межэлектронного отталкивания основана конструкция перехода к локализованным орбиталам. При их использовании, однако, уже нет возможности привлечь к рассмотрению орбитальные энергии, поскольку локализованные орбитали не являются собственными для канонического фокиана. В то же время локализованные орбитали позво-

ляют пользоваться, например, такой дополнительной характеристикой, как их эквивалентность (или почти-эквивалентность).

Рассмотренная выше модель химической связи для гомоядерных двухатомных молекул независимо от используемого метода – валентных схем или молекулярных орбиталей – получила название модели ковалентной связи (от лат. *co* – приставка, означающая совместность, и *valens* – имеющий силу). Как правило, ковалентная связь характеризуется увеличением электронной плотности в области между ядрами по сравнению с суммой электронных плотностей свободных атомов. Это достаточно очевидно в том примере молекулы H_2 , который обсужден выше. Так, при использовании базиса из $1s$ -функций и нормировке плотности на число частиц (так чтобы для молекулы и разделенных атомов эта нормировка была одинакова) в рамках метода валентных схем

$$\rho_{VB}(r) = \frac{1}{1+S^2} [\rho_a(r_a) + \rho_b(r_b) + 2S \cdot 1s_a(r_a)1s_b(r_b)],$$

а в рамках метода молекулярных орбиталей –

$$\rho_{MO}(r) = \frac{1}{1+S} [\rho_a(r_a) + \rho_b(r_b) + 2 \cdot 1s_a(r_a)1s_b(r_b)],$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{VB}(r) &= \rho_{VB}(r) - \rho_a - \rho_b = \\ &= \frac{2S}{1+S^2} 1s_a 1s_b - \frac{S^2}{1+S^2} (\rho_a + \rho_b), \end{aligned} \quad (11.1.7)$$

$$\Delta\rho_{MO}(r) = \rho_{MO}(r) - \rho_a - \rho_b = \frac{2}{1+S} 1s_a 1s_b - \frac{S}{1+S} (\rho_a + \rho_b).$$

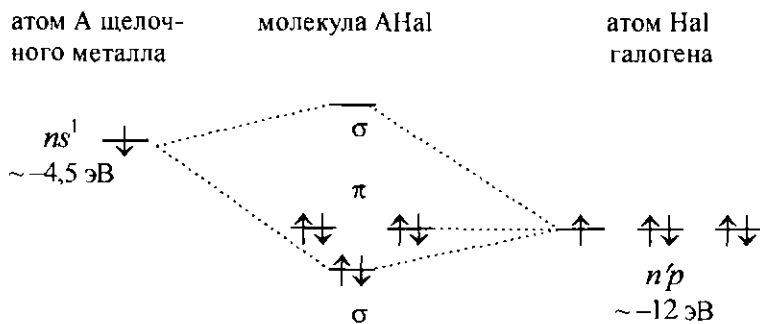
Как показывает прямая численная оценка¹, при $S > 0$ в обоих случаях $\Delta\rho > 0$ в области между ядрами и $\Delta\rho < 0$ на межъядерной оси во внешних областях, а также вблизи ядер.

При образовании ковалентной связи обычно к тому же предполагается, что от каждого атома берется по одному электрону (хотя это и не обязательно: H_2^+ , Li_2^+ , Li_3 и т.п.), либо при образовании кратных связей – по два или по три электрона. Для гетероядерных молекул эта картина естественным образом нарушается и приходится говорить о появлении полярной ковалентной связи (см. ниже). Допол-

¹ При $R_{ab} = 1.4$ а.е., т. е. при $R_{ab} \gg R_c$, $S = 0,7529$. В точке посередине между ядрами $\Delta\rho_{VB} = 0,237\rho_a$, $\Delta\rho_{MO} = 0,282\rho_a$, на ядре a $\Delta\rho_{VB} = -0,147\rho_a(0)$, $\Delta\rho_{MO} = -0,174\rho_a(0)$.

нительные осложнения привносит переход к возбужденным состояниям, когда даже для гомоядерных молекул возможна диссоциация на A^+ и A^- , так что при стремлении к диссоциационному пределу возможно появление отчетливой поляризации. Правда, стационарные возбужденные состояния должны описываться волновыми функциями, удовлетворяющими стационарному уравнению Шредингера, а потому такие функции должны учитывать симметрию гамильтониана и формально поляризации наступить не может. Однако реально она есть, и с высокой степенью точности поляризованная функция может быть описана линейной комбинацией почти вырожденных функций – симметричной и антисимметричной относительно отражения в плоскости σ_h .

в. Ионная связь. Таким образом, данное выше рассмотрение позволяет выявить ряд полезных для дальнейшего обсуждения обстоятельств и подойти ближе к пониманию проблемы химической связи. Тем не менее, модель на основе гомоядерных двухатомных молекул годится не всегда. Имеются ведь и такие двухатомные молекулярные системы, например молекулы щелочных галогенидов $AHal$, для которых диаграмма орбитальных энергий имеет следующий вид:



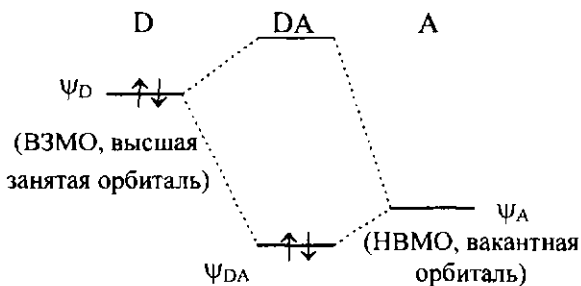
Из-за большого расстояния по энергии между ns -орбиталью A и $n'p_z$ -орбиталью Hal молекулярная σ -орбиталь представляет собой $n'p$ -орбиталь с небольшой “примесью” ns -орбитали: $\psi_\sigma = n' p_z + \lambda ns$ ($\lambda \approx 0$). По этой причине в нулевом приближении можно считать, что в молекуле образуются анион Hal^- и катион A^+ , взаимодействующие друг с другом по кулоновскому закону и в большей или меньшей степени поляризуемые друг друга, т.е. искажающие сферически симметричное распределение заряда каждого из ионов. Такая модель в отличие от предшествующей (для молекулы H_2) получила назва-

ние модели ионной связи: при образовании молекулы происходит смещение электронного заряда от одного центра к другому с образованием ионов, взаимодействующих между собой по кулоновскому закону. При образовании химической связи между одинаковыми атомами (модель ковалентной связи) также происходит пространственное перераспределение электронной плотности, но если провести плоскость посередине между двумя одинаковыми центрами, то суммарный заряд по одну и по другую стороны от этой плоскости один и тот же. При образовании же ионной связи картина иная: если провести такую плоскость посередине между центрами А и NaI, то при сближении атомов происходит существенный перенос заряда через эту поверхность. В частности, если величина переносимого заряда равна заряду электрона, то можно говорить об образовании катиона и аниона и о кулоновском взаимодействии между ними.

В действительности переноса целочисленного заряда и образования чисто ионной связи никогда не наблюдается. Даже в молекулах щелочных галогенидов эта величина не превышает $\sim 0,85$. Поэтому в рамках ионной модели возникают различные поправки на поляризацию ионов и другие искажающие факторы, а тогда, когда перенос заряда составляет еще меньшие величины, то говорят просто об образовании полярной связи. В этих случаях отдельным атомам в молекуле на основе тех или иных условных критериев подчас ставят в соответствие дробные заряды. Так, для молекулы CO в основном состоянии при малых межъядерных расстояниях (близких к равновесному) можно качественно записать перераспределение заряда с помощью выражения $C^{\delta-}O^{\delta+}$, тогда как при расстояниях, несколько больших равновесного, распределение заряда становится иным: $C^{\delta+}O^{\delta-}$ и, наконец, диссоциирует молекула на нейтральные атомы С и О.

По используемой модели к ионной связи очень близка так называемая донорно-акцепторная связь, однако в этом случае, как правило, речь идет не об отдельных атомных орбиталях атомов, образующих двухатомную молекулу, а о молекулярных орбиталях двух подсистем (молекул), носящих название донора D и акцептора A соответственно (см. схему). При взаимодействии этих двух подсистем образуется единая система с верхней занятой орбиталью $\psi = \psi_A + \lambda\psi_D$, причем $\lambda < 1$, так что эта орбиталь по существу представляет собой орбиталь акцептора ψ_A , модифицированную добавкой $\lambda\psi_D$. Электроны, занимавшие в разделенных подсистемах

орбиталь ψ_D , в молекуле DA занимают орбиталь ψ . В зависимости от величины λ заряд в большей или меньшей степени переносится от донора к акцептору, в силу чего образующаяся система может быть представлена как D^+A^- , причем величина переносимого заряда зависит как от разности орбитальных энергий ψ_D и ψ_A , так и от симметрии вновь образующегося фрагмента в системе DA.



Простейший пример образования такого типа связи – взаимодействие BH_3 с NH_3 , ведущее к соединению H_3B-NH_3 с распределением заряда, примерно отвечающим схеме $H_3B^--N^+H_3$. Более сложные конструкции подобного же типа – комплексные ионы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и т.п. (Обычно при рассмотрении таких систем используют теорию кристаллического поля или теорию поля лигандов). Несколько иного рода соединения образуются при взаимодействии бензола или ароматических конденсированных углеводородов с молекулами галогенов, например с Br_2 или I_2 , когда ароматический углеводород играет роль акцептора, причем в качестве акцепторной выступает вакантная π -орбиталь, относящаяся ко всей сопряженной системе.

Рассмотрение, подобное представленному выше, можно продолжать и далее, однако уже из изложенного, по-видимому, достаточно очевидно, что для выяснения того, почему возникает та или иная связь и чем эти связи существенно, качественно отличаются друг от друга, оно мало полезно. В основном такое рассмотрение базируется на сопоставлении орбитальной структуры до образования связи и после, т.е. связано с описанием происхождения, генезиса связи, но не с существом ее как таковой после того, как она возникла.

г. Двух- и многоцентровые связи. В качестве одной из специфических сторон химической связи в некоторых соединениях выделяют ее многоцентровый характер. Так, говорят о трехцентровых

связях в борводородах, о многоцентровых связях в металлоценах и т.п. При этом обычно имеют в виду следующее.

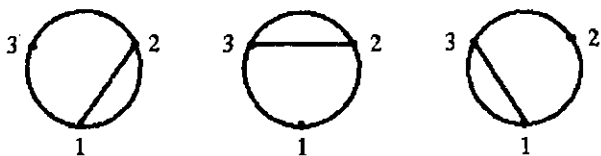
Молекулярные орбитали, входящие в состав одноконфигурационной функции, можно линейным преобразованием свести к локализованным орбиталам, включающим лишь атомные орбитали, относящиеся к небольшому числу центров (все остальные базисные функции, если и входят в заданную локализованную орбиталь, то с малыми весами). Как правило, локализованные орбитали включают функции лишь одного или двух соседних центров. Так, при использовании минимального базиса атомных орбиталей молекулярные орбитали метана, отвечающие электронной конфигурации $1a_1^2 2a_1^2 1t_1^6$ основного состояния, могут быть сведены к следующим локализованным: остовная $1s$ -орбиталь углерода и 4 локализованных эквивалентных орбитали, каждая из которых включает одну sp^3 -гибридную орбиталь углерода и $1s$ -орбиталь соответствующего атома водорода, т.е. 4 двухцентровые орбитали, которые соотносят с четырьмя связями C-H, хотя, конечно, такое соотношение весьма условно. В то же время для молекулы H_3^+ при геометрической конфигурации ядер в вершинах правильного треугольника основной электронной конфигурацией является $1a_1^2$, причем орбиталь $1a_1$ в минимальном базисе имеет вид $\frac{1}{\sqrt{3+3S}}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$, где номера у $1s$ -функций отвечают номерам ядер. Такую функцию преобразовать к более локализованной нельзя, базисные орбитали всех трех центров входят в нее на равных основаниях, и поэтому в подобных случаях говорят именно о наличии трехцентровой связи. Аналогичное положение возникает при попытке локализовать три молекулярные π -орбитали бензола, получающиеся, например, в приближении Хюккеля. Эти орбитали преобразуются по представлениям A_{2u} и E_{1g} , и из них можно построить 3 локализованные эквивалентные орбитали, имеющие, например, следующий вид (ради простоты считаем, что $2p_{zk}$ -орбитали, где $k = 1, 2, \dots, 6$ указывает номер центра, взаимно ортогональны):

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\chi_6 + 3\chi_1 + 2\chi_2 - \chi_4), \quad \varphi_2 = \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\chi_2 + 3\chi_3 + 2\chi_4 - \chi_6), \\ \varphi_3 &= \frac{1}{3\sqrt{2}}(2\chi_4 + 3\chi_5 + 2\chi_6 - \chi_2). \end{aligned} \quad (11.1.8)$$

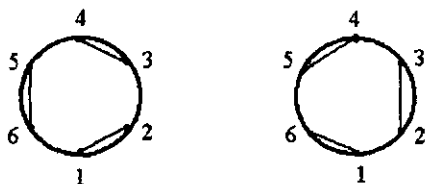
Каждая из этих орбиталей является в существенной степени трехцентровой, вклад орбитали четвертого центра заметно меньше (если сопоставлять квадраты коэффициентов).

В молекуле диборана трехцентровые локализованные орбитали образованы двумя гибридными орбиталями атомов В и $1s$ -орбиталью одного из мостиковых водородов. В молекулах циклопентадиенильных соединений, например ферrocена, также возможно построение пяти многоцентровых (точнее, трехцентровых) орбиталей, включающих по одной $2p_z$ -орбитали от атомов углерода обоих колец и соответствующей орбитали Fe, т.е. одной из пяти эквивалентных орбиталей, которые при наличии группы симметрии D_{5d} можно построить из d -орбиталей центрального атома. Примеров таких на сегодня существует множество и перечислять их далее нет смысла.

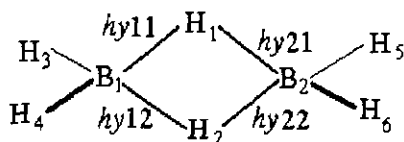
В рамках метода валентных схем необходимость введения многоцентровых орбиталей возникает тогда, когда для данного соединения из соображений симметрии нельзя ограничиться одной лишь валентной схемой, а нужно рассматривать хотя бы две из них. Так, для молекулы H_3^+ это будут три схемы:



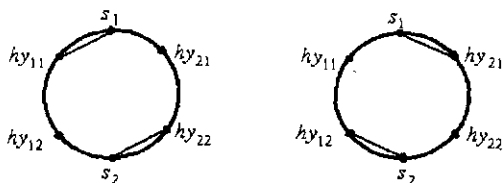
а для молекулы бензола – по крайней мере две:



Для молекулы диборана



таких валентных схем также будет как минимум две:



В качестве базисных для атомов В здесь выбраны гибридные атомные орбитали hy_{11} , hy_{12} , hy_{21} и hy_{22} ; кроме того, чтобы не затемнять картину, на схемах опущены $1s$ -орбитали концевых атомов Н и соответствующие гибридные орбитали h_i ($i = 1, 2, 3, 4$) атомов В, а также остовные $1s$ -орбитали атомов В.

Собственно в самом факте многоцентровости орбитали ничего особенного нет: все молекулярные орбитали, получаемые при решении обычной задачи Хартри–Фока, являются многоцентровыми. Однако наличие многоцентровых орбиталей указанного выше типа, т.е. таких, которые при линейном преобразовании занятых в данном состоянии орбиталей не могут быть сведены к двухцентровым, свидетельствует о том, что при диссоциации соединений, когда центры, относящиеся к одной из таких орбиталей, попадают в разные продукты диссоциации, должно происходить значительное перераспределение электронной плотности.

В рамках метода валентных схем это означает, что вес одной из эквивалентных структур должен стремиться к 1, а других – к нулю. Такое положение обычно свидетельствует о том, что в некоторой области геометрических конфигураций молекулы близко расположены две потенциальные поверхности (псевдопересечение), что в свою очередь, как правило, говорит о важной роли электронной корреляции в этой области. Следовательно, появление многоцентровых локализованных орбиталей есть дополнительный намек на возможную сложную структуру потенциальной поверхности и волновой функции соответствующего электронного состояния.

д. Поведение кинетической и потенциальной энергии при образовании связи. Увеличение электронной плотности в области между ядрами при образовании химической связи привело к рассуждениям о том, что возникновение связи может быть приписано понижению потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядрами. Однако при этом должны возрастать межэлектронное отталкивание и средняя кинетическая энергия электронов, если они находятся в меньшем объеме пространства по сравнению с системой разделенных атомов. Ответ на часть возникающих здесь вопросов может быть получен на основе так называемой теоремы вириала, которую в простейшем варианте можно сформулировать, исходя из нижеследующего рассмотрения.

Пусть имеется некоторое (стационарное) квантовое состояние с волновой функцией Ψ , собственной для гамильтониана $H = T + V$

с собственным значением E . Рассмотрим для этого состояния среднее значение эрмитова оператора $F_j = (x_j p_j + p_j x_j) / 2$, где x_j – одна из декартовых переменных, определяющих точку конфигурационного пространства для всей системы рассматриваемых частиц, а p_j – оператор канонически сопряженного ей импульса: $p_j = -i \partial / \partial x_j$. В качестве оператора H может выступать полный гамильтониан, электронный оператор H_e для молекулярной системы и т.п. Поскольку

$$p_j H - H p_j = -i \frac{\partial V}{\partial x_j} \quad \text{и} \quad x_j H - H x_j = \frac{1}{m_j} \frac{\partial}{\partial x_j} = \frac{i}{m_j} p_j,$$

то для коммутатора F_j и H можно сразу же написать

$$F_j H - H F_j = i \left(\frac{1}{m_j} p_j^2 - x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} \right). \quad (11.1.9)$$

Среднее значение коммутатора двух эрмитовых операторов A и B на функции, собственной для одного из этих операторов, скажем A , равно нулю: $\langle \psi | AB - BA | \psi \rangle = \langle A\psi | B\psi \rangle - \langle \psi | BA\psi \rangle = a \langle \psi | B | \psi \rangle - a \langle \psi | B | \psi \rangle = 0$. Поэтому, если функция Ψ – собственная для H , то из (9) следует

$$\frac{1}{m_j} \langle \Psi | p_j^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | x_j \frac{\partial V}{\partial x_j} | \Psi \rangle. \quad (11.1.10)$$

В классической механике $-\partial V / \partial x_j$ есть компонента силы F_j по координате x_j . Величина $\sum_j x_j F_j$ носит название вириала (от нем. *das Virial*, берущего свое начало от лат. *vires*, множественного числа слова *vis* – сила). При суммировании по всем переменным слева в соотношении (10) получится удвоенная средняя кинетическая энергия, а справа – среднее значение вириала, которое при конкретном задании потенциала, как правило, можно далее упростить. Так, если $V = \frac{1}{2} \sum k_{ij} x_i x_j$, т.е. потенциал многомерного гармонического осциллятора, то $\sum_j x_j (\partial V / \partial x_j) = 2V$, так что из (10) будет следовать весьма простое равенство: $\langle T \rangle = \langle V \rangle$, а $E = 2\langle T \rangle = 2\langle V \rangle$.

В случае кулоновского потенциала электронной задачи

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{k, \alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{k\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}, \quad (11.1.11)$$

выражение для одного из слагаемых вириальной суммы будет таким:

$$x_j \left(\partial V / \partial x_j \right) = \sum_{l(\neq j)} x_j \frac{x_j - x_l}{r_{jl}^3} + \sum_{\alpha} x_j \frac{Z_\alpha (x_j - X_\alpha)}{R_{j\alpha}^3}. \quad (11.1.12)$$

Просуммировав (12) по j , а затем добавив и вычтя из правой части этого выражения $\sum_{\alpha} X_{\alpha} (\partial V / \partial X_{\alpha})$, получим равенство

$$\sum_j x_j (\partial / \partial x_j) = -\frac{1}{2} \sum_{j(\neq l)} \frac{1}{r_{jl}} + \sum_{j,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{j\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \\ + \sum_{j,\alpha} X_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} (x_j - X_{\alpha})}{R_{j\alpha}^3} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (11.1.13)$$

В первой строке справа в этом равенстве стоит $-V$, вторая же строка равна $-\sum_{\alpha} X_{\alpha} (\partial V / \partial X_{\alpha})$, так что окончательно для кулоновского потенциала можем написать:

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle - \sum_{\alpha} \langle \Psi | \mathbf{R}_{\alpha} \cdot \nabla_{\alpha} V | \Psi \rangle. \quad (11.1.14)$$

Это соотношение и представляет собой *теорему вириала*.

Для двухатомной молекулы, если ввести для двух ядер координаты центра масс X, Y, Z и относительные переменные x, y, z ($x = X_1 - X_2, \dots$) и учесть, что задача рассматривается в системе центра масс ядер, получим

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle - \langle \Psi | R (\partial V / \partial R) | \Psi \rangle,$$

где R – радиальная переменная для вектора \mathbf{R} с координатами x, y и z . Наконец, учитывая, что в последнем интеграле интегрирование ведется лишь по электронным переменным и что $\partial V / \partial R = \partial H_e / \partial R$, а также то, что $\frac{\partial}{\partial R} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial}{\partial R} \Psi \rangle + \langle \frac{\partial}{\partial R} \Psi | \Psi \rangle = 0$, придем к соотношению

$$2 \langle T \rangle = - \langle V \rangle - R \frac{\partial E}{\partial R}. \quad (11.1.15)$$

Оно допускает и две следующие эквивалентные записи (поскольку $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$):

$$\langle T \rangle = -E - R \frac{\partial E}{\partial R}, \quad (11.1.16a)$$

$$\langle V \rangle = 2E + R \frac{\partial E}{\partial R}. \quad (11.1.16b)$$

При $R \rightarrow \infty$, если $E \rightarrow 0$ быстрее, чем $cR^{-\epsilon}$, $\epsilon > 0$ и c – некоторые постоянные, $\langle T \rangle$ и $\langle V \rangle$ также стремятся к нулю. Для связанных

состояний (поведение $E = E(R)$ примерно передается кривой Морзе) $\partial E/\partial R > 0$ при $R > R_e$ и $\partial E/\partial R < 0$ в области $R < R_e$. К тому же $\langle T \rangle = -E$ и $\langle V \rangle = 2E$ при $R = R_e$. Качественно поведение этих функций в зависимости от R можно понять из Рис. 11.1.1¹.

Таким образом, при образовании химической связи действительно происходит увеличение средней кинетической энергии электронов, однако одновременно понижается и средняя потенциальная энергия, причем это понижение превышает рост кинетической энергии на величину $E(R)$. Ничего большего на основе теоремы вириала не достигается: нельзя сказать, как ведет себя средняя энергия межэлектронного отталкивания, как меняется вклад в энергию от тех или иных областей пространства и т.п. В отдельных приближениях, типа приближений Хартри–Фока с аппроксимацией обменного потен-

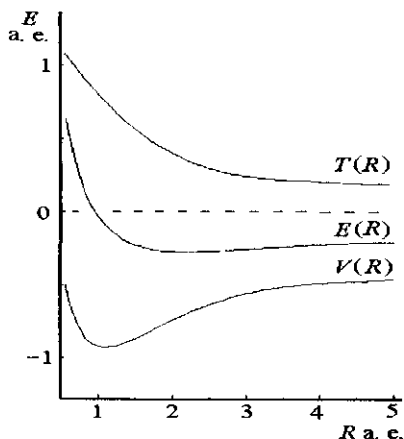


Рис. 11.1.1. Зависимость электронной энергии E , а также средних значений кинетической T и потенциальной V энергии от межядерного расстояния R для двухатомной молекулы.

циала, теорема вириала может быть сформулирована и для средних орбитальных величин. Все же остальные результаты о влиянии и соотношении тех или иных вкладов в энергию образования химической связи в двухатомных молекулах, как правило, можно получить лишь при численных расчетах.

е. Общий итог. Рассмотрение, представленное выше, позволяет сформулировать лишь некоторые, весьма общие заключения

¹ Для получения количественных соотношений следует помнить, что для многих состояний двухатомных молекул хорошей аппроксимацией потенциальной кривой является функция Морзе: $E(R) = D(1 - \exp[-\beta(R - R_e)])^2 - D$, где D и β – некоторые постоянные, связанные с глубиной потенциальной ямы и второй производной в точке минимума (силовой постоянной).

о химической связи. Без сомнений, первоосновой является электростатическое взаимодействие микрочастиц, однако не при классическом, а при квантовом распределении зарядов в пространстве, определяемом в конечном итоге той волновой функцией квантового состояния, которая удовлетворяет уравнению Шредингера. О характере образующейся химической связи можно судить по изменению электронного распределения относительно такового у невзаимодействующих подсистем. Часто, однако, такой информации бывает недостаточно, поскольку распределение электронной плотности отражает влияние межэлектронного отталкивания, т.е. электронной корреляции, лишь косвенно. А эта корреляция в большинстве случаев оказывается существенной. На языке орбитальных представлений корреляция означает необходимость введения (натуральных) орбиталей с дробными числами заполнения, причем для той подсистемы спин-орбиталей, где числа заполнения равны 1, с высокой точностью приемлемо одноэлектронное приближение, тогда как для остальных спин-орбиталей учет корреляции является весьма важным.

Особенно сложное положение возникает при анализе проблемы химической связи в возбужденных состояниях, где помимо электронной корреляции существенную роль играют, например, ридберговы молекулярные орбитали, весьма похожие на ридберговы орбитали атомов, но уже с молекулярным остовом с асимметричным распределением заряда. В возбужденных состояниях чаще, чем в основном, встречается ситуация, когда в различных областях пространства электронная конфигурация системы различна, так что при возбуждении колебательных состояний молекула с заметной вероятностью оказывается в каждой из этих областей или хотя бы в нескольких из них. И наконец, следует вспомнить об областях псевдопересечений потенциальных поверхностей различных состояний, в которых само представление об электронном состоянии как таковом теряет смысл.

По этим причинам пытаться дать сколько-нибудь единообразное толкование природы химической связи, кроме как на базе уже упомянутых самых общих представлений, вряд ли целесообразно. В то же время для классификационных целей могут быть использованы весьма различные признаки, в частности основанные на анализе происхождения связей. Тем не менее, при этом следует помнить, что представляют собой эти признаки. Так, если считать, что молекула H_2 образуется из двух нейтральных атомов, то можно говорить о ковалентной связи между атомами. Однако, если эта молекула

образуется при взаимодействии $H^- + H^+$, то придется, по-видимому, говорить о донорно-акцепторной связи, хотя по характеру распределения электронной плотности возникающее (возбужденное) состояние ничем существенно не будет отличаться от распределения плотности, присущего ковалентной связи.

§ 2. Межмолекулярные взаимодействия и химическая связь в конденсированных системах

Межмолекулярные взаимодействия по своей энергии, как правило, заметно слабее тех, что принято называть химической связью: обычно это величины от десятых до десятка кДж/моль, тогда как к собственно химическим связям относят величины порядка десятков и сотен кДж/моль. Тем не менее, по своей природе это такие же взаимодействия микрочастиц, что и традиционные химические связи. В силу того, что при взаимодействии двух молекул в этих случаях не возникает отчетливо локальных взаимодействий, например относящихся всего лишь к одной паре атомов в молекулах, многие межмолекулярные взаимодействия классифицируют как неспецифические¹. Наиболее сильно влияние межмолекулярных взаимодействий проявляется в конденсированных фазах.

а. Составляющие межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим сначала общую задачу о взаимодействии двух молекул А и В, находящихся первоначально в квантовых состояниях с волновыми функциями Ψ_{A0} и Ψ_{B0} соответственно. Пусть теперь учитывается их взаимодействие в предположении, что оно настолько мало, что допустимо использование теории возмущений. Гамильтониан всей системы из двух молекул можно записать в виде $H = H_A + H_B + W$, где W – возмущение, вносимое взаимодействием молекул, которое при необходимости может быть детализировано: в нем могут быть выделены взаимодействия электронов разных подсистем, электронов одной подсистемы с ядрами другой и т.п.

¹ Термин вряд ли удачен, поскольку для такого рода взаимодействий характерна не общность, не неспецифичность, а именно отсутствие отчетливо локализованных взаимодействий. У ковалентной связи те же составляющие, что и у межмолекулярного взаимодействия, но из-за различия в межатомных расстояниях соотношение отдельных вкладов иное.

Если бы $W = 0$, то частное решение задачи с гамильтонианом $H_0 = H_A + H_B$ можно было бы искать в виде произведения функций подсистем, например $\Psi_0 = \Psi_{A0} \Psi_{B0}$. При наличии возмущения вводится оператор $H(\lambda) = H_0 + \lambda W$, возмущенные функции и собственные значения (энергии) записываются в виде рядов по степеням λ , полученные выражения подставляются в уравнение Шредингера и коэффициенты перед одинаковыми степенями λ справа и слева в этих уравнениях приравняются нулю, что дает (см. п. а § 2 гл. III):

$$\begin{aligned} (H_0 - E_0)\Psi_0 &= 0, \\ (H_0 - E_0)\Psi^{(1)} &= (E^{(1)} - W)\Psi_0, \\ (H_0 - E_0)\Psi^{(2)} &= (E^{(1)} - W)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi_0 \end{aligned} \quad (11.2.1)$$

для нулевого, первого и второго порядков соответственно. Решением первого уравнения является уже выписанная функция Ψ_0 с собственным значением $E_{A0} + E_{B0}$, т.е. это решение для двух невзаимодействующих молекул. Второе уравнение при умножении слева на Ψ_0^* и интегрировании по переменным всех частиц дает

$$E^{(1)} = \langle \Psi_{A0} \Psi_{B0} | W | \Psi_{A0} \Psi_{B0} \rangle, \quad (11.2.2)$$

так что в первом порядке теории возмущений энергия взаимодействия определяется с волновыми функциями неизменных молекул А и В. Это так называемое прямое электростатическое взаимодействие молекул. Оператор W включает все электростатические взаимодействия частиц одной подсистемы с частицами другой подсистемы. При больших расстояниях между подсистемами (т.е. между их центрами масс) можно ввести для этих операторов так называемые мультипольные разложения. Пусть, например, $\mathbf{R}_{i\beta}$ – вектор, направленный от электрона i молекулы А к ядру β молекулы В и \mathbf{R} – вектор от центра масс А к центру масс В. Тогда $\mathbf{R}_{i\beta} = \mathbf{R} - \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_\beta$, где \mathbf{r}_i – радиус-вектор электрона i в системе центра масс А, а \mathbf{R}_β – радиус-вектор ядра β в системе центра масс В, так что $r_i, R_\beta \ll R$. Для оператора кулоновского взаимодействия этих частиц может быть записан следующий ряд:

$$-\frac{Z_\beta}{R_{i\beta}} = -Z_\beta \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R^3} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}) + \dots \right], \quad (11.2.3)$$

а при суммировании аналогичных выражений по индексам всех

частиц – ряд по мультипольным взаимодействиям (\mathbf{n} – единичный вектор в направлении \mathbf{R}):

$$W = \frac{Z_A Z_B}{R} + \frac{Z_A \mathbf{d}_B \mathbf{R} - Z_B \mathbf{d}_A \mathbf{R}}{R^2} + \frac{\mathbf{d}_A \mathbf{d}_B - 3(\mathbf{d}_A \mathbf{n})(\mathbf{d}_B \mathbf{n})}{R^3} + \dots \quad (11.2.4)$$

Первый член этого ряда содержит суммарные заряды Z_A и Z_B молекул А и В и отличен от нуля, если обе молекулы заряжены. Для нейтральных молекул он равен нулю. Второй отвечает взаимодействию дипольного момента одной молекулы, например \mathbf{d}_A , с зарядом другой, третий – взаимодействию дипольных моментов \mathbf{d}_A и \mathbf{d}_B молекул, следующий за ними член отвечает взаимодействию так называемого квадрупольного момента одной молекулы с зарядом другой и т.д.

Во втором порядке теории возмущений для энергии получается формула, аналогичная (2), но уже содержащая $\Psi^{(1)}$ вместо одной из функций Ψ_0 : $E^{(2)} = \langle \Psi_{A0} \Psi_{B0} | W | \Psi^{(1)} \rangle$. Функция первого порядка $\Psi^{(1)}$ ортогональна функции нулевого приближения Ψ_0 и может быть записана в виде суммы трех членов:

$$\Psi^{(1)} = \Psi_{A0} \Psi_B^{(1)} + \Psi_A^{(1)} \Psi_{B0} + \Psi_{AB}^{(1)}, \quad (11.2.5)$$

где $\Psi_B^{(1)} = \langle \Psi_{A0} | \Psi^{(1)} \rangle_A$, $\Psi_A^{(1)} = \langle \Psi_{B0} | \Psi^{(1)} \rangle_B$, а функция $\Psi_{AB}^{(1)}$ ортогональна и Ψ_{A0} , и Ψ_{B0} при интегрировании по соответствующей группе переменных. С учетом (5) для величины $E^{(2)}$ может быть выписано следующее выражение:

$$E^{(2)} = \langle \Psi_{A0} \Psi_{B0} | W | \Psi_{A0} \Psi_B^{(1)} \rangle + \langle \Psi_{A0} \Psi_{B0} | W | \Psi_A^{(1)} \Psi_{B0} \rangle + \langle \Psi_{A0} \Psi_{B0} | W | \Psi_{AB}^{(1)} \rangle, \quad (11.2.6)$$

каждое слагаемое которого содержит то или иное изменение волновой функции под влиянием возмущения. Поэтому $E^{(2)}$ носит название поляризационной поправки. Первые два слагаемые отвечают такой системе, в которой волновая функция одной молекулы не меняется, а функция другой меняется под влиянием первой. Другими словами, одна из молекул индуцирует в другой смещение зарядов, оставаясь сама при этом неизменной. По этой причине первые два слагаемые называются индукционной энергией межмолекулярного взаимодействия. Оставшееся третье слагаемое при более подробной записи напоминает дисперсионную формулу в оптике, а потому и было названо дисперсионной энергией взаимодействия. Оно соответствует

взаимодействию наведенных моментов молекул при их взаимном влиянии. Для молекул в основных состояниях энергия дисперсионного взаимодействия отрицательна, т.е. оно приводит к притяжению молекул. Можно показать, что ведущий член в этой энергии спадает с расстоянием как R^{-6} .

Помимо указанных составляющих межмолекулярного взаимодействия существует и ряд других, которые мы по существу только лишь упомянем. Не говоря уже о более высоких порядках теории возмущений, можно напомнить, что волновые функции системы в целом должны быть антисимметричны относительно перестановок индексов электронов (перестановки тождественных ядер практически не сказываются). При больших R вклад в энергию, обязанный своим появлением антисимметризации функций вида $\Psi_{A_0} \Psi_{B_0}$, достаточно мал, однако по мере уменьшения R он быстро возрастает. Так, при взаимодействии двух молекул этилена этот вклад составляет $\sim 0,04$ от электростатического при $R = 10$ а.е., а при $R = 5$ а.е. он уже достигает относительной величины ~ 4 . Поскольку антисимметризация волновой функции связана с обменом индексов электронов, то этот вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия носит название обменного.

Далее, если взаимодействуют две одинаковые молекулы, причем одна из них находится в основном (Ψ_{A_0}), а другая – в возбужденном (Ψ_{B_n}) состоянии, то в нулевом приближении наряду с функцией $\Psi_{A_0} \Psi_{B_n}$ той же самой энергии будет отвечать и $\Psi_{A_n} \Psi_{B_0}$, так что появляется двукратное вырождение для каждого из таких состояний. Следовательно, должна быть использована теория возмущений для вырожденного случая и, например, вместо (2) необходимо уже будет использовать выражение

$$E^{(1)} = \frac{1}{2} \langle (\Psi_{A_0} \Psi_{B_n} + \Psi_{A_n} \Psi_{B_0}) | W | (\Psi_{A_0} \Psi_{B_n} + \Psi_{A_n} \Psi_{B_0}) \rangle .$$

Входящие в него интегралы вида $\langle \Psi_{A_0} \Psi_{B_n} | W | \Psi_{A_n} \Psi_{B_0} \rangle$ получили название резонансных, а связанный с ними вклад в электростатическую энергию – резонансной энергии взаимодействия.

При переходе к более тонким приближениям необходим учет в возмущении W и тех членов, которые связаны с наличием спина и магнитных моментов у заряженных частиц. В общем, разнообразие отдельных составляющих при рассмотрении межмолекулярных взаимодействий оказывается весьма и весьма богатым.

В целом межмолекулярные взаимодействия меняют как энергию системы, так и волновые функции подсистем, ее образующих. Проявления их по этой причине оказываются весьма разнообразными. Они приводят к сдвигу линий и полос в спектрах молекул, меняют термодинамические свойства, приводя к отклонениям от идеальности, они же обуславливают и конденсацию, и существование конденсированных фаз как таковых. Правда при этом часто взаимодействие подсистем при их сближении оказывается настолько большим, что приводит к химической связи и к образованию новых структур, но это уже отдельный вопрос. Под влиянием межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах образуются димеры, тримеры и более тяжелые олигомеры, к тому же эти образования имеют не один, а несколько изомеров (что характерно для структуры многих жидкостей). Межмолекулярные взаимодействия определяют адсорбцию на поверхности и взаимодействие макротел.

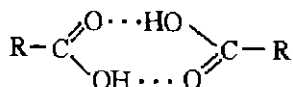
б. Водородная связь. Водородная связь – взаимодействие одного молекулярного фрагмента АН и атома В другого фрагмента с образованием системы А–Н–В, в которой атом водорода играет роль мостика, соединяющего А и В. Эти фрагменты могут принадлежать как разным, так и одной и той же молекуле. В качестве А и В выступают обычно так называемые электроотрицательные атомы, т.е. те, которые обладают достаточно большим сродством к электрону, так что в молекулах около них сосредотачивается избыточный электрический отрицательный заряд: О, N, F, в меньшей степени S, P, Cl и т.п. Межъядерное расстояние Н–В обычно остается несколько большим, чем А–Н даже при одинаковых атомах А и В, хотя в таком соединении, как (F–H–F)⁻ наблюдается полная выровненность этих расстояний.

Как правило, в молекулах типа RAN, склонных к образованию водородной связи, атом Н заряжен положительно, точнее говоря, электронная плотность вблизи протона понижена по сравнению с нейтральным атомом водорода, что приводит к такой ориентации фрагмента В, при которой к протону подходит область с максимальной электронной плотностью, например область локализации неподеленной электронной пары. Поэтому в образовании водородной связи важную роль играет электростатическое взаимодействие соответствующих молекулярных фрагментов. Если же полностью использовать тот язык, что был представлен в предыдущем пункте, то можно сказать, что в образование водородной связи должны приносить

значительные вклады обменное и поляризационное взаимодействие, хотя, конечно, такое подразделение вкладов при столь малых расстояниях не всегда может быть четко проведено.

Энергия образования системы с водородной связью из разведенных подсистем меняется в широких пределах: от ~5 кДж/моль до ~150 кДж/моль. К числу наиболее прочных соединений относятся ионные образования типа $(\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2)^+$, где существенную роль играют прежде всего электростатические взаимодействия. В катионе H_5O_2^+ протон равноудален от обоих ядер атомов кислорода в равновесном положении. На потенциальных поверхностях подобных соединений часто имеются две более или менее эквивалентные ямы, когда протон находится ближе к А или ближе к В, разделенные относительно невысоким барьером, через который протон может туннелировать. Особенно велика роль этого процесса в циклических димерах, где каждая молекула образует две водородные связи¹. В катионах $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$ также имеются два эквивалентных положения протона. И хотя соединения со связью типа водородной образуются и другими атомами, например Li, тем не менее вся совокупность факторов, ведущих к возникновению водородной связи, наиболее благоприятна именно в случае протона.

Водородной связи обязаны своим существованием множество различных ассоциатов с открытыми и замкнутыми в циклы цепями, например, уже упомянутые циклические димеры карбоновых кислот



либо ассоциаты с сетчатой структурой, например типа структуры льда. Как хорошо известно, ассоциация молекул приводит к повышению температур плавления и кипения и к изменению многих других характеристик. Так, в инфракрасных (колебательных) спектрах при образовании водородной связи вместо узкой полосы, отвечающей возбуждению валентного колебания А-Н, появляется сравнительно широкая (размытая) полоса с увеличенной интегральной интенсивностью и с максимумом, сдвинутым в сторону низких частот относительно частоты валентного колебания А-Н.

¹ В димерах карбоновых кислот такой туннельный переход совершается за времена порядка 10^{-5} с, приводя к протонному обмену между двумя молекулами цикла.

в. Конденсированные фазы. Любая конденсированная фаза представляет собой некое единое образование, которое, однако, в зависимости от составляющих ее молекул или атомов можно моделировать различными способами, позволяющими выделить и наиболее правильно отобразить те или иные свойства этой фазы. Так, если рассматриваются рентгеноэлектронные спектры, связанные с возбуждением электронов внутренних оболочек, то оказывается приемлемой локальная модель, в которой для каждого исследуемого центра нужно учитывать лишь его достаточно близкое окружение (как правило, ближайшее). С другой стороны, при рассмотрении проводимости образца требуется модель, учитывающая влияние всего множества атомов или молекул, образующих конденсированную систему. Поэтому для конденсированных фаз вряд ли целесообразно говорить о каком-либо отдельном типе химической связи в них, а лучше говорить о влиянии образования того или иного, уже упомянутого выше типа связи на их свойства. Так, для кристаллов, называемых молекулярными и образуемых многими органическими соединениями, можно ввести модель отдельных, упорядоченно расположенных молекул, связанных между собой сравнительно слабым межмолекулярным взаимодействием. Под влиянием этого взаимодействия каждая из молекул меняется (например, молекулы нафталина уже не имеют в кристалле симметрию точечной группы D_{2h}), и более того, молекулы, занимающие в решетке неэквивалентные позиции, меняются различно. Тем не менее, в качестве фрагментов молекулярных кристаллов отчетливо просматриваются отдельные молекулы либо некоторые их ассоциаты. Для других систем, в частности, для хорошо известного примера конденсированной фазы (кристалла или расплава) NaCl , индивидуальность молекул газовой фазы совершенно теряется и возникает полностью или частично упорядоченная система, которую можно аппроксимировать моделью ионной решетки (или ионного расплава). Без сомнений, ионы в такой системе отличаются от существующих в газовой фазе, будь то отдельные атомные ионы или некоторые их объединения типа двухатомных молекул. Тем не менее, как модель определенного уровня точности такое рассмотрение вполне допустимо.

На ранних этапах квантовомеханического рассмотрения задач об описании кристаллов основное внимание уделялось тем характерным чертам, которые обусловлены именно периодической структурой и большим числом упорядоченных частиц. Эти черты прежде всего сводятся к тому, что орбитальные энергии (либо полные энер-

гии – в зависимости от выбранного приближения) отдельных атомов или молекул кристалла в отсутствие взаимодействия между этими частицами оказываются вырожденными, при учете же взаимодействия вырождение снимается и вместо одного уровня появляется, вообще говоря, N уровней, где N – число взаимодействующих эквивалентных подсистем. В кристалле N весьма велико, а расстояние между самыми низшими и верхним уровнями в этой структуре конечно и составляет обычно величину, не превышающую нескольких электрон-вольт. По этой причине расщепившиеся уровни образуют некоторую квазинепрерывную зону, т.е. зону уровней почти сплошного спектра. Такая картина возникает для любого исходного энергетического уровня того структурного звена, из которого образуется кристалл. Каждый уровень порождает зону, эти зоны могут быть уже или шире в зависимости от величины взаимодействия, к тому же отдельные зоны могут частично или полностью накрывать друг друга. Именно эта особенность – образование зон – и характерна для упорядоченных фаз (кристаллов), тогда как специфика взаимодействий определяет ширину каждой зоны и их взаимное расположение.

В отличие от кристалла в жидкости и в аморфном твердом теле дальний порядок в расположении молекул отсутствует. Тем не менее наличие ближнего порядка и статистическое распределение различных конфигураций ядер с ближним порядком приводят к похожему уширению уровней и образованию зон, хотя структура их выражена гораздо менее определенно, чем в случае упорядоченных систем. Следует отметить, что в реальных кристаллах наличие различного рода дефектов решетки и примесей также может оказывать значительное влияние на идеальную зонную структуру.

Отметим, что в учебной литературе долгое время говорили, да и говорят по настоящее время о наличии особого типа химической связи, названного металлической связью, в качестве характерной черты которой выделяли образование своего рода электронного газа в поле ионных остовов образующих металл атомов. Однако, образование зон и участков почти сплошного энергетического спектра у подсистем электронов в кристаллах характерно и для диэлектриков, и для полупроводников. Отличительной чертой металлов является лишь частичное заполнение верхней зоны, так называемой зоны проводимости, приводящее к тому, что даже слабое воздействие на систему внешнего электрического поля вызывает заметное перераспределение электронной плотности, ее смещение под влиянием поля

(как то всегда имеет место в задачах с вырождением или почти вырождением).

г. Молекулярные модели в теории твердого тела. Как уже говорилось, при описании различных свойств вводятся и разные модели, позволяющие наиболее корректно описать данное свойство или группу свойств. И если ранее основное внимание уделялось, например, анализу общей структуры зон того или иного твердого тела, то в последнее время все большее внимание стало уделяться молекулярным моделям, позволяющим выделить отдельный фрагмент твердотельной структуры и дать его описание, которое в существенной степени акцентирует внимание на локальных особенностях и свойствах фрагментов, в том числе на специфике химических связей в таких фрагментах и, в свою очередь, на специфике их влияния на свойства периодической структуры в целом. Молекулярные модели наиболее важны при рассмотрении процессов на поверхности кристаллов, а также свойств твердых тел, обусловленных наличием выделенных локальных центров, например примесных. Ниже мы совсем коротко остановимся именно на таких моделях.

В модели молекулярного кластера выделяется фрагмент кристалла и его рассматривают либо как изолированную молекулу, либо на тех местах, где находились атомы, с которыми данный фрагмент был соединен химическими связями, вводятся некоторые эффективные атомы, что позволяет учесть ближайшее окружение граничных атомов кластера. Выбор размера и формы молекулярного кластера – достаточно сложная задача с неоднозначным ответом. Для такого кластера пропадает трансляционная симметрия, т.е. главная отличительная особенность кристалла как такового.

Вместо указанных выше граничных условий для молекулярного кластера в модели квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ) вводят циклические граничные условия, что приводит к появлению периодичности и позволяет учесть ряд особенностей квантовых состояний системы, связанных с пространственной симметрией кристалла. Эти циклические граничные условия могут, так сказать, замыкать выделенный молекулярный кластер на себя, когда условиями цикличности оказываются связаны только атомы кластера. В этом случае получается модель “периодического кластера”. Собственно же в модели КРЭЯ вводится сначала “основная область” кристалла, состоящая из достаточно большого числа (N) повторяющихся молекулярных кластеров, далее для нее вводятся

циклические граничные условия (как в зонной теории), после чего учитывается симметрия образованной таким образом системы, и каждое из квантовых состояний модели КРЭЯ получается как состояние с волновой функцией, преобразующейся по одному из неприводимых представлений группы C_N (или более сложных, если циклические условия введены для всех трех пространственных направлений).

Во всех этих моделях не возникает какого-либо особого вопроса о химических связях, поскольку они оперируют с теми же представлениями, что и в обычных молекулярных подходах.

д. Итог. Модели твердого тела оказали заметное влияние на развитие квантовой химии, особенно квантовой химии протяженных систем (одномерных цепочек, двумерных полимерных сеток и т.п.). Многие идеи, возникшие в рамках этих моделей, оказались весьма полезными и для молекулярных задач, в частности, идеи, связанные с миграцией возбуждения, с образованием долгоживущих возбужденных состояний и т.п. Исследования жидких систем активно стимулировали квантовохимические расчеты различных ассоциатов, димеров, эксимеров и аналогичных образований. Выяснение того, до каких пределов образец вещества может еще считаться металлом, привело к многочисленным расчетам кластеров, образованных атомами металлов, при различных их геометрических конфигурациях и различном числе атомов, входящих в них.

Такое перечисление можно продолжать, однако при этом стоит не забывать о том, что во всех подходах, базирующихся на атомных и молекулярных представлениях, всегда явно или неявно используются понятия атома в молекуле, атома в узле кристаллической решетки, того или иного выделенного фрагмента в молекуле и т.п. В то же время пока сами по себе эти понятия определены у нас не были и предполагалось лишь, что они интуитивно понятны, а потому в особых определениях не нуждаются и могут использоваться непосредственно. То, что такие определения, однако, и дать непросто, будет показано в следующем параграфе.

§ 3. Атомы в молекулах

Первоначальные попытки выделения атомов в молекулах были связаны с выбором базисных функций, центрированных на атомах. Вообще говоря, такие функции должны были бы вести себя правильно вблизи соответствующего ядра (соблюдая условия каспа),

обращаться в нуль вблизи остальных ядер и в целом, в своей совокупности, давать асимптотически правильное поведение по мере удаления электрона от всего остального остова. Как уже говорилось при обсуждении различных систем базисных функций, ни одна из широко используемых систем этим требованиям не удовлетворяет (кроме функций, получаемых прямыми численными расчетами). Тем не менее, негласно принималось, в частности на основе опыта конкретных расчетов, что функциями таких базисов пользоваться все же можно, в том числе и при получении результатов высокого уровня точности, если взять побольше базисных функций на каждом центре.

а. Выделение атомов на основе атомных орбиталей.

Рассмотрим сначала электронную волновую функцию молекулы в одноконфигурационном приближении Хартри–Фока с молекулярными орбиталями φ_i , представленными в виде линейной комбинации базисных атомных орбиталей $\chi_{\alpha\nu}$, центрированных только на ядрах:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha,\nu} c_{i,\alpha\nu} \chi_{\alpha\nu}, \quad (11.3.1)$$

где α – индекс ядра, ν нумерует функции на ядре α . Очевидно, что функцию

$$\Phi_{i\alpha} = \sum_{\nu \in \alpha} c_{i,\alpha\nu} \chi_{\alpha\nu} \quad (11.3.2)$$

можно трактовать как вклад в орбиталь φ_i от атома α . Для электронной плотности будет справедливо выражение

$$\rho = \sum_{\alpha,\nu,\beta,\mu} \left(\sum_i n_i c_{i,\alpha\nu}^* c_{i,\beta\mu} \right) \chi_{\alpha\nu}^* \chi_{\beta\mu}. \quad (11.3.3)$$

Здесь n_i – число заполнения i -й орбитали. Ради простоты будем далее считать функции $\chi_{\alpha\nu}$ и коэффициенты $c_{i,\alpha\nu}$ вещественными. Функцию

$$\rho_\alpha = \sum_{\nu,\nu'} P_{\alpha,\nu\nu'} \chi_{\alpha\nu} \chi_{\alpha\nu'}, \quad (11.3.4)$$

где

$$P_{\alpha,\nu\nu'} = \sum_i n_i c_{i,\alpha\nu}^* c_{i,\alpha\nu'}, \quad (11.3.5)$$

также можно трактовать как вклад в электронную плотность от атома α . Если бы функции $\chi_{\alpha\nu}$ были локализованы в сферах, окружающих ядра, причем эти сферы для разных ядер не перекрывались бы, то ρ_α точно представляла бы такой вклад. Однако, функции $\chi_{\alpha\nu}$ определены во всем пространстве и почти всюду они отличны от нуля.

Это означает, что перекрестные члены в (3), относящиеся к разным атомам, также дают ненулевой вклад в энергию, т.е. даже электронная плотность не может быть представлена как некоторая сумма вкладов от отдельных атомов. По-видимому можно попытаться избавиться от перекрестных членов, проведя некоторые границы между центрами и отнеся то, что дает перекрестный член по одну сторону от границы, к одному атому, а то, что по другую – к другому. При этом атомная плотность становится зависящей от функций, центрированных на других ядрах, а к тому же возникает и определяющий вопрос, как, на основе каких принципов проводить эту границу. Далее, если ввести такую границу, то опять возникает вопрос, что делать с той частью атомной плотности, которая по атомным орбиталям относится к данному атому, а в то же время находится за проведенной границей этого атома? Однозначного ответа на него также получить невозможно. Величины типа (5), как уже говорилось ранее, будучи умноженными на заряд электрона, получили название зарядов на атомах (по Малликену). Они действительно соответствовали бы таковым, если бы не перекрывание атомных орбиталей разных центров. Если такое перекрывание мало, то их можно считать равными зарядам на атомах приближенно. К сожалению, малости перекрывания почти никогда не достигается, и с малликеновскими зарядами на атомах приходится оперировать весьма осторожно (подчас даже оценить с ними дипольный момент молекулы оказывается невозможным). Сама по себе тенденция введения локализованных орбиталей в качестве одной из своих целей имела то же самое стремление построить из исходных функций такие, которые давали бы минимальное перекрывание при сохранении их локализованности, а потому могли бы приводить, например, к базису, для которого анализ заселенностей по Малликену имел бы достаточно серьезное основание.

Было предпринято множество других попыток сохранить понятие атома в молекуле, но, тем не менее, практически всегда они не удовлетворяли последующих исследователей по тем или иным причинам. Так, были попытки построить волновую функцию молекулы из многоэлектронных атомных функций, которые привели к созданию весьма разумного по своей конструкции и полезного для расчетов малых молекул полуэмпирического метода двухатомных фрагментов в молекулах (и ряда его вариантов). Были попытки постулировать (естественно, при некотором обосновании) сохранение не только плотности, относящейся к атому, но и перекрестной плотности,

относящейся к двум соседним атомам и т.п. Как правило, все эти подходы развивались в рамках приближения самосогласованного поля с использованием базисов из достаточно хорошо локализованных атомных орбиталей. Кроме того, коль скоро и атом, и молекула – физические объекты в обычном трехмерном пространстве, то и разбиение молекулы на атомы всегда стремились проводить в том же пространстве, несмотря на то, что при использовании представления волновых функций или их некоторых сверток приходится иметь дело с функциями, заданными в пространстве большего числа измерений: даже матрица плотности первого порядка зависит от шести пространственных переменных.

б. Подход Бейдера. Одна из наиболее удачных попыток сохранения классической концепции атома в молекуле принадлежит Р. Бейдеру и его сотрудникам, исходившим из анализа распределения электронной плотности в молекуле. Электронная плотность $\rho(x, y, z)$ задает некоторое скалярное поле в трехмерном пространстве, которое может быть охарактеризовано, например, его совокупностью экстремальных точек, линий и поверхностей, особых точек и т.п. Так, максимальные значения электронной плотности достигаются в точках, где находятся ядра, причем эти точки являются фактически для $\rho(\mathbf{r})$ точками заострения (из-за поведения s -функций). Чтобы четче понять топологию функции $\rho(\mathbf{r})$, можно воспользоваться векторным полем, связанным с функцией ρ , а именно полем градиента $\nabla\rho(\mathbf{r}) \equiv \text{grad}\rho(\mathbf{r})$, выявляющим прежде всего экстремальные свойства исходной функции $\rho(\mathbf{r})$.

Рассмотрим семейство интегральных кривых дифференциального уравнения

$$\frac{d\mathbf{r}}{ds} = \nabla\rho(x, y, z), \quad (11.3.6)$$

где s – параметр, определяющий кривую $\mathbf{r} = \mathbf{r}(s)$. Если бы функция ρ была функцией двух переменных, например x и y , то мы имели бы два уравнения:

$$\frac{dx}{ds} = \frac{\partial\rho}{\partial x} \quad \text{и} \quad \frac{dy}{ds} = \frac{\partial\rho}{\partial y},$$

которые после деления левых и правых частей второго из них на соответствующие части первого дали бы

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\partial\rho/\partial y}{\partial\rho/\partial x} = \frac{\rho_y(x, y)}{\rho_x(x, y)}. \quad (11.3.7)$$

Во всех точках пространства, где ρ_x и ρ_y отличны от нуля, имеются регулярные решения дифференциального уравнения (7) и через каждую точку (x_0, y_0) проходит лишь одна интегральная кривая этого уравнения $y = y(x; y_0, x_0)$. Точки же, где и числитель, и знаменатель в правой части (7) одновременно обращаются в нуль, носят название особых точек, причем в зависимости от поведения ρ_x и ρ_y при стремлении (x, y) к особой точке (x_0, y_0) можно ввести дополнительную информацию о характере интегральных кривых.

Не останавливаясь на этих вопросах подробнее, отметим, что если, например, $\rho = Ae^{-\alpha r}$, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$, то $\rho'_y = -\alpha \frac{y}{r} \rho$, $\rho'_x = -\alpha \frac{x}{r} \rho$, так что $\frac{dy}{dx} = \frac{y}{x}$ и $y = cx$.

Все интегральные кривые проходят при этом через начало координат, где находится ядро. Для трехмерной задачи (6) будет получаться то же самое: интегральные кривые уравнения (6) сходятся в тех точках, где расположены ядра.

Если у электронной плотности имеется в некоторой точке максимум или минимум, то интегральные кривые будут вести себя похоже: эти точки будут узлами, в которые сходятся интегральные кривые. Для седловой точки поведение будет несколько иным: интегральные кривые будут огибать ее как семейство гипербол, например типа $y = cx^{-m}$ ($m > 0$), причем будут получаться 4 области, заполняемые этими кривыми и разделенные, по крайней мере вблизи седла, плоскостями (если седло находится в начале системы координат) $\rho/\rho_y = ax + by + P(x, y)$ и $\rho/\rho_x = cx + dy + Q(x, y)$, где P и Q содержат члены более высоких степеней по x и y , чем линейные, а потому вблизи седла могут рассматриваться как члены более высокого порядка малости. Точка пересечения этих плоскостей, либо в более протяженной области – поверхностей, и будет исходной особой точкой, т. е. седлом.

Р. Бейдер из анализа карт распределения электронной плотности сделал вывод, что точкам расположения ядер отвечают рассмотренные выше точки заострения (каспы) функции ρ , а в остальном эта функция ведет себя так, что либо появляются седловые точки где-то в областях между ядрами, либо, если по некоторому пути и достигается равенство $d\rho/dt = 0$, где t – координата, ортогональная s , то при этом остается $d\rho/ds \neq 0$, что не нарушает общей картины расположения интегральных кривых. Поверхности S , разделяющие

области с регулярной картиной интегральных кривых, могут быть получены как решения уравнения

$$\nabla \rho \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (11.3.8)$$

относительно компонент единичного вектора \mathbf{n} , ортогонального такой поверхности. Так, для молекулы BN распределение электронной плотности в основном электронном состоянии, интегральные кривые, векторы градиента и поверхность S показаны на рис. 11.3.1 для сечения трехмерного пространства, отвечающего, например, равенству $y = 0$: ось z является межъядерной осью, распределение ρ осесимметрично, а потому переход от такого сечения к трехмерной картине получается при вращении изображенных на этом рисунке кривых вокруг оси z .

Поверхности S_i , разделяющие области V_{α_i} , в которых находятся максимум по одному ядру, и определенные соотношениями (8), были выбраны в качестве границ атомов. Многочисленные расчеты, выполненные Р. Бейдером и его сотрудниками, показали, что ядра всегда служат узлами интегральных кривых, а каждая регулярная область, в которой расположены кривые, сходящиеся к

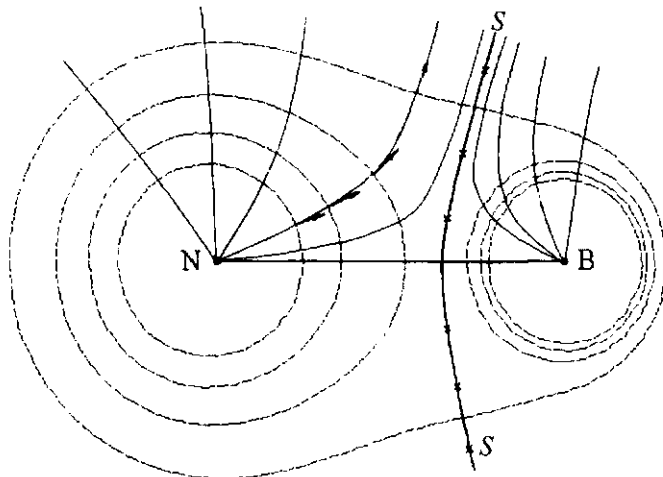


Рис. 11.3.1. Распределение электронной плотности в основном состоянии молекулы BN (в сечении плоскостью, проходящей через межъядерную ось), интегральные кривые уравнения (6), векторы градиента (стрелки) и поверхность S , разделяющая области атомов N и B.

одному ядру, охватывает это ядро и в существенной степени сохраняет свою форму при переходе от одной молекулы к другой, как впрочем сохраняется и суммарный заряд, приходящийся на эту область. Так, при переходе от молекулы LiH к молекуле LiF (обе – в основных состояниях) электронный заряд, приходящийся на область V_{Li} атома Li, меняется от $-2,09$ до $-2,06$ а. е. (т. е. единиц абсолютной величины заряда электрона); следовательно, и в том и в другом случае эта область отвечает почти “чистому” катиону Li с зарядом $0,91$ и $0,94$ а. е. соответственно. Правда, такая сохраняемость для других атомов может быть выражена менее четко, однако при этом возникает естественный вопрос, как проводить сравнение: сравнивать ли основные состояния, или состояния с одной и той же доминирующей конфигурацией, или на основе какого-либо еще признака. Так, заряды на атоме В (волновые функции приближения Хартри–Фока) монотонно меняются в ряду молекул BBe, B₂, BC, BN, BO от $5,43$ до $3,93$ а. е., однако при этом постоянно меняется и электронная конфигурация; в то же время и при сохранении электронной конфигурации эти заряды в ряде случаев также меняются довольно заметно, например $3,43$ и $3,93$ а. е. для BF⁺ и BO соответственно.

Характерной особенностью выделения атомов с помощью границ S_i (поток плотности через которые равен нулю, в соответствии с их определением) является то, что для каждой из областей V_α в отдельности выполняется теорема вириала, утверждающая, что для равновесной конфигурации $2\langle T \rangle_\alpha = -\langle V \rangle_\alpha$, где символ α означает, что интегрирование ведется по области V_α атома α . Расчеты показали к тому же хорошую переносимость величин $\langle T \rangle_\alpha$, а следовательно и средней энергии, приходящейся на атом α : $E_\alpha = \langle T \rangle_\alpha + \langle V \rangle_\alpha = -\langle T \rangle_\alpha$. При доказательстве выполнения теоремы вириала используется тот факт, что поток плотности через границу равен нулю, т.е. выполняется соотношение (8). Тем не менее, по сравнению со всей молекулой в целом здесь есть и вполне определенная специфика, поскольку каждой такой “автовириальный” атом в молекуле находится в поле всех других атомов, включающих как ядра, так и электроны, что приводит к появлению в средних величинах обязательно потенциала взаимодействия с остальными областями. Например, для взаимодействия электронов с ядрами можно написать следующее выражение:

$$\langle \Psi | V_{en} | \Psi \rangle = - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r} = - \sum_{\alpha} \int_{V_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r} - \sum_{\alpha} \sum_{\nu \neq \alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} d\mathbf{r}.$$

В каждом из интегралов справа $\rho(\mathbf{r})$ может быть заменена на $\rho_\alpha(\mathbf{r})$, т.е. на функцию, относящуюся лишь к области V_α . Здесь первая сумма относится к взаимодействию электронов атома α с его ядром, тогда как вторая представляет взаимодействие этих же электронов со всеми остальными ядрами. Для межэлектронного взаимодействия можно получить аналогичные выражения, хотя там уже появляются интегралы с двухчастичной электронной плотностью $\Gamma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (см. § 5 гл. VI), которую также можно разбить на сумму вкладов от пар областей V_α и V_β .

в. Подход Татевского¹. Изложенный выше подход базируется на идее об отсутствии потока электронной плотности через некоторые границы, окружающие атомы в молекулах. Очевидно, что выбор в качестве исходного объекта рассмотрения электронной плотности не является определяющим: могут быть выбраны и другие физические величины, на базе которых строятся подобные конструкции, лишь бы была достаточно ясна физическая картина лежащей в основе конструкции модели.

В качестве такой модели можно рассмотреть, например, следующую. Коль скоро в молекуле имеется некоторое потенциальное поле, то, очевидно, с этим полем можно связать некоторое поле сил, действующих в каждой точке пространства на единичный заряд. В области вблизи какого-либо ядра суммарная сила будет такова, что в ней будет доминировать сила, определяемая этим ядром, тогда как где-то между ядрами будет проходить такая поверхность, для точек которой силы, действующие со стороны зарядов, распределенных в областях по одну и по другую сторону от этой поверхности, равны по величине и противоположны по направлению, т.е. компенсируют друг друга. Таким образом, для определения поверхности S_α , выделяющей область, относимую к тому или иному ядру, появляется уравнение

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = \nabla V \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (11.3.9)$$

где $\mathbf{F}(\mathbf{r})$ – сила, действующая в точке \mathbf{r} на единичный заряд, $V = V(\mathbf{r})$ – потенциал в этой точке, а \mathbf{n} – единичный вектор, ортогональный граничной поверхности S_α . Это уравнение весьма похоже на (8), но

¹ Татевский Владимир Михайлович (1914–1999), известный советский физико-химик, разрабатывавший основы как классической, так и квантовой механической теории строения химических соединений, а также решивший ряд фундаментальных и прикладных задач спектроскопии органических соединений, термодинамики и термодинамики топлив, в том числе ракетных.

имеет даже более ясный физический смысл, чем (8). При переходе к квантовомеханическим выражениям здесь, очевидно, нужно ввести интегралы по распределениям всех частиц (электронов и ядер) молекулы в пространстве, что приводит к выражениям вида

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \text{grad} \left[- \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} + \int_{V_{\alpha}} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] = \\ \text{(ядро } \nu \in V_{\alpha}) \end{aligned} \quad (11.3.10)$$

$$= \mathbf{n} \cdot \text{grad} \left[- \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}|} + \int_{V_{\beta}} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right],$$

$$\text{(ядро } \mu \in V_{\beta})$$

определяющим граничные поверхности S , по одну сторону от которых находится область V_{α} , по другую – область V_{β} . Так же как в модели Бейдера, здесь можно утверждать, что вблизи одного ядра сила направлена к этому ядру, вблизи другого ядра – к другому, а где-то между ними должна быть поверхность, на которой возникает компенсация этих сил.

В. М. Татевским еще до работ Р. Бейдера была предложена весьма похожая модель, которая исходила не из представления о силах, несколько чуждых по своей идеологии квантовой механике, а из разбиения полной энергии на вклады от областей. Если все пространство молекулы можно разбить на области W_{α} , каждая из которых содержит одно ядро, то полная энергия такой системы может быть представлена как сумма вкладов от областей W_{α} и сумма вкладов от всех пар областей W_{α} и W_{β} :

$$E = \sum_{\alpha} E_{\alpha} + \sum_{\alpha, \beta} E_{\alpha\beta}. \quad (11.3.11)$$

Выделение атомов, согласно Татевскому, должно отвечать максимуму абсолютной величины первой суммы, т.е. суммы атомных вкладов, или, что то же, минимуму абсолютной величины второй суммы. Этот критерий приводит к системе уравнений, определяющих границы областей W_{α} , похожих на (10), а именно, в каждой точке \mathbf{r} граничной поверхности должно быть справедливо соотношение

$$-\frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \rho(\mathbf{r}) + \int_{W_{\alpha}} \frac{\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = -\frac{Z_{\beta}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\beta}|} \rho(\mathbf{r}) + \int_{W_{\beta}} \frac{\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (11.3.12)$$

Ради простоты соотношение выписано для системы с двумя ядрами α и β , попадающими в области W_α и W_β по обе стороны от границы, их разъединяющей. Это условие определяет не равенство сил, а равенство потенциалов, создаваемых в граничной точке зарядами той и другой области. Если $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ записать в виде $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \lambda \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') + \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и учесть условия нормировки для матриц плотности¹ и, в частности, условие $\int \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \frac{N-1}{2} \rho(\mathbf{r})$, то легко убедиться в том, что при выборе $\lambda = (N-1)/2N$ получим $\int \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = 0$. Предполагая, что $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ мало, и оставляя для $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ только лишь член с произведением $\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')$, получим при подстановке такого представления $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в (13) соотношение, которое будет весьма близко к (11), если в последнем снять справа и слева символ $\mathbf{n} \cdot \text{grad}$.

После того, как границы атомов в молекуле найдены, можно сопоставить этим атомам как энергетические характеристики, так и другие величины, имеющие смысл вклада каждого атома в полную величину того или иного свойства молекулы.

2. Общий итог. Помимо рассмотренных выше был предложен и ряд других моделей, позволяющих ввести понятие атома в молекуле на основе тех или иных критериев. Множественность этих моделей отчетливо показывает, что выделить некоторую относительно самостоятельную часть из целого можно лишь при определенных допущениях о соотношении этой части и целого и о границах (не обязательно пространственных), определяющих выделяемую часть. При этом сколь естественными эти границы ни казались бы, сколь тесно они не связывались бы с теми или иными физическими концепциями, все же определенная доля субъективного выбора остается. Каждый способ выделения атомов в молекуле есть лишь определенная теоретическая модель, позволяющая по возможности лучше (либо нагляднее, либо то и другое вместе) описать исследуемую совокупность свойств молекулярных систем на языке составляющих, которые относятся к отдельным фрагментам этих систем и, как правило, в той или иной степени сохраняются у этих фрагментов при переходе от одной молекулы к другой.

В классической теории химического строения понятие атома в молекуле является изначальным. Здесь интуитивно ясно, что это

¹ Матрицы плотности обычно нормируются следующим образом: $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ и $\iint \Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = N(N-1)/2$.

такое, как ясно и то, что атом в молекуле меняется, меняются и сопоставляемые с ним свойства в зависимости от окружения этого атома, прежде всего ближайшего. В квантовой теории понятие атома вторично, его приходится вводить, задаваясь какими-то дополнительными моделями. В то же время, после того как модель задана, здесь гораздо лучше просматриваются связи выделенного атома с его окружением, количественные соотношения, определяющие и свойства атома и их зависимость от окружения и т.п. Другими словами, ввести в квантовой теории какой-либо единый взгляд на то, что есть атом в молекуле, нельзя, но если какой-то взгляд введен, то дальше возникают гораздо более богатые, чем в классической теории, перспективы, в том числе и количественные.

Послесловие

Представленный выше текст дает лишь самые основы той науки, которая сегодня называется квантовой химией (прежде всего молекулярных систем). Многие интересные и важные аспекты при этом остались не затронутыми вовсе. Однако если признать, что современная квантовая химия, несмотря на ее сравнительную молодость, развита не менее, чем основные разделы физической химии, а к тому же во многих направлениях она развивается заметно активнее, то становится понятным, что в объеме настоящего издания представить квантовую химию во всем расцвете ее возможностей было просто нельзя. Тем более, что собственно квантовой химии посвящено лишь около половины книги.

Специфика квантовой химии заключается в том, что она использует аппарат столь своеобразной науки, как квантовая механика, к которой нужно привыкнуть, что требует если не усилий, то хотя бы времени. Очень часто, особенно в прикладных направлениях, квантовую химию представляют на достаточно примитивном уровне, не требующем сколько-нибудь серьезного понимания основ квантовой теории. К сожалению, это всего лишь некоторый прием, за который приходится достаточно дорого платить, поскольку люди, в той или иной степени понимающие квантовую химию, научились рассуждать и активно пользоваться ее примитивизированным языком только после того, как достаточно глубоко овладели и идеями, и математическим аппаратом квантовой химии. За примерами далеко ходить не надо, тогда как обратные примеры – примеры специалистов, овладевших квантовой химией на примитивном уровне и в то же время понимающих ее возможности и способных с толком использовать ее в своей работе (хотя бы на том же уровне), – найти гораздо сложнее.

Тот курс квантовой механики и квантовой химии, который дается на химических факультетах университетов, не преследует цель подготовить специалиста по квантовой химии. Его цель, очевидно, совсем в другом: дать понимание основных идей квантовой теории, используемых при рассмотрении химических задач, показать основы применяемого математического аппарата, весьма непростого для химика, и дать представление об основных моделях молекулярных

систем, используемых современной теоретической химией. Выпускник химического факультета университета, независимо от того, ждет ли его исследовательская или педагогическая работа, должен понимать язык, на котором объясняется химическая наука сегодня, а этот язык в качестве фундаментальной составной части включает язык квантовой теории.

Уже сказано, что многие стороны и проблемы квантовой химии в тексте книги не обсуждаются, а подчас и почти не упомянуты. Самая серьезная и важная из этих проблем – проблема элементарного акта химических реакций. Конечно, некоторые простейшие аспекты этой проблемы были представлены при рассмотрении задач о сохранении орбитальной симметрии. Сегодня, однако, она развита достаточно сильно и в рамках строгих количественных подходов, опирающихся, в частности, на результаты квантовой теории рассеяния, либо на результаты некоторых гибридных построений, например, расчетов движения по классическим траекториям с использованием потенциальных поверхностей, рассчитанных квантовохимически. К сожалению, используемый при этом аппарат требует несколько более высокого уровня подготовки, чем дает настоящий учебник, а заниматься лишь кратким описанием получаемых результатов вряд ли было бы целесообразно.

Конспективно обсуждены и подходы, используемые в квантовой химии при изучении конденсированных систем. В настоящее время появилась даже такая ветвь квантовой химии, как квантовое материаловедение, для демонстрации которой, к сожалению, места опять-таки не было. Полностью отсутствует обсуждение вопросов, важных для понимания истории развития химической мысли, например квантомеханических аспектов теории резонанса, а также различных электронных теорий, например теории Гиллеспи. Не затронуты многие широко используемые квантовохимические расчетные методы, в частности различные варианты метода связанных электронных пар, а также методы анализа тех составляющих, которые в своей совокупности образуют химическую связь в молекулах (независимо от их размеров), хотя, конечно, богатство идей, здесь существующих, весьма поучительно и было бы полезно любому человеку, начинающему погружаться даже в самые поверхностные слои современной теоретической химии. Вся эта красота, все богатство красок теории в существенной степени, однако, теряются при начальном представлении материала, ограниченном жесткими рамками учебного издания.

Тем не менее, остается все же надежда, что студент либо любой человек, начинающий изучать квантовую химию по этой книге, почувствует прелесть теоретического знания и постарается, хотя бы отчасти, его понять и расширить. Если же такое чувство возникнет, то есть вероятность, что возникнет и желание представить себе структуру окружающего нас мира чуть глубже, чем представляем себе ее мы сейчас, а потому и дополнить новыми идеями и новым пониманием. Современная литература по квантовой химии, и книжная, и журнальная, весьма богата (хотя, к сожалению, на русском языке она сегодня представлена во многом уже несколько устаревшими изданиями), что позволяет при определенной настойчивости выйти достаточно быстро на самые живые, быстро развивающиеся проблемы современной химии, которые сегодня решаются лишь при активном использовании расчетных данных. Достаточно вспомнить, сколь серьезную роль сыграли результаты квантовохимических расчетов при интерпретации экспериментальных данных, в том числе данных физикохимических исследований, в первые же месяцы и годы после открытия фуллеренов, а также сколь активно используются квантовохимические данные при построении и применении корреляционных соотношений “структура – активность”, например в прикладных задачах фармакологии и молекулярной биологии.

Тем не менее, для того, чтобы идти дальше, нужно начать идти. Может быть, такому началу и будет способствовать этот учебник.

Приложение 1

Соотношения атомных и некоторых других единиц

Для энергии справедлива следующая цепочка равенств:

$$1 \text{ а.е.} = 2625,4999 \text{ кДж/моль} = 627,5095 \text{ ккал/моль} = 27,2114 \text{ эВ} = \\ = 219474,63 \text{ см}^{-1} = 315773,2 \text{ К} = 657,968 \cdot 10^{13} \text{ Гц.}$$

Из нее, в частности, следует, что

$$1 \text{ эВ} = 0,036749 \text{ а.е.} = 8065,54 \text{ см}^{-1} = 11604,45 \text{ К};$$

$$1 \text{ см}^{-1} = 1,43877 \text{ К} = 2,99792 \cdot 10^{10} \text{ Гц.}$$

Для линейных размеров

$$1 \text{ а.е. (бор)} = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 0,0529 \text{ нм.}$$

Для времени

$$1 \text{ а.е.} = 2,53556 \cdot 10^{-17} \text{ с.}$$

Для заряда

$$1 \text{ а.е.} = 1,602189 \cdot 10^{19} \text{ Кл} = 4,803242 \cdot 10^{-10} \text{ ед. заряда в системе СГСЭ.}$$

Для массы

$$1 \text{ а.е.м.} = 9,109534 \cdot 10^{-31} \text{ кг.}$$

Для дипольного момента

$$1 \text{ а.е.} = 2,542 \text{ Д.}$$

Постоянная Планка

$$\hbar = 1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с} = 1 \text{ а.е. действия.}$$

Скорость света в вакууме

$$c = 2,99792458 \text{ м с}^{-1} = 137,03604 \text{ а. е. скорости.}$$

Магнетон. Бора

$$\mu_B = 9,27408 \text{ Дж Т}^{-1} \text{ (Т, тесла – единица плотности магнитного потока в СИ, равная } 10^4 \text{ Гс, гаусс, в системе СГС)}$$

Свойства δ -функции

δ -Функция относится к так называемым обобщенным функциям и может быть определена как предел последовательностей обычных функций, например

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2 x^2} \quad \text{при } \alpha \rightarrow \infty, \quad (\text{П2.1})$$

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha \sin \alpha x}{\pi \alpha x} \quad \text{при } \alpha \rightarrow \infty$$

и т. п. Эта функция может быть представлена и интегралом Фурье

$$\delta(x - x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)\omega} d\omega.$$

Характерным ее свойством является то, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0), \quad (\text{П2.2})$$

и, как бы ни выбиралась последовательность (1), всегда соотношение (2) должно быть выполнено. Из этого соотношения либо из рассмотрения пределов (1) также следует, что

$$\delta(ax) = \frac{1}{a} \delta(x) \quad \text{при } a > 0 \quad \text{и} \quad \delta(-x) = -\delta(x);$$

$$\delta(x^2 - x_0^2) = \frac{1}{2x_0} [\delta(x - x_0) + \delta(x + x_0)];$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(a - x) \delta(x - b) dx = \delta(a - b);$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left[\frac{d}{dx} \delta(x - x_0) \right] dx = - \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(fx)}{dx} \delta(x - x_0) dx. \quad (\text{П2.3})$$

Соотношение (3) фактически определяет производную δ -функции. Применение δ -функции согласно этим равенствам позволяет избежать рассмотрения предельных переходов и ведет к удобным способам вычисления многих математических соотношений, встречающихся в квантовой механике при рассмотрении задач с непрерывным спектром.

Таблицы характеров некоторых точечных групп

В правой части таблиц указано, по каким представлениям преобразуются функции $x, y, z; x^2, y^2, z^2, xy, xz$ и yz , а также компоненты R_x, R_y и R_z вектора вращения системы координат вокруг некоторой оси.

C_3	I	σ_h		
A'	1	1	$x; y; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy$
A''	1	-1	$z; R_x; R_y$	$yz; xz$

C_4	I	i		
A_g	1	1	$R_x; R_y; R_z$	$x^2; y^2; z^2; xy; yz; xz$
A_u	1	-1	$x; y; z$	

C_{2v}	I	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2; y^2; z^2$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	$x; R_y$	xz
B_2	1	-1	-1	1	$y; R_x$	yz

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	$x^2; y^2; z^2; xy$
B_g	1	-1	1	-1	$R_x; R_y$	$xz; yz$
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	$x; y$	

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

C_{4v}	I	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
$D_{2d} \equiv V_d$	I	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z в C_{4v}	$x^2 + y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1	z в D_{2d}	xy
E	2	0	-2	0	0	$\{x, y\}; \{R_x, R_y\}$	$\{xz, yz\}$

C_{5v}	I	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	α	β	0	$\{x, y\}; \{R_x, R_y\}$	$\{xz, yz\}$
E_2	2	β	α	0		$\{x^2 - y^2, xy\}$

$$\alpha = 2\cos\frac{2\pi}{5} = \frac{\sqrt{5}-1}{2}; \quad \beta = 4\cos\frac{4\pi}{5} = -\frac{\sqrt{5}+1}{2}$$

D_3	I	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	$z; R_z$	
E	2	-1	0	$\{x, y\}; \{R_x, R_y\}$	$\{x^2 - y^2, xy\} \{xz, yz\}$

$D_{2h} \equiv V_h$	I	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

D_{3h}		I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
	D_{3d}	I	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_1'	A_{1g}	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2'	A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	E_g	2	-1	0	2	-1	0	$\{x, y\}$ в D_{3h} $\{R_x, R_y\}$ в D_{3d}	$\{x^2 - y^2, xy\}$ в D_{3h} $\{x^2 - y^2, xy\}$ в D_{3d}
									$\{xz, yz\}$ в D_{3d}
A_1''	A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	E_u	2	-1	0	-2	1	0	$\{R_x, R_y\}$ в D_{3h} $\{x, y\}$ в D_{3d}	$\{xz, yz\}$ в D_{3h}

D_4	I	$2C_4$	$C_4^2=C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	z; R_2	$x^2+y^2; z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		x^2-y^2
B_1	1	-1	1	1	-1		xy
B_2	1	-1	1	-1	1		
E	2	0	-2	0	0		{x, y}; { R_x, R_y }

$$D_{4h} = D_4 \times C_2 = D_4 \times C_i$$

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
O	I	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		{ $2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$ }
F_1	3	0	-1	1	-1	{ R_x, R_y, R_z } в T_d и O ; {x, y, z} в O	
F_2	3	0	-1	-1	1	{x, y, z} в T_d	{xy, xz, yz}

O_h	I	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0		{ $2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2$ }
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	{ R_x, R_y, R_z }	
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	0		{xy, xz, yz}
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1		
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0		
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	{x, y, z}	
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	0		

I	I	$12C_3$	$12C_3^2$	$20C_3$	$15C_2$		
A	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
F_1	3	γ	δ	0	-1	{x, y, z}; { R_x, R_y, R_z }	
F_2	3	δ	γ	0	-1		
G	4	-1	-1	1	0		
H	5	0	0	-1	1		{ $2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, xz, yz$ }

$$\alpha = 2 \cos \frac{2\pi}{5} = \frac{\sqrt{5}-1}{2}; \quad \beta = 4 \cos \frac{4\pi}{5} = -\frac{\sqrt{5}+1}{2}$$

D_{5h}	I	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$
D_{5d}	I	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$
A_{1g}'	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}'	1	1	1	-1	1	1	1	-1
E_{1g}'	2	α	β	0	2	α	β	0
E_{2g}'	2	β	α	0	2	β	α	0
A_{1u}''	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}''	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
E_{1u}''	2	α	β	0	-2	$-\alpha$	$-\beta$	0
E_{2u}''	2	β	α	0	-2	$-\beta$	$-\alpha$	0

R_z
 $\{x, y\} \text{ B } D_{5h}; \{R_x, R_y\} \text{ B } D_{5d}$
 $x^2 + y^2, z^2$
 $\{xz, yz\} \text{ B } D_{5d}$
 $\{x^2 - y^2, xy\}$
 z
 $\{R_x, R_y\} \text{ B } D_{5h}; \{x, y\} \text{ B } D_{5d}$
 $\{xz, yz\} \text{ B } D_{5h}$

D_{6h}	I	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_3$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	-1	-2	0	0

R_z
 $\{R_x, R_y\}$
 $x^2 + y^2, z^2$
 $\{xz, yz\}$
 $\{x^2 - y^2, xy\}$
 z
 $\{x, y\}$

I_h	I	$12C_3$	$12C_3^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$	$20S_8$	15σ	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
F_{1g}	3	γ	δ	0	-1	3	γ	δ	0	-1	$\{R_x, R_y, R_z\}$
F_{2g}	3	δ	γ	0	-1	3	δ	γ	0	-1	
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$\{x, y, z\}$
F_{1u}	3	γ	δ	0	-1	-3	$-\gamma$	$-\delta$	0	1	
F_{2u}	3	δ	γ	0	-1	-3	$-\delta$	$-\gamma$	0	1	
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

$$\gamma = 1 + 2\cos\frac{2\pi}{5} = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \quad \delta = 1 + 2\cos\frac{4\pi}{5} = \frac{1 - \sqrt{5}}{2}$$

$C_{\sigma\nu}$	l	$2C_{\sigma}(\varphi)$	\dots	$\infty\sigma_{\nu}$
Σ^+	1	1	\dots	1
Σ^-	1	1	\dots	-1
Π	2	$2\cos\varphi$	\dots	0
Δ	2	$2\cos 2\varphi$	\dots	0
Φ	2	$2\cos 3\varphi$	\dots	0
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots

z	x^2+y^2, z^2
R_z	$\{xz, yz\}$
$\{x, y\}; \{R_x, R_y\}$	$\{x^2-y^2, xy\}$

$D_{\sigma h}$	l	$2C_{\sigma}(\varphi)$	\dots	$\infty\sigma_{\nu}$	i	$2S_{\sigma}(\varphi+\pi)$	\dots	∞C_2
Σ_g^+	1	1	\dots	1	1	1	\dots	1
Σ_g^-	1	1	\dots	-1	1	1	\dots	-1
Π_g	$2\cos\varphi$	\dots	0	2	$-2\cos\varphi$	\dots	0	$\{R_x, R_y\}$
Δ_g	2	$2\cos 2\varphi$	\dots	0	2	$2\cos 2\varphi$	\dots	0
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots
Σ_u^+	1	1	\dots	1	-1	-1	\dots	-1
Σ_u^-	1	1	\dots	-1	-1	-1	\dots	1
Π_u	2	$2\cos\varphi$	\dots	0	-2	$2\cos\varphi$	\dots	0
Δ_u	2	$2\cos 2\varphi$	\dots	0	-2	$-2\cos 2\varphi$	\dots	0
\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots	\dots

x^2+y^2, z^2	R_z	$\{xz, yz\}$	z	$\{x, y\}$
$\{x^2-y^2, xy\}$				

Литература

I. Квантовая механика

а. Книги для начального чтения

1. *Долинов В.К., Балашов В.В.* Курс квантовой механики. – М.: Изд-во МГУ, 1982. 280 с.
2. *Елютин П.В., Кривченков В.Д.* Квантовая механика. – М.: Наука, 1976. 334 с.
3. *Матвеев А.Н.* Атомная физика. – М.: Высшая школа, 1989. 439 с.
4. *Мелешина А.М.* Курс квантовой механики для химиков. – Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 1974. 379 с.
5. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. – М.: Мир, 1977. 496 с.

б. Книги, требующие некоторой начальной подготовки

6. *Бом Д.* Квантовая теория. – М.: Наука, 1965. 727 с.
7. *Боум А.* Квантовая механика: основы и приложения. – М.: Мир, 1990. 720 с.
8. *Давыдов А.С.* Квантовая механика. – М.: ГИФМЛ, 1963. 748 с.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: 1989. 768 с.
10. *Мессиа А.* Квантовая механика. – М.: Мир, 1978. Т.1, 652 с., Т.2, 640 с.
11. *Савельев И.В.* Основы теоретической физики. Т.2. Квантовая механика. – М.: Наука, 1996. 432 с.
12. *Яриш А.* Введение в теорию и приложения квантовой механики. – М.: Мир, 1984. 360 с.

в. Задачники

13. *Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И.* Задачи по квантовой механике. – М.: Наука, 1981. 648 с.
14. *Гольдман И.И., Кривченков В.Д.* Сборник задач по квантовой механике. – М.: ГИТТЛ, 1957. 275 с. .

II. Квантовая химия

а. Учебники

1. *Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. – М.: Высшая школа, 1989. 304 с.

2. Грибов Л.А., Муштакова С. П. Квантовая химия.– М.: Гардарики, 1999. 390с.
3. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии.– М.: Мир, 1979. 504 с.
4. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь.– М.: Высшая школа, 1977, 280 с.
5. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул.– Ростов-Дон: Феникс, 1997. 560 с.
6. Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н. Задачи по теории строения молекул.– Ростов-Дон: Феникс, 1997. 272 с.
7. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия.– М.: Изд-во МГУ, 1991. 384 с.
8. Фларри Р. Квантовая химия.– М.: Мир, 1985. 472 с.
9. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей.– М.: Наука, 1983. 464 с.
10. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела.– Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 280 с.

б. Специальная литература

11. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию.– Л.: Химия, 1976. 350 с.
12. Берсукер И.Б. Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии.– М.: Наука, 1987. 344 с.
13. Борисова Н.П. Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии.– Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. 286 с.
14. Браун П.А., Киселев А.А. Введение в теорию молекулярных спектров.– Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 232 с.
15. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии.– М.: Мир, 1977. 696 с.
16. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий.– М.: Наука, 1982. 311 с.
17. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул.– М.: Мир, 1972. 382 с.
18. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях.– М.: Мир, 1979. 592 с.
19. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж.Сигала.– М.: Мир, 1980. Т. 1 327 с.
20. Слэтер Дж. Электронная структура молекул.– М.: Мир, 1965. 587 с.
21. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.– М.: Мир, 1978. 662 с.
22. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул.– М.: Химия, 1989. 384 с.
23. Флайгер У. Строение и динамика молекул.– М.: Мир, 1982. Т. 1 и 2. 872 с.

III. Теория симметрии

1. *Банкер Ф.* Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия.– М.: Мир, 1981. 451 с.
2. *Болотин А.Б., Степанов Н.Ф.* Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул.– Вильнюс: Элком, 1999. 246 с.
3. *Каплан И.Г.* Симметрия многоэлектронных систем.– М.: 1969. 408 с.
4. *Петрашень М.И., Трифонов Е.Д.* Применение теории групп в квантовой механике.– М.: Наука, 1967. 308 с.
5. *Фларри Р.* Группы симметрии. Теория и химические приложения.– М.: Мир, 1983. 396 с.
6. *Эварестов Р.А., Смирнов В.П.* Методы теории групп в квантовой химии твердого тела.– Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.

Предметный указатель

- Адиабатический потенциал первого порядка 252
Адиабатическое приближение 246, 248
Анизотропный потенциал 91
Антисимметричная функция 47
Антисимметричное представление 213
Антисимметризатор 256
Антисимметризованный квадрат представления 208
Антистоксова частота рассеяния 174
Атомная система единиц 25
Атомы в молекулах: подход Бейдера 493
Атомы в молекулах: подход Татевского 497
- Базис орбиталей гауссова типа 294
Базисные функции 51, 293
Безусловный экстремум 147
Бозон 213
Боровский радиус 116
- Валентная орбиталь 330
Валентная схема 271
Валентное приближение 329
Валентное состояние 338
Вариационный принцип квантовой механики 145
Вариация функционала 141
Вековое уравнение 13, 148
Вероятность перехода 170
Вертикальный процесс 289
Вертикальный потенциал ионизации 290
Векторная модель 98
Векторный потенциал 121
Векторы ортогональные 8
- Взаимодействие “спин – другая орбита” 393
Вириал 477
Виртуальная орбиталь 309
Водородная связь 485
Водородоподобная функция 293
Волновая функция 18
Волновой пакет 181
Вращение системы как целого 236
Вращательные квантовые числа 106
Временная теория возмущений 162
Второе борновское приближение 165
Вынужденный переход 171
Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) 437
- Гамильтониан 21
Гамильтониан Дирака 133
Гармонический осциллятор 71
Гауссов базис 294
Гауссов волновой пакет 175, 180
Генераторы группы 196
Геометрия молекулы 349
sp-Гибридизация 355
*sp*³-Гибридизация 356
Гибридная орбиталь 352
Гильбертово пространство 14, 52
Гироманнитное отношение 138
Главная ось симметрии 217
Граничная орбиталь 437
Грубое приближение Борна–Оппенгеймера 249
Группа 194
– перестановок 214
– перестановочно-инверсионная 450
– точечная 216
– уравнения Шредингера 195

- Декартова гауссова орбиталь 295
 Двухуровневое приближение 315
 Двухцентровые интегралы 298
 Двухэлектронные интегралы 298
 Двухэкспонентный базис 294
 Детерминант 11
 Диабатическое представление 253
 Диагональная матрица 10
 Диаграмма Танабе–Сугано 413
 – Уолша 424
 Диаманитная восприимчивость 128
 Димеры карбоновых кислот 486
 Динамическая группа 450
 Динамический эффект Яна–Теллера 457
 Дипольный момент 126
 Дирака обозначения 20
 Дисротаторный процесс 434
 Дисперсионная энергия 483
 Диссоциационный предел 443
 Диффузные функции 295
 Диэлектрическая проницаемость 120
 Длина связи 347
 Донорно-акцепторная связь 472
 Дублет 137
- Единичная матрица 10**
 Единичное представление 201
 Естественная орбиталь 363
 Естественная ширина уровня 179
- Закон распределения излучения Планка 172**
 Законы сохранения 192
 Заряд на атоме 369
 Замкнутая оболочка 266
 Зеркальный поворот 217
 Зона проводимости 488
 – уровней энергии 488
- Изотопическое замещение 445**
 Изотопмер 445
 Инверсия 217
 Индекс свободной валентности 375
 Индукционная энергия 483
- Интеграл перекрытия 147, 298
 Интегральная кривая 493
 Ионная связь 471
 Ионная структура 273
- Канал реакции 178**
 Каноническая орбиталь 288, 293
 Канонически сопряженные величины 63
 Карта распределения электронной плотности 494
 Касповое условие 292
 Квадратная матрица 10
 Квадрупольный момент 130, 483
 Квазимолекулярная расширенная элементарная ячейка 489
 Квантовая скобка Пуассона 45
 Квантовое состояние 18
 Квантовые числа 106
 Класс сопряженных элементов 203
 Ковалентная связь 470
 Ковалентная структура 273
 Комбинационное рассеяние света 174
 Коммутатор операторов 45
 Коммутирующие операторы 58
 Комплексная неустойчивость 314
 Конечная группа 199
 Коническое пересечение 419
 Конротаторный процесс 434
 Константа спин-орбитального взаимодействия 393
 Конфигурационная функция состояния 257
 Координаты Якоби 233
 Кориолисово взаимодействие 243
 Корреляционная диаграмма 315, 416
 Кососимметричная матрица 10
 Коэффициент прохождения 182
 – отражения 182
 Критерии локализации орбиталей 359
 Кубические сферические гармоники 107
 Кулоновский оператор 281
- Лабораторная система координат 238
 Лиганд 403
 Линейный вариационный метод 146

- Линейный оператор 9, 42
 Линия узлов 240
 Локализованные орбитали 357
 Локальная симметрия 449
 Льюисовская функция 365
- Магнетон** 127
 Магнетон Бора 127
 Магнитная индукция 120
 Магнитная проницаемость 120
 Магнитное квантовое число 115
 Магнитный дипольный момент 127
 Магнитный момент 127
 Матричное представление оператора 55
 Матричный элемент оператора 49
 S-Матрица 176
 T-Матрица 178
 Матрица диагональная 10
 - единичная 10
 - квадратная 10
 - кососимметричная 10
 - неособенная 12
 - несингулярная 12
 - обратная 12
 - ортогональная 13
 - особенная 12
 - плотности второго порядка 320
 - плотности первого порядка 320
 - прямоугольная 10
 - самосопряженная 12
 - скалярная 10
 - симметричная 10
 - сингулярная 12
 - транспонированная 10
 - унитарная 13
 - эрмитова 12
 - эрмитово-сопряженная 12
- Матрицы Паули 135
 Международная символика: обозначения точечных групп 218
 Межмолекулярные взаимодействия 481
 - – неспецифические 481
- Металлическая связь 488
 Метод AM1 335
 - валентных связей 270
 - валентных схем 270
- Метод конфигурационного взаимодействия 263
 - модифицированного частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием МЧПДП/3 (MINDO/3) 334
 - молекулярных орбиталей Хюккеля 367
 - МПДП (MNDO) 335
 - неопределенных множителей Лагранжа 144, 277
 - Паризера-Парра-Попла (ППП) 336
 - полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием 326
 - ППДП/2 332
 - ППДП/С 335
 - PM3 335
 - разных орбиталей для разных спинов 284
 - Релса – Ритца 149
 - самосогласованного поля 283
 - Хартри-Фока 283
 - Хюккеля 365
 - частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ЧПДП (INDO) 334
 - электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 400
 - ядерного магнитного резонанса ЯМР 400
- Методы функционала плотности 324
 Микрочастица 17
 Модель квазимолекулярной расширенной элементарной ячейки 489
 - ковалентной связи 470
 - молекулярного кластера 489
 - “периодического кластера” 489
- Многоконфигурационный метод самосогласованного поля 284
 Многоцентровая связь 473
 Молекулярная диаграмма 374
 Молекулярные интегралы 298
 Молекулярные модели твердых тел 489
 Монохроматическая световая волна 165
 Мультиплет 137
 Мультиплетность 137

Мультипольное разложение 482

Наблюдаемая 20

Наложение конфигураций 267

Напряженность магнитного поля 120

– электрического поля 120

Натуральная орбиталь 360, 363

Натуральная связевая орбиталь 364

Неограниченный метод Хартри–Фока 284

Неопределенный множитель Лагранжа 144

Непрерывный спектр 48

Несвязывающая орбиталь 421

Неспецифические межмолекулярные взаимодействия 481

Нечетная функция 151

Низшая вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) 437

Нормировка на δ -функцию 40

Нулевое дифференциальное перекрывание 326

Нутация 99

Обменное межмолекулярное взаимодействие 484

Обменно-корреляционные члены 323

Обменный оператор 282

Обобщенный потенциал 122

Обозначения Дирака 20
– неприводимых представлений 220

Оболочка 266

Объединенный атом 316

Ограниченный метод Хартри–Фока 283

Одноконfigurационное приближение 276

Одномерное движение 69

Однородное магнитное поле 124

Однородное электрическое поле 123

Одноцентровые интегралы 298

Одноэлектронное приближение 254, 284

Одноэлектронные интегралы 298

Оператор антисимметризации 256
– Гамильтона 21

– импульса 20

– кинетической энергии 22

– координаты 20

– кулоновский 281

– Лапласа 22

– линейный 9

– набла 193

– неадиабатической связи 451

– обменный 282

–, ограниченный снизу 145

– перестановки 46

– повышения 77

– понижения 77

– спин-орбитального взаимодействия 393

– Фока 282

Операторы момента импульса 21, 92

Определитель 11

Определителя свойства 11

Оптические изомеры 187

Орбитали эквивалентные 352

π -Орбиталь 366

σ -Орбиталь 366

Орбиталь 263

– валентная 330

– виртуальная 309

– гибридная 352

– граничная 437

– локализованная 357

– натуральная 360

– неподеленной пары 356

– несвязывающая 421

– остовная 330

– разрыхляющая 420

– связывающая 420

– симметрии 350

– слейтеровского типа 294

Орбитальная корреляционная диаграмма 315

Орбитальная самополяризуемость 383

Орбитальная центроида заряда 359

Орбитальная энергия 285

Орбитальное правило непересечения 419

Ортогональная матрица 13, 201

Ортогональные векторы 8

Ортонормированная система функций 15

- Особая точка 494
- Основная лемма вариационного исчисления 143
- Основное состояние 146
- Основной уровень 32
- Основная орбиталь 330
- Открытая оболочка 266

- Параметризация полуэмпирических методов 334
- Параметры расщепления в нулевом поле 399
 - метода ППДП/2 334
- Первое борновское приближение 165
- Перестановка 214
 - четная 215
 - нечетная 215
- Перестановочно-инверсионная группа 450
- Переход, запрещенный по симметрии 228
 - разрешенный по симметрии 228
- Периодический кластер 489
- Плоская монохроматическая волна 165
- Плотность электрического тока 120
- Поверхность потенциальной энергии 249
- Подвижная система координат 238
- Порядок оси симметрии 217
- Порядок связи 369
- Поле октаэдрической симметрии 406
 - тетраэдрической симметрии 407
 - тригональной симметрии 404
- Полином Эрмита 76
- Полная система функций 15
- Полносимметричная функция 47
- Полносимметричное представление 201, 213
- Полнота системы собственных функций 50
- Поляризационная поправка 483
- Поляризуемость 173
- Полярная ковалентная связь 470
- Постоянная спин-орбитального взаимодействия 393
- Постулаты квантовой механики 19

- Потенциал анизотропный 91
 - ионизации 290
- Потенциальная кривая 249
- Потенциальная поверхность 249, 443
- Потенциальный ящик 55
- Правила Вудворда-Хоффмана 432
 - отбора по симметрии 228
 - Слэтера 261
 - сохранения орбитальной симметрии 433
- Правило непересечения 416
 - Хунда 469
- Представление антисимметричное 213
 - вполне приводимое 203
 - группы 200
 - единичное 201
 - оператора 191
 - полносимметричное 201, 213
 - приводимое 203
 - регулярное 212
 - унитарное 201
 - функции 190
- Представления эквивалентные 202
- Преобразование эквивалентности 202
- Преобразования Лоренца 134
- Прецессия 99
- χ -Приближение 324
- Приближение Борна-Оппенгеймера 249
 - ЛКАО 293
 - нулевого дифференциального перекрывания 306
- Приводимое представление 203
- Принцип Паули 139
 - минимакса Куранта 149
 - соответствия 18
 - суперпозиции 43
- Присоединенное уравнение Лежандра 87
- Присоединенный полином Лежандра 87
- Производная δ -функции 505
- Простейший метод молекулярных орбиталей 340
- Пространство \mathcal{L}_2 15
- Простой метод Хюккеля 365
- Прямое произведение групп 216
 - – представлений 206
- Прямоугольная матрица 10

- Прямоугольный потенциальный ящик 30
 Псевдопересечение 476
 Псевдоэффект Яна–Теллера 456

Равновесная конфигурация 448
 Радиальная корреляция 307
 Радиальное уравнение 85, 111
 Разделение переменных 85
 Разрыхляющая орбиталь 420
 Расширенный метод Хюккеля 341
 Реакция Дильса–Альдера 436
 Реакция сигматропная 436
 - стереоселективная 436
 - стереоспецифическая 436
 - циклоприсоединения 436
 Регулярное представление 212
 Резонансная энергия взаимодействия 484
 Результаты измерений 64
 Релятивистское уравнение 133

Самополяризуемость 383
 - атома 383
 - связи 383
 Самосогласованное поле 283
 Самосопряженная матрица 12
 Самосопряженный оператор 53
 Свойства волновых функций 27
 Связевая орбиталь 359
 Связевая функция 295
jj-Связь 412
LS-Связь 411
шш-Связь 412
 Связь донорно-акцепторная 472
 - ионная 471
 - ковалентная 470
 - металлическая 488
 - многоцентровая 473
 - полярная ковалентная 470
 - Рэссела–Саундерса 411
 Связывающая орбиталь 420
 Сгруппированные гауссовы функции 295
 Секулярное уравнение 148

 Сигматропная реакция 436
 Сила Лоренца 122
 Сильное кристаллическое поле 412
 Символ Кронекера 9
 Символика Шёнфлиса 218
 Симметризованный квадрат представления 208
 Симметричная нестабильность 313
 Симметричная матрица 10
 Симметрия потенциальной поверхности 447
 Синглет 137
 Синхронная реакция 433
 Скалярная матрица 10
 Скалярное произведение 8
 Скалярный потенциал 121
 Слабое кристаллическое поле 412
 След матрицы 10, 202
 Сложение моментов 100
 - спинов 136
 Слэтеровские орбитали 293
 Смешанный ансамбль 26
 Собственная функция 46
 Собственное значение 13, 46
 Собственные функции операторов момента импульса 96
 Собственный вектор 13
 Согласованная реакция 433
 Соотношение неопределенностей 63
 - – энергия–время 66
 Сохранение орбитальной симметрии 427
 Спектроскопическая параметризация 369
 Спин 132
 - частицы 136
 Спиновая чистота 263
 Спиновое квантовое число 136
 Спин-орбиталь 255
 Спин-орбитальное взаимодействие 393
 Спин-спиновое взаимодействие 398
 Спин-спроектированный метод Хартри–Фока 284
 Спонтанный переход 172
 Статический эффект Яна–Теллера 457
 Стационарная теория возмущений 155
 Стационарное уравнение Шредингера 25
 Стереоселективная реакция 436

- Стереоспецифическая реакция 436
 Стоксова частота рассеяния 174
 Стуленька потенциала 33
 Сферическая волна 169
 Сферическая потенциальная яма 92
 Сферическая система координат 82
 Сферические гармоники 107
 Сферические поверхностные гармоники 107
 Сферические функции 107
- Тензор диамагнитной восприимчивости 128
 Теорема Вигнера–Эккарта 225
 - вириала 476, 478
 - Купманса 290
 - Румера 271
 - Хозенберга – Кона 321
 Теория возмущений 155
 - граничных орбиталей 437
 - кристаллического поля 403
 - поля лигандов 414
 Термохимическая параметризация 369
 Тессеральные сферические гармоники 107
 Топология функции плотности 493
 Точечная группа 198, 216
 Точка конического пересечения 419
 Транспозиция 214
 Транспонированная матрица 10
 Трехцентровая орбиталь 360
 Триплет 137
 Триплетная нестабильность 314
 Туннелирование 38, 181
- Угловая корреляция 307
 Угловая скорость вращения 240
 Угловое уравнение 85
 Углы Эйлера 238
 Унитарная матрица 13, 200
 Унитарное представление 201
 Уравнение Дирака 133
 - Шредингера 21
 - Эрмита 73
 Уравнения Максвелла 120
- Уравнения Хартри–Фока 281
 - Хартри–Фока–Роотхана 296
 Уровни энергии 32
 Условие заострения 292
 - каспа 292
 Условия сшивания 28
 - Эккарта 242
 Уширение давлением 180
- g -Фактор 398
 Фермион 213
 Фокиан 282
 Функции, ортонормированные по Лёвдину 155
 Функционал 140
 - электронной плотности 322
 - энергии 145
 Функциональное пространство 14
 Функциональный определитель 11
 δ -Функция Дирака 40
 δ -Функция, производная 505
 δ -Функция, свойства 505
 Функция Морзе 479
 - состояния 18
 - , чистая по спину 266
 - Эрмита 76
- Характер представления 202
 Химическая связь 465
- Центр масс 233
 Центральное поле 82
 Циклическая перестановка 214
 Цилиндрическая система координат 91
- Четная перестановка 215
 Четная функция 151
 Число заполнения орбитали 363
 Чистый ансамбль 26
- Эквивалентные представления 202
 Эквивалентные орбитали 352

- Экстремаль 143
- Экстремум функционала 141
- Электрическая индукция 120
- Электрический дипольный момент 126
- Электронная волновая функция 247
- π -Электронная энергия 369
- π -Электронное приближение 366
- Электронная конфигурация 257, 267
- Электронно-колебательное взаимодействие 451
- Электронный гамильтониан 246
- Электронный парамагнитный резонанс 400
- Электронный спиновой гамильтониан 400
- Электронный g -фактор 398
- Электроциклическая реакция 433
- Энергетическая зона 488
- Энергетический барьер 432
- Энергетическое представление 190
- Эрмитов оператор 43, 53
- Эрмитова матрица 12
- Эрмитово-сопряженная матрица 12
- Эффект Реннера–Теллера 457
 - Яна–Теллера динамический 457
 - – второго порядка 456
 - – первого порядка 456
 - – статический 457
- Эффективные заряды ядер 330
- Эффекты Яна–Теллера 455
- Ядерная функция 248**
- Ядерное спин-спиновое взаимодействие 400**
- Ядерный магнитный резонанс 400**
- Якобиан преобразования 200**

Оглавление

Предисловие.....	3
Краткая вспомогательная сводка определений и соотношений из линейной алгебры и функционального анализа.....	8
Глава I. ИСХОДНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	17
§ 1. Основные понятия и постулаты квантовой механики.....	17
§ 2. Простейшие одномерные задачи.....	27
§ 3. Математический аппарат квантовой механики.....	42
§ 4. Матричное представление операторов.....	53
§ 5. Одномерное движение. Задача о гармоническом осцилляторе.....	69
Глава II. ЦЕНТРАЛЬНОЕ ПОЛЕ И МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ.....	82
§ 1. Движение частицы в центральном поле.....	82
§ 2. Теория момента количества движения.....	92
§ 3. Атом водорода.....	108
§ 4. Внешнее электромагнитное поле.....	120
§ 5. Спин.....	132
Глава III. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.....	140
§ 1. Вариационный метод.....	140
§ 2. Стационарная теория возмущений.....	155
§ 3. Временная теория возмущений.....	162
§ 4. Нестационарные задачи квантовой механики.....	174
Глава IV. ТЕОРИЯ СИММЕТРИИ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ.....	190
§ 1. Законы сохранения.....	190
§ 2. Группы симметрии.....	197

§ 3. Системы тождественных частиц. Группы перестановок и точечные группы симметрии.....	213
§ 4. Теорема Вигнера-Эккарта и правила отбора.....	222
Глава V. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ РЕШЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЗАДАЧ.....	231
§ 1. Молекулярное уравнение Шредингера	231
§ 2. Адиабатическое приближение.....	243
§ 3. Электронное волновое уравнение.....	254
§ 4. Метод валентных схем.....	269
Глава VI. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ.....	276
§ 1. Метод самосогласованного поля.....	276
§ 2. Метод самосогласованного поля. Прикладные проблемы.....	288
§ 3. Молекула H_2	299
§ 4. Симметрия волновых функций и орбиталей.....	308
§ 5. Методы функционала плотности	319
Глава VII. ДАЛЬНЕЙШИЕ УПРОЩЕНИЯ ПРИ РЕШЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ЗАДАЧИ.....	326
§ 1. Полуэмпирические методы квантовой химии в приближении нулевого дифференциального перекрывания.....	326
§ 2. Расширенный метод Хюккеля.....	340
§ 3. Различные типы молекулярных орбиталей	350
§ 4. Простой метод Хюккеля	365
§ 5. Метод Хюккеля: теория возмущений.....	381
Глава VIII. ТОНКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОЛЕ.....	391
§ 1. Спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействие.....	391
§ 2. Теория кристаллического поля и теория поля лигандов.....	402
Глава IX. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ДИАГРАММЫ И УЧЕТ СИММЕТРИИ.....	416
§ 1. Корреляционные диаграммы.....	416
§ 2. Сохранение орбитальной симметрии.....	427

Глава X. ДВИЖЕНИЕ ЯДЕР.....	443
§ 1. Потенциальные поверхности и симметрия.....	443
§ 2. Электронно-колебательное взаимодействие.....	450
Глава XI. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	459
§ 1. О природе химической связи.....	459
§ 2. Межмолекулярные взаимодействия и химическая связь в конденсированных системах.....	475
§ 3. Атомы в молекулах.....	484
Послесловие.....	495
Приложение 1. Соотношение атомных и ряда других единиц.....	498
Приложение 2. Свойства δ -функции.....	499
Приложение 3. Таблицы характеров некоторых точечных групп.....	500
Литература.....	506
Предметный указатель.....	509



Николай Федорович Степанов, профессор кафедры физической химии хими-коского факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией строения и квантовой механики молекул. Имеет звания «Заслуженный деятель науки РФ» и «Заслуженный профессор Московского университета». Академик Российской Академии естественных наук. Член редколлегий периодических изданий «Журнал физической химии» и «Координационная химия».

Автор более 250 публикаций (в том числе 6 монографий) по квантовой химии, строению молекул и молекулярной спектроскопии. Читает курсы «Квантовая механика», «Квантовая химия» и «Строение молекул».

ISBN 5-03-003414-5



785030 034140