

Лекция 15.

Основы физики молекул.

В данном разделе мы рассмотрим принципы квантовомеханического описания молекулярных систем, основные особенности электронного строения молекул, общие подходы к описанию движения ядерной подсистемы молекулы, а также особенности электромагнитных переходов в молекулах.

Образование молекул – эффект чисто квантовый, необъяснимый с точки зрения представлений классической физики. При этом, на первый взгляд, существование молекул остается непонятным даже если каждый атом в отдельности рассматривать квантовомеханически. Действительно, рассмотрим возможность образования простейшей молекулярной системы - H_2^+ , состоящей из двух протонов и одного электрона. Будем считать, что у нас имеется атом водорода в основном состоянии ($1s$). Пусть на расстоянии R от атома находится протон. Для того, чтобы образование молекулы было возможно, между атомом водорода и протоном (хотя бы в некотором диапазоне изменения величины R) должны возникнуть силы притяжения. Для определения силового поля рассчитаем электростатический потенциал, который создает атом водорода в пустом пространстве. При этом будем полагать, что электрон создает в пространстве распределенную плотность заряда

$$\rho(r) = -e|\psi_{1s}(r)|^2 = -\frac{e}{\pi a_0^3} \exp(-2r/a_0), \quad (15.1)$$

где r - удаление электрона от «своего» протона, a_0 - боровский радиус. Тогда с учетом сферической симметрии волновой функции $1s$ состояния уравнение Пуассона для электростатического потенциала, создаваемого атомом водорода, записывается в виде

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\varphi(r)) = -4\pi(e\delta(r) + \rho(r)). \quad (15.2)$$

Первый член в правой части (15.2) учитывает наличие атомного ядра. Решение уравнения (15.2) с учетом (15.1) имеет вид (см. рис.15.1)

$$\varphi(r) = \frac{e}{r} \left(1 + \frac{r}{a_0} \right) \exp(-2r/a_0). \quad (15.3)$$

Как видно, энергия взаимодействия протона с атомом водорода $e\varphi(R)$ возрастает по мере

приближения протона к атому водорода, то есть в системе «атом водорода – протон» возникает отталкивание при приближении протона на расстояния $R \leq a_0$. Казалось бы, это означает, что образование молекулы H_2^+ невозможно¹. Что конкретно не было учте-

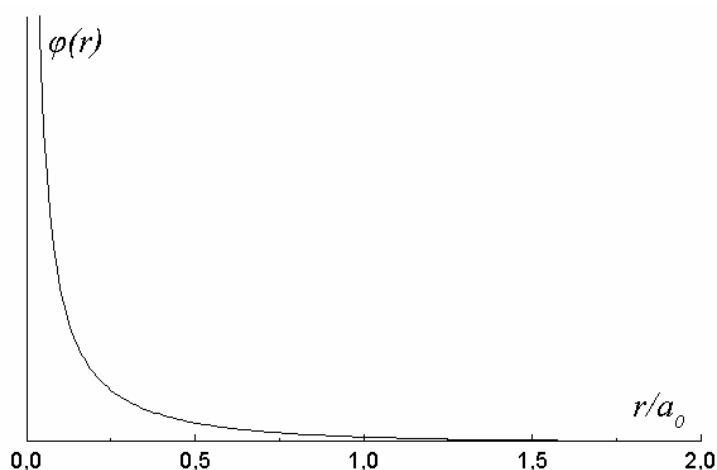


Рис.15.1. Электростатический потенциал, создаваемый атомом водорода в пространстве.

¹ На самом деле малое притяжение в системе все-таки существует. Поляризация протоном электронной оболочки атома приводит к появлению у него небольшого дипольного момента, который приводит к возникновению сил притяжения. Это так называемые силы Ван-дер-Ваальса. Они малы и не приводят к образованию химической связи между атомами. Более подробно – см. Приложение_8.

но в наших рассуждениях? К ответу на этот вопрос мы вернемся позже, а пока перейдем к обсуждению общих принципов квантовомеханического описания молекулярных систем.

Адиабатическое приближение.

При описании общих принципов мы для простоты ограничимся рассмотрением только двухатомных молекул. Запишем гамильтониан простейшей двухатомной молекулярной системы – молекулярного иона водорода H_2^+ (обозначения см. на рис.15.2):

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + e^2/R.$$

Здесь $\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_e$ – электронная часть гамильтониана, \hat{T}_e – кинетическая энергия электрона, $V_e = -\frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2}$ – энергия взаимодействия электрона с протонами, r_1 и r_2 – удаление электрона от первого и второго протонов соответственно, \hat{T}_1 , \hat{T}_2 – кинетическая энергия ядер, $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ – межъядерное расстояние. Стационарные состояния системы могут быть определены из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}_1, \vec{R}_2). \quad (15.4)$$

Дальнейшее рассмотрение нам будет удобно проводить в системе координат, связанной с центром масс молекулы. Пренебрегая массой электрона m по сравнению с массой ядра M , введем координату центра масс²

$$\vec{\mathfrak{R}} = (\vec{R}_1 + \vec{R}_2)/2$$

и координату относительного движения

$$\vec{R} = \vec{R}_2 - \vec{R}_1.$$

Тогда координаты \vec{R}_1 и \vec{R}_2 каждого из ядер определяются как

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &= \vec{\mathfrak{R}} - \vec{R}/2, \\ \vec{R}_2 &= \vec{\mathfrak{R}} + \vec{R}/2. \end{aligned} \quad (15.5)$$

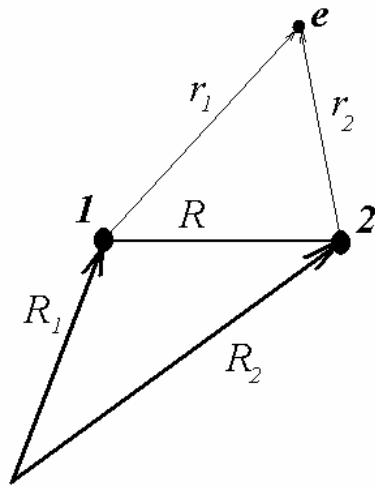


Рис.15.2. Молекулярный ион водорода.

Получим выражение для кинетической энергии ядер в системе координат, связанной с центром масс. Учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial \vec{R}_1} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{\mathfrak{R}}} - \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial \vec{R}_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \vec{\mathfrak{R}}} + \frac{\partial}{\partial \vec{R}},$$

а также

$$\frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_1^2} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} - \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}} \partial \vec{R}}, \quad \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_2^2} = \frac{1}{4} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}} \partial \vec{R}},$$

получим

$$\hat{T}_1 + \hat{T}_2 = -\frac{\hbar^2}{4M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}}^2} - \frac{\hbar^2}{M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} = -\frac{\hbar^2}{2(2M)} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2},$$

² Мы здесь предполагаем, что массы ядер атомов, образующих молекулу, равны $M_1 = M_2 = M$. В случае, если массы ядер являются различными, для \mathfrak{R} имеем $\vec{\mathfrak{R}} = (M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2)/(M_1 + M_2)$.

где $\mu = M/2$ - приведенная масса молекулы. Таким образом, мы получили, что полный гамильтониан молекулы представим в виде

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\mathfrak{R}}) = \left(\hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{e^2}{R} \right) - \frac{\hbar^2}{2(2M)} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\mathfrak{R}}^2}.$$

Здесь \vec{r} - координата электрона, отсчитываемая от центра масс молекулы, при этом

$$\vec{r}_1 = \vec{r} + \vec{R}/2, \quad \vec{r}_2 = \vec{r} - \vec{R}/2. \quad (15.6)$$

Полученное выражение означает, что полный гамильтониан молекулы $\hat{H}(\vec{r}, R, \vec{\mathfrak{R}})$ можно представить в виде суммы гамильтонианов двух подсистем, одна из которых определяется совокупностью координат, описывающих относительное движение электронов и ядер в молекуле, а другая – координатой центра масс молекулы $\vec{\mathfrak{R}}$. Значит, волновая функция стационарного состояния молекулярной системы $\Phi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\mathfrak{R}})$ может быть представлена в виде произведения волновых функций

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\mathfrak{R}}) = \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \exp(i\vec{K}\vec{\mathfrak{R}}),$$

где второй сомножитель определяет волновую функцию свободного движения молекулы как целого в пространстве, \vec{K} - волновой вектор молекулы. Вся информация о внутренней структуре молекулы содержится в функции $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, которая является собственной функцией гамильтониана

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \frac{e^2}{R}. \quad (15.7)$$

Решение задачи на собственные значения и собственные функции гамильтониана (15.7) обычно проводят в адиабатическом приближении (приближении Борна - Оппенгеймера³). Суть этого приближения заключается в следующем. Молекула состоит из двух подсистем – электронной (легкой) и ядерной (тяжелой). Движение электронов происходит с существенно большей скоростью, чем движение ядер. Поэтому приближенно можно считать, что движение электронов происходит при неподвижных ядрах. При рассмотрении ядерной подсистемы мы будем полагать, что электронная подсистема успевает подстроиться под мгновенное положение ядер.

Таким образом, в рамках приближения Борна – Оппенгеймера волновая функция молекулярной системы представляется в виде

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \phi^{(N)}(\vec{R}), \quad (15.8)$$

$\psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})$ - электронная волновая функция молекулы, зависящая, в том числе, от ядерной координаты, как от параметра, $\phi^{(N)}(\vec{R})$ - волновая функция ядерной подсистемы молекулы. При этом волновая функция электронной подсистемы является решением задачи на собственные значения для электронного гамильтониана

$$(\hat{T}_e + V_e(\vec{r}, \vec{R})) \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{(e)}(R) \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (15.9)$$

Здесь $E^{(e)}(R)$ - энергия электронной подсистемы молекулы, которая тоже зависит от межъядерного расстояния как от параметра. Решая (15.9) мы получаем полный набор электронных состояний молекулы, зависящих, в том числе, и от расстояния между ядрами.

Будем теперь искать стационарные состояния гамильтониана (15.7) в виде разложения (15.8), где электронные волновые функции удовлетворяют (15.9). Получим:

³ R.Oppenheimer (1904-1967) – американский физик – теоретик.

$$\left(\hat{H}_e \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\right) \phi^{(N)}(\vec{R}) + \left(\hat{T}_N + \frac{e^2}{R}\right) \left(\psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \phi^{(N)}(\vec{R})\right) = E \psi^{(e)} \phi^{(N)}. \quad (15.10)$$

Здесь

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2$$

- оператор кинетической энергии ядерной подсистемы.

Наиболее существенно для дальнейшего, что слагаемые, содержащее дифференцирование электронной волновой функции по ядерной координате (их называют неадиабатическими), малы по сравнению с другими членами, входящими в уравнение (15.10). Мы не будем останавливаться на доказательстве этого утверждения⁴, однако, с математической точки зрения именно это утверждение представляет собой основу адиабатического приближения.

Пренебрегая неадиабатическими членами в уравнении (15.10), разделим обе части уравнения на $\psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R}) \phi^{(N)}(\vec{R})$. Тогда имеем

$$\frac{1}{\psi^{(e)}} \left(\hat{H}_e \psi^{(e)}(\vec{r}, \vec{R})\right) = E - \frac{1}{\phi^{(N)}} \left(\hat{T}_N + \frac{e^2}{R}\right) \phi^{(N)}(R). \quad (15.11)$$

Учитывая, что в силу (15.9) левая часть (15.11) есть энергия электронной подсистемы, получим следующее уравнение для определения волновых функций стационарных состояний ядерной подсистемы

$$\left(\hat{T}_N + \frac{e^2}{R} + E^{(e)}(R)\right) \phi^{(N)}(\vec{R}) = E \phi^{(N)}(\vec{R}). \quad (15.12)$$

Как видно, мы получили «обычное» уравнение Шредингера с эффективным потенциалом взаимодействия ядер в молекуле

$$V^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + E^{(e)}(R). \quad (15.13)$$

Эффективный потенциал учитывает не только кулоновское отталкивание между ядрами, но и наличие электронной плотности в системе, которая обеспечивает притяжение в системе, и может привести к связыванию атомов в молекулу. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы зависимость $V^{(eff)}(R)$ характеризовалась кривой с локальным минимумом (см. рис.15.3, кривая 1).

Зависимость эффективной энергии взаимодействия ядер в молекуле от межъядерного расстояния называют электронным термом молекулы. Эту

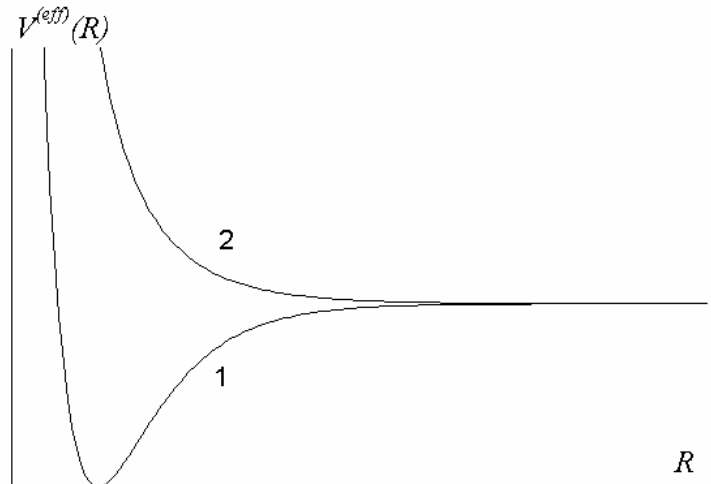


Рис.15.3. Эффективная потенциальная энергия взаимодействия ядер в молекуле в зависимости от межъядерного расстояния.

⁴ Можно показать, что эти слагаемые имеют, по крайней мере, порядок малости $\xi = \sqrt{m/M}$, где под корнем стоит отношение масс электронной и ядерной подсистемы.

же зависимость часто называют потенциальной кривой (потенциальной поверхностью⁵).

Может так оказаться, что потенциальная кривая характеризуется отсутствием минимума энергии (такой случай также приведен на рис. 15.3). Тогда, очевидно, при любом расстоянии между атомами существуют силы отталкивания, то есть устойчивое связывание атомов в молекулу невозможно. В этом случае говорят, что электронный терм молекулы является разлетным.

Итак, подведем некоторые итоги. При рассмотрении структуры молекулы в рамках адиабатического приближения необходимо сначала решить задачу на собственные значения и собственные функции для гамильтониана электронной подсистемы молекулы. В качестве решения получают набор собственных функций и собственных значений, параметрически зависящих от расстояния между ядрами в молекуле. Далее мы можем построить набор электронных термов молекулы (каждому электронному состоянию молекулы соответствует конкретный вид зависимости $V^{(eff)}(R)$) и проанализировать задачу о пространственном строении молекулы и особенностях движения ядер для каждого из термов.

Рассмотрим теперь более подробно электронное строение ряда простейших молекулярных систем.

Молекулярный ион водорода.

Приближенную электронную волновую функцию основного состояния молекулярного иона водорода будем искать в виде суперпозиции двух невозмущенных функций водородного атома⁶ (обозначения см. на рис. 15.4):

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \alpha\psi_{1s}(\vec{r}_1) + \beta\psi_{1s}(\vec{r}_2). \quad (15.14)$$

Здесь \vec{r}_1 и \vec{r}_2 - удаление электрона от каждого из протонов, каждая из этих величин выражается через переменные \vec{r} и \vec{R} . Приближение (15.14), очевидно, выполнено для больших межъядерных расстояний $R \gg a_0$. Однако, для нас в дальнейшем существенно, что представление волновой функции электрона в молекуле (молекулярной орбитали) в виде линейной комбинации атомных волновых функций (атомных орбиталей) приводит к правильным результатам, хотя бы и на качественном уровне, для произвольного соотношения параметров R и a_0 .

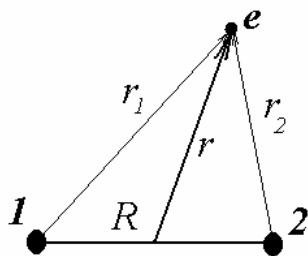


Рис. 15.4. Координаты электронной и ядерной подсистем H_2^+ .

Вследствие тождественности ядерных центров естественно предположить, что вероятности обнаружить электрон около каждого из них равны между собой, то есть $|\alpha|^2 = |\beta|^2$. Отсюда ясно, что функция $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ представима в виде симметричной, или антисимметричной комбинации атомных функций⁷

$$\psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) = C^\pm(R)[\psi_{1s}(\vec{r}_1) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2)], \quad (15.15)$$

где $C^\pm(R)$ - нормировочная константа, определяемая из условия

⁵ Термин «потенциальная поверхность» (potential surface) используется, прежде всего, для многоатомных молекул, для которых обсуждаемая зависимость определяется функцией от совокупности ядерных координат и описывается поверхностью в многомерном пространстве.

⁶ Это приближение иногда называют приближением разъединенных атомов.

⁷ Здесь координаты \vec{r}_1 и \vec{r}_2 связаны с координатами \vec{r} и \vec{R} соотношениями (15.6)

$$\int |\psi^\pm(\vec{r}, \vec{R})|^2 d^3r = \langle \psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) | \psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = 1. \quad (15.16)$$

Вычисление интеграла (15.16) дает

$$(C^\pm(R))^2 (\langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) | \psi_{1s}(\vec{r}_1) \rangle + \langle \psi_{1s}(\vec{r}_2) | \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle \pm 2 \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) | \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle) = 1,$$

откуда находим

$$C^\pm(R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1 \pm S(R)}}, \quad (15.17)$$

где $S(R) = \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) | \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle$ - интеграл перекрытия. Учитывая, что

$$\psi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0),$$

для интеграла перекрытия можно получить⁸

$$S(R) = \left(1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a_0} \right)^2 \right) \exp(-R/a_0). \quad (15.18)$$

В случае $R \gg a_0$ волновые функции каждого из центров локализованы в различных областях пространства, и интеграл перекрытия обращается в ноль. Как мы увидим в дальнейшем, в связанном состоянии молекулы $R \sim a_0$, и притяжение между ядрами возникает именно вследствие перекрытия атомных волновых функций.

Теперь мы можем определить энергию электронной подсистемы:

$$E^{(e)}(R) = \langle \psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) | \hat{H}_e | \psi^\pm(\vec{r}, \vec{R}) \rangle = \\ (C^\pm(R))^2 \langle \psi_{1s}(\vec{r}_1) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2) | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} - \frac{e^2}{r_2} | \psi_{1s}(\vec{r}_1) \pm \psi_{1s}(\vec{r}_2) \rangle. \quad (15.19)$$

Вводя для сокращения записи обозначения

$$|1\rangle = \psi_{1s}(\vec{r}_1), \quad |2\rangle = \psi_{1s}(\vec{r}_2),$$

перепишем выражение (15.19) в виде

$$E^{(e)}(R) = \frac{1}{2(1 \pm S(R))} \left\{ \langle 1 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} | 1 \rangle + \langle 2 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_2} | 2 \rangle \pm \langle 1 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} | 2 \rangle \pm \langle 2 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} | 1 \rangle \right. \\ \left. + \langle 2 | -\frac{e^2}{r_1} | 2 \rangle + \langle 1 | -\frac{e^2}{r_2} | 1 \rangle \pm \langle 1 | -\frac{e^2}{r_2} | 2 \rangle \pm \langle 2 | -\frac{e^2}{r_2} | 1 \rangle \right\}. \quad (15.20)$$

Легко видеть, что слагаемые в фигурных скобках попарно равны между собой. Принимая во внимание, что

$$\langle 1 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} | 1 \rangle = E_{1s} \text{ и } \langle 1 | \hat{T}_e - \frac{e^2}{r_1} | 2 \rangle = E_{1s} \langle 1 | 2 \rangle = E_{1s} S(R),$$

где E_{1s} - энергия основного состояния атома водорода, перепишем (15.20) в виде

$$E^{(e)}(R) = E_{1s} + \frac{V(R) \pm W(R)}{1 \pm S(R)}, \quad (15.21)$$

где введены следующие обозначения

$$V(R) = \langle 1 | -e^2/r_2 | 1 \rangle = - \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{r_2} d^3r$$

⁸ См., например, А.С.Давыдов «Квантовая механика», М.: Наука, (1978), §130.

- кулоновская энергия взаимодействия распределенного электронного заряда с «чужим» протоном (в данном случае, электрона распределенного около центра «один» со «вторым» протоном),

$$W(R) = \langle 1 | -e^2/r_2 | 2 \rangle = -\int \psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{1s}(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_2} d^3r$$

- так называемый обменный интеграл, обязанный своим происхождением тому, что в молекуле единственный электрон оказывается «размазан» сразу по обоим центрам. Для дальнейшего существенно, что оба интеграла принимают отрицательное значение. Оба интеграла могут быть вычислены аналитически⁹

$$V(R) = -\frac{e^2}{R} \left[1 - \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp(-2R/a_0) \right],$$

$$W(R) = -\frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp(-R/a_0).$$

Выражение для эффективной потенциальной энергии взаимодействия ядер в молекуле¹⁰ запишем теперь в виде

$$V^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + E_{1s} + \frac{V(R) \pm W(R)}{1 \pm S(R)}. \quad (15.22)$$

Полученные электронные термы приведены на рис.15.5. Как видно, в состоянии на кривой, соответствующей симметричной волновой функции, возникла потенциальная яма, свидетельствующая о возможности образования связанного состояния молекулы. Ана-

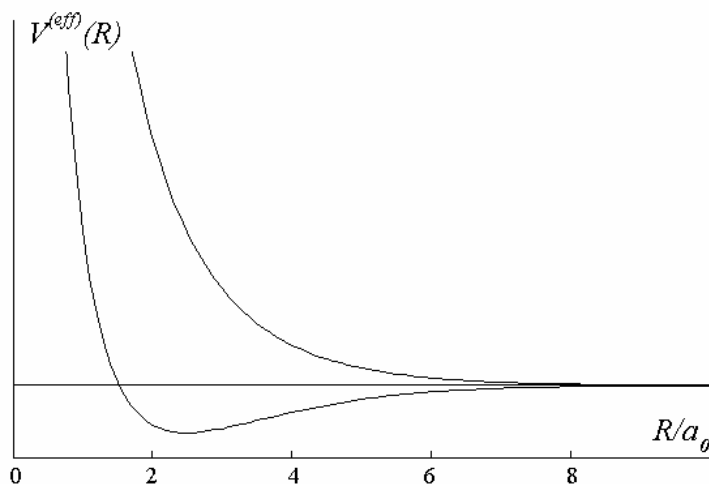


Рис.15.5. Электронные термы молекулярного иона водорода.

лиз выражения (15.22) показывает, что возникновение притяжения между ядрами в системе обусловлено обменным членом $W(R)$, то есть связано с делокализацией атомного электрона сразу по двум ядерным центрам. Наоборот, в случае электронного состояния, описываемого антисимметричной функцией, связанное состояние не возникает, а электронный терм является разлетным. Расчеты для связанного состояния дают

значение для равновесного межъядерного расстояния (положение минимума на потенциальной кривой $V^{(eff)}(R)$) $R^* \cong 2a_0$, и глубину потенциальной ямы ≈ 2.6 эВ.

Заметим, что если предположить, что $S(R) \equiv 0$, то есть электрон сосредоточен около одного из протонов (тогда, конечно, $W(R) \equiv 0$) для электронного терма $V^{(eff)}(R)$ получаем

⁹ Методика вычисления этих интегралов также обсуждается в монографии: А.С.Давыдов «Квантовая механика», М.: Наука, (1978), §130.

¹⁰ Эту энергию часто принято отсчитывать от уровня E_{1s} .

$$V^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + V(R) = \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0} \right) \exp(-2R/a_0),$$

то есть полуклассический результат, с которого мы начинали обсуждение физики молекул.

Возникновение в системе притяжения или отталкивания в зависимости от вида симметрии электронных волновых функций можно проиллюстрировать с помощью следующих картинок.

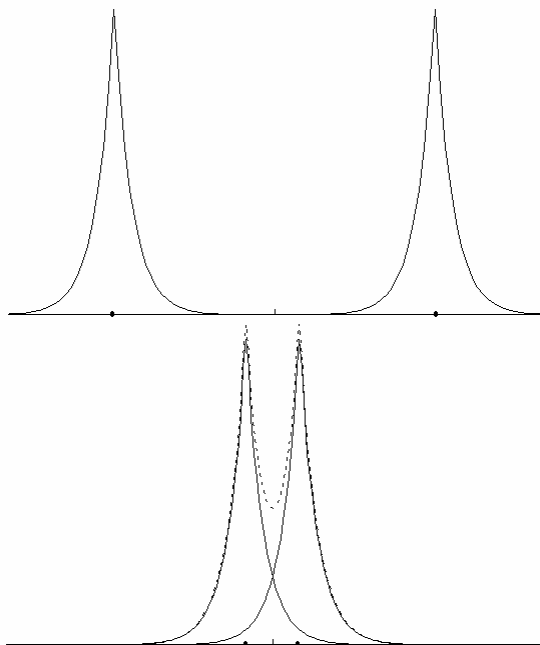


Рис. 15.6. Схематичный вид электронной волновой функции в симметричном состоянии H_2^+ .

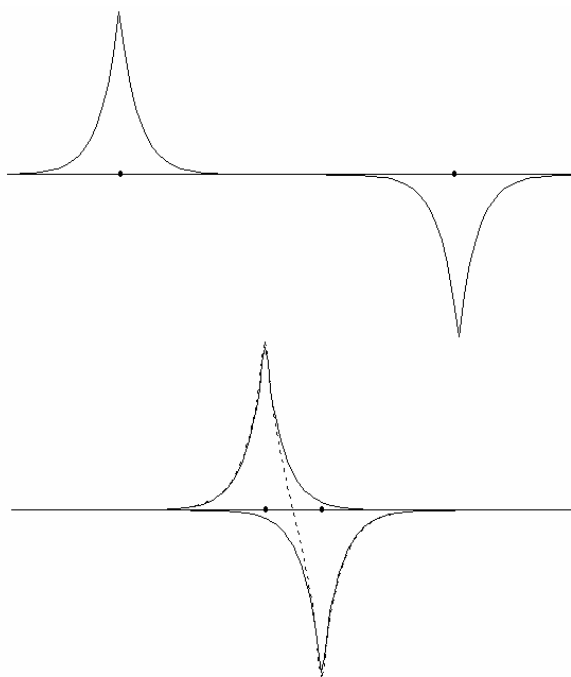


Рис. 15.7. Схематичный вид электронной волновой функции в антисимметричном состоянии H_2^+ .

Рассмотрим структуру электронных волновых функций, описывающих симметричное и антисимметричное состояние молекулы H_2^+ . Для симметричного состояния вид функции ψ^+ в зависимости от межъядерного расстояния схематически приведен на рис.15.6. На больших расстояниях ($R \gg a_0$) волновые функции не перекрываются, при уменьшении расстояния наблюдается перекрытие атомных волновых функций. При этом отрицательный заряд оказывается сосредоточен в области между ядрами, что и обеспечивает возникновение связанного состояния. Аналогично, случай антисимметричного состояния ψ^- представлен на рис.15.7. На расстояниях $R \gg a_0$ мы также имеем суперпозицию двух неперекрывающихся функций, однако, в отличие от предыдущего случая одна из этих функций является отрицательной. Поскольку распределение электронной плотности определяется квадратом модуля волновой функции на больших расстояниях электронные плотности в симметричном и антисимметричном состояниях практически совпадают. Однако, при $R \sim a_0$ ситуация меняется. Антисимметричное состояние характеризуется нулевым значением электронной плотности в точке равноудаленной от обоих ядер. В результате формируется такое распределение отрицательного заряда, которое не может компенсировать кулоновское расталкивание ядер, и возникает разлетный молекулярный терм.

Еще более наглядно распределение отрицательного заряда в молекулярном ионе водорода в зависимости от симметрии состояния можно видеть из данных, представленных на рис.15.8. На этом рисунке

изображены линии уровня, соответствующие равной электронной плотности в состояниях ψ^+ и ψ^- . Симметричное состояние характеризуется преимущественной локализацией электронной плотности между атомными ядрами. В случае антисимметричного состояния расстояние между «центрами тяжести» отрицательных зарядов, локализованных около каждого из протонов, оказывается больше межъядерного расстояния. Как

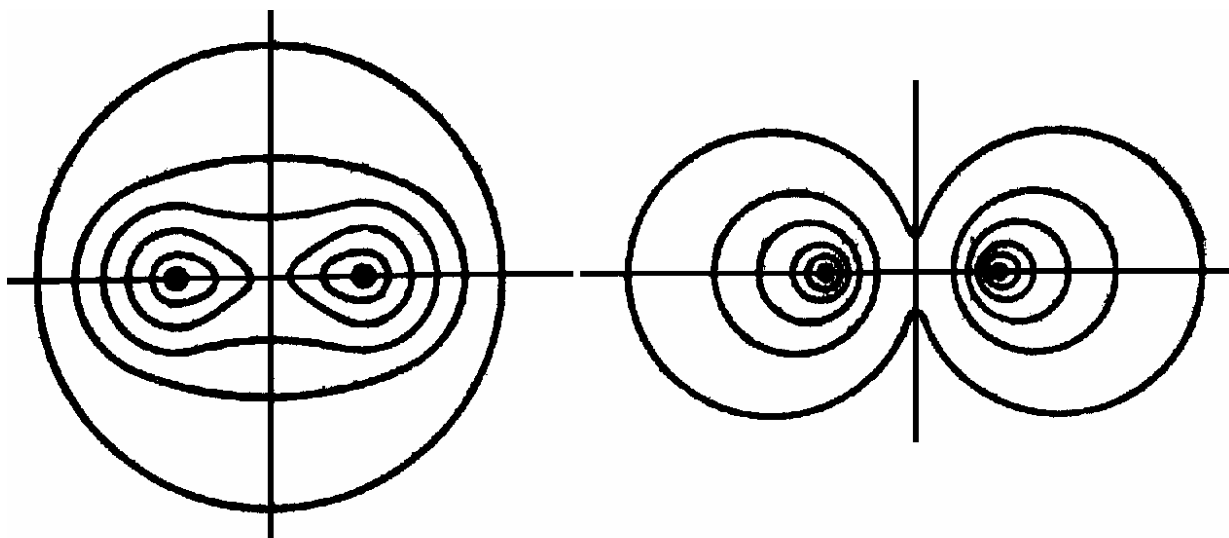


Рис. 15.8. Распределение электронной плотности в симметричном и антисимметричном состояниях молекулярного иона водорода.

следствие, симметричная волновая функция описывает связанное состояние молекулы, в антисимметричном состоянии связанного состояния не возникает.

Вернемся теперь к обсуждению вопроса, с которого начали изучение физики молекул. Как и почему при приближении «из бесконечности» протона к атому водорода в системе все-таки возникает притяжение, несмотря на то, что нейтральный атом водорода

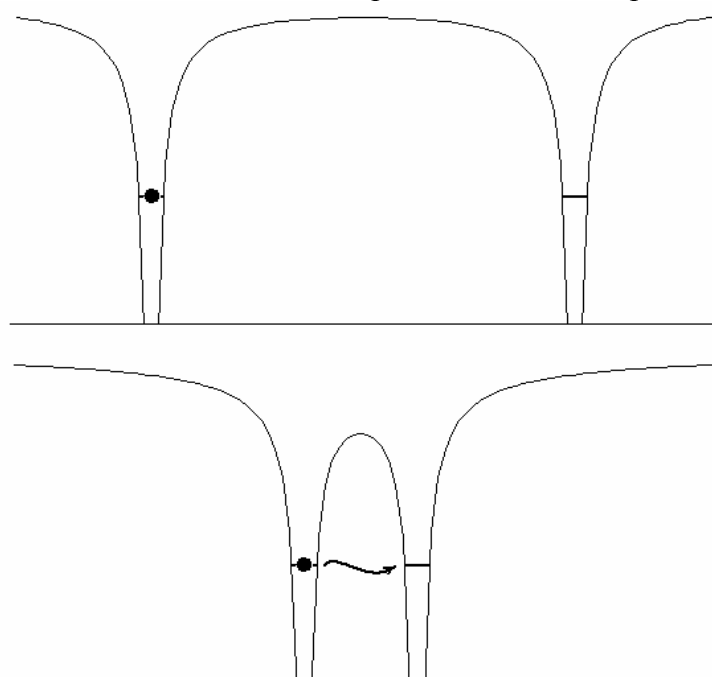


Рис. 15.9. Образование химической связи как результат туннелирования электрона от одного атома к другому.

создает в пространстве короткодействующий положительный потенциал, который, казалось бы, приводит к возникновению сил отталкивания. Оказывается дело в явлении туннелирования (см. рис.15.9). При сближении протонов между собой, электрон, который первоначально находится около одного из них, оказывается способен протуннелировать в другую потенциальную яму. В результате электронная плотность окажется распределенной сразу по двум ядерным центрам, что, как мы видели, и может обеспечить возникновение сил притяжения в системе. Таким образом, в конечном счете, именно явление тунне-

лиования обуславливает возможность связывания атомов в молекулы, то есть образование молекул это чисто квантовый эффект, который не может быть понят вне рамок квантовой теории.

Молекула водорода. Теория Гайтлера- Лондона.

Рассмотрим теперь более сложную задачу – образование молекулы из двух нейтральных атомов водорода. Эта задача была решена в 1927 году В.Гайтлером¹¹ и Ф.Лондоном¹².

Пусть имеется протон «А» и протон «В», расстояние между ними – R . Введем теперь координаты электронов так, как показано на рис.15.10. При этом мы условно будем предполагать, что электрон «1» принадлежит протону «А», электрон «2» - протону «В». Тогда гамильтониан электронной подсистемы молекулы водорода запишется в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{U}, \quad (15.23)$$

где

$$\hat{H}_A = \hat{T}_1 - \frac{e^2}{r_{A1}}, \quad \hat{H}_B = \hat{T}_2 - \frac{e^2}{r_{B1}}$$

- гамильтонианы атомов водорода с центрами в точках «А» и «В» соответственно,

$$\hat{U} = \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}}$$

- энергия взаимодействия электронов между собой, а также энергия взаимодействия каждого из электронов с «чужим» протоном (электрона «1» с протоном «В» электрона «2» с протоном «А»). В приближении $r_{A1} \cong a_0$, $r_{B2} \cong a_0$, $R \gg a_0$ (такое приближение соответствует двум удаленным друг от друга атомам водорода) величина \hat{U} может рассматриваться как возмущение. В качестве нулевого приближения мы будем рассматривать гамильтониан $\hat{H}_A + \hat{H}_B$, представляющий собой гамильтониан двух невзаимодействующих атомов водорода. В этом случае с учетом принципа тождественности волновая функция системы может быть выбрана в виде:

$$\psi^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_A^{(1)} \psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)} \} \frac{1}{\sqrt{1+S}}, \quad (15.24)$$

$$\psi^- = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_A^{(1)} \psi_B^{(2)} - \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)} \} \frac{1}{\sqrt{1-S}}, \quad (15.25)$$

где

$$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_{A1}/a_0), \quad \psi_B^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r_{B2}/a_0)$$

- волновые функции $1s$ состояния атома водорода, S - интеграл перекрытия, выражение для которого может быть записано в виде

$$S = \langle \psi_A^{(1)} \psi_B^{(2)} | \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)} \rangle = \langle \psi_A^{(1)} | \psi_B^{(1)} \rangle \langle \psi_B^{(2)} | \psi_A^{(2)} \rangle = \left(\langle \psi_A^{(1)} | \psi_B^{(1)} \rangle \right)^2.$$

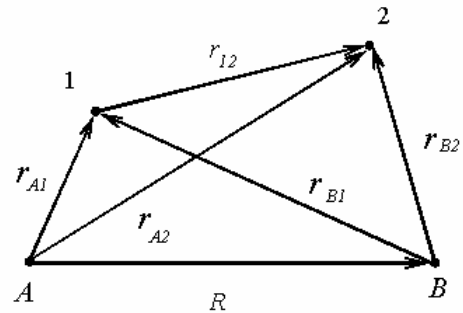


Рис.15.10. Молекула водорода.

¹¹ W.Heitler (1904-1981) – физик - теоретик.

¹² F.London (1900-1954) – физик - теоретик.

Легко видеть, что $\langle \psi_A^{(1)} | \psi_B^{(1)} \rangle$ есть не что иное, как интеграл перекрытия, который мы вычисляли при изучении электронной подсистемы H_2^+ (см. выражение (15.18)).

Таким образом, пространственную электронную волновую функцию молекулы водорода можно представить в виде симметричной или антисимметричной относительно перестановки электронов местами комбинации одноэлектронных функций водородного атома. Поскольку полная волновая функция электронной подсистемы молекулы есть произведение пространственной и спиновой волновых функций, мы понимаем, что симметричной пространственной функции (15.24) соответствует антисимметричная спиновая функция (то есть такое состояние является синглетным), и, наоборот, антисимметричной пространственной функции (15.25) соответствует симметричная спиновая волновая функция (это означает, что состояние является триплетным). Для энергии невозмущенного состояния системы, очевидно, имеем

$$E^{(0)} = E_{1s}^{(1)} + E_{1s}^{(2)} = 2Ry.$$

Вычислим теперь поправку к энергии невозмущенной двухатомной системы, обусловленные действием оператора \hat{U} :

$$\Delta E^{\pm} = \langle \psi^{\pm} | \hat{U} | \psi^{\pm} \rangle = \frac{1}{2(1 \pm S)} \cdot \int |\psi_A^{(1)} \psi_B^{(2)} \pm \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)}|^2 \left(\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{B1}} - \frac{e^2}{r_{A2}} \right) d\tau_1 d\tau_2,$$

где интеграл берется по совокупности координат первого и второго электронов. Вычисление дает:

$$\Delta E^{\pm} = \frac{V(R) \pm W(R)}{1 \pm S(R)}. \quad (15.26)$$

Здесь

$$V(R) = \iint |\psi_A^{(1)}|^2 |\psi_B^{(2)}|^2 U d\tau_1 d\tau_2$$

- «обычная» кулоновская энергия взаимодействия электронов с «чужим» протоном и друг с другом,

$$W(R) = \iint \psi_A^{(1)} \psi_A^{(2)} \psi_B^{(1)} \psi_B^{(2)} U d\tau_1 d\tau_2$$

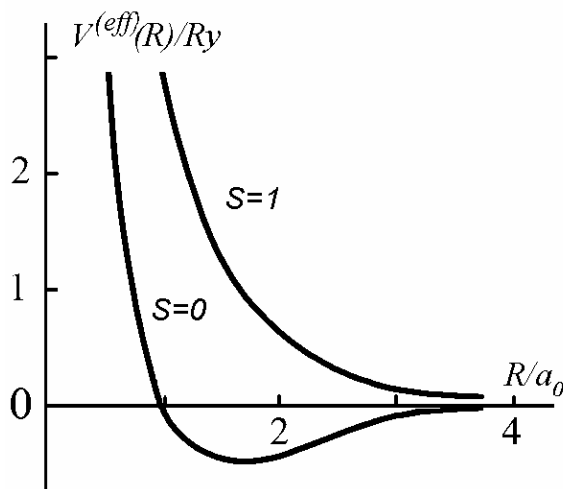


Рис.15.11. Электронные термы молекулы водорода.

- обменный интеграл, который возникает вследствие учета свойств симметрии волновой функции относительно перестановки электронов местами.¹³

В соответствии с (15.13) выражение для эффективной потенциальной энергии взаимодействия ядер в молекуле имеет вид

$$V^{(eff)}(R) = \frac{e^2}{R} + \frac{V(R) \pm W(R)}{1 \pm S(R)} + 2Ry. \quad (15.27)$$

В выражении (15.27) также часто удобно за нулевой уровень энергии выбрать величину $2Ry$, соответствующую энергии двух удаленных друг от друга атомов водорода. Полученные зависимости $V^{(eff)}(R)$ приведены на рис.15.11. Оба слагаемых $V(R)$ и $W(R)$

¹³ Оба интеграла, кулоновский и обменный, могут быть вычислены аналитически.

являются отрицательными. Поэтому на кривой, соответствующей симметричной относительно перестановки электронов местами пространственной функции (в этом случае спины электронов антипараллельны, и полный спин $S = 0$), возникает потенциальная яма, свидетельствующая о возможности связанного состояния молекулы. Антисимметричной пространственной волновой функции (в этом случае полный спин двух электронов $S = 1$) соответствует разлетный терм: атомы водорода отталкиваются друг от друга. Мы получили важный результат: химическая связь, приводящая к связыванию атомов в молекулу, возникает в результате спаривания электронов - образованию электронных пар, с полным спином равным нулю. Такая связь называется ковалентной (гомеополярной). С физической точки зрения притяжение между атомами возникает в результате того, что в синглетном состоянии электроны находятся преимущественно в области между атомными ядрами, в результате кулоновское отталкивание ядер с избытком компенсируется притяжением ядер к расположенной между ними электронной плотности. В триплетном состоянии ($S = 1$) принцип Паули препятствует нахождению электронов в одной области пространства. В результате между атомными ядрами возникает минимум электронной плотности, а, следовательно, силы отталкивания. Минимум на потенциальной кривой, соответствующей синглетному терму, в рамках рассматриваемой теории достигается для значения $R_0 = 0.88$ А. Фактически, эта величина определяет равновесное расстояние между ядрами в молекуле. Экспериментально измеренное значение равновесного межъядерного расстояния в молекуле водорода равно $R_{\text{exp}} \approx 0.74$ А, и на качественном уровне хорошо согласуется с предсказанием теории Гайтлера – Лондона.

Насыщение химических связей. Валентность.

Повторим еще раз: Наличие в оболочке атома электронов с нескомпенсированными спинами приводит к возможности спаривания электронов, обладающих противоположно направленными спинами и принадлежащих различным атомам, что приводит к возникновению сил притяжения между атомами и возникновению химической связи. Теперь легко понять хорошо известное из курса химии свойство насыщения химических связей: если в образовавшейся молекуле «свободных» (неспаренных) электронов уже нет, то дальнейшее присоединение атомов к ней уже невозможно. По этой причине с очевидностью невозможно образование молекул H_3 , HeH и т.п.

Способность атома образовывать определенное количество химических связей с другими атомами называют валентностью. Очевидно, валентность определенного химического элемента определяется числом неспаренных электронов на внешней оболочке атома и равна $2S$ - удвоенному спину атома.

Остановимся теперь на нескольких примерах, иллюстрирующих сказанное.

Рассмотрим невозбужденный атом азота. Электронная конфигурация в этом случае есть $1s^2 2s^2 2p^3$. В соответствии с правилами Хунда (см. Л_11) основной терм атома - 4S , то есть полный спин атома $S = 3/2$, а валентность равна 3. Действительно, химическое соединение NH_3 (аммиак) подтверждает сделанный вывод. Атом азота устанавливает три связи с тремя атомами водорода, то есть является трехвалентным.

В качестве следующего примера определим валентность атома кислорода (электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^4$). Мы видели, что по правилам Хунда основной терм есть 3P , то есть $S = 1$, а валентность равна 2. Справедливость сделанного заключения подтверждается, например, существованием молекулы H_2O .

Рассмотрим, наконец, атом углерода. Казалось бы, по электронной конфигурации $1s^2 2s^2 2p^2$ определяем основной терм 3P , то есть $S = 1$, на основании чего делаем вывод о двухвалентности атома углерода. Действительно, в ряде химических соединений углерод выступает как двухвалентный элемент. В качестве примера можно указать молекулу окиси углерода CO (в этом случае речь о двойной связи между атомами углерода и кислорода). Однако, значительно чаще углерод выступает как четырехвалентный элемент. Простейшим примером химического соединения, в котором валентность атома углерода равна 4, является молекула метана CH_4 . Другой не менее известный пример это двуокись углерода CO_2 . В этой молекуле атом углерода образует две двойные связи с атомами кислорода. Что мы не учли и в чем причина нашей ошибки? Оказывается, углерод вступает в химические реакции из возбужденного состояния 5S_2 , принадлежащего конфигурации $1s^2 2s^1 2p^3$. Спины всех четырех электронов оказываются неспаренными, и валентность углерода в этом состоянии равна 4. Энергия возбуждения состояния $(2s^1 2p^3)^5S_2$ из основного состояния $(2s^2 2p^2)^3P_0$ равна 4.19 эВ. Для того чтобы образование молекулы было, тем не менее, энергетически выгодным, необходимо, чтобы энергия, химической связи, выделяющаяся при присоединении дополнительных атомов, превышала энергию, затрачиваемую на возбуждения атома углерода в квинтетное состояние 5S_2 . В случае молекулы метана CH_4 энергия связи $C-H$ составляет ≈ 4.5 эВ, поэтому энергия, которая выделяется при присоединении дополнительных атомов водорода, существенно превышает энергию, затрачиваемую на возбуждение атома углерода.

В качестве еще одного примера, подтверждающего справедливость наших квантовомеханических представлений о строении молекул, имеющего, в том числе, большой практический интерес, упомянем также о существовании так называемых эксимерных молекул¹⁴. Из сказанного выше очевидно, что молекулы инертных газов He , Ne , Ar , Kr , Xe не могут образовывать химических соединений. Действительно, все электронные подболочки этих элементов являются замкнутыми, и неспаренных электронов в них нет. Однако, это утверждение является справедливым лишь для основного состояния. Если атом инертного газа перевести в возбужденное состояние, то у него появится сразу два неспаренных электрона, поэтому такой атом уже может образовывать химические соединения. Для определенности рассмотрим атом ксенона Xe . В основном состоянии $(5p^6)^1S_0$ он действительно химически инертен. Однако, в возбужденных состояниях конфигурации $5p^5 6s$ атом Xe имеет два неспаренных электрона и может выступать либо как одновалентный, либо как двухвалентный химический элемент, то есть образовывать молекулы, которые могут существовать лишь в электронном возбужденном состоянии. Такие молекулы хорошо известны (например, XeF^* , XeF_2^* , XeO^* , Xe_2^*) и называются эксимерными молекулами. Как мы уже отмечали, их важнейшим свойством является то, что если каждый из атомов находится в основном состоянии, образова-

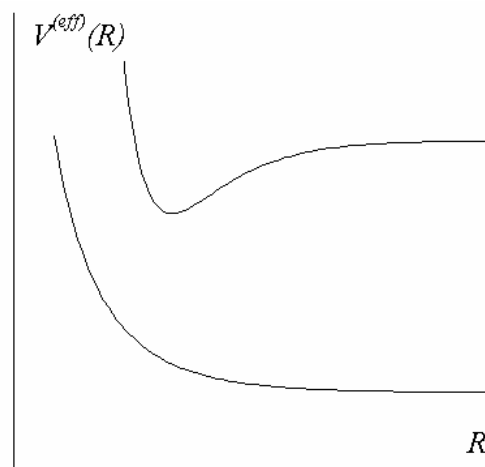


Рис.15.12. Термы эксимерной молекулы.

¹⁴ Эксимер - от английского «excited dimer» - возбужденный димер.

ние химической связи является невозможным, то есть основной электронный терм молекулы является разлетным. Типичный вид электронных термов эксимерной двухатомной молекулы представлен на рис.15.12. Эксимерные молекулы представляют в настоящее время большой интерес в лазерной физике, поскольку относительно легко позволяют достичь инверсной населенности на переходе из возбужденного состояния в основное.

Метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Ковалентная полярная и ионная связи.

Детальное рассмотрение образования химических связей в молекулах – предмет квантовой химии. Один из основных подходов, который при этом используется, это построение электронной волновой функции в молекуле (молекулярной орбитали) в виде линейной комбинации атомных волновых функций (атомных орбиталей). Отсюда название метода – ЛКАО.

Рассмотрим какую-либо двухатомную молекулу, например, молекулу водорода H_2 . Тогда волновую функцию каждого из электронов в молекуле мы представим в следующем виде

$$\begin{aligned}\psi(1) &\sim \psi_A^{(1)} + \psi_B^{(1)}, \\ \psi(2) &\sim \psi_A^{(2)} + \psi_B^{(2)}.\end{aligned}$$

Здесь «1» и «2» означают координаты первого и второго электрона, а функции ψ_A и ψ_B обозначают волновые функции атомных электронов, центрированные около ядер «A» и «B». Тогда для молекулярной орбитали имеем:

$$\psi(1,2) = \psi(1)\psi(2) \sim \psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)} + \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)} + \psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)}. \quad (15.28)$$

В полученном выражении первые два слагаемых описывают ситуацию, когда электроны находятся вблизи различных ядер, третье слагаемое соответствует ситуации, когда оба электрона находятся около центра «A», а четвертое – когда оба электрона находятся около центра «B». Удобно ввести подгоночные параметры

$$\psi(1,2) \sim \alpha(\psi_A^{(1)}\psi_B^{(2)} + \psi_A^{(2)}\psi_B^{(1)}) + \beta \cdot \psi_A^{(1)}\psi_A^{(2)} + \delta \cdot \psi_B^{(1)}\psi_B^{(2)}. \quad (15.29)$$

В случае $\alpha = 1$, $\beta = \delta = 1$ имеем симметризованную комбинацию атомных орбиталей, которая соответствует модели Гайтлера – Лондона. Однако возможно построение и других молекулярных орбиталей. Например, при $\beta = 1$, $\alpha = \delta = 0$ мы получаем случай, когда оба электрона локализованы около центра «A». Аналогично при $\delta = 1$, $\alpha = \beta = 0$ оба электрона локализованы около центра «B». В такой ситуации молекула существует в виде совокупности двух ионов – отрицательно и положительно заряженного, то есть реализуется ионный тип связи. В качестве промежуточного случая может реализоваться также ковалентная полярная связь, когда электронная плотность распределена по двум ядерным центрам, но смещена к одному из них. Из общих соображений ясно, что для гомоядерных молекул (молекул, состоящих из двух одинаковых атомов), например, H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , будет возникать ковалентная связь. Ионный тип связи характерен для атомов, один из которых имеет сравнительно небольшой потенциал ионизации (например, атом щелочного металла), а другой – большой потенциал ионизации для своего отрицательного иона (галогены). Типичный пример соединения с ионной связью – молекула $NaCl$, которая в связанном состоянии существует в виде $Na^+ + Cl^-$. В качестве примера молекулы с ковалентной полярной связью укажем на молекулу HCl , в которой происходит частичное смещение электронной плотности от атома водорода к атому хлора.

С теоретической точки зрения задачей квантовой химии является расчет волновой функции электронов в молекуле, то есть вычисление параметров α , β , δ , наилучшим

образом описывающих распределение электронной плотности, и определение типа связи. Обычно эта задача решается вариационным методом¹⁵.

Элементы стереохимии.

Рассмотренные нами общие принципы описания молекул позволяют хотя бы и на качественном уровне понять структуру многих молекул. Обычно электронные орбитали рисуют как линии уровня углового распределения электронной плотности. В качестве

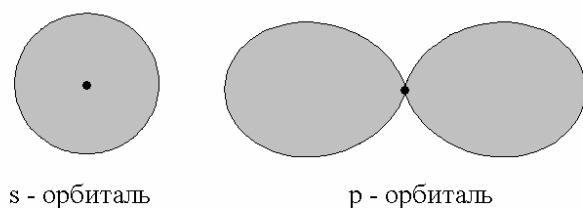


Рис. 15.13. Электронные s- и p- орбитали.

примера s- и p-электронные орбитали приведены на рис.15.13. Тогда общая структура двухатомной молекулы, химическая связь в которой обусловлена спариванием двух s- sp- или двух p-электронов представлена на рис.15.14. Все приведенные случаи являются примерами σ -связи и реализуются, в частности, в молекулах H_2 , HCl , Cl_2 .

При перекрытии p-электронных орбиталей может возникать и другой тип связи – так называемая π -связь (см. рис.15.15). Такой тип связи возникает, например, в молекуле бензола и в других ароматических углеводородах.

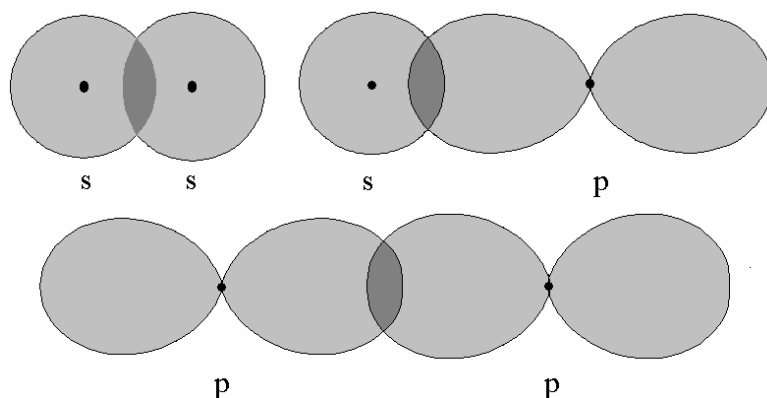


Рис. 15.14. Схема образования σ -связи в молекулах.

имеет вид, представленный на рис.15.16. Молекула оказывается нелинейной, причем, казалось бы, угол между направлениями на атомы водорода должен составлять 90° . На самом деле этот угол равен 105° . Причина этого заключается в следующем. Ковалентная связь $O-H$ является полярной, центр электронной плотности смещен к атому кислорода. В результате на атомах водорода возникает некоторый положительный заряд, приводящий к расталкиванию атомов водорода друг от друга и увеличению угла между направлениями связей до 105° .

В качестве следующего примера рассмотрим молекулу аммиака NH_3 . Атом азота имеет три неспарен-

Остановимся теперь на вопросе о пространственном строении простейших многоатомных молекул. Рассмотрим, прежде всего, молекулу воды H_2O . В этой молекуле два неспаренных p-электрона атома кислорода образуют ковалентные полярные связи с s-электронами атомов водорода. В результате пространственная структура молекулы

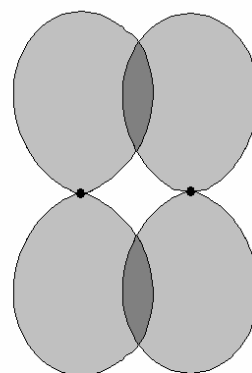


Рис. 15.15. Схема образования π -связи.

¹⁵ Основная идея вариационного метода заключается в минимизации функционала энергии $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ на некотором классе пробных функций.

ных p -электронов, каждый из которых образует σ -связь с атомом водорода. Молекула имеет форму треугольной пирамиды, в вершине которого расположен атом азота.

Несколько более сложная ситуация имеет место для молекулы метана CH_4 . Мы уже говорили, что в химических реакции атом углерода вступает, как правило, из квинтетного состояния, принадлежащего конфигурации $2s2p^3$. Поэтому на первый взгляд кажется, что одна из связей $\text{C}-\text{H}$ в молекуле метана должна быть выделена и характеризоваться длиной и энергией связи, отличными от трех других. Однако, многочисленные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в молекуле метана все четыре химических связи эквивалентны. Этот факт можно понять на основе предположения о гибридизации орбиталей. В рамках этого предположения вместо волновых функций $2s$ и $2p$ состояний атома углерода в рассмотрение вводятся состояния, которые являются суперпозицией s - и p -состояний:

$$\psi \sim \psi_{2s} + \sqrt{3}\psi_{2p}.$$

Такая орбиталь называется гибридной, а процесс ее образования называется sp^3 -гибридизацией. Гибридизация электронных орбиталей атома углерода позволяет объяснить свойства молекулы метана и многих других органических соединений.

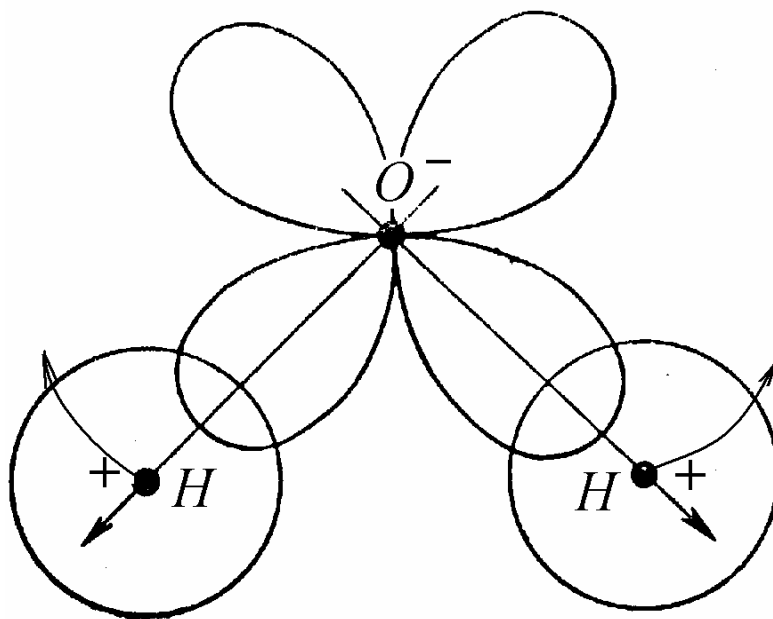


Рис.15.16. Молекула воды.

Задачи.

- 15.1. Определить электростатический потенциал, создаваемый атомом водорода, находящимся в основном состоянии, в пустом пространстве.
- 15.2. Электрон находится в потенциале (сферическая система координат) $V = V(r, \theta)$. Написать общее выражение для волновой функции состояния с точно определенным значением проекции момента количества движения на ось симметрии системы. Может ли такое состояние быть стационарным?
- 15.3. Простейшая модель электронной подсистемы молекулы: электрон находится в двумном потенциале, представленном на рисунке. Считая, что $2mV_0a^2/\hbar^2 \gg 1$ и $2mV_0b^2/\hbar^2 \gg 1$, определить уровни энергии и волновые функции двух нижних стационарных состояний. Нарисовать график зависимости электронной энергии от расстояния между центрами потенциальных ям $R = a + b$.

