

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

С.К. Игнатов

ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Нижний Новгород

2026

УДК 544.18

ББК 24.511.2

И 26

И 26 Игнатов С.К. (автор-составитель). ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ. Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2026. – 34 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент **Разуваев А.Г.**

Изложены задачи для практических занятий по дисциплине «Квантовая механика и квантовая химия» для студентов 2 курса бакалавриата и специалитета, а также «Молекулярное моделирование» для магистрантов 1 года обучения химического факультета Нижегородского университета. Задачи охватывают материал по темам «Квантовая механика», «Теория атома», «Теория молекулярных систем», «Теория симметрии», «Практические методы квантовохимических расчетов».

Для студентов 2-го курса очной формы обучения химического факультета ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Ответственный за выпуск:

председатель методической комиссии химического факультета ННГУ
д.х.н., профессор **А.В. Маркин**

УДК 544.18

ББК 24.511.2

© С.К. Игнатов, 2015-2026

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2015-2026

Содержание	стр.
1. Феноменологические основы квантовой механики.	
Корпускулярно-волновой дуализм	4
2. Теория атома Бора. Формула Ридберга.....	9
3. Квантовомеханическое описание простейших случаев движения микрочастиц.....	13
4. Прохождение частиц через потенциальный барьер.....	19
5. Квантовомеханическая теория атома водорода и водородоподобных атомов и ионов	24
6. Теория многоэлектронных атомов. Атомные термы.....	32
7. Теория многоэлектронных атомов. Вариационный принцип.....	37
8. Квантовохимические методы описания молекул.....	43
9. Использование симметрии в квантовой химии.....	52
10. Современные методы квантовохимического исследования	64
11. Приложение 1	78
12. Приложение 2.....	82
Список рекомендованной литературы.....	85

1. Феноменологические основы квантовой механики.

Корпускулярно-волновой дуализм

Фундаментальные константы и переводные множители:

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$1 \text{ эВ} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$q_e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$a_0 = 0.0529 \text{ нм} = 0.529 \text{ \AA}$$

$$c = 299792458 \text{ м/с} = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$1 \text{ а.е.м. (у.е., у, Да)} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

Энергия кванта: $\varepsilon = h\nu$ или $\varepsilon = \hbar\omega$ или $\varepsilon = \frac{hc}{\lambda}$.

Импульс фотона: $p = \frac{h}{\lambda}$

(вытекает из релятивистской энергии частицы с нулевой массой покоя и энергии кванта: $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2, m_0 = 0, E = h\nu$).

Соотношения между частотой, периодом, скоростью и длиной волны света:

$$\nu = \frac{1}{T} \quad \lambda = VT = \frac{V}{\nu}.$$

Формула Эйнштейна для фотоэффекта и красная граница фотоэффекта:

$$h\nu = A + \frac{mV^2}{2}, \quad \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{A}$$

Изменение длины волны при комптоновском рассеянии:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta).$$

Комптоновская длина волны: $\lambda_c = \frac{h}{m_e c}$.

Длина волны де Бройля: $\lambda_D = \frac{h}{p}$

(получается по аналогии с импульсом фотона, если считать, что частице соответствует длина волны, как в случае кванта света).

Примеры решения задач:

Пример 1-1. Фотон и свободно движущийся электрон имеют одну и ту же длину волны электромагнитного излучения и волны де Бройля $\lambda = 500$ нм. Определить для фотона и для электрона: 1) импульс; 2) энергию; 3) во сколько раз энергия фотона больше энергии электрона. Полученный результат объяснить с точки зрения корпускулярно-волнового дуализма.

Пример оформления:

<i>Дано:</i> $\lambda = 500 \text{ нм} = 5.00 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ $c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ $m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ (масса электрона) $e = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$	<i>Решение:</i> ...
<i>Найти:</i> $p_{\text{ф}}, p_{\text{э}}, E_{\text{ф}}, E_{\text{э}}, E_{\text{ф}}/E_{\text{э}}$	

Решение:

В основе корпускулярно-волнового дуализма лежит идея де Бройля: волновые свойства присущи не только свету, но и любым частицам. Фотону с длиной волны λ отвечает импульс $p = h/\lambda$, а частице с импульсом p соответствует волны де Бройля длиной $\lambda = h/p$. Поэтому связь импульса и длины волны одинакова для фотона и для электрона:

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow p = \frac{h}{\lambda}$$

1) Импульс. Так как длины волн одинаковы, одинаковы и импульсы фотона и электрона:

$$p_{\text{ф}} = p_{\text{э}} = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{5.00 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 1.33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$$

2) Энергия. Фотон не имеет массы покоя и всегда движется со скоростью c ; его энергия $\varepsilon = pc = h\nu = hc/\lambda$:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{5.00 \cdot 10^{-7} \text{ м}} = 3.98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \approx 2.48 \text{ эВ}$$

Электрон — массивная частица; проверим, что он нерелятивистский: $v = p/m = 1.33 \cdot 10^{-27} / 9.11 \cdot 10^{-31} \approx 1.45 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, то есть $v/c \approx 5 \cdot 10^{-6} \ll 1$. Поскольку

электрон свободный, его энергия включает только кинетическую энергию $E = T = mV^2/2 = p^2/(2m)$:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(1.33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м/с})^2}{2 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}} = 9.64 \cdot 10^{-25} \text{ Дж} \approx 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}$$

3) Отношение энергий:

$$\frac{\varepsilon}{E} = \frac{\frac{hc}{\lambda}}{\frac{h^2}{2m\lambda^2}} = \frac{2mc\lambda}{h} \approx 4.1 \cdot 10^5$$

То есть при одной и той же длине волны энергия фотона примерно в 400 000 раз больше кинетической энергии электрона.

Ответ: Импульсы фотона и электрона одинаковы, $p_\phi = p_e \approx 1.33 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$; энергия фотона $\varepsilon \approx 2.48 \text{ эВ}$; энергия электрона $E \approx 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ эВ}$; их отношение $E_\phi/E_e = 2mc\lambda/h \approx 4.1 \cdot 10^5$.

Пример 1-2. Оценить длину волны де Бройля: а) мяча массой $M = 0.10 \text{ кг}$, летящего со скоростью $V = 10 \text{ м/с}$; б) электрона, движущегося со скоростью $V_e = 1.0 \cdot 10^6 \text{ м/с}$. Сравнить полученные значения между собой и с характерными размерами (атом $\sim 10^{-10} \text{ м}$, ядро $\sim 10^{-15} \text{ м}$) и объяснить, почему волновые свойства наблюдаются у электрона, но не у мяча.

Решение:

Длина волны де Бройля определяется импульсом тела $p = mV$:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mV}$$

а) Для мяча:

$$\lambda_{\text{мяча}} = \frac{h}{MV} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{0.10 \text{ кг} \cdot 10 \text{ м/с}} = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ м}$$

Эта величина примерно в 10^{18} раз меньше размера атомного ядра. Никакой преграды или «щели» такого масштаба не существует, поэтому дифракцию или интерференцию мяча в принципе невозможно наблюдать: мяч ведёт себя как чистая корпускула.

б) Для электрона:

$$\lambda_{\text{э}} = \frac{h}{mV_e} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 1.00 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 7,3 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 0,73 \text{ нм}$$

Здесь длина волны сравнима с размерами атомов и межатомными расстояниями в веществе ($\sim 10^{-10}$ м). Поэтому для электрона существуют естественные «решётки» подходящего масштаба — кристаллы, на которых его волновые свойства (дифракция) проявляются и наблюдаются экспериментально.

Ответ: $\lambda_{\text{мяча}} = 6.63 \cdot 10^{-34}$ м (примерно на 18 порядков меньше размера ядра — волновые свойства ненаблюдаемы); $\lambda_{\text{э}} = 0.73$ нм (сравнима с межатомными расстояниями — волновые свойства наблюдаемы).

Задачи:

- 1-1. Длины волн видимой части спектра находятся в пределах от $\lambda_1 = 0.4$ мкм до $\lambda_2 = 0.75$ мкм. В каких пределах заключена энергия квантов света и скорости электронов, кинетическая энергия которых равна энергии квантов?
($3.10\text{--}1.66$ эВ, $1.04 \cdot 10^6\text{--}7.62 \cdot 10^5$ м/с)
- 1-2. Плотность потока энергии¹ P солнечного света в полдень у поверхности Земли 1.3 кВт/м². Считая поток монохроматическим с $\lambda = 0.6$ мкм определить число фотонов, падающих на 1 см² поверхности в секунду и объемную концентрацию фотонов в приземном слое воздуха. Сравнить эту концентрацию с концентрацией молекул в приземном слое воздуха.
($3.93 \cdot 10^{17}$, $1.3 \cdot 10^{13}$ м⁻³)
- 1-3. На столе лежит лист бумаги формата А4 (210x297 мм, $S = 1/16$ м²). Вертикально над ним на высоте 2 м находится лампа, мощность излучения которой 100 Вт. Считая длину волны света лампы равной 580 нм, определить число фотонов, которые падают на лист бумаги за 1 с. Излучение лампы считать сферически симметричным.
($3.63 \cdot 10^{17}$)
- 1-4. Сколько фотонов излучает красная лазерная указка ($\lambda = 650$ нм) мощностью 50 мВт за 1 с? Какова объемная концентрация фотонов в луче диаметром $d = 2$ мм и каков поток фотонов (число фотонов на единицу площади в единицу времени)?
($1.64 \cdot 10^1$, $1.74 \cdot 10^{14}$ м⁻³, $5.22 \cdot 10^{22}$ м⁻²с⁻¹)

¹ Эта величина равна энергии, переносимой через единицу площади за единицу времени

- 1-5. Какую энергию (в эВ) и скорость приобретает электрон отдачи при комптоновском рассеянии света с длиной волны $\lambda=0.1$ нм на угол $\theta=90^\circ$?
(294 эВ, $1.02 \cdot 10^7$ м/с)
- 1-6. Работа выхода лития равна 2.46 эВ, а красная граница фотоэффекта цезия 639 нм. Какова красная граница у лития и работа выхода цезия?
(505 нм, 1.94 эВ)
- 1-7. Какова длина волны де Бройля электрона и протона, энергия которых равна средней кинетической энергии поступательного теплового движения молекул при комнатной температуре?
(6.2 нм, 0.15 нм)
- 1-8. Какой скоростью должен обладать нерелятивистский электрон для того, чтобы иметь такой же импульс, что и фотон с длиной волны $\lambda=0.1$ нм?
(7270 км/с)
- 1-9. Определить в ангстремах длину волны де Бройля электрона, энергия которого $1.6 \cdot 10^{-17}$ Дж.
(1.23 Å)
- 1-10. Электроны в кинескопе телевизора ускоряются, пройдя разность потенциалов 10 кВ. Чему равны длина волны де Бройля и волновое число $k=2\pi/\lambda$ электрона при попадании на экран?
(0.0123 нм, $5.12 \cdot 10^{11}$ м⁻¹)

2. Теория атома Бора. Формула Ридберга

Формула Ридберга для спектральных серий водородоподобных атомов:

$$\Delta E = RZ^2 \left(\frac{1}{n_{\text{кон}}^2} - \frac{1}{n_{\text{нач}}^2} \right), \quad \Delta E = h\nu$$
$$R = 13.6 \text{ эВ}$$

Условие квантования орбитального момента электрона в атоме Н по теории Бора:

$$M = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Радиус первой (низшей) орбиты в атоме водорода (радиус Бора, атомная единица длины):

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{km_e e^2}.$$

Магнитная и электрическая постоянные, постоянная Кулона:

$$\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн} / \text{м} = 1.26 \cdot 10^{-6} \text{ Н} / \text{А}^2$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2} = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} / \text{м}$$

$$k_{\text{Кулон}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \text{ Дж} \cdot \text{м} / \text{Кл}^2$$

Величины, характеризующие магнитное поле:

$$B = \mu_0 \frac{I}{2R} \quad \text{— магнитная индукция в центре кругового проводника радиусом } R \text{ с током } I \text{ в вакууме.}$$

$$\mu = IS\mathbf{n} \quad \text{— магнитный момент рамки площадью } S \text{ с током } I. \mathbf{n} \text{ — вектор нормали к рамке.}$$

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m} \quad \text{— магнетон Бора, единица магнитного момента в атомной физике: } \mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

Примеры решения задач:

Пример 2-1. Используя формулу Ридберга для энергетических уровней атома водорода (постоянная Ридберга в энергиях $R = 13.6 \text{ эВ}$), определить: 1) энергию ионизации атома из основного состояния; 2) энергию возбуждения

при переходе электрона с первого уровня на второй и длину волны соответствующей линии поглощения; 3) энергию ионизации атома из первого возбуждённого состояния ($n = 2$).

Решение:

Формула Ридберга в энергетическом виде даёт энергию перехода электрона между уровнями с номерами n_1 и n_2 ($n_2 > n_1$):

$$\Delta E = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Энергию электрона удобно отсчитывать от состояния полностью оторванного электрона ($n \rightarrow \infty, E = 0$). Ионизация — это переход электрона на уровень $n = \infty$, при котором в формуле Ридберга слагаемое $1/n_2^2$ обращается в нуль.

1) Энергия ионизации из основного состояния — переход $n_1 = 1 \rightarrow n_2 = \infty$:

$$E_{\text{ион}}(1) = R \left(\frac{1}{1^2} - 0 \right) = R = 13.6 \text{ эВ}$$

Ей отвечает потенциал ионизации 13.6 В.

2) Энергия возбуждения при переходе $n_1 = 1 \rightarrow n_2 = 2$:

$$E_{\text{возб}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R \cdot \frac{3}{4} = 13.6 \text{ эВ} \cdot \frac{3}{4} = 10.2 \text{ эВ} = 1.63 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Длину волны линии поглощения, отвечающей этому переходу, найдём по формуле Планка $E = hc/\lambda$:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{\text{возб}}} = 122 \text{ нм}$$

Это ультрафиолетовая линия L_α (первая линия серии Лаймана).

3) Энергия ионизации из первого возбуждённого состояния — переход $n_1 = 2 \rightarrow n_2 = \infty$:

$$E_{\text{ион}}(2) = R \left(\frac{1}{2^2} - 0 \right) = \frac{R}{4} = \frac{13.6}{4} = 3.40 \text{ эВ}$$

Из возбуждённого состояния оторвать электрон легче — требуется в 4 раза меньшая энергия, чем из основного.

Ответ: Энергия ионизации из основного состояния $E_{\text{ион}}(1) = 13.6$ эВ; энергия возбуждения $1 \rightarrow 2$ равна 10.2 эВ, ей соответствует линия поглощения с $\lambda = 122$ нм (УФ); энергия ионизации из состояния $n = 2$ равна 3.40 эВ.

Пример 2-2. Ион гелия He^+ — водородоподобная система (один электрон, заряд ядра $Z = 2$). Определить: 1) энергию ионизации иона He^+ из основного состояния; 2) длину волны резонансной линии (переход $n_2 = 2 \rightarrow n_1 = 1$). Сравнить полученные значения с соответствующими величинами для атома водорода.

Решение:

Водородоподобные ионы (He^+ , Li^{2+} , ...) подчиняются тем же законам теории Бора, что и водород, но с заменой одной константы — заряда ядра. Формулы теории Бора сохраняются, но появляется множитель Z^2 . Энергетические уровни и формула Ридберга принимают вид ($R_v = R/(hc)$):

$$E_n = -\frac{13.6 \cdot Z^2}{n^2} \text{ эВ}, \quad \frac{1}{\lambda} = R_v Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

1) Энергия ионизации из основного состояния ($n = 1$):

$$E_{\text{ион}} = 0 - E_1 = 13.6 \text{ эВ} \cdot Z^2 = 13.6 \text{ эВ} \cdot 4 = 54,4 \text{ эВ}$$

Это в $Z^2 = 4$ раза больше, чем энергия ионизации водорода (13.6 эВ).

2) Энергия фотона и длина волны резонансной линии (переход $2 \rightarrow 1$):

$$\varepsilon = RZ^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = R \cdot 4 \cdot \frac{3}{4} = 3R$$

$$\lambda = \frac{hc}{\varepsilon} = \frac{hc}{3R} = 3.04 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 30.4 \text{ нм}$$

Это в 4 раза короче, чем длина волны соответствующей резонансной линии водорода L_α (122 нм): для He^+ линия сдвинута в далёкий ультрафиолет.

Ответ: энергия ионизации иона He^+ равна $E_{\text{ион}} = 54,4$ эВ (в 4 раза больше, чем у H); длина волны резонансной линии $\lambda \approx 30,4$ нм (в 4 раза короче, чем у H).

Задачи:

2-1. Вывести условие квантования орбитального момента атома в теории Бора, исходя из идеи, что электрон движется по орбите как волна де Бройля, причем на орбите укладывается целое число длин волн.

2-2. Выразить радиус первой боровской орбиты в атоме водорода через фундаментальные константы, исходя из идеи, что на ней центробежная сила уравнивается силой притяжения к ядру, а момент импульса квантован. Вычислить этот радиус в нанометрах и ангстремах.

(0.053 нм, 0.53 Å)

2-3. Длина волны резонансной линии серии Лаймана (переходы на уровень $n = 1$) $\lambda_{Ly-\alpha} = 122$ нм, а длина волны границы серии Бальмера (переходы на уровень $n = 2$) $\lambda_{H\infty} = 365$ нм. Найти из этих данных энергию ионизации атома Н.

(13.6 эВ)

2-4. Вывести и рассчитать значения следующих величин в планетарной модели атома Н для электрона на первой боровской орбите ($a_0 = 0.053$ нм): (1) импульс, линейная скорость, обычная и круговая частота вращения, кинетическая, потенциальная и полная энергия, (2) сила кругового тока, магнитная индукция, создаваемая током, магнитный момент орбитального движения.

($1.99 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с, $2.19 \cdot 10^6$ м/с, $6.57 \cdot 10^{15}$ Гц, $4.13 \cdot 10^{16}$ рад/с, 13.6 эВ, -27.2 эВ = $-2U$, -13.6 эВ, 0.001 А, 12.49 Тл, $9.27 \cdot 10^{-24}$ А·м² = $1\mu_B$)

2-5. Вывести формулу Ридберга из теории Бора и вычислить постоянную Ридберга в эВ.

(13.6 эВ)

3. Квантовомеханическое описание простейших случаев движения микрочастиц

Стационарное уравнение Шредингера для одномерного движения частицы массой m :

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \Psi(x) = 0.$$

Временное уравнение Шредингера для одномерного движения частицы массой m :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x,t) \right) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}.$$

Стационарное уравнение Шредингера в операторной форме:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{где } \hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x^2} + U(x) \quad - \text{ гамильтониан}$$

Для того, чтобы волновая функция имела смысл, она должна удовлетворять условию нормировки, которое при одномерном движении есть

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

(пределы интегрирования включают весь интервал возможного движения).

Вероятность обнаружить частицу в заданном интервале $x \in [a, b]$:

$$P_{ab} = \int_a^b |\Psi(x)|^2 dx.$$

Потенциальным ящиком шириной a и высотой U_0 называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } 0 < x < a \\ U_0, & \text{если } x \leq 0 \text{ или } x \geq a \end{cases}$$

(если $U_0 \rightarrow \infty$ потенциал называется бесконечным потенциальным ящиком).

Стационарные уровни энергии и волновая функция частицы массой m , движущейся в бесконечном потенциальном ящике шириной a :

$$E = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2}, \quad \Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (n-1 \text{ узлов}).$$

Гармоническим осциллятором называется частица массой m , движущаяся в квадратичном потенциале

$$U(x) = \frac{kx^2}{2}.$$

Волновая функция и стационарные уровни энергии гармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (\omega = \sqrt{k/m})$$

$$\Psi_n(x) = N_n H_n(\beta x) e^{-\beta^2 x^2 / 2}, \quad (\beta = \sqrt{m\omega/\hbar})$$

$$H_0(y) = 1, \quad H_1(y) = 2y, \quad H_2(y) = 4y^2 - 2, \dots$$

$$N_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^{1/2}$$

Колебания двухатомных молекул аналогичны колебаниям гармонического осциллятора с массой, равной *приведенной массе* двух атомов

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Колебания молекул принято характеризовать спектроскопическим волновым числом $\bar{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$, выраженном в см^{-1} .

Примеры решения задач:

Пример 3-1. Оценить энергию основного состояния (минимальную энергию) частицы в одномерном бесконечном потенциальном ящике для двух случаев: 1) электрона, запертого в области атомных размеров $a_1 = 0.1 \text{ нм}$; 2) протона, запертого в атомном ядре размером $a_2 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ м}$. Сравнить результаты и объяснить, почему характерные энергии электронов в атомах — порядка электронвольт, а нуклонов в ядрах — порядка мегаэлектронвольт.

Решение:

Уровни энергии частицы массой m в одномерном бесконечном потенциальном ящике ширины a квантованы:

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Минимальная энергия отвечает основному уровню $n = 1$. Эту величину называют энергией нулевого движения: частица не может покоиться — уже сам факт её локализации в конечной области требует ненулевой энергии (следствие соотношения неопределённостей):

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

1) Электрон в области атомных размеров ($a_1 = 0,1$ нм):

$$E_1 = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1.00 \cdot 10^{-10} \text{ м})^2} = 6.03 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 37.7 \text{ эВ}$$

Это порядок энергий связи электронов в атоме (для сравнения: энергия ионизации водорода 13.6 эВ).

2) Протон в атомном ядре ($a_2 = 1 \cdot 10^{-14}$ м):

$$E_1 = \frac{(6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с})^2}{8 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cdot (1.00 \cdot 10^{-14} \text{ м})^2} = 3.29 \cdot 10^{-13} \text{ Дж} = 2.06 \text{ МэВ}$$

Это порядок ядерных энергий связи. Энергия локализованной частицы $E_1 = h^2/(8ma^2)$ тем больше, чем меньше область движения и чем легче частица ($E \sim 1/(ma^2)$). Ядро примерно в 10^4 раз меньше атома, поэтому множитель $1/a^2$ возрастает в 10^8 раз; протон тяжелее электрона примерно в 1836 раз, что во столько же раз уменьшает энергию. В итоге энергия протона в ядре больше энергии электрона в атоме примерно в $10^8/1836 \approx 5 \cdot 10^4$ раз — отсюда и переход от шкалы электронвольт к шкале мегаэлектронвольт. Так простая модель ящика объясняет, почему химические (атомные) энергии измеряют в эВ, а ядерные — в МэВ.

Ответ: энергия основного состояния электрона в области атомных размеров $E_1 = 37.7$ эВ (атомный масштаб, эВ); протона в ядре $E_1 = 2.06$ МэВ (ядерный масштаб, МэВ).

Пример 3-2. Молекулу оксида углерода (II) CO приближённо рассматривают как гармонический осциллятор. Силовая постоянная связи $k = 1860$ Н/м. Определить: 1) угловую частоту и частоту колебаний; 2) энергию нулевых колебаний; 3) длину волны и волновое число фотона, поглощаемого при переходе между соседними колебательными уровнями (основная полоса ИК-спектра).

Решение:

Уровни энергии гармонического осциллятора:

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Колебания двухатомной молекулы эквивалентны колебаниям одной частицы с приведённой массой $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Приближенные атомные массы равны $A(\text{C}) = 12$ г/моль и $A(\text{O}) = 16$ г/моль. Тогда:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_{\text{C}} m_{\text{O}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{O}}} = \frac{12 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 16 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{(12 + 16) \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \cdot \frac{1}{N_{\text{A}}} = \frac{192}{28} \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot \frac{1}{6.02 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}} \\ &= 6,86 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{г} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{кг} \end{aligned}$$

1) Угловая частота колебаний определяется силовой постоянной и приведённой массой:

$$\begin{aligned} \omega &= \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \sqrt{\frac{1860 \text{ Н/м}}{1,14 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}} = 4,04 \cdot 10^{14} \text{ рад/с} \\ \nu &= \frac{\omega}{2\pi} = \frac{4,04 \cdot 10^{14}}{2\pi} = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Гц} \end{aligned}$$

2) Энергия нулевых колебаний — энергия низшего уровня ($n = 0$):

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \cdot 4,04 \cdot 10^{14}}{2} = 2,13 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,133 \text{ эВ}$$

Обратим внимание: даже при абсолютном нуле осциллятор не покоится — минимальная энергия отлична от нуля. Это чисто квантовый эффект, следствие соотношения неопределённостей.

3) Соседние уровни отстоят на $\Delta E = \hbar\omega$. В гармоническом приближении разрешены переходы только с $\Delta n = \pm 1$, поэтому основной полосе ИК-поглощения отвечает энергия $\Delta E = \hbar\omega$:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \hbar\omega = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 4,04 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} = 4,26 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \\ \lambda &= \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3,00 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}}{4,26 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}} = 4,66 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 4,66 \text{ мкм} \\ \tilde{\nu} &= \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4,66 \cdot 10^{-4} \text{ см}} = 2143 \text{ см}^{-1} \end{aligned}$$

Полученное волновое число 2143 см^{-1} хорошо согласуется с положением основной колебательной полосы СО в ИК-спектре — гармоническая модель хорошо описывает колебания жёстких кратных связей.

Ответ: приведённая масса $\mu = 1.14 \cdot 10^{-26}$ кг; угловая частота $\omega = 4.04 \cdot 10^{14}$ рад/с, частота колебаний $\nu = 6.43 \cdot 10^{13}$ Гц; энергия нулевых колебаний $E_0 = 0.133$ эВ; основная полоса ИК-спектра: $\lambda = 4.66$ мкм, волновое число $\tilde{\nu} = 2143$ см $^{-1}$.

Задачи:

- 3-1. Записать одномерное уравнение Шредингера (1) для частицы массой m , свободно движущейся со скоростью V ; (2) той же частицы в бесконечном потенциальном ящике шириной a ; (3) той же частицы в квадратичном потенциале с коэффициентом жесткости k .
- 3-2. Записать одномерное уравнение Шредингера (1) для гармонического осциллятора с циклической частотой ω (2) для частицы массой m в конечном потенциальном ящике высотой U_0 ширина которой определяется неравенством $-a < x < a$.
- 3-3. Записать уравнение Шредингера для мячика, прыгающего на поверхности земли с постоянной энергией.
- 3-4. Частица в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике находится в основном состоянии. Какова вероятность найти частицу (1) в крайней трети ящика, (2) в средней трети?
(0.196, 0.608)
- 3-5. Частица находится в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике на 6 уровне. Какова вероятность найти частицу в средней трети и крайней трети?
(1/3)
- 3-6. Частица находится в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной a . Какова вероятность найти частицу в интервале $[a/4, 3a/4]$, если частица находится (1) на втором энергетическом уровне; (2) на третьем уровне?
(1/2, 0.394)
- 3-7. Для электрона в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной $a=0.6$ нм найти минимальную энергию, разность энергий $E_2 - E_1$ и длину волны фотона, излучаемого при переходе $2 \rightarrow 1$?
(1.05 эВ, 3.13 эВ, 396 нм)

- 3-8. Частица массы m находится в основном состоянии в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике шириной a . Найти (1) работу, которую надо совершить, чтобы сжать яму в k раз (2) силу давления, которую оказывает частица на стенки ящика.

$$(A = \frac{h^2}{8ma^2}(k^2 - 1), \quad F = \frac{h^2}{4ma^3})$$

- 3-9. Чему равна частота колебаний, спектроскопическое волновое число и энергия нулевых колебаний молекулы HF, если при увеличении длины связи на $0.01 \text{ \AA}$ относительно положения равновесия ее энергия увеличивается на 0.29 кДж/моль . (Атомные массы в а.е.м. округлить до целых).

$$(1.24 \cdot 10^{14} \text{ Гц}, 4148 \text{ см}^{-1}, 24.8 \text{ кДж/моль})$$

- 3-10. Записать в явном виде волновые функции гармонического осциллятора для (1) основного состояния (2) первого возбужденного состояния.

- 3-11.* Линейный гармонический осциллятор с коэффициентом жесткости k помещен в однородное электрическое поле напряженностью ε . Колеблющаяся частица массой m имеет заряд q . Записать стационарное уравнение Шредингера, найти волновые функции стационарных состояний и уровни энергии для этой системы.

(Указание: решение УШ сводится к известному заменой переменной)

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{q^2 \varepsilon^2}{2k}$$

- 3-12.* Чему равна вероятность нахождения частицы вне классических границ ее движения для линейного гармонического осциллятора в основном и первом возбужденном состоянии?

$$0.157, 0.112$$

- 3-13.* Вывести правила отбора для частицы в бесконечном прямоугольном потенциальном ящике.

(Указание: вероятность перехода между состояниями n и m под действием электромагнитного излучения пропорциональна квадрату дипольного момента перехода:

$$\mu_{mn} = q \int_0^a \Psi_m(x) x \Psi_n(x) dx$$

$$(\Delta n = 2k + 1, k = 0, 1, 2, \dots)$$

4. Прохождение частиц через потенциальный барьер

Прямоугольным потенциальным барьером шириной d и высотой U называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} U, & 0 \leq x \leq d \\ 0, & x < 0 \text{ или } x > d \end{cases}.$$

Бесконечно широким потенциальным барьером высотой U (часто называемый *потенциальной ступенькой*) называется потенциал

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U, & x > 0 \end{cases}.$$

Квантовая частица, движущаяся с энергией $E < U$ при упругом столкновении с барьером может либо отразиться (и двигаться назад с той же энергией), либо проникнуть за барьер. Вероятность проникновения за барьер при $E < U$ (т.е. вероятность *туннелирования*) в случае прямоугольного барьера называется *коэффициентом прозрачности* (коэффициентом пропускания) D . Хотя в случае прямоугольного барьера для D существует точная формула, простая приближенная оценка дается формулой

$$D = \exp\left(-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m(U-E)}\right).$$

Величина $R = 1 - D$ называется *коэффициентом отражения*.

Если форма барьера не прямоугольная, а описывается гладкой функцией $U(x)$, D может быть найден по формуле:

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U(x)-E)} dx\right),$$

x_1 и x_2 это точки, где $U(x)=E$.

За бесконечно широким барьером частица (в области $U > 0$) может неограниченно двигаться только при $E > U$. При этом вероятность прохождения (коэффициент пропускания) есть

$$\tau = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}.$$

Здесь k_1 k_2 – волновые числа волн де Бройля перед и над барьером.

Для любых барьеров² и независимо от направления движения для квантовой частицы существует ненулевая вероятность отражения от барьера при $E > U$ (т.н. явление *надбарьерного отражения*). В случае бесконечно широкого барьера она определяется коэффициентом отражения:

$$\rho = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2.$$

Примеры решения задач:

Пример 4-1. В сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) электроны туннелируют через узкий вакуумный зазор между остриём зонда и поверхностью образца. Эффективная высота барьера равна работе выхода: $U - E = 4.0$ эВ. Определить: 1) коэффициент прозрачности барьера при ширине зазора $d_1 = 0.5$ нм; 2) во сколько раз изменится туннельный ток (он пропорционален D), если зазор увеличить на $\Delta d = 0.1$ нм. Объяснить, почему СТМ обладает атомным разрешением по вертикали.

Решение:

При $E < U$ частица может пройти сквозь барьер только за счёт туннельного эффекта. Используем формулу для коэффициента прозрачности D . Если меняется только ширина барьера, её удобно записать как

$$D(d) = \exp(-2kd), \quad k = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$$

Показатель затухания:

$$k = \frac{\sqrt{2 \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 6.41 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}}{1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 1.025 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1} = 10.25 \text{ нм}^{-1}$$

1) При ширине зазора $d_1 = 0.5$ нм:

$$D(d_1) = \exp(-2kd_1) = \exp(-10.25) = 3.5 \cdot 10^{-5}$$

² Это утверждение имеет исключение. Если барьер имеет конечную ширину, волны, отражённые от двух его границ, интерферируют, и при некоторой энергии надбарьерное отражение может полностью исчезнуть (резонансное прохождение, *эффект Рамзауэра – Таунсенда*).

2) Отношение прозрачностей при увеличении зазора до $d_2 = d_1 + \Delta d$ (ток пропорционален D):

$$\frac{D(d_1)}{D(d_2)} = \exp(2k \Delta d) = \exp(2.05) = 7.8$$

То есть увеличение зазора всего на 0.1 нм (порядка размера одного атома) уменьшает ток почти в 8 раз; изменение зазора на 0.01 нм меняет ток на 23 %. Именно эта резкая, экспоненциальная зависимость тока от зазора позволяет СТМ «чувствовать» отдельные атомы и является физической основой его атомного разрешения по вертикали.

Ответ: коэффициент прозрачности при зазоре 0.5 нм $D = 3.5 \cdot 10^{-5}$; при увеличении зазора на 0.1 нм туннельный ток уменьшается в 7.8 раза.

Пример 4-2. Электрон движется вдоль оси ОХ и в некоторой точке x_0 попадает в область, где его потенциальная энергия скачком *понижается* на величину $U_0 = 3E$ (E — кинетическая энергия электрона перед границей). Такой «потенциальный обрыв» классическая частица проходит беспрепятственно, лишь ускоряясь. Определить квантовомеханические коэффициенты отражения ρ и прохождения τ . С чем связана ненулевая величина коэффициента отражения от «обрыва» в случае квантовой частицы?

Решение:

Отражение и прохождение на потенциальной ступеньке определяются волновыми числами волн де Бройля по обе стороны границы:

$$\rho = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2, \quad \tau = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2},$$

где волновое число выражается через кинетическую энергию T в данной области:

$$k = \frac{\sqrt{2mT}}{\hbar}$$

Перед «обрывом», при $x < x_0$, кинетическая энергия равна E , поэтому волновое число равно $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$. За «обрывом» потенциальная энергия понижается на $U_0 = 3E$, и кинетическая энергия возрастает до $T' = E + U_0 = 4E$. Тогда

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m \cdot 4E}}{\hbar} = 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} = 2k_1$$

Подставляя k_1 и k_2 в выражения коэффициентов, после сокращения получаем (отношение волновых чисел действительное, модуль можно опустить):

$$\rho = \left(\frac{1-2}{1+2} \right)^2 = \left(\frac{1}{3} \right)^2 = \frac{1}{9} \approx 0.11, \quad \tau = \frac{4 \cdot 1 \cdot 2}{(1+2)^2} = \frac{8}{9} \approx 0.89$$

Проверка: $\rho + \tau = 1/9 + 8/9 = 1$ — как и должно быть (частица либо отражается от границы, либо проходит через неё).

Объяснение ненулевого коэффициента отражения: даже когда на пути частицы нет никакого препятствия — потенциал не растёт, а падает, и частица лишь ускоряется — существует ненулевая (здесь около 11 %) вероятность отражения. Это чисто волновой эффект (*надбарьерное отражение*): на резкой границе скачком меняется длина волны де Бройля, и волна частично отражается, подобно тому, как свет отражается на границе двух сред с разными показателями преломления. Отражение исчезло бы только при плавном (адиабатическом) изменении потенциала.

Ответ: коэффициент отражения $\rho = 1/9 \approx 0.11$; коэффициент прохождения $\tau = 8/9 \approx 0.89$.

Задачи:

- 4-1. Электрон с энергией $E=9$ эВ движется в положительном направлении оси ОХ. Оценить вероятность того, что он пройдет через потенциальный барьер высотой 10 эВ и шириной 0.1 нм.

(0.36)

- 4-2. Электрон проходит через прямоугольный потенциальный барьер шириной $d=0.5$ нм. Высота барьера U больше энергии электрона на 1%. Вычислить коэффициент прозрачности, если энергия электрона E (1) 10 эВ (2) 100 эВ.

(0.198, 0.006)

- 4-3. Кинетическая энергия T электрона в 2 раза выше высоты U бесконечно широкого потенциального барьера. Определить коэффициенты отражения ρ и прохождения τ .

(0.029, 0.971)

4-4. Используя формулы для коэффициентов ρ , τ найти, чему равна вероятность того, что частица либо отразится от барьера, либо пройдет над ним.

4-5. Колебания протона в карбоксильной группе $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ характеризуются спектроскопическим волновым числом 3600 см^{-1} (см. задачу 3-9). С какой вероятностью при $T=10\text{K}$ происходит туннелирование протона в положение $-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$, если активационный барьер такой изомеризации 100 кДж/моль , а расстояние между равновесными положениями протона $1 \text{ \AA}$? Считать, что потенциальный барьер прямоугольный, а частица при данной температуре находится на уровне нулевых колебаний. Сравнить вероятность туннелирования с вероятностью классической реакции, оцениваемой по формуле Аррениуса $\exp(-E_a/kT)$.

$$(6.1 \cdot 10^{-18}, \approx 0)$$

4-6. При каких соотношениях U/E вероятность отражения частицы от потенциальной ступеньки выше, чем вероятность прохождения над ней? Рассмотреть как повышение потенциала («ступенька вверх», $U>0$), так и его понижение («ступенька вниз», $U<0$ из примера 4-2).

$$(12\sqrt{2} - 16 \approx 0.97 < U/E < 1, \quad U/E < -16 - 12\sqrt{2} \approx -33)$$

4-7. * Трансмиссионный коэффициент, увеличивающий константу скорости реакции за счёт туннелирования, в химической кинетике часто рассчитывают путем больцмановского усреднения коэффициентов D при заданной температуре. При этом предполагается, что энергетический барьер реакции имеет форму перевернутой параболы, вершина которой находится на высоте E_a относительно средней энергии молекул. Ширина барьера на уровне средней энергии молекул равна d , эффективная масса частицы m . Найти коэффициент D для переноса протона при $E_a = 100 \text{ кДж/моль}$ и $d = 1 \text{ \AA}$ для такого барьера. Во сколько раз эта величина отличается от D прямоугольного барьера той же высоты и ширины?

$$5.7 \cdot 10^{-16}, \quad D_{\text{параб}}/D_{\text{прямоуг}} = 1.5 \cdot 10^4$$

5. Квантовомеханическая теория атома водорода и водородоподобных атомов и ионов

Атом или ион, в котором есть только ядро и единственный электрон, будем называть *водородоподобный атом, ВПА*. Нерелятивистское уравнение Шредингера такой системы решается точно, энергия системы:

$$E_n = -\frac{k^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_A \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.1)$$

Здесь $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.99 \cdot 10^9 \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{Кл}^2}$ – постоянная Кулона, Z – заряд ядра,

$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$ – приведенная масса, M – масса ядра, R_A – постоянная Ридберга для

атома с массой ядра M). Хорошим приближением является предположение, что масса ядра стремится к бесконечности, тогда энергия ВПА:

$$E_n \approx -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -R_\infty \frac{Z^2}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.2)$$

$R_\infty = 13.6 \text{ эВ}$ – постоянная Ридберга при бесконечной массе ядра.

Волновые функции ВПА – водородоподобные *атомные орбитали* (АО) – индексируются набором *квантовых чисел*:

$$\begin{aligned} \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ n &= 1, 2, 3, \dots \quad - \text{главное квантовое число} \\ 0 \leq l &\leq n - 1 \quad - \text{орбитальное квантовое число} \\ -l \leq m &\leq l \quad - \text{магнитное квантовое число} \end{aligned} \quad (5.3)$$

АО основного состояния ВПА:

$$\Psi_{100} = \Psi_{1s} = C e^{-Zr/a_0}, \quad C - \text{нормировочная постоянная.}$$

Условие нормировки в сферических координатах:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 1.$$

Вероятность найти электрон в сферическом слое dr на расстоянии r от ядра:

$$dP(r) = \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right) dr.$$

Согласно постулатам квантовой механики среднее значение любой физической величины F в системе, описываемой нормированной волновой функцией Ψ :

$$\langle F \rangle = \int_V \Psi^* \hat{F} \Psi dV.$$

Интегралы, полезные при вычислениях:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^n e^{-ax} dx &= \frac{n!}{a^{n+1}} & \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi &= 4\pi & \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int x e^{-ax} dx &= -\frac{1}{a^2} (1 + ax) e^{-ax} \\ \int x^2 e^{-ax} dx &= -\frac{1}{a^3} (2 + 2ax + a^2 x^2) e^{-ax} & \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-ax^2} dx &= \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \\ \int x^3 e^{-ax} dx &= -\frac{1}{a^4} (6 + 6ax + 3a^2 x^2 + a^3 x^3) e^{-ax} \end{aligned}$$

Радиальная часть водородоподобной АО:

$$\begin{aligned} R_{nl}(r) &= N_{nl} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2}, \\ \text{где } \rho &= \frac{2Z}{na_0} r, \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} - \text{радиус Бора,} \\ N_{nl} &= \left(\frac{Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n(n+l)!}} - \text{нормировочная постоянная,} \end{aligned}$$

$L_n^m(\rho)$ – обобщенный полином Лагерра:

$$L_0^m = 1 \text{ при любом } m$$

$$L_1^0 = 1 - \rho, \quad L_1^1 = 2 - \rho, \quad L_2^2 = 3 - \rho$$

$$L_2^0 = 1 - 2\rho + \rho^2 / 2, \quad L_2^1 = 3 - 3\rho + \rho^2 / 2, \quad L_2^2 = 6 - 4\rho + \rho^2 / 2.$$

Угловая часть водородоподобной АО (5.3) – сферическая гармоника (СГ):

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

$P_l^m(\cos \theta)$ - присоединенные функции Лежандра:³

$$P_0^0 = 1, P_1^0 = \cos \theta, P_1^1 = \sin \theta, P_1^{-1} = -\frac{1}{2} \sin \theta, P_2^0 = \frac{1}{4}(1 + 3 \cos 2\theta),$$

$$P_2^1 = \frac{3}{2} \sin 2\theta, P_2^{-1} = -\frac{1}{4} \sin 2\theta, P_2^2 = \frac{3}{2}(1 - \cos 2\theta), P_2^{-2} = \frac{1}{16}(1 - \cos 2\theta).$$

СГ являются комплексными функциями, что затрудняет их анализ и применение. Для практических расчетов часто используют их комбинации, называемые *действительными сферическими гармониками* (ДСГ):

$$y_{l0} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l^0(\cos \theta), \quad y_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{2\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \begin{cases} \cos |m|\varphi, & \text{если } m > 0 \\ \sin |m|\varphi, & \text{если } m < 0 \end{cases}$$

Эти функции, заменяя СГ в (5.3), по-прежнему соответствуют точным значениям энергии, но не являются собственными функциями оператора орбитального момента и квантовое число m теряет свой физический смысл, теперь это просто индекс. Зато ДСГ можно легко изображать в пространстве и выражать через декартовы координаты, что позволяет ввести удобные обозначения АО в виде: $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ и т.д.

Известны многоэлектронные системы, сходные по свойствам с ВПА. Таковыми являются, например, *ридберговские* атомы – сильно возбужденные многоэлектронные атомы или ионы, в которых один электрон сильно возбужден (n достигает десятков), а остальные электроны находятся вблизи ядра, формируя *атомный остов*. Энергия такой системы описывается формулой, сходной с (5.2):

$$E_n = -\frac{R_\infty Z_C^2}{(n-\delta)^2}$$

Здесь Z_C – заряд остова, n – главное квантовое число, δ – *квантовый дефект*. Дефекты зависят от заряда ядра и типа АО возбужденного атома. Они обусловлены взаимодействием возбужденного электрона с остовными электронами и зависят от того, насколько внешний электрон проникает в остов. Они слабо изменяются при росте n , медленно убывая к постоянному

³ Часто эти функции определяются с дополнительным множителем $(-1)^m$ (фаза Кондона-Шортли). При сравнении с другими источниками на это надо обращать внимание.

пределу, и резко уменьшаются до нуля при росте l . Таким образом, δ максимально для s -АО и становится малым для d - и f -АО.

Примеры решения задач:

Пример 5-1. Атом водорода находится в основном состоянии. Найти средний квадрат расстояния электрона от ядра $\langle r^2 \rangle$ в этом состоянии, выразив ответ через радиус Бора a_0 .

Решение:

Нормированная волновая функция атома водорода в сферических координатах:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Основное (низшее энергетическое) состояние атома водорода характеризуется квантовыми числами $n=1$, $l=0$, $m=0$ и обозначается как $1s$. Подставляя квантовые числа в выражения для радиальной функции и сферической гармоники, находим:

$$\Psi_{100}(r, \theta, \varphi) \equiv \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r / a_0),$$

где a_0 — радиус Бора. В соответствии с постулатами квантовой механики, среднее значение любой физической величины F может быть найдено как

$$\langle F \rangle = \int_V \Psi^* \hat{F} \Psi dV.$$

Значит, среднее значение квадрата $\langle r^2 \rangle$

$$\langle r^2 \rangle = \int_V \Psi^* r^2 \Psi dV.$$

Выражение для оператора r^2 найдем по общему правилу построения операторов: записываем интересующую нас величину через координаты и импульсы, и вместо координат и импульсов подставляем их операторы. В данном случае в выражение входят только координаты x , y , z , операторы которых равны самим координатам:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$r^2 = \hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2 = x^2 + y^2 + z^2 = r^2.$$

Таким образом, действие оператора квадрата расстояния на любую функцию соответствует умножению этой функции на r^2 . Тогда

$$\langle r^2 \rangle = \int_V \Psi^* r^2 \Psi dV.$$

Этот интеграл удобно вычислять в сферических координатах. В них элемент объема $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$. Важно заметить, что волновая функция Ψ_{1s} действительна, т.е. комплексное сопряжение ее не изменяет. Тогда

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0) \right)^* r^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \exp(-r/a_0) \right) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty \exp(-2r/a_0) r^4 dr \underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}_{4\pi} = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 \exp(-2r/a_0) dr \end{aligned}$$

Для вычисления интеграла по r используем формулу $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ при $n = 4$ и $a = 2/a_0$:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^4 \exp(-2r/a_0) dr = \frac{4}{a_0^3} \frac{4!}{(2/a_0)^5} = 3a_0^2$$

Ответ: в основном состоянии атома водорода средний квадрат расстояния от ядра равен $3a_0^2$.

Пример 5-2. Если учесть движение электрона и ядра водородоподобного атома вокруг общего центра масс, то в выражение энергии атома вместо массы электрона надо подставить приведённую массу μ системы «электрон–ядро»: $E_n \sim \mu$. Из-за разной массы ядер энергии изотопов будут немного отличаться друг от друга. Примером являются линии в спектрах лёгкого водорода (^1H) и дейтерия (^2H , D), которые слегка смещены друг относительно друга (по этому сдвигу Г. Юри в 1932 г. и открыл дейтерий). Определить: 1) отношение приведённых масс μ_D/μ_H ; 2) относительный сдвиг длины волны $\Delta\lambda/\lambda$ одной и той же линии при переходе от H к D; 3) величину сдвига $\Delta\lambda$ для линии H_α ($\lambda = 656,3$ нм). Принять $m_e = m_p/1836$, массу ядра дейтерия $m_D \approx 2m_p$.

Решение:

Приведённая масса системы электрон-ядро (M – масса ядра):

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{M}}$$

Так как $M \gg m_e$, величина μ лишь немного меньше m_e , и её точное значение зависит от массы ядра.

1) Приведённые массы для водорода ($M = m_p$) и дейтерия ($M \approx 2m_p$):

$$\mu_H = \frac{m_e}{1 + \frac{1}{1836}}, \quad \mu_D = \frac{m_e}{1 + \frac{1}{3672}}$$

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \frac{1 + 1/1836}{1 + 1/3672} = 1.00027$$

2) Энергия каждого энергетического уровня водородоподобного атома $E_n \sim \mu$. Значит, энергия кванта излучения перехода $\varepsilon = E_n - E_m$ также пропорциональна μ . Поскольку $\varepsilon = hc/\lambda$, длина волны обратно пропорциональна приведённой массе: $\lambda \sim 1/\mu$. Поэтому для одной и той же линии водорода и дейтерия

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda_D - \lambda_H}{\lambda_H} = \frac{\mu_H}{\mu_D} - 1 = -2.7 \cdot 10^{-4}$$

Так как $\mu_D > \mu_H$, получаем $\lambda_D < \lambda_H$: линия дейтерия смещена в коротковолновую (синюю) сторону.

3) Для α -линии серии Бальмера H_α ($\lambda = 656,3$ нм) абсолютный сдвиг:

$$|\Delta\lambda| = \lambda \cdot \left| \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \right| = 656.3 \text{ нм} \cdot 2.7 \cdot 10^{-4} = 0.18 \text{ нм}$$

Именно такой сдвиг (около 0.18 нм) наблюдается для слабой линии в спектре природного водорода, что позволяет обнаружить примесь дейтерия. Зависимость энергии уровня от приведенной массы приводит к тому, что спектры изотопов различаются, в том числе и для многоэлектронных атомов. Хотя изотопные сдвиги малы (для дейтерия всего 0.03% от длины волны линии), он может быть экспериментально зарегистрирован. Для тяжёлых ядер эффект убывает ($\mu \rightarrow m_e$), а для самых лёгких — водорода и дейтерия — он максимален.

Задачи:

- 5-1. Записать уравнение Шредингера для (1) атома водорода; (2) водородоподобного атома; (3) атома гелия.

- 5-2. Атом водорода находится в основном состоянии. Волновая функция имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$. Найти нормировочную постоянную C .
(πa_0^3)^{-1/2}
- 5-3. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$, где $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / me^2$. Определить расстояние, на котором вероятность найти электрон максимальна.
(a_0)
- 5-4. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид $\Psi(r) = Ce^{-r/a_0}$, где $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2 / me^2$. Найти среднее расстояние электрона от ядра $\langle r \rangle$.
($3a_0/2$)
- 5-5. Найти вероятность нахождения электрона в основном состоянии атома водорода внутри сферы радиуса R . Сколько процентов электронной плотности включает сфера радиусом (1) $a_0/2$, (2) a_0 , (3) $2a_0$?
(8%, 32.3%, 76.2%)
- 5-6. Рассчитать средние значения кинетической и потенциальной энергии $\langle T \rangle$ и $\langle U \rangle$ электрона в основном состоянии атома водорода и проверить, выполняется ли в этой квантовой системе классическая теорема вириала: $2\langle T \rangle = -\langle U \rangle$.
- 5-7. Показать интегрированием, что $1s$ и $2s$ орбитали атома водорода ортогональны.
- 5-8. Доказать, что распределение электронной плотности на заполненной p -оболочке водородоподобного атома сферически симметрично.
- 5-9. * Доказать, что распределение электронной плотности на заполненной d -оболочке водородоподобного атома сферически симметрично.
- 5-10.* Пользуясь определением АО и присоединенных функций Лагерра и Лежандра, записать в явном виде комплексные Ψ_{nlm} и действительные $\psi_{n|m|}$ АО атома водорода: $2s, 2p_z, 2p_x, 2p_y, 3s, 3d_{z^2}$.
- 5-11. Квантовый дефект np -состояний натрия почти не зависит от n и равен 0.87. Энергия ионизации натрия равна 5.14 эВ. Вычислить длину волны линии поглощения, отвечающей переходу $3s \rightarrow 4p$, и сравнить с экспериментальным значением 330.2 нм. Какой результат дал бы расчёт, если бы квантовые дефекты обоих состояний были равны нулю?
330.5 нм; при $\delta=0$ 1875 нм (линия водорода)

- 5-12. Энергия ионизации атома натрия равна 5.14 эВ. Энергии ионизации его возбуждённых состояний $3p$ и $3d$ равны 3.04 и 1.52 эВ. Определить квантовые дефекты состояний $3s$, $3p$ и $3d$. Объяснить, почему они так сильно различаются. Какое из трёх состояний ближе всего к водородоподобному и почему?

(1.37, 0.88, 0.01)

6. Теория многоэлектронных атомов. Атомные термы

Величина орбитального, спинового и полного момента импульса электрона:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar \sqrt{l(l+1)}, & M_{l,z} &= \hbar m_l, & l &= 0, 1, 2, \dots & -l \leq m_l \leq l \\ |M_s| &= \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}, & M_{s,z} &= \hbar m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar, & s &= 1/2, & m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ |M_j| &= \hbar \sqrt{j(j+1)}, & M_{j,z} &= \hbar m_j, & j &= |l-s|, \dots, l+s & -l \leq m_j \leq l \end{aligned}$$

Величина орбитального, спинового и полного момента многоэлектронной системы:

$$\begin{aligned} |M_l| &= \hbar \sqrt{L(L+1)}, & M_{L,z} &= \hbar m_L, & L & - \text{по правилу сложения} & -L \leq m_L \leq L \\ |M_s| &= \hbar \sqrt{S(S+1)}, & M_{S,z} &= \hbar m_S, & S & - \text{по правилу сложения} & -S \leq m_S \leq S \\ |M_J| &= \hbar \sqrt{J(J+1)}, & M_{J,z} &= \hbar m_J, & J & - \text{по правилу сложения} & -J \leq m_J \leq J \end{aligned}$$

Правила сложения моментов импульса в приближении L - S -связи (оно справедливо для легких атомов):

1. Правило сложения орбитальных моментов:

Если в атоме существуют электроны с орбитальными квантовыми числами l_1, l_2 , то результирующий орбитальный момент атома может иметь квантовые числа

$$L = l_1 + l_2, \quad l_1 + l_2 - 1, \quad \dots, \quad |l_1 - l_2|.$$

2. Правило сложения спиновых моментов:

Если в атоме существуют электроны со спиновыми квантовыми числами s_1, s_2 , то результирующий спиновый момент электронной системы может иметь квантовые числа

$$S = s_1 + s_2, \quad s_1 + s_2 - 1, \quad \dots, \quad |s_1 - s_2|.$$

3. Полный момент многоэлектронной системы:

$$J = L + S, \quad L + S - 1, \quad \dots, \quad |L - S|.$$

Обозначения терма многоэлектронной системы:

$$^{2S+1}[L]_J, \quad \text{где } [L] - \text{буквенное обозначение числа } L=0, 1, 2, 3 \dots \rightarrow S, P, D, F \dots$$

Терм любой полностью заполненной оболочки 1S_0 .

Правила Гунда для эквивалентных электронов (т.е. электронов одной оболочки) в приближении L - S -связи:

1. Термы с максимальной мультиплетностью имеют низшую энергию
2. Среди термов с одинаковой мультиплетностью наименьшую энергию имеют термы с наибольшим L
3. Среди термов с одинаковыми L и S наименьшую энергию имеют термы с наименьшим J при оболочках, заполненных до половины включительно, и с наибольшим J при оболочках, заполненных более половины.

Для неэквивалентных электронов правило 3 не выполняется.

Если рассматриваются несколько эквивалентных электронов, для определения терма наиболее выгодного состояния удобно использовать следующий алгоритм:

1. Записать электронную конфигурацию и вычеркнуть из нее все полностью заполненные оболочки ($s^2, p^6, d^{10}, \dots$).
2. Незаполненную оболочку нарисовать в виде ячеек, подписав снизу величины магнитного квантового числа m в убывающем порядке слева направо. Например, для p -оболочки:

$m:$	1	0	-1

3. Заполнять ячейки *слева направо* электронами со спином вверх (α -электроны) по одному, пока не закончатся ячейки или электроны. Если электронов больше, чем ячеек, продолжить заполнение ячеек слева направо электронами со спином вниз (β -электроны). Например, для конфигурации p^5 , получаем:

	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
$m:$	1	0	-1

4. Найти L по формуле $L = \sum_i m_i$, т.е. суммируя m всех электронов. В данном примере: $L = 2 \cdot 1 + 2 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) = 1$. ($L=1$ это P-терм).

5. Найти S по формуле $S = \frac{|n_\alpha - n_\beta|}{2}$, где n_α, n_β – число α - и β -электронов. В данном примере: $S = |3-2|/2 = 1/2$. Мультиплетность $M = 2S+1 = 2$.

6. Найти возможные J по правилу сложения: $J = |L-S| \dots L+S$ (многоточие означает, что J пробегает все значения через единицу). В данном примере: $J = |1-1/2| \dots 1+1/2 = 1/2, 3/2$.
7. Определить J наиболее выгодного состояния по третьему правилу Гунда. В данном примере терм основного состояния соответствует $J = 3/2$, т.к. оболочка заполнена более чем наполовину. Следовательно, терм основного состояния: ${}^2P_{3/2}$.

Примеры решения задач:

Пример 6-1. Атом имеет два неэквивалентных р-электрона (конфигурация np^2 , например $2p^2$). Найти все возможные термы в приближении $L-S$ -связи и указать основной. Как изменится ответ для эквивалентных электронов (конфигурация p^2)?

Решение:

Так как электроны *неэквивалентны* (разные n), принцип Паули не накладывает никаких ограничений по размещению электронов в ячейках — допустимы все сочетания L и S . Значит, надо найти все возможные тройки L, S, J и по правилам Гунда выбрать наиболее выгодный среди них по энергии.

- 1) Складываем орбитальные моменты. По правилу сложения L принимает значения от $|l_1 - l_2|$ до $l_1 + l_2$:

$$L = |1 - 1|, \dots, 1 + 1 = 0, 1, 2 \quad (S, P, D)$$

- 2) Складываем спины ($s_1 = s_2 = 1/2$):

$$S = |1/2 - 1/2|, \dots, 1/2 + 1/2 = 0, 1$$

Возможные мультиплетности $2S + 1$: 1 (синглеты) и 3 (триплеты).

- 3) Находим сочетания S, P, D с возможными мультиплетностями:

синглеты ($S = 0$): ${}^1S, {}^1P, {}^1D$

триплеты ($S = 1$): ${}^3S, {}^3P, {}^3D$

- 4) Для каждого из этих сочетаний находим возможные J

J пробегает значения от $|L - S|$ до $L + S$:

$${}^1S_0, {}^1P_1, {}^1D_2, {}^3S_1, {}^3P_{2,1,0}, {}^3D_{3,2,1}.$$

- 5) Основной терм по правилам Гунда: наибольшая мультиплетность ($S = 1$), затем наибольшее L ($L = 2$). Третье правило Гунда неприменимо для

неэквивалентных электронов, и определение величины J для этого случая требует дополнительных расчетов. Таким образом, термом основного состояния такой системы является один из термов 3D .

Для эквивалентных электронов (конфигурация np^2 , оба с одним и тем же n) принцип Паули запрещает ряд найденных выше состояний, и часть термов исчезает. В частности, в случае двух эквивалентных электронов принцип Паули разрешает только термы, у которых $L+S$ четное (только в этом случае полная волновая функция является нечетной относительно перестановок фермионов). Следовательно, остаются только термы 1S , 1D , 3P . Основным при этом оказывается 3P , а с учётом третьего правила Гунда – 3P_0 . Поскольку такое простое правило не распространяется на систему трех и большего числа электронов, для определения терма основного состояния этих систем следует использовать алгоритм, описанный выше.

Пример 6-2. Термом основного состояния иона Ni^{2+} (конфигурация $3d^8$) является 3F_4 . Для этого состояния определить: 1) величины орбитального, спинового и полного моментов импульса $|M_L|$, $|M_S|$, $|M_J|$; 2) число возможных ориентаций полного момента во внешнем магнитном поле, а также абсолютные величины его максимальной и минимальной проекции.

Решение:

Из обозначения терма 3F_4 определяем квантовые числа: мультиплетность $M = 2S + 1 = 3$, следовательно $S = 1$; буква F означает $L = 3$; нижний индекс $J = 4$.

1) Величины моментов найдем по формуле $|M| = \hbar\sqrt{X(X+1)}$, ($X = L, S, J$):

$$|M_L| = \hbar\sqrt{3 \cdot 4} = \hbar\sqrt{12} = 2\sqrt{3} \hbar = 3.46 \hbar$$

$$|M_S| = \hbar\sqrt{1 \cdot 2} = \sqrt{2} \hbar = 1.41 \hbar$$

$$|M_J| = \hbar\sqrt{4 \cdot 5} = \hbar\sqrt{20} = 2\sqrt{5} \hbar = 4.47 \hbar$$

2) Проекция полного момента на ось поля квантована: $M_{Jz} = m_J \cdot \hbar$, где $m_J = -J, \dots, +J = -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4$. Значит, возможны $2J + 1 = 9$ ориентаций момента. Максимальная по модулю проекция полного момента равна $4\hbar$, минимальная по модулю равна нулю.

Задачи:

- 6-1. Электрон в атоме Н возбужден в p -состояние. Определить возможные значения квантового числа j полного момента и соответствующие величины полного момента M_j .
- 6-2. В атоме гелия один электрон находится в p -состоянии, другой в d -состоянии. Найти квантовое число полного орбитального момента L и полный орбитальный момент M_L .
- 6-3. Определить основной электронный терм атомов первого и второго периодов.
- 6-4. Найти основной терм электронной конфигурации nd^2 в приближении L - S -связи.
- 6-5. В приближении L - S -связи определить терм основного состояния иона Co^{2+} и найти величину полного момента импульса $|M_J|$ в этом состоянии.

$(^4\text{F}_{9/2}; 4.97 \hbar)$

7. Теория многоэлектронных атомов. Вариационный принцип

Условие нормировки ВФ:

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = 1 \quad \text{или} \quad \int_V |\Psi|^2 dV = 1.$$

Энергия системы с гамильтонианом $\hat{H}$ в состоянии, описываемой ВФ Ψ :

$$E = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV \quad - \text{если ВФ нормированная,}$$

$$E = \frac{\int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV}{\int_V \Psi^* \Psi dV} \quad - \text{если ВФ ненормированная.}$$

Волновая функция системы n электронов должна удовлетворять принципу перестановочной антисимметрии, т.е. перестановка координат любых двух электронов должна приводить к смене знака волновой функции. Этому требованию удовлетворяет *определитель (детерминант) Слейтера*:

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \dots & \psi_n(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_n(q_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(q_n) & \psi_2(q_n) & \dots & \psi_n(q_n) \end{vmatrix}$$

Здесь q_i – совокупность пространственных и спиновых координат i -го электрона; $\psi_j(q_i)$ – одноэлектронная функция (*спин-орбиталь*), описывающая движение i -го электрона. Множитель перед определителем обеспечивает нормировку функции Ψ при условии, что все ψ_j нормированы.

Для разделения пространственных и спиновых переменных спин-орбитали представляются в виде произведения пространственных и спиновых функций:

$$\psi(q) = \varphi(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad (\text{спин } \uparrow) \quad \text{или} \quad \psi(q) = \varphi(\mathbf{r})\beta(\sigma) \quad (\text{спин } \downarrow)$$

Явный вид спиновых функций α и β неизвестен, но вычисление интегралов от них легко выполняется на основе их свойств ортонормированности (следствие того, что они являются собственными функциями эрмитова оператора спина):

$$\int \alpha^* \alpha d\sigma = \int \beta^* \beta d\sigma = 1, \quad \int \alpha^* \beta d\sigma = \int \beta^* \alpha d\sigma = 0$$

Вариационный принцип: энергия $E = \int_V \Psi^* \hat{H} \Psi dV$ любой нормированной волновой функции (удовлетворяющей постулатам квантовой механики и граничным условиям) либо выше, либо равна точной энергии E_0 основного состояния системы с гамильтонианом $\hat{H}$:

$$E \geq E_0$$

Вариационный принцип является важным методом приближенного нахождения энергии системы. Достаточно выбрать нормированную *пробную функцию* с некоторыми варьируемыми параметрами и варьировать эти параметры до достижения минимума энергии. Найденный минимум будет наилучшим приближением к точной энергии основного состояния.

Для решения задач удобно использовать атомную систему единиц Хартри, в которой:

$$\hbar = 1 \quad |e| = 1 \quad m_e = 1 \quad k = 1$$

Для перевода энергий или расстояний, найденных в атомной системе, в другие системы единиц, используются переводные множители:

$$1 \text{ а.е. энергии (1 Хартри)} = 27.21 \text{ эВ} \quad (1 \text{ эВ} = 23.06 \text{ ккал/моль})$$

$$1 \text{ а.е. длины (1 Бор)} = 1 a_0 = 0.529 \text{ \AA} = 0.0529 \text{ нм.}$$

В задачах этого раздела используются следующие обозначения атомных интегралов от одноэлектронных функций:

$$t = \int_V \varphi(\mathbf{r})^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi(\mathbf{r}) dV \quad - \text{интеграл кинетической энергии}$$

$$u = \int_V \varphi(\mathbf{r})^* \left(-\frac{kZe^2}{r} \right) \varphi(\mathbf{r}) dV \quad - \text{интеграл притяжения к ядру}$$

$$h = t + u \quad - \text{основной интеграл}$$

$$g = \int_{V_1} \int_{V_2} \varphi(\mathbf{r}_1)^* \varphi(\mathbf{r}_2)^* \left(\frac{ke^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right) \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2$$

- интеграл межэлектронного отталкивания.

Примеры решения задач:

Пример 7-1. Вариационным методом найти энергию атома водорода, взяв пробную $1s$ -орбиталь в виде гауссовой функции $\varphi(r) = \exp(-\alpha r^2)$ (именно такого рода базисные функции используются в современных квантовохимических программах, т.к. их проще интегрировать, чем экспоненты). Сравнить полученную энергию с точной энергией основного состояния атома водорода.

При решении использовать известные формулы интегрирования гауссовых функций:

$$\int_0^{\infty} r \exp(-ar^2) dr = \frac{1}{2a} \quad \int_0^{\infty} r^2 \exp(-ar^2) dr = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad \int_0^{\infty} r^4 \exp(-ar^2) dr = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$$

Решение:

Будем решать задачу в сферических координатах. Заметим, что пробная функция является действительной, поэтому комплексное сопряжение и модули при интегрировании не важны. Кроме того, функция не зависит от угловых переменных, поэтому все интегралы по ним дают просто 4π .

Поскольку в выражения для энергии должна входить нормированная функция $\varphi_N(r) = \frac{1}{N} \varphi(r)$, найдем нормировочный коэффициент:

$$N^2 = \int_V |\varphi|^2 dV = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} |\varphi(r)|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi = 4\pi \int_0^{\infty} r^2 \exp(-2\alpha r^2) dr = \sqrt{\frac{\pi^3}{8\alpha^3}}$$

Гамильтониан атома водорода в системе атомных единиц:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - k \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r}, \quad \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

Здесь учтено, что пробная функция не зависит от угловых переменных и, следовательно, производные по ним в лапласиане равны нулю. Поэтому лапласиан содержит только производные по r .

Найдем выражение для энергии, используя нормированную функцию:

$$E = \int_V \varphi_N^* \hat{H} \varphi_N dV = T + V$$

$$T = \frac{4\pi}{N^2} \left(-\frac{1}{2} \right) \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial e^{-\alpha r^2}}{\partial r} \right) \right] r^2 dr = \frac{2\pi}{N^2} \int_0^\infty \left(2\alpha e^{-2\alpha r^2} (3 - 2\alpha r^2) \right) r^2 dr = \frac{3\alpha}{2}$$

$$V = -\frac{4\pi}{N^2} \int_0^\infty e^{-2\alpha r^2} r dr = -2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

$$E(\alpha) = T + V = \frac{3\alpha}{2} - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}$$

Найдем минимум энергии из условия $\partial E / \partial \alpha = 0$: $\alpha = \frac{8}{9\pi}$

Минимальное значение энергии для данной пробной функции:

$$E_{\min} = E\left(\frac{8}{9\pi}\right) = -\frac{4}{3\pi} = -0.4244(a.e.) = -11.58(\text{эВ})$$

Таким образом, основное состояние атома водорода, найденное вариационным методом с гауссовой пробной функцией лежит *выше по энергии*, чем точное значение энергии основного состояния атома водорода, найденное при аналитическом решении уравнения Шредингера:

$$E_{\text{exact}} = -\frac{k^2 \mu e^4}{2\hbar^2} = -\frac{1}{2} = -0.5(a.e.) = -13.61(\text{эВ})$$

Сравнивая энергии, можно оценить погрешность определения энергии вариационным методом. Она довольно высока (около 15%). Именно поэтому в современных расчетах пробные функции (базисные орбитали) выбирают в виде линейной комбинации нескольких гауссиан, что значительно сокращает величину погрешности.

Пример 7-2. Записать волновую функцию атома Li в виде детерминанта Слейтера.

Решение:

Электронная конфигурация Li $1s^2 2s^1$, в ней 3 электрона на АО $1s$ и $2s$, два из них имеют спаренные спины (α и β), и один – неспаренный (α). Таким образом, электроны размещаются на трех спин-орбиталях: $\phi_{1s}\alpha$, $\phi_{1s}\beta$, $\phi_{2s}\alpha$. Значит,

размерность детерминанта Слейтера 3 x 3. Записываем детерминант Слейтера, записывая эти функции в строку с координатами электронов (каждый электрон на отдельной строке). Пространственные координаты обозначаем векторами $\mathbf{r}$, спиновые – скалярной переменной σ :

$$\Psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta(\sigma_1) & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1) \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2) & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)\alpha(\sigma_2) \\ \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) & \varphi_{1s}(\mathbf{r}_3)\beta(\sigma_3) & \varphi_{2s}(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) \end{vmatrix}$$

Для краткости обозначим $\varphi_{1s} = \psi$, $\varphi_{2s} = \phi$, а номера координат будем записывать как подстрочные символы $\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) = \psi_1$, $\alpha(\sigma_2) = \alpha_2$ и т.д.:

$$\Psi(q_1, q_2, q_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \psi_1\alpha_1 & \psi_1\beta_1 & \phi_1\alpha_1 \\ \psi_2\alpha_2 & \psi_2\beta_2 & \phi_2\alpha_2 \\ \psi_3\alpha_3 & \psi_3\beta_3 & \phi_3\alpha_3 \end{vmatrix}$$

Раскроем детерминант, используя правило треугольников, и сгруппируем отдельно пространственные и спиновые части:

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{6}} (\psi_1\psi_2\phi_3\alpha_1\beta_2\alpha_3 + \phi_1\psi_2\psi_3\alpha_1\alpha_2\beta_3 + \psi_1\phi_2\psi_3\beta_1\alpha_2\alpha_3 - \\ &- \phi_1\psi_2\psi_3\alpha_1\beta_2\alpha_3 - \psi_1\psi_2\phi_3\beta_1\alpha_2\alpha_3 - \psi_1\phi_2\psi_3\alpha_1\alpha_2\beta_3) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi_1\psi_2\phi_3(\alpha_1\beta_2\alpha_3 - \beta_1\alpha_2\alpha_3) + \psi_1\phi_2\psi_3(\beta_1\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_2\beta_3) + \\ &+ \phi_1\psi_2\psi_3(\alpha_1\alpha_2\beta_3 - \alpha_1\beta_2\alpha_3)] \end{aligned}$$

Если в тройках функций индексы 1, 2, 3 всегда упорядочивать по возрастанию, их можно опускать, подразумевая, что номера координат соответствуют порядковому номеру функции в произведении:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi\psi\phi(\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha) + \psi\phi\psi(\beta\alpha\alpha - \alpha\alpha\beta) + \phi\psi\psi(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)]$$

Такая функция всегда соответствует принципу перестановочной антисимметрии (меняет знак при перестановке любых двух электронов, и одновременно является нормированной (при условии, что нормированы функции ψ и ϕ)).

Задачи:

- 7-1. Записать гамильтониан атома He в системе СИ и атомной системе единиц.
- 7-2. В атоме He электроны находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Найти нормировочную постоянную этой одноэлектронной функции.
- 7-3. Записать волновую функцию атома He через детерминант Слейтера от спин-орбиталей при условии, что два электрона с разными спинами находятся на одной и той же пространственной орбитали 1s. Проверить, что такая многоэлектронная функция нормирована.
- 7-4. В атоме He оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Выразить энергию основного состояния атома He через атомные интегралы, считая, что волновая функция атома записана как детерминант Слейтера.
($E=2t+2u+g$)
- 7-5. В атоме He оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Найти значения основных атомных интегралов атома He через коэффициент α .
($u=-kZe^2\alpha$, $t=\hbar^2\alpha^2/(8\pi^2m)$)
- 7-6. Вариационным методом найти энергию основного состояния атома He, считая, что оба электрона находятся на орбитали $\Psi_{1s} = N \exp(-\alpha r)$. Нормировочную постоянную, выражение для энергии и основные интегралы взять из решения задач 7-1–7-3. Двухэлектронный интеграл $g = (5/8)\alpha$.
(-77.4847 эВ)
- 7-7. Найти потенциал ионизации атома He (энергию атома He взять из решения предыдущей задачи).
(23.07 эВ)
- 7-8. Чему равны потенциалы ионизации следующих гелиеподобных систем: Li^+ , C^{4+} , O^{6+} ?

8. Квантовохимические методы описания молекул

Метод МО ЛКАО ССП

1. Выбрать действительные базисные орбитали $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_m$
2. Выбрать приближенные МО в виде ЛКАО базисных АО:

$$\varphi_i = N_i(c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + \dots + c_{im}\chi_m), \quad i = 1, 2, \dots, m$$

3. Определить нормирующие коэффициенты N_i из условий $\int \varphi_i^2 dV = 1$.

Нормирующие коэффициенты имеют вид $N_i = \left(\sum_{\mu, \nu} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu} \right)^{-1/2}$, где

$S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dV$ - интегралы перекрывания базисных АО. Далее в формулах

будем использовать коэффициенты нормированных МО $c_{ij}^N = N_i \cdot c_{ij}$ без указания символа N сверху.

4. Задать начальную матрицу плотности (суммирование ведется по дважды занятым МО):

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} c_{i\lambda} c_{i\sigma}, \quad \lambda, \sigma = 1, 2, \dots, m.$$

5. Построить матрицу Фокиана:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right].$$

Здесь $H_{\mu\nu}$ - основные интегралы, $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ - двухэлектронные интегралы.

Эти величины должны быть известны (рассчитаны или даны в условии) перед началом решения задачи. Выражения упрощаются, если учесть условия симметрии двухэлектронных интегралов (для базиса действительных АО):

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = (\nu\mu | \lambda\sigma) = (\mu\nu | \sigma\lambda) = (\nu\mu | \sigma\lambda), \quad (\mu\nu | \lambda\sigma) = (\lambda\sigma | \mu\nu).$$

6. Записать уравнения Рутана и соответствующее характеристическое уравнение ($\mathbf{S}$ – матрица интегралов перекрывания):

$$\mathbf{F}\bar{\mathbf{c}} = \varepsilon \mathbf{S}\bar{\mathbf{c}}, \quad \det(\mathbf{F} - \varepsilon \mathbf{S}) = 0.$$

7. Решить характеристическое уравнение, найдя энергии МО ε_i , $i = 1, 2, \dots, m$

8. Найти векторы разложения МО $\bar{c}_i$, подставляя по очереди найденные ε_i в уравнения Рутана и решая полученную систему линейных уравнений.
9. Если по условиям задачи требуется самосогласование, повторять пп.4-8 пока энергии не перестанут изменяться.
10. Найти электронную энергию E , полную (электрон-ядерную) энергию молекулы $E_{\text{полн}}$, а также требуемые в задаче электронные свойства:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu}), \quad E_{\text{полн}} = E + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}.$$

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ)

1. Рассматриваются молекулы с сопряженными π - связями.
2. В качестве базисных АО χ рассматриваются только валентные p -АО углерода или гетероатомов, которые дают вклад в π - систему. Эти АО считаются действительными и нормированными: $\int_V \chi^2 dV = 1$.
3. Используется приближение нулевого дифференциального перекрытия (НДП): $\chi_\mu \chi_\nu = 0$, если $\mu \neq \nu$.
4. Вследствие приближения НДП молекулярные интегралы упрощаются:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}, \quad \delta_{\mu\nu} = \begin{cases} 1, & \mu = \nu \\ 0, & \mu \neq \nu \end{cases}, \quad H_{\mu\mu} = \alpha,$$

$$H_{\mu\nu} = \begin{cases} \beta, & \text{если } \chi_\mu, \chi_\nu - \text{на связанных атомах} \\ 0, & \text{если } \chi_\mu, \chi_\nu - \text{на несвязанных атомах} \end{cases}$$

Величины α, β являются эмпирическими параметрами метода. Двухэлектронные интегралы $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ полностью исчезают (многоцентровые зануляются вследствие НДП, а одноцентровые включаются в параметры α, β)

5. Уравнения Рутана сводятся к виду (уравнения Хюккеля):

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \quad \mu, \nu, i = 1, 2, \dots, m.$$

Здесь μ, ν нумеруют базисные функции (АО), i нумерует молекулярные орбитали (МО):

$$\varphi_i = c_{i1}\chi_1 + c_{i2}\chi_2 + \dots + c_{im}\chi_m, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

6. Самосоогласование при решении уравнений Хюккеля не требуется, после нахождения МО их необходимо нормировать.

7. Энергия молекулы:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad (n_i - \text{заселенность } i\text{-той МО, } n_i = 0, 1 \text{ или } 2).$$

8. Заряды атомов (A – номер АО данного атома, n_A – число электронов, вносимых в π -систему атомом A):

$$q_A = n_A - \sum_i n_i c_{iA}^2.$$

9. Порядки связей и валентности атомов:

$$p_{AB} = \sum_i n_i c_{iA} c_{iB}, \quad V_A = \sum_B p_{AB}.$$

Если в π -систему, кроме углерода входит гетероатом X , значения параметров α и β изменяются:

$$\alpha_X = \alpha_C + h\beta_{CC}, \quad \beta_{CX} = k\beta_{CC}.$$

Величины h и k являются эмпирическими параметрами и определяются природой гетероатома и его связей (см. Таблицу 8.1).

Таблица 8.1. Параметры метода Хюккеля.

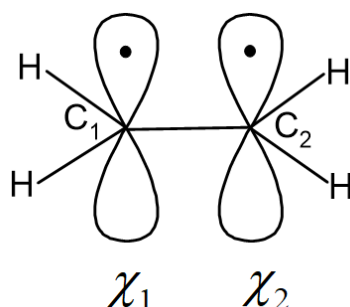
Атом	Число π - электронов	Связь	h	k
C·	1	=C–C= (аром.св.)	0	1
		=C–C=	0	0.9
		–C=C–	0	1.1
N·	1	–N=C<	0.5	1
		–N=N–	0.5	1
		–N=Aryl	0.5	0.8
N:	2	>N–C=	1.5	0.8
		>N–Aryl	1.5	1
N ^{·+}	1	O ₂ N–Aryl	2	0.7
O·	1	O=C<	1	0.8
O:	2	–O–C=	2	0.8
O ^{·+}	1	–O ⁺ =C<	2.5	1
S·	1	S=C<	0.4	1
S:	2	–S–C=	1.3	0.6
F	2	F–C=	3	0.7
Cl	2	Cl–C=	2	0.4
Br	2	Br–C=	1.5	0.3

Примеры решения задач:

Пример 8-1: Методом Хюккеля (МОХ) найти энергии МО, коэффициенты разложения МО по базисным АО, полную энергию молекулы этилена C_2H_4 . Определить заряды атомов, порядок связи и валентности атомов углерода в этой молекуле.

Решение:

Решение задач на метод Хюккеля начинаем с изображения σ -скелета молекулы и расстановки орбиталей π -системы. В молекуле этилена два атома углерода образуют π -систему. Этим атомам присваиваем номера (в произвольном порядке), которые нельзя менять в ходе всего решения. Аналогично нумеруем π -орбитали (их номера должны совпадать с номерами атомов). На орбиталях точками показываем количество электронов, которые атом донирует в π -систему (углерод всегда донирует 1 электрон, гетероатомы – в соответствии с Таблицей 8.1).



Из этого рисунка определяем число базисных функций в π -системе: $m = 2$ и число электронов в ней $n = 2$. Число базисных функций m определяет размерность матрицы гамильтониана (в нашем примере: 2×2) в системе уравнений Хюккеля, которые записываем в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \varepsilon_i \delta_{11} & H_{12} - \varepsilon_i \delta_{12} \\ H_{21} - \varepsilon_i \delta_{21} & H_{22} - \varepsilon_i \delta_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{i1} \\ c_{i2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad i = 1, 2, \dots, m$$

Подставляем величины $\delta_{\mu\nu}$ (0 или 1), а величины H заменяем параметрами α и β , как описано в п. 4 выше. Тогда система записывается как (для краткости опускаем индекс i):

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

В последующем, при решении задач с гетероатомами, величины H следует выбирать в соответствии с Таблицей 8.1.

Разделим обе части уравнения на β и сделаем замену $x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$, откуда $\varepsilon = \alpha - x\beta$. Тогда:

$$\begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0$$

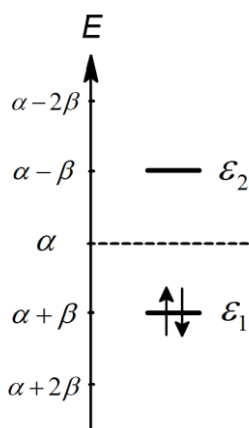
Это однородная линейная система уравнений, она имеет нетривиальные решения, только когда детерминант матрицы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0, \text{ т.е. } x^2 - 1 = 0$$

Решаем полученное *характеристическое уравнение* и нумеруем корни x строго *в порядке возрастания*: $x_1 = -1$, $x_2 = 1$. Из них находим энергии молекулярных орбиталей Хюккеля :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta, \quad \varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

Эти энергии изобразим на графике, где на вертикальной оси откладываются энергии в единицах $-\beta$, а за нулевой уровень принята величина α . Молекулярные орбитали (МО) показываем «полочками», которые заселяем n электронами *снизу вверх* попарно с антипараллельными спинами, пока электроны не закончатся (*принцип Aufbau*):



Причина, по которой вниз откладываются энергии $\alpha + \beta$, а вверх $\alpha - \beta$ состоит в том, что параметры α и β – это молекулярные интегралы, величины которых отрицательны, поэтому интервал $-\beta$ соответствует повышению энергии.

Числа заселения МО n_i – это число электронов на i -той МО, в нашем случае $n_1=2, n_2=0$. Зная энергии МО и числа заселения, определяем энергию системы как сумму энергий электронов на данной МО: $E = n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2 = 2\alpha + 2\beta$.

Найдем коэффициенты каждой МО c_{ij} . Для этого последовательно подставляем в систему уравнений Хюккеля найденные значения x .

(1) МО 1. Для первой МО ($x_1 = -1$) получаем систему уравнений

$$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0, \quad \text{т.е.} \quad \begin{cases} -c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - c_2 = 0 \end{cases}$$

Однозначное решение этой системы невозможно, т.к. одно уравнение линейно зависит от другого. Такая ситуация при решении методом МОХ возникает всегда – для нахождения всех коэффициентов не хватает одного уравнения. Это не является препятствием, т.к. дополнительным уравнением является условие нормировки. Выразим коэффициенты, приняв c_1 за 1: $c_1=1, c_2=1$. Они позволяют выразить ненормированную МО φ_1 через базисные функции (возвращаемся к обозначениям коэффициентов в виде c_{ij} , где i – номер МО, а j – номер базисной функции):

$$\varphi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 = \chi_1 + \chi_2$$

Нормируем эту функцию, используя условие нормировки $\int_V |\varphi|^2 dV = 1$, а также то, что базисные орбитали χ в методе МОХ являются действительными, нормированными и (в силу НДП) ортогональными. Нормирующий коэффициент МО:

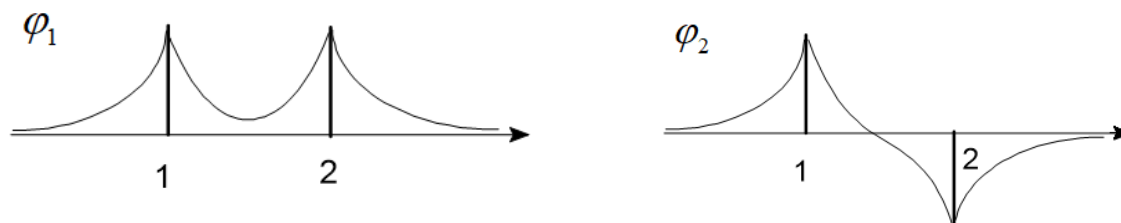
$$N^2 = \int_V (\chi_1 + \chi_2)^2 dV = \int_V \chi_1^2 dV + 2 \int_V \chi_1 \chi_2 dV + \int_V \chi_2^2 dV = 1 + 2 \cdot 0 + 1 = 2$$

Поделив φ_1 на N , получаем нормированную МО:

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

После нормировки коэффициенты становятся МО однозначно определены: $c_{11}=1/\sqrt{2}, c_{12}=1/\sqrt{2}$. Изобразим найденную МО на диаграмме. Для этого на горизонтальной оси откладываем номера атомов (через произвольные интервалы), а коэффициенты МО изображаем вертикальными столбиками

длиной, пропорциональной c_{ij} . Если коэффициент положительный, столбик откладываем вверх, иначе – вниз. Для наглядности экспоненциального спада волновой функции вдали от ядер, проводим гладкие линии, имеющие характер «клюва» на атомах и экспоненциально стремящиеся к нулю в бесконечности (см. рисунок слева).



2) МО 2. Для нахождения МО 2 повторяем вычисления, подставляя в систему уравнений Хюккеля значение $x_2 = 1$. Нормированная МО φ_2 получается в виде:

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_2$$

Нормированные коэффициенты φ_2 : $c_{21} = 1/\sqrt{2}$, $c_{22} = -1/\sqrt{2}$. Эту МО также изображаем на диаграмме (рисунок справа).

Заряды атомов проводим по формуле $q_A = n_A - \sum_i n_i c_{iA}^2$. Суммирование проводится по всем МО, но поскольку часть n_i равны 0, суммирование можно проводить только по занятым МО. n_A это число электронов, которые атом А донирует в π -систему (в нашем случае для углерода это 1, для гетероатомов эти числа выбираются в соответствии с Таблицей 8.1). Заряды атомов:

$$q_1 = 1 - 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0, \quad q_2 = 1 - 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 = 0$$

Мы видим, что заряды атомов равны между собой, как и следовало ожидать – два одинаковых атома не могут перетягивать плотность друг у друга. Заряды равны нулю, т.к. заряд молекулы нулевой и при одинаковых зарядах они не могут стать ненулевыми. В более сложных молекулах эта ситуация может измениться и заряды приобретают различные величины.

Для расчета порядка π -связи используем формулу $p_{AB} = \sum_i n_i c_{iA} c_{iB}$. Как и ранее, суммирование можно ограничить только занятыми МО. В нашем случае есть только одна π -связь между атомами 1 и 2:

$$p_{12} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

Порядок π -связи в этилене равен единице, что означает полное спаривание электронов при образовании связи.

Валентность атома А это сумма порядков связи, которые атом А образует со всеми остальными атомами в π -системе. В нашем случае оба атома имеют только одну π -связь, поэтому валентности $V_1 = V_2 = 1$. Обратите внимание, что это валентности в π -системе. Полная валентность включает три дополнительных связи в σ -скелете, поэтому полная валентность атома углерода равна 4.

Задачи:

- 8-1. Методом МОХ найти орбитальные энергии, коэффициенты разложения МО по базисным АО и полную энергию (1) аллильного радикала $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$, (2) аллильного катиона и (3) аллильного аниона. (Принять $h=0$, $k=1$).
- 8-2. Методом МОХ рассчитать орбитальные заряды атомов и порядки С-С связей в аллильном радикале, катионе и анионе. Для радикала рассчитать спиновые плотности на атомах углерода.
- 8-3. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле формальдегида $\text{CH}_2=\text{O}$.

В следующих задачах для диагонализации матриц можно использовать программу Huckel.xls, размещенную на сайте <http://www.qchem.unn.ru/information-for-students/>. После загрузки с сайта файл необходимо открыть в программе Excel и разрешить использование макросов.

- 8-4. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле хлорвинила $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$.
- 8-5. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекулах Cl-CH=CH-Cl и $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.

- 8-6. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекулах бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и циклобутадиена $\text{c}-(\text{CH}=\text{CH})_2$.
- 8-7. Методом МОХ найти энергии МО, коэффициенты разложения МО, энергию молекулы, орбитальные заряды атомов и порядки связей в молекуле бензола C_6H_6 .
- 8-8. При электрофильном замещении в бензольное кольцо электрофильные заместители атакуют атомы углерода с максимальной электронной плотностью. Определить на основе расчета методом МОХ в какие направления (*орто*-, *мета*-, *пара*-) пойдет замещение в бензольном кольце молекулы хлорбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$.
- 8-9. При электрофильном замещении в бензольное кольцо электрофильные заместители атакуют атомы углерода с максимальной электронной плотностью. Определить на основе расчета методом МОХ в какие направления (*орто*-, *мета*-, *пара*-) пойдет замещение в бензольном кольце молекулы бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Что можно сказать о скорости реакции по сравнению с электрофильным замещением хлорбензола? (см. задачу 8-8).
- 8-10.* Найти энергию диссоциации D_e молекулы H_2 методом МО ССП и ее потенциал ионизации IP по теореме Купманса ($IP = -\epsilon_{\text{ВЗМО}}$) при равновесном межатомном расстоянии $R = 1.40$ а.е. Базис водородоподобных АО: $1s(\text{H}_A) + 1s(\text{H}_B)$. Значения молекулярных интегралов (все величины в а.е.):
- $$\langle \chi_A | \chi_B \rangle \equiv s = 0.753$$
- $$\langle \chi_A | h | \chi_A \rangle \equiv h_{AA} = -1.110$$
- $$\langle \chi_A | h | \chi_B \rangle \equiv h_{AB} = -0.968$$
- $$(AA | AA) = 0.625$$
- $$(AB | AB) = 0.323$$
- $$(AA | BB) = 0.504$$
- $$(AA | AB) = 0.426$$
- ($D_e = 2.46$ эВ, $IP = 16.9$ эВ. Эксперимент: $D_e = 4.75$ эВ, $IP = 16.0$ эВ)

9. Использование симметрии в квантовой химии

В квантовой химии важную роль играет анализ симметрии молекул, волновых функций и молекулярных колебаний, который позволяет: (1) классифицировать эти объекты; (2) не делая сложных расчетов, указать объекты, которые могут взаимодействовать между собой; (3) сократить объем вычислений при решении квантовохимических задач.

Для определения группы симметрии (ГС) молекулы удобно использовать следующий упрощенный алгоритм:

1. Молекула линейная? *Да:* $\rightarrow C_{\infty v}, D_{\infty h}$
Нет: $\downarrow$
2. Молекула имеет высокую симметрию? *Да:* $\rightarrow T_d, O_h, I_h$
Нет: $\downarrow$
3. Молекула имеет ось вращения? *Нет:* $\rightarrow C_1, C_s, C_i$
Да: $\downarrow$
4. Есть оси C_2 , перпендикулярные главной? *Нет:* $\rightarrow C_n, C_{nv}, C_{nh}$
Да: $\downarrow$
 D_n, D_{nh}, D_{nd}
5. Если ГС молекулы определена как C_n , надо дополнительно проверить наличие оси S_{2n} коллинеарной главной оси. Если ось S_{2n} есть, ГС повышается до S_{2n} .

В найденных наборах ГС, конкретную ГС легко различить визуально или используя дополнительные признаки: наличие вертикальных, горизонтальных или диагональных плоскостей (различия между $C_{\infty v}$ и $D_{\infty h}$, различия среди C_n^* и D_n^* , отличие C_s от C_1, C_i), центра инверсии (отличие C_i от C_1, C_s).

Для классификации одноэлектронных волновых функций (молекулярных орбиталей) по неприводимым представлениям (НП) ГС молекулы можно использовать следующий алгоритм:

1. Определить ГС молекулы, ориентировать молекулу по осям симметрии;
2. Применить к выбранной МО все операции симметрии данной ГС, определить результат изменения МО под действием каждой операции;

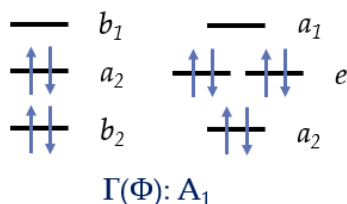
3. Сравнить результат изменения с характеристиками НП данной ГС. Совпадение изменений МО с характеристиками одного из НП означает, что МО классифицируется по данному НП.

Обратите внимание, что результат определения НП зависит от ориентации молекулы. Классифицировать молекулу можно не только по ее точной ГС, но и по ГС, которая является подгруппой точной ГС.

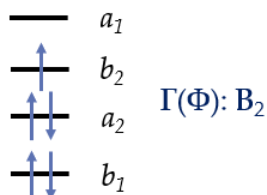
НП одноэлектронных МО $\Gamma(\phi)$ обозначается малыми латинскими буквами, например, a_{1g} , e_g , t_{2u} и т.д. НП полной многоэлектронной ВФ молекулы $\Gamma(\Phi)$ обозначается заглавными буквами, например, A_{1g} , E_g , T_{2u} и т.д..

Для определения НП многоэлектронной ВФ молекулы могут быть использованы следующие правила:

1. Если в молекуле все занятые МО полностью заполнены спаренными электронами, неприводимым представлением молекулярной ВФ является *полносимметричное* НП молекулярной ГС (его обозначение различно в различных группах – A , A_1 , A_g , A' и т.д.). Например, для молекул с ГС C_{2v} и C_{3v} :



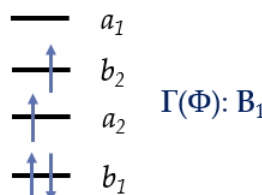
2. Если в молекуле все электроны, кроме одного, спарены, то НП полноэлектронной ВФ совпадает с НП *однократно занятой МО (ОЗМО)*: $\Gamma(\Phi) = \Gamma(\phi_{\text{ОЗМО}})$:



3. Если в молекуле есть несколько ОЗМО, а остальные МО либо полностью заняты либо свободны, НП многоэлектронной ВФ определяется *прямым произведением* НП всех ОЗМО: $\Gamma(\Phi) = \Gamma(\phi_{\text{ОЗМО1}}) \otimes \Gamma(\phi_{\text{ОЗМО2}}) \otimes \dots$ ⁴ Прямое произведение можно найти почленным

⁴ В случае вырожденных ОЗМО результирующее представление может оказаться приводимым (ПП), тогда его можно разложить в *прямую сумму* НП, в которой каждому НП

перемножением характеров НП ОЗМО. Например, в случае ГС C_{2v} и двух неспаренных электронов на МО a_2 и b_2 , НП многоэлектронной функции B_1 :

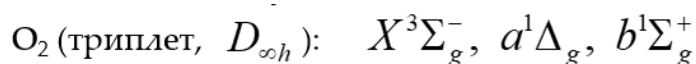


$\Gamma(\Phi): B_1$

	E	C_2	σ	σ'	
A_2	1	1	-1	-1	
B_2	1	-1	-1	1	
$A_2 \times B_2 =$	1	-1	1	-1	$= B_1$

4. Если в молекуле несколько электронов находятся на вырожденной МО, но не заполняют ее полностью, определение НП более сложное (см. Приложение 2, Примечание 5). Оно требует учета принципа Паули при анализе прямого произведения и здесь не рассматривается.

Молекулярный терм определяется как совокупность спинового состояния и пространственной симметрии полноэлектронной молекулярной ВФ и обозначается в виде: $I^M\Gamma$, где M – спиновая мультиплетность системы ($M = 2S + 1$), Γ – символ НП молекулярной ВФ, I – буквенный или числовой идентификатор, характеризующий порядковый номер терма относительно основного состояния. Для основного состояния символ I : X. Если мультиплетность термов совпадает с мультиплетностью основного состояния, символы I – заглавные латинские буквы A, B, C, ... (по порядку возрастания энергии терма). Если не совпадает – строчные латинские буквы a, b, c, ... Если определить мультиплетность невозможно или не требуется, символ I может быть цифрой, нумерующей термы в порядке возрастания энергии. Если определить симметрию молекулы невозможно или молекула асимметрична, используются символы термов, характеризующие мультиплетность и порядковый номер терма (0 – основное состояние). Например:



Свойства симметрии можно использовать для упрощения квантовохимических расчетов. Если в качестве базисных функций (БФ) взять

будет соответствовать отдельный молекулярный терм. Для разложения ПП на НП необходимо использовать таблицу Приложения 2.

не отдельные АО, а их комбинации, преобразующиеся по определённому НП (*симметризованные орбитали*, или *симметрично-адаптированные линейные комбинации*, САЛК), матрица фокиана распадается на независимые блоки, размер которых меньше, чем размер исходной матрицы фокиана. Размеры блоков определяются разложением *приводимого представления базиса* Γ_0 , порожденного БФ. Его характеры $\chi^0(R)$ равны числу БФ, остающихся на месте после действия операции симметрии R (со знаком «+», если орбиталь переходит в себя, и «-», если в себя с обратным знаком). Если характеры представления Γ_0 найдены, размеры блоков для САЛК НП Γ определяются по формуле:

$$a_\Gamma = \frac{1}{h} \sum_{R \in G} \chi^0(R) \chi^\Gamma(R) \quad (9.1)$$

Суммирование ведется по всем h операциям симметрии R группы G . Величина h (порядок группы) равна сумме квадратов размерностей d_Γ всех НП группы. $\chi^\Gamma(R)$ – характер НП Γ для операции R (не путать с обозначением базисных функций χ_μ). Для невырожденных НП САЛК получаются по формуле:

$$\phi_\mu^\Gamma = \sum_{R \in G} \chi^\Gamma(R) R(\chi_\mu), \quad \mu = 1, 2, \dots, m \quad (9.2)$$

Здесь $R(\chi_\mu)$ – БФ, полученная путем действия операции R на БФ χ_μ . Эта формула применяется поочередно для всех НП Γ . В результате получается набор функций, среди которых часть оказывается нулевыми или линейно-зависимыми от других – их отбрасывают, остальные m линейно-независимых САЛК нормируют. В полученном базисе САЛК вычисляются элементы матрицы Хюккеля, которая приобретает блочно-диагональный вид. Число блоков фокиана в базисе САЛК равно сумме d_Γ всех НП с ненулевыми a_Γ , каждый блок имеет размерность a_Γ . Среди этих блоков для каждого вырожденного d_Γ -мерного НП возникает d_Γ *одинаковых* блоков.

Решение уравнений Рутана можно выполнять по отдельности для каждого блока малой размерности, причем среди одинаковых блоков вырожденных НП можно рассматривать только один, что сокращает вычислительные затраты. Для молекул с d -кратными НП собственные значения фокиана могут быть d -кратно вырождены. Молекулы, ГС которых не имеют кратных НП, имеют только невырожденные по симметрии МО.

Еще один вопрос, который эффективно решается на основе теории групп – возможность указания ненулевых элементов гамильтониана без их вычисления. Его решение основано на том, что интеграл по всему пространству не равен нулю, только если его подынтегральное выражение преобразуется по полносимметричному представлению ГС системы. В случае интегралов вида $\int_V \varphi_1(\mathbf{r})F(\mathbf{r})\varphi_2(\mathbf{r})dV$ это означает, что интеграл отличен от нуля только если прямое произведение $\Gamma_i = \Gamma(\varphi_1) \otimes \Gamma(F) \otimes \Gamma(\varphi_2)$ преобразуется либо по полносимметричному НП, либо, если прямое произведение приводимо, содержит полносимметричное НП в своем разложении на неприводимые. Таким образом, для определения, является ли интеграл отличным от нуля, достаточно определить НП всех функций в подынтегральном выражении и найти их прямое произведение. Если оно приводимо – дополнительно разложить их в прямую сумму, используя таблицы в Приложении 2. Интеграл отличен от нуля, если прямое произведение содержит в своем составе полносимметричное НП. Использование этого подхода позволяет выводить *правила отбора* для матричных элементов взаимодействий волновых функций или спектров молекулярных систем.

Описанные выше теория построения функций определенной симметрии и вывод правил отбора применимы не только к волновым функциям, но и к молекулярным колебаниям. В этом случае базисом для построения САЛК вместо АО χ_j являются $3N$ смещений атомов $\Delta x_i, \Delta y_i, \Delta z_i, i = 1, 2, \dots N$. Они формируют *нормальные колебания* определенной симметрии Q_i (аналог МО φ_i), которые входят в подынтегральные выражения при анализе правил отбора. Правила отбора для колебаний (частный случай общего критерия) более простые: Q_i активно в ИК-спектре, если оно преобразуется как одна из функций x, y, z (компонента дипольного момента), и активно в спектре комбинационного рассеяния, если оно преобразуется как одна из квадратичных функций (компонента поляризуемости).

Примеры решения задач:

Пример 9-1. Классифицировать π -МО этилена, найденные методом МОХ, по НП ГС молекулы. Определить молекулярный терм возбужденного состояния этилена, если один π -электрон возбужден на вторую π -орбиталь.

Решение:

Молекула этилена C_2H_4 плоская, её точечная группа — D_{2h} . Ориентируем молекулу: ось z — вдоль связи $C=C$, молекула лежит в плоскости yz ; π -АО — это $2p_x$ -орбитали атомов углерода χ_1 и χ_2 , перпендикулярные плоскости молекулы.

Методом Хюккеля (см. Пример 8-1) для этилена получены две π -МО:

$\varphi_1 = (\chi_1 + \chi_2)/\sqrt{2}$, $\varepsilon_1 = \alpha + \beta$ (связывающая, занята двумя электронами);

$\varphi_2 = (\chi_1 - \chi_2)/\sqrt{2}$, $\varepsilon_2 = \alpha - \beta$ (разрыхляющая, вакантна).

Классификация. Действуем на каждую МО всеми операциями D_{2h} и смотрим, во что она переходит (получаются те же орбитали с множителями ± 1). Например, поворот $C_2(x)$ меняет атомы местами ($\chi_1 \leftrightarrow \chi_2$), но p_x сохраняет знак, поэтому $\varphi_1 \rightarrow (+1) \cdot \varphi_1$, $\varphi_2 \rightarrow (-1) \cdot \varphi_2$; отражение $\sigma(yz)$ в плоскости молекулы меняет знак p_x , поэтому обе МО дают -1 (π -орбитали антисимметричны к плоскости молекулы). Окончательные результаты:

	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	НП
$\varphi_1(\pi)$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	b_{3u}
$\varphi_2(\pi^*)$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	b_{2g}

Сравнение с таблицей характеров D_{2h} даёт: π -МО φ_1 — b_{3u} , π^* -МО φ_2 — b_{2g} . Заметим, что связывающая π нечётна (u), а разрыхляющая π^* чётна (g): инверсия одновременно переставляет атомы и меняет знак p -АО. (Конкретные буквы зависят от выбранной ориентации, а чётность g/u и мультиплетности — нет.)

Молекулярный терм. В основном состоянии конфигурация $(b_{3u})^2$, все электроны спарены. Поэтому $\Gamma(\Phi)$ — полносимметричное НП A_g , синглет. Терм основного состояния X^1A_g .

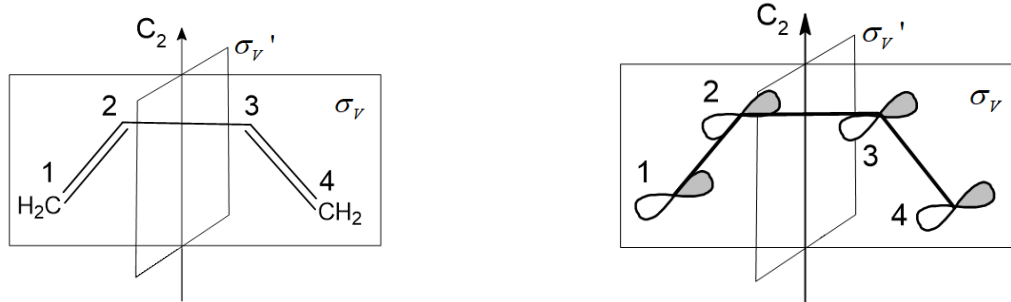
При возбуждении одного π -электрона на φ_2 конфигурация $(b_{3u})^1(b_{2g})^1$ — две невырожденные однократно занятые МО. По правилу 3: $\Gamma(\Phi) = b_{3u} \otimes b_{2g}$. Перемножая характеры почленно, получаем (1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, 1), это НП B_{1u} . Два электрона на разных МО дают синглет и триплет, поэтому возбуждённая конфигурация порождает **два терма: $^3B_{1u}$ и $^1B_{1u}$** ; по правилу Хунда триплет $^3B_{1u}$ лежит ниже. (Это известные Т- и V-состояния этилена). Обозначения термов: a^3B_{1u} и A^1B_{1u}

Пример 9-2. Используя свойства симметрии, упростить матрицу фокиана и найти энергии и коэффициенты МО для молекулы бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в цисоидной конформации (ГС C_{2v}).

Решение:

s-цис-бутадиен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ это плоская молекула, группировки CH_2 лежат по одну сторону от $\text{CH}-\text{CH}$. Группа симметрии C_{2v} . Выбираем нумерацию атомов $\text{C}1=\text{C}2-\text{C}3=\text{C}4$. π -система включает четыре $2p$ -АО $\chi_1 \dots \chi_4$ на атомах углерода. Прямой метод Хюккеля приводил бы к определителю 4×4 (уравнение 4-й степени).

Использование симметрии сокращает эту размерность. Ориентируем молекулу как показано на рисунке, справа показана нумерация БФ:



Определяем размерность блоков. Характер приводимого представления базиса $\chi^0(R)$ – число АО, остающихся на месте (со знаком плюс или минус) при действии операций симметрии R . В группе C_{2v} четыре операции симметрии E , C_2 , σ_v , σ_v' . Тожественная операция оставляет все БФ неизменными: $\chi^0(E) = 4$; C_2 и σ_v' ($\perp$ -плоскость) переставляют все атомы: $\chi^0(C_2) = \chi^0(\sigma_v') = 0$; σ_v (молекулярная плоскость) оставляет все атомы на месте, но меняет знак каждой π -АО: $\chi^0(\sigma_v) = -4$. Таким образом, $\Gamma^0 = (4, 0, -4, 0)$. По формуле (9.1), используя таблицу характеров ГС C_{2v} , получаем $\Gamma_0 = 2A_2 + 2B_2$. В этом разложении два НП (A_2 и B_2), для которых $a_{A_2} = a_{B_2} = 2$, для остальных НП $a_\Gamma = 0$. Поэтому фокиан должен содержать два блока (a_2 и b_2) размерностью $a_\Gamma \times a_\Gamma = 2 \times 2$. Кратность каждого блока a_2 и b_2 равна одному, т.к. НП одномерные $d=1$.

САЛК. Для определения САЛК применяем формулу (9.2) ко всем БФ и двум НП, входящим в фокиан (A_2 и B_2).

Для НП A_2 характеры $\chi = (1, 1, -1, -1)$. Результат применения (9.2):

$$\varphi_1 = (1 \cdot \chi_1 + 1 \cdot (-\chi_4) - 1 \cdot (-\chi_1) - 1 \cdot \chi_4) = 2(\chi_1 - \chi_4)$$

$$\varphi_2 = (1 \cdot \chi_2 + 1 \cdot (-\chi_3) - 1 \cdot (-\chi_2) - 1 \cdot \chi_3) = 2(\chi_2 - \chi_3)$$

$$\varphi_3 = (1 \cdot \chi_3 + 1 \cdot (-\chi_2) - 1 \cdot (-\chi_3) - 1 \cdot \chi_2) = -2(\chi_2 - \chi_3) = -\varphi_2$$

$$\varphi_4 = (1 \cdot \chi_4 + 1 \cdot (-\chi_1) - 1 \cdot (-\chi_4) - 1 \cdot \chi_1) = -2(\chi_1 - \chi_4) = -\varphi_1$$

Для НП В₂ характеры $\chi = (1, -1, -1, 1)$ Результат применения (9.2):

$$\varphi_1 = (1 \cdot \chi_1 - 1 \cdot (-\chi_4) - 1 \cdot (-\chi_1) + 1 \cdot \chi_4) = 2(\chi_1 + \chi_4)$$

$$\varphi_2 = (1 \cdot \chi_2 - 1 \cdot (-\chi_3) - 1 \cdot (-\chi_2) + 1 \cdot \chi_3) = 2(\chi_2 + \chi_3)$$

$$\varphi_3 = (1 \cdot \chi_3 - 1 \cdot (-\chi_2) - 1 \cdot (-\chi_3) + 1 \cdot \chi_2) = 2(\chi_2 + \chi_3) = \varphi_2$$

$$\varphi_4 = (1 \cdot \chi_4 - 1 \cdot (-\chi_1) - 1 \cdot (-\chi_4) + 1 \cdot \chi_1) = 2(\chi_1 + \chi_4) = \varphi_1$$

Отбрасывая линейно зависимые и нормируя оставшиеся функции, получаем (обозначаем симметричные и антисимметричные САЛК как S и A):

НП МО	Нормированные САЛК
b_2	$S_1 = (\chi_1 + \chi_4)/\sqrt{2}, \quad S_2 = (\chi_2 + \chi_3)/\sqrt{2}$
a_2	$A_1 = (\chi_1 - \chi_4)/\sqrt{2}, \quad A_2 = (\chi_2 - \chi_3)/\sqrt{2}$

После этого решаем уравнения Хюккеля в базисе САЛК.

Энергии МО b_2 (базис S_1, S_2). Для вычисления матричных элементов подставляем выражения S_1, S_2 в интегралы $H_{ij} = \langle S_i | \hat{H} | S_j \rangle$, которые затем раскрываем через $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle$. Для упрощения изложения мы сейчас не используем Таблицу 8.1, в которой параметры связей 1-2, 2-3 и 3-4 различаются, а используем более простое правило: интегралы $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle = \alpha$, $\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle = \beta$ для σ -связанных атомов, иначе 0.

Тогда $\langle S_1 | \hat{H} | S_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle (\chi_1 + \chi_4) | \hat{H} | (\chi_1 + \chi_4) \rangle = \frac{1}{2}(\alpha + \alpha) = \alpha$; $\langle S_2 | \hat{H} | S_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle (\chi_2 + \chi_3) | \hat{H} | (\chi_2 + \chi_3) \rangle = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \beta + \alpha) = \alpha + \beta$ (атомы 2 и 3 σ -связаны); $\langle S_1 | \hat{H} | S_2 \rangle = \frac{1}{2}(\langle \chi_1 | \hat{H} | \chi_2 \rangle + \langle \chi_4 | \hat{H} | \chi_3 \rangle) = \frac{1}{2}(\beta + \beta) = \beta$. Уравнения на ε , в которых $x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \text{ т.е. } \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0, \text{ откуда } x^2 + x - 1 = 0,$$

$$x = (-1 \pm \sqrt{5})/2, \text{ т.е. } \varepsilon = \alpha + 1.618\beta \text{ и } \varepsilon = \alpha - 0.618\beta.$$

Коэффициенты МО b_2 . Подставляя поочередно x в систему уравнений Хюккеля, получаем МО в базисе САЛК:

$x = -1.618$: $c_2 = 1.618 \cdot c_1$. Приняв $c_1 = 1$ и нормируя на $\sqrt{(1^2 + 1.618^2)} = 1.902$, получаем $\varphi_1 = 0.526 \cdot S_1 + 0.851 \cdot S_2$.

$x = 0.618$: $c_2 = -0.618 \cdot c_1$. Приняв $c_1 = 1$ и нормируя на $\sqrt{(1 + 0.618^2)} = 1.176$, получаем $\varphi_3 = 0.851 \cdot S_1 - 0.526 \cdot S_2$.

Подставляя выражения $S_1 = (\chi_1 + \chi_4)/\sqrt{2}$, $S_2 = (\chi_2 + \chi_3)/\sqrt{2}$, возвращаемся в исходный базис:

$$\varphi_1 = 0.372(\chi_1 + \chi_4) + 0.602(\chi_2 + \chi_3) = (0.372, 0.602, 0.602, 0.372);$$

$$\varphi_3 = 0.602(\chi_1 + \chi_4) - 0.372(\chi_2 + \chi_3) = (0.602, -0.372, -0.372, 0.602).$$

Энергии МО a_2 (базис A_1, A_2). $\langle A_1 | \hat{H} | A_1 \rangle = \alpha$, $\langle A_2 | \hat{H} | A_2 \rangle = \alpha - \beta$, $\langle A_1 | \hat{H} | A_2 \rangle = \beta$:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \text{ т.е. } \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0, \text{ откуда } x^2 - x - 1 = 0,$$

$$x = (1 \pm \sqrt{5})/2, \text{ т.е. } \varepsilon = \alpha - 1.618\beta \text{ и } \varepsilon = \alpha + 0.618\beta.$$

Коэффициенты МО a_2 . Подставляем поочередно x в систему уравнений Хюккеля, получаем МО в базисе САЛК:

$x = -0.618$ ($\varepsilon = \alpha + 0.618\beta$): $c_2 = 0.618 \cdot c_1$, с нормировкой $\varphi_2 = 0.851 \cdot A_1 + 0.526 \cdot A_2$.

$x = 1.618$ ($\varepsilon = \alpha - 1.618\beta$): $c_2 = -1.618 \cdot c_1$, с нормировкой $\varphi_4 = 0.526 \cdot A_1 - 0.851 \cdot A_2$.

Подставляя выражения $A_1 = (\chi_1 - \chi_4)/\sqrt{2}$, $A_2 = (\chi_2 - \chi_3)/\sqrt{2}$, возвращаемся в исходный базис:

$$\varphi_2 = 0.602(\chi_1 - \chi_4) + 0.372(\chi_2 - \chi_3) = (0.602, 0.372, -0.372, -0.602);$$

$$\varphi_4 = 0.372(\chi_1 - \chi_4) - 0.602(\chi_2 - \chi_3) = (0.372, -0.602, 0.602, -0.372).$$

Окончательное решение (в порядке увеличения энергии и заселением 4 электронов):

МО	Симметрия	Энергия	Коэффициенты	Заселенность
φ_1	b_2	$\alpha + 1.618\beta$	$(0.372, 0.602, 0.602, 0.372)$	2
φ_2	a_2	$\alpha + 0.618\beta$	$(0.602, 0.372, -0.372, -0.602)$	2
φ_3	b_2	$\alpha - 0.618\beta$	$(0.602, -0.372, -0.372, 0.602)$	0
φ_4	a_2	$\alpha - 1.618\beta$	$(0.372, -0.602, 0.602, -0.372)$	0

Пример 9-3. Возможно ли наблюдение в молекулярном спектре молекулы с группой симметрии C_{3v} электронных переходов между МО ϕ_1 и ϕ_2 , если эти МО имеют симметрию a_2 .

Решение:

Переходы в спектре электромагнитного излучения имеют ненулевую интенсивность, если отличен от нуля матричный элемент дипольного момента

$$\int_V \phi_1 \hat{\mu} \phi_2 dV \quad (\text{дипольное приближение}).$$

Значит, нам необходимо определить

симметрию подынтегральных выражений трех его компонент:

$$\mu_x = \int_V \phi_1 x \phi_2 dV, \quad \mu_y = \int_V \phi_1 y \phi_2 dV, \quad \mu_z = \int_V \phi_1 z \phi_2 dV.$$

Рассмотрим прямоугольную систему координат с осями **OX**, **OY**, **OZ**. Направим **OZ** вдоль главной оси C_3 . Все операции ГС (повороты вокруг оси и отражения σ_v , содержащие ось) оставляют его неизменным, т.е. координаты точек z полносимметричны – преобразуется по НП A_1 . Координаты же x и y относятся к плоскости, перпендикулярной оси. Поворот на 120° переводит **OX**, **OY** в их комбинацию (не в себя со знаком $\pm$): их нельзя классифицировать поодиночке, они образуют неразделимую пару. Такая пара функций преобразуется по двумерному НП, в C_{3v} оно обозначается E . Таким образом, координаты (x, y) преобразуются по НП E ГС C_{3v} , а компонента z – по НП A_1 .

Более просто НП координатных функций x, y, z , а также их квадратичных произведений и аксиальных векторов на их основе $R_x = [OY, OZ]$, $R_y = [OZ, OX]$, $R_z = [OX, OY]$, описывающих соответствующие моменты, определяются по таблицам характеров, приведенных в Приложении 1.

Вычисляем прямые произведения подынтегральных функций путем почленного произведения их характеров или по таблицам в Приложении 2:

$$\Gamma(\mu_x) = a_2 \otimes e \otimes a_2 = e, \quad \Gamma(\mu_y) = a_2 \otimes e \otimes a_2 = e, \quad \Gamma(\mu_z) = a_2 \otimes a_1 \otimes a_2 = a_1$$

Поскольку компонента μ_z преобразуется по НП a_1 , подынтегральное выражение также содержит это НП. Следовательно, переход в электронном спектре разрешен (имеет ненулевую интенсивность). Отметим, что отличие от нуля только одной компоненты означает, что излучение будет поляризовано вдоль оси z . Эта поляризация не проявляется в газовой фазе или растворе, где

молекулы разориентированы, но может проявиться в кристаллическом состоянии.

Задачи:

- 9-1. Определить группу симметрии линейных молекул:
 HCl , H_2 , CO , CO_2 .
- 9-2. Определить группу симметрии нелинейных молекул:
 H_2O , NH_3 , CH_3Cl , CH_4 , C_2H_4 , C_6H_6 , C_2H_6 (заслоненная конформация), C_2H_6 (скрученная конформация), SiH_4 .
- 9-3. Определить группу симметрии молекул:
 H_2O_2 , PCl_5 (тригональная бипирамида), SF_6 , *орто*-хинон, циклобутан (неплоский), циклогексан (конформации «кресло» и «ванна»), 1,3,5-триметилбензол (один из водородов каждой метильной группы лежит (а) в плоскости кольца; (б) перпендикулярно кольцу), ферроцен (заслоненная и скрученная конформации), бис-бензолхром (заслоненная конформация), фуллерен C_{60} .
- 9-4. Классифицировать π -МО аллильного радикала (см. задачу 8-2) по НП ГС молекулы.
- 9-5. Классифицировать π -МО формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ по НП ГС молекулы. Определить возможные молекулярные термы основного и всех возбужденных состояний π -системы этой молекулы.
- 9-6. Используя приведение гамильтониана к блочно-диагональному виду в базисе симметризованных орбиталей, методом Хюккеля найти энергии π -МО, коэффициенты разложения МО по АО и энергию молекулы C_6H_6 . Классифицировать π -МО по НП ГС молекулы.
- 9-7. Используя приведение гамильтониана к блочно-диагональному виду в базисе симметризованных орбиталей найти энергию МО, коэффициенты разложения МО по АО и энергию молекул дихлорэтиленов $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ и *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ методом МОХ. Классифицировать МО по НП ГС молекулы.
- 9-8. Изобразить все π -МО *s-цис*-бутадиена из примера 9-2, определить: (а) их симметрию; (б) терм основного состояния; (в) термы состояния, в котором один электрон переведён с ВЗМО φ_2 на НВМО φ_3 .
 $(b_2, a_2, b_2, a_2); {}^1A_1; {}^3B_1, {}^1B_1$

- 9-9. Изменяются ли энергии и коэффициенты МО в методе Хюккеля *s-транс*-бутадиена (ГС C_{2h}) по сравнению с *s-цис*-формой (Пример 9-2)? Изобразить все π -МО *s-транс*-бутадиена на диаграмме, классифицировать по НП ГС C_{2h} . Определить терм основного состояния и термы возбужденных состояний, когда один электрон переведён с ВЗМО на НВМО.

$$(a_u, b_g, a_u, b_g); {}^1A_g; {}^3B_u, {}^1B_u$$

- 9-10. Используя симметрию и приведение к блочно-диагональному виду, найти энергии π -МО, коэффициенты и полную π -энергию пентадиенильного радикала $CH_2-CH-CH-CH-CH_2$ ($h=0, k=1$, ГС C_{2v}). Классифицировать МО по НП и определить терм основного состояния.
- 9-11. Для *транс*-1,2-дихлорэтилена $ClHC=CHCl$ (ГС C_{2h}) определить симметрию нормальных колебаний, указать, какие из них активны в ИК-спектре, а какие — в спектре комбинационного рассеяния (КР).
- 9-12. Для *s-цис*-бутадиена (ГС C_{2v} , π -МО из Примера 9-2: ψ_1 — b_2 , ψ_2 — a_2 , ψ_3 — b_2 , ψ_4 — a_2) определить, разрешён ли в дипольном приближении электронный переход одного электрона с ВЗМО ψ_2 на каждую из орбиталей ψ_3 и ψ_4 . Для разрешённых переходов указать поляризацию.

10. Современные методы квантовохимического исследования

В задачах этого раздела для квантовохимического расчета можно использовать комплекс программ StudDFT, размещенный на сайте <https://github.com/skignatov/StudDFT-release>. На сайте находится инструкция по установке и запуску программы, а также краткое руководство по подготовке входных файлов и использованию команд для выполнения расчетов.

Для правильного проведения квантовохимического расчета изолированной молекулы требуется задать (1) заряд и электронную мультиплетность молекулы; (2) тип электронной функции (RHF, UHF, CI); (3) выбрать метод расчета и базис; (4) задать начальную геометрию. Заряд молекулы определяется условиями задачи. Мультиплетность описывает электронный спин системы $M=2S+1$, поэтому следует учесть, сколько электронов в системе и могут ли они быть полностью спарены. Если все электроны спарены, $S=0$, $M=1$ (синглетное электронное состояние). Если молекула имеет нечетное число электронов, электроны не могут быть спарены. Если один электрон не спарен, $S=1/2$, $M=2$ (дублетное состояние), молекула представляет собой свободный радикал. Даже при четном числе электронов два электрона могут иметь параллельные спины $S=1$, $M=3$ (триплетное электронное состояние). Хотя состояния с неспаренными электронами чаще описывают возбужденные состояния, в некоторых молекулах триплетные состояния являются основными. Примером такой молекулы является молекулярный кислород O_2 . Основные состояния многих комплексов переходных металлов также являются высокоспиновыми ($M>1$).

Если все электроны спарены, наиболее простым и удобным типом расчета является выбор волновой функции RHF (RKS в случае DFT), когда пара электронов описывается одной пространственной орбиталью. Если в системе есть неспаренные электроны, правильным выбором для дублетных или высокоспиновых состояний (когда все спины параллельны) является волновая функция UHF (UKS в случае DFT). В ней α - и β -электроны описываются отдельными наборами пространственных орбиталей. В случае более сложных случаев спаривания (синглетные бирадикалы, цвиттерионы, ионные пары) само однодетерминантное представление волновой функции (RHF/UHF) становится некорректным, и необходимо использовать методы, основанные на многодетерминантных волновых функциях (CI, CAS, MCSCF).

При расчетах UHF/UKS важно контролировать т.н. *спиновое загрязнение*, т.е. примесь к решению волновых функций более высокого спина. Его показателем является среднее значение оператора S^2 (обычно печатается программами в конце расчёта как S2), которое должно быть равно $S(S+1)$: 0 для синглетов, 0.75 для дублетов, 2 для триплетов и т.д. Если отклонение превышает 10% (или >0.1 для синглетов) результаты могут быть неправильными и требуют верификации методами ROHF/ROKS, CASSCF, MCSCF.

Перед запуском расчета требуется тщательно обдумать, какой квантовохимический метод следует использовать: HF, DFT, MPn, CC, CI. Метод Хартри-Фока HF в чистом виде обычно не обеспечивает точности, необходимой для современных исследований. Корреляционные методы MPn, CC и их разновидности дают высокую точность для систем с простым типом спаривания, но требуют очень высоких вычислительных затрат. Методы типа CI, CAS, MCSCF обычно требуются только для описания сложных электронных конфигураций с неспаренными электронами. Методы функционала плотности DFT для большинства практических задач представляют хороший компромисс между точностью и вычислительной эффективностью. Следует, однако, помнить, что применение DFT во многих задачах (энергии ван-дер-ваальсовых комплексов, системы со сложным типом спаривания) требует специальных функционалов, учета дисперсионных поправок (D3/D4) и тщательного контроля результатов по доступным экспериментальным данным.

Кроме выбора метода, требуется тщательно подойти к выбору атомного базиса. Базисы типа STO-3G в настоящее время используются только для предварительных расчетов. Базисы 6-31G, 6-311G обеспечивают средний уровень точности. Базисы типа cc-pVxZ обеспечивают высокую точность расчета, но приводят к высоким вычислительным затратам. Для обеспечения хорошей точности базисы 6-31G, 6-311G необходимо дополнять поляризационными функциями, например: 6-31G(d,p), 6-311G(2d,2p) и т.д. В случае расчетов анионов или межмолекулярных взаимодействий базисы следует дополнять диффузными функциями, например: 6-311++G(3df,2pd), aug-cc-pVTZ.

Следует помнить строгое правило: **сравнение полных энергий следует проводить только между расчетами, выполненными на одном и том же уровне**. Сравнение и использование энергий (например, при оценке энергий реакций путем сравнения энергий продуктов и реагентов), рассчитанных

разными методами или в разных базисах приведет к огромной погрешности и качественно неправильным результатам.

При выборе начальной геометрии молекулы достаточно задать приближенные длины связей с точностью в пределах нескольких десятых ангстрема и запустить процедуру оптимизации геометрии. Такой тип расчета называется оптимизацией геометрии (*geometry optimization*) и используется чаще всего. Иногда требуется рассчитать энергию и электронные свойства в строго заданной конфигурации, без вариации атомных координат. Такой тип расчета называется одноточечный расчет (*single-point calculation, SP*). После оптимизации геометрии часто необходимо провести расчет колебательных частот (*frequency calculations*). Он необходим (1) для доказательства, что оптимизация геометрии привела к локальному минимуму или другой стационарной точке; (2) для расчета ИК-спектров; (3) для расчета термодинамических параметров.

Потенциалом ионизации атома или молекулы X называется минимальная энергия, требуемая для отрыва электрона и удаления его на бесконечное расстояние $X \rightarrow X^+ + e$. Поскольку полная энергия неподвижных ядер и электронов, удаленных друг от друга на бесконечное расстояние, считается равной нулю, потенциал ионизации можно выразить как разность энергий катиона и исходной частицы (такой подход часто называют методом Δ SCF):

$$IP = E(X^+) - E(X)$$

В случае молекул процесс ионизации может протекать по-разному. Если в процессе ионизации геометрия молекулы не изменяется, и структура катиона соответствует структуре нейтральной молекулы, потенциал ионизации называется *вертикальным*. Если ион успевает релаксировать и приобретает наиболее выгодную конфигурацию, энергия $E(X^+)$ понижается. Соответствующий потенциал ионизации называется *адиабатическим*, численно он меньше вертикального. Для приближенной оценки вертикального потенциала ионизации может использоваться теорема Купманса, в соответствии с которой энергия удаления электрона из молекулы равна энергии высшей занятой молекулярной орбитали, взятой с обратным знаком:

$$IP = -\varepsilon_{\text{ВЗМО}}.$$

Аналогично потенциалу ионизации, сродство к электрону можно рассчитать как разность энергий исходной молекулы и аниона (методом Δ SCF), либо оценить его с помощью теоремы Купманса:

$$EA = E(X) - E(X^-), \quad EA = -\varepsilon_{\text{НСМО}}.$$

Следует учитывать, что сродство к электрону воспроизводится значительно менее точно, чем потенциал ионизации. В некоторых молекулах НСМО вообще имеет положительную энергию, что делает теорему Купманса неприменимой. Расчет анионов значительно улучшается при дополнении базиса диффузными функциями.

При оптимизации геометрии слабосвязанных комплексов важно учитывать *базисную суперпозиционную погрешность (BSSE)*, без которой оценка энергии связывания сильно завышена и зависит от используемого базиса.

Для расчёта возбуждённых состояний можно использовать нестационарный метод функционала плотности (*time-dependent DFT, TDDFT*). В этом случае программе необходимо указать число и спиновое состояние рассчитываемых возбужденных состояний (синглеты, триплеты или оба варианта). Выходными данными являются энергии возбужденных состояний, длина волны, соответствующие энергии перехода и (безразмерная) *сила осциллятора f* , характеризующая интенсивность излучения или поглощения.

По умолчанию квантовохимический расчет относится к идеально-газовому состоянию изучаемых веществ. Реальные химические реакции часто идут в растворе, где растворитель заметно влияет на свойства молекул. Для учета эффекта растворителя применяют модели, заменяющие растворитель непрерывной поляризующейся средой с диэлектрической проницаемостью ε ; наиболее распространённая среди них – модель поляризуемого континуума (*polarizable continuum model, PCM*) или ее разновидности. Для расчета этим методом обычно достаточно указать тип модели и растворитель, после чего оптимизацию, частоты и энергии можно вести аналогично расчетам в газовой фазе. Как правило, полярный растворитель сильнее стабилизирует более полярные структуры, поэтому относительная устойчивость конформеров и изомеров в растворе может отличаться от газовой фазы. Важно понимать, что модели PCM не учитывают электролитическую диссоциацию автоматически, для ее описания следует явно рассматривать процессы диссоциации/ассоциации, протекающие в растворе.

Для описания активационных характеристик реакций и их кинетики требуется *поиск переходных состояний*, т.е. точек на вершине активационного барьера. Этот поиск проводится специальным алгоритмом оптимизации, а критерием правильности поиска является наличие в найденной точке

единственной мнимой колебательной частоты и, дополнительно, процедура поиска пути реакции методом внутренней координаты реакции (IRC), который приводит к реагентам и продуктам исследуемой реакции.

Более подробное обсуждение практических методов моделирования, включая расчеты колебательных и электронных спектров, термодинамики реакций и поиск переходных состояний может быть найдено в книгах [7-10].

Пример решения задач:

Пример 10-1. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$ методом B3LYP/cc-pVDZ и сравнить их с экспериментальными величинами: $\Delta_r H^0(298) = -136.4$ кДж/моль, $\Delta_r G^0(298) = -100.5$ кДж/моль.

Решение:

Для расчета термодинамических функций требуется оптимизированная геометрия и частоты колебаний. Потому составляем входные файлы в виде (например, h2.inp для H_2):

```
%method    b3lyp
%basis      cc-pVDZ
%job        opt+freq
%charge     0
%mult       1
%geo
H1    0.0    0.0    0.0
H2    0.0    0.0    0.7
```

Создаем аналогичные файлы для двух других молекул и запускаем квантовохимические расчеты с помощью программы StudDFT (ОС Windows):

```
sd h2.inp
```

По окончании расчетов извлекаем термодинамические данные из файлов *.log и записываем их в таблицу Excel. Извлечение данных удобно выполнять с помощью программы Moltran, которая свободно доступна на сайте <https://github.com/skignatov/moltran>. Команда запуска для данного примера:

```
moltran h2.log
```

Помимо того, что эта программа автоматически извлекает данные и выводит их в удобном виде в файл *.mou, она позволяет произвольно варьировать термодинамические условия (температуру, давление), число симметрии и масштабирующий фактор для частот. Для этого используются ключи командной строки /tt, /pp, /rotnum, /scale, соответственно. Например, для получения термодинамических функций при $T = 500$ К, $P = 1.5$ атм с числом вращательной симметрии 2 и масштабирующим множителем для частот 0.92 (используется для улучшения согласия с экспериментом и зависит от уровня теории):

```
moltran h2.log /tt500 /pp1.5 /rotnum2 /scale0.92
```

Термодинамические характеристики будут выданы для заданных условий без повторных квантовохимических расчетов. В конце файла h2.mou результаты будут напечатаны в виде в виде:

```
Etot          =      -1.16683981
Etot+ZPEtot   =      -1.15689704
Etot+Utot     =      -1.15453651
Etot+Htot     =      -1.15359231
Etot+Gtot     =      -1.16843294
```

В таблице Excel аккуратно указываем параметры расчета, которые влияют на термохимию: *Nneg* - число мнимых частот для каждой из молекул (если хотя бы одно из этих значений ненулевое, расчет будет неверен). Для такой молекулы оптимизацию надо повторить, добиваясь сходимости в истинный локальный минимум ППЭ); *Mult* - мультиплетности молекул, *Sigma* – число вращательной симметрии (эта величина обычно распознается автоматически на основе симметрии молекулы, но иногда она требует коррекции – например, если геометрия чуть искажена и число симметрии необходимо задавать вручную на основе идеализированной симметричной структуры. Неправильное задание симметрии может привести к ошибке в несколько кДж/моль); *Scale* – масштабирующий фактор для частот. Также в таблицу записываем имена выходных файлов с результатами, которые могут понадобиться при анализе этих данных в будущем. Числовые данные – полные энергии каждой молекулы после оптимизации (*E*); полные энергии с учетом ZPE (*E*+ZPE); полные энергии с термической поправкой до внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса (*U*, *H*, *G*). В колонке «dE, a.u.» вводим формулы для расчета термодинамических характеристик реакции по формулам закона Гесса (сумма величин продуктов минус сумма величин реагентов). В столбцах «kcal/mol» и «kJ/mol» вводим формулы для перевода

величин dE из атомных единиц в ккал/моль и кДж/моль. Переводные коэффициенты: 1 Хартри = 27.21 эВ, 1 эВ = 23.06 ккал/моль, 1 ккал/моль = 4.184 кДж/моль.

Итоговая таблица:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	B3LYP/cc-pVDZ (standard grid, cartesian)									
2	C2H4	+ H2	=	C2H6	dE, a.u.	kcal/mol	kJ/mol	Experiment		
3	Nneg	0	0		0					
4	Mult	1	1		1					
5	Sigma	4	2		6					
6	Scale	1	1		1					
7	E	-78.534672	-1.166840		-79.765450	-0.063939	-40.12	-167.9		
8	E+ZPE	-78.483934	-1.156897		-79.691402	-0.050571	-31.73	-132.8		
9	U	-78.480885	-1.154537		-79.687922	-0.052500	-32.94	-137.8		
10	H	-78.479941	-1.153592		-79.686978	-0.053444	-33.53	-140.3		-136.4
11	G	-78.504823	-1.168433		-79.712826	-0.039570	-24.83	-103.9		-100.5
12		c2h4.log	h2.log		c2h6.log					
13										

Ответ: результаты расчета B3LYP/cc-pVDZ стандартных энтальпии и энергии Гиббса изучаемой реакции: $\Delta_r H^0(298) = -140.3$ кДж/моль, $\Delta_r G^0(298) = -103.9$ кДж/моль хорошо согласуются с экспериментальными величинами $\Delta_r H^0(298) = -136.4$ кДж/моль, $\Delta_r G^0(298) = -100.5$ кДж/моль.

Задачи:

- 10-1. Рассчитать структурные параметры молекул HF, H₂O и NH₃ методами HF/STO-3G, B3LYP/6-31G(d,p), MP2/6-311G(d,p). Результаты сравнить с экспериментальными данными, используя таблицу:

Параметр	HF/STO-3G	B3LYP /6-31G(d,p)	MP2 /6-311G(d,p)	Эксперимент
HF				
$r(\text{H-F}), \text{\AA}$				0.917
H₂O				
$r(\text{O-H}), \text{\AA}$				0.958
$\alpha(\text{HOH}), ^\circ$				104.5
NH₃				
$r(\text{N-H}), \text{\AA}$				1.012
$\alpha(\text{H-N-H}), ^\circ$				106.7

- 10-2. Рассчитать структурные параметры молекул H_2 , CO , CO_2 , CH_4 методами B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-311G(2d,2p). Результаты сравнить с экспериментальными данными:

Параметр	B3LYP/6-31G(d,p)	MP2/6-311G(2d,2p)	Эксперимент
H_2			
$r(\text{H-H})$, Å			0.741
CO			
$r(\text{C-O})$, Å			1.128
CO_2			
$r(\text{C-O})$, Å			1.160
$\alpha(\text{OCO})$, °			180.
CH_4			
$r(\text{C-H})$, Å			1.087
$\alpha(\text{HCH})$, °			109.47

- 10-3. Роль базисного набора. Оптимизировать геометрию молекулы H_2O методом B3LYP последовательно в базисах STO-3G, 6-31G, 6-31G(d,p), 6-311G(d,p) и 6-311++G(d,p). Записать длину связи $r(\text{O-H})$ и валентный угол $\alpha(\text{HOH})$ в таблицу и сравнить с экспериментальными значениями. Проследить, как результат приближается к эксперименту. Какие функции дают главный вклад в улучшение геометрии — поляризационные (d,p) или диффузные (++) и почему?

Базис	$r(\text{O-H})$, Å	$\alpha(\text{HOH})$, °
STO-3G		
6-31G		
6-31G(d,p)		
6-311G(d,p)		
6-311++G(d,p)		
Эксперимент	0.958	104.5

- 10-4. Влияние теоретического метода. Оптимизировать геометрию молекулы H_2O методами HF, DFT (SVWN, BLYP, B3LYP), MP2 в базисе 6-311G(2d,2p). Записать длину связи $r(\text{O-H})$ и валентный угол $\alpha(\text{HOH})$ в таблицу и сравнить с экспериментальными значениями.

Базис	$r(\text{O-H})$, Å	$\alpha(\text{HOH})$, °
HF		
SVWN (LDA)		
BLYP (GGA)		
B3LYP (Hybrid GGA)		

MP2		
Эксперимент	0.958	104.5

- 10-5. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать частоты и моды нормальных колебаний молекулы H_2O . Нарисовать формы колебаний, возникающие в этой молекуле.
- 10-6. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать частоты и моды нормальных колебаний молекулы H_2CO . Нарисовать формы колебаний, возникающие в этой молекуле.
- 10-7. Как изменяются частоты колебания группы C=O в ряду молекул CO , $\text{H}_2\text{C=O}$, FHC=O , F_2CO (расчет провести на уровне B3LYP/6-31G(d,p))?
- 10-8. На уровнях B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311++G(2d,2p) рассчитать длины связи и частоты колебаний молекул $\text{HO}\cdot$, HO^- , HO^+ . Какой способ спаривания надо использовать? Сравнить полученные данные для разных молекул и для разных уровней теории.
- 10-9. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать структурные параметры и частоты колебаний молекул $\text{HOO}\cdot$, O_2 , $\cdot\text{CH}_3$, CH_2 в синглетном, дублетном и триплетном состояниях. Все ли эти состояния возможны для каждой молекулы? Все ли такие состояния можно корректно описать однодетерминантным методом? Какой способ спаривания надо использовать? Как различаются полученные данные для одной и той же молекулы в различных электронных состояниях? Какова структура и группа симметрии этих молекул?
- 10-10. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) рассчитать профиль поверхности потенциальной энергии при изменении валентного угла H-C-H в молекуле карбена CH_2 , которая находится (1) в синглетном; (2) в триплетном состояниях. Длины связи C-H считать фиксированными 1.09 Å. Построить найденные профили ППЭ на графике (по горизонтали – валентный угол, по вертикали – энергия в ккал/моль относительно наиболее выгодной структуры). *Примечание: синглетная ВФ карбена многодетерминантная, поэтому в квантовохимических исследованиях применение DFT следует верифицировать более строгими методами.*
- 10-11. На уровне B3LYP/6-311G(2d,2p) рассчитать профиль поверхности потенциальной энергии при изменении валентного угла H-O-H в молекуле воды, которая находится (1) в синглетном (2) в триплетном состояниях. Длины связи O-H считать фиксированными 0.95 Å.

Построить найденные профили ППЭ на графике (по горизонтали – валентный угол, по вертикали – энергия в ккал/моль относительно наиболее выгодной структуры). Может ли быть выгодна линейная молекула воды?

- 10-12. Барьер внутреннего вращения H_2O_2 . На уровне BLYP/сс-pVDZ провести сканирование двугранного угла $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ в молекуле H_2O_2 от 0° до 180° с шагом 5° (1) фиксируя на каждом шаге остальные координаты оптимизированной геометрии (жесткий скан); (2) оптимизируя на каждом шаге остальные координаты (релаксированный скан). Построить профили энергии в зависимости от угла и определить барьер(ы) вращения. Сравнить с экспериментальными значениями (29.4 и 4.6 кДж/моль для *цис*- и *транс*-барьеров, соответственно).
- 10-13. Барьер внутреннего вращения этана. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) провести сканирование двугранного угла $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ в молекуле этана C_2H_6 от 0° до 60° с шагом 10° , оптимизируя на каждом шаге остальные координаты (при задании геометрии использовать координаты *z*-матрицы). Построить профиль энергии в зависимости от угла и определить барьер вращения; сравнить с экспериментом (12 кДж/моль). Каким конформациям отвечают минимум и максимум профиля и каковы их группы симметрии?
- 10-14. Рассчитать потенциал ионизации молекул H_2 , CO , H_2O . Расчет провести (1) для вертикального процесса; (2) для адиабатического процесса; (3) по теореме Купманса. Использовать уровень B3LYP/6-311G(2d,2p). Сравнить полученные данные с экспериментальными величинами, найденными в Интернет.
- 10-15. Рассчитать потенциал ионизации молекул HF , NH_3 , CH_4 . Расчет провести (1) для вертикального процесса; (2) для адиабатического процесса; (3) по теореме Купманса. Использовать методы HF, B3LYP и ωB97XD в базисе 6-311G(2d,2p). Сравнить полученные данные с экспериментальными величинами, найденными в Интернет. Почему теорема Купманса даёт разумный результат в методе Хартри — Фока и сильно занижает потенциал ионизации в расчётах DFT? Почему ωB97XD в этом отношении лучше B3LYP? Чем объясняется понижение симметрии в CH_4^+ ?
- 10-16. На уровне MP2/6-311G(2d,2p) рассчитать структурные и стандартные термодинамические параметры изомеров циановодорода HCN и HNC и определить, какой из них выгоднее. Нарисовать структуру молекул, указать длины связей и привести разность энергий и ТД параметров в

ккал/моль и кДж/моль. Сравнить эту величину с наилучшей современной оценкой $\Delta_r H^0(0) = 62.6$ кДж/моль.

- 10-17. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{triplet}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ методом B3LYP/6-31G(d,p) и сравнить их с экспериментальной величиной $\Delta_r H^0(298) = -241.83$ кДж/моль.
- 10-18. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{г})$ методами B3LYP/6-311++G(2d,2p) и MP2/6-311G(2d,2p) и сравнить их с экспериментальными величинами: $\Delta_r H^0(298) = -91.8$ кДж/моль, $\Delta_r S^0(298) = -198.1$ Дж/(К·моль), $\Delta_r G^0(298) = -32.7$ кДж/моль.
- 10-19. Рассчитать стандартные термодинамические параметры реакции $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ методом B3LYP/6-311G(2d,2p) сравнить их с экспериментальной величиной $\Delta_r H^0(298) = -90.5$ кДж/моль, $\Delta_r S^0(298) = -219.3$ Дж/(К·моль), $\Delta_r G^0(298) = -25.1$ кДж/моль.
- 10-20. Рассчитать заряды неводородных атомов в молекуле $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ по Малликену, по Лёвдину и по Хиршфельду на уровнях B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/cc-pVTZ и сравнить их с результатами задачи 8-4. Какие заряды более устойчивы к изменению базиса?
- 10-21. Как изменяются заряды атомов по Малликену, по Лёвдину и по Хиршфельду для связи C-X (X – неводородный атом) в ряду CH_3F , CH_3OH , CH_3NH_2 , CH_3NO_2 ? (B3LYP/6-31G(d,p))
- 10-22. На уровне теории B3LYP/6-311++G(2d,2p) исследовать изменения структуры, колебательных частот и термодинамических параметров при образовании димера воды $\text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$ из мономеров в газовой фазе при стандартных условиях.
- 10-23. Суперпозиционная ошибка базиса (BSSE). На уровнях B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311++G(2d,2p) рассчитать энергию связывания димера воды $(\text{H}_2\text{O})_2$ без учета и с учетом суперпозиционной ошибки базиса (BSSE). Насколько велика поправка BSSE? Сравнить энергии связывания с надёжной оценкой энергии связи димера ($D_e = 21.0$ кДж/моль, $D_0 = 13.2$ кДж/моль). Почему в небольших базисах BSSE особенно заметна?

- 10-24. Рассчитать энергию связи C–C в молекуле этана на уровнях HF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p) и B3LYP/6-311++G(2d,2p) и сравнить ее с экспериментальной величиной, найденной в интернет.
- 10-25. Роль диффузных функций для аниона. На уровне B3LYP рассчитать полную энергию атома фтора F и аниона F⁻ в базисах 6-31G(d,p) и 6-31++G(d,p). Для каждого базиса оценить сродство к электрону EA методом Δ SCF и сравнить с экспериментальным значением 3.40 эВ. Насколько сильно добавление диффузных функций (++) понижает энергию аниона и насколько — энергию нейтрального атома? Объяснить, почему для анионов диффузные функции необходимы.
- 10-26. Мнимая частота и стационарные точки. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) задать плоскую (D_{3h}) структуру молекулы аммиака NH₃ и рассчитать её частоты колебаний. Найти мнимую частоту и по форме соответствующей моды определить, в каком направлении релаксирует молекула. Оптимизировать пирамидальную структуру и снова рассчитать частоты, убедившись, что равновесная (пирамидальная, C_{3v}) структура энергетически выгоднее и имеет только действительные частоты. Чем является плоская структура — минимумом, максимумом или седловой точкой? Оценить высоту барьера инверсии аммиака. Сравнить с экспериментальной величиной 24 кДж/моль.
- 10-27. Учёт растворителя (PCM). Рассчитать равновесную геометрию, энергию, дипольный момент и частоты колебаний C=O и C–Cl молекул H₂CO и CH₃Cl на уровне B3LYP/6-31G(d,p): (1) в газовой фазе; (2) в водном растворе (модель PCM). Как меняются эти величины при переходе в полярный растворитель? Оценить энергию сольватации.
- 10-28. Сдвиг конформационного равновесия в растворе (PCM). Сравнить относительную устойчивость анти- и гош-конформеров 1,2-дихлорэтана ClCH₂CH₂Cl в газовой фазе и в воде на уровне B3LYP/6-31G(d,p), учитывая влияние растворителя методом PCM. Какой конформер стабилизируется полярным растворителем и почему?
- 10-29.* На уровне B3LYP/6-311G(2d,2p) рассчитать: (1) В газовой фазе — сродство к протону NH₃ и H₂O; сравнить с экспериментальными величинами 853.6 и 691.0 кДж/моль. Почему разность воспроизводится лучше, чем каждая величина по отдельности? (2) В водном растворе (модель PCM) — энергию Гиббса реакции NH₄⁺ + CH₃NH₂ ⇌ NH₃ + CH₃NH₃⁺ и по ней pK_a иона аммония, приняв pK_a(CH₃NH₃⁺) = 10.6. Сравнить с табличным значением 9.25. Почему в пункте 2 нельзя взять в качестве эталона воду, то есть считать по реакции NH₄⁺ + H₂O ⇌ NH₃ + H₃O⁺?

- 10-30. Поиск переходного состояния и IRC. На уровне B3LYP/6-31G(d,p) найти переходное состояние изомеризации $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$. Убедиться, что найденная структура — истинное переходное состояние (ровно одна мнимая частота), и по форме мнимой моды определить характер движения. Провести расчёт внутренней координаты реакции (IRC) и убедиться, что переходное состояние соединяет изомеры HCN и HNC. Оценить барьеры прямой и обратной реакции.
- 10-31.* На уровне B3LYP/6-31G(d,p) найти переходное состояние реакции $\text{H}_2\text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}$. Убедиться, что найденная структура — истинное переходное состояние (ровно одна мнимая частота). Провести расчёт внутренней координаты реакции (IRC) и убедиться, что переходное состояние соединяет реагенты и продукты. Оценить энергию активации и сравнить с экспериментальным значением 331 кДж/моль. (Указание: истинное ПС асимметрично, симметричная стартовая точка C_{2v} приводит к структуре с двумя мнимыми частотами.)
- 10-32. Расчет электронных спектров (TD-DFT). Методом TD-DFT на уровнях B3LYP/6-31G(d,p) и ω B97XD/6-31G(d,p) рассчитать 10 низших синглетных возбуждённых состояний молекулы формальдегида H_2CO (на равновесной геометрии основного состояния). Для каждого перехода определить энергию возбуждения (в эВ и нм), силу осциллятора f , участвующие орбитали ($n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$) и симметрию возбуждённого состояния (НП группы C_{2v}). Опираясь на правила отбора и таблицу характеров C_{2v} (Приложение 1), объяснить полученную величину силы осциллятора низшего перехода $n \rightarrow \pi^*$. Как это объясняет слабую полосу поглощения карбонильных соединений в ближнем УФ-диапазоне (~ 300 нм)?
- 10-33.* Методом TD-DFT с функционалом ω B97XD в базисах cc-pVDZ и aug-cc-pVDZ рассчитать 10 низших синглетных возбуждённых состояний этилена C_2H_4 на равновесной геометрии основного состояния (геометрию оптимизировать один раз, на уровне ω B97XD/cc-pVDZ, и использовать одну и ту же в обоих расчётах).
1. Для каждого перехода указать энергию возбуждения (эВ и нм), силу осциллятора и участвующие орбитали. Сравнить два списка. Сколько состояний появилось в базисе с диффузными функциями и в какой области энергий?
 2. Какое состояние отвечает экспериментальной полосе поглощения 162 нм (7.66 эВ)? Насколько точно оно воспроизводится в каждом базисе?
 3. Новые состояния относятся к ридберговскому типу: возбуждённый электрон переходит на орбиталь, далеко

выходящую за пределы молекулы. Пользуясь потенциалом ионизации этилена 10.51 эВ, определить для них квантовые дефекты по формуле $E = IP - R_{\infty}/(n-\delta)^2$ (см. Раздел 5) и по величине δ установить тип орбитали – s ($\delta \sim 1$ и выше), p ($\delta \sim 0.5-0.7$) или d ($\delta < 0.1$).

4. Оценить средний радиус 3s-орбитали как $(n-\delta)^2 a_0$ и сравнить с протяжённостью базисных функций ($r \sim \alpha^{-1/2}$; самая диффузная s-функция углерода в cc-pVDZ имеет $\alpha = 0.16$, в aug-cc-pVDZ добавлена функция с $\alpha = 0.044$). Почему без диффузных функций такие состояния не могут появиться?

Приложение 1

Таблицы характеров

Ниже приведены таблицы характеров групп симметрии, используемых в разделе 9. В двух правых столбцах указаны неприводимые представления, по которым преобразуются линейные функции (координаты x , y , z и вращения R_x , R_y , R_z) и квадратичные функции (нужны для КР-спектров и d-орбиталей). Скобки объединяют вырожденные наборы функций, преобразующиеся по кратным представлениям.

Группа C_{2v}

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Линейные, вращения	Квадратичные
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

Примечание. В группе C_{2v} распределение $x \leftrightarrow B_1$, $y \leftrightarrow B_2$ зависит от того, какая из вертикальных плоскостей принята за $\sigma_v(xz)$: здесь B_1 симметрично относительно $\sigma_v(xz)$. Соглашение должно совпадать с выбранным при решении задач.

Группа C_{2h}

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Линейные, вращения	Квадратичные
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	

Группа C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Линейные, вращения	Квадратичные
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$

Группа D_{2h}

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	Линейные, вращения	Квадратичные
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	

Группа D_{6h}

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Линейные, вращения	Квадратичные
A_{1g}	1	1	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	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Примечание. В группе D_{6h} оси $3C_2'$ проходят через противоположные атомы (вершины), а $3C_2''$ — через середины противоположных связей; плоскости σ_v содержат оси C_2' , σ_d — оси C_2'' .

Приложение 2

В таблице приведены приводимые произведения вырожденных НП (E, T) и их разложения в НП. Разложение зависит от кратности главной оси, поэтому строку выбирают по своей группе: одно и то же произведение в разных группах раскладывается по-разному (например, $E_1 \otimes E_1$ различно у 5- и 6-кратных групп).

Произведение	Разложение в прямую сумму
Группы с осями 3-го порядка: C_{3v}, D_3, D_{3h}, D_{3d}	
$E \otimes E$	$A_1 + A_2 + E$
Группы с осями 4-го порядка: C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}	
$E \otimes E$	$A_1 + A_2 + B_1 + B_2$
Группы с осями 5-го порядка: C_{5v}, D_5, D_{5h}, D_{5d}	
$E_1 \otimes E_1$	$A_1 + A_2 + E_2$
$E_2 \otimes E_2$	$A_1 + A_2 + E_1$
$E_1 \otimes E_2$	$E_1 + E_2$
Группы с осями 6-го порядка: C_{6v}, D_6, D_{6h}	
$E_1 \otimes E_1$	$A_1 + A_2 + E_2$
$E_2 \otimes E_2$	$A_1 + A_2 + E_2$
$E_1 \otimes E_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
Тетраэдрические и октаэдрические группы: T_d, O, O_h	
$E \otimes E$	$A_1 + A_2 + E$
$E \otimes T_1$	$T_1 + T_2$
$E \otimes T_2$	$T_1 + T_2$
$T_1 \otimes T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
$T_2 \otimes T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
$T_1 \otimes T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$

Примечания к таблице:

1. Произведения с участием одномерных НП неприводимы, поэтому в таблице отсутствуют. Они определяются почленным произведением характеров.
2. Полносимметричное НП сомножитель не меняет: $\Gamma \otimes A_1 = \Gamma$.
3. Для групп с центром инверсии (D_{3d} , D_{4h} , D_{5d} , D_{6h} , O_h ...) к результату добавляют чётность по правилам: $g \otimes g = g$, $u \otimes u = g$, $g \otimes u = u$.
4. Для групп с плоскостью σ_h (D_{3h} , D_{5h} ...) к результату добавляют индексы симметрии относительно плоскости: $' \otimes ' = '$, $'' \otimes '' = ''$, $' \otimes '' = ''$.
5. Любое произведение $\Gamma \otimes \Gamma$ можно разложить на симметричную часть $[\Gamma^2]$ и антисимметричную часть $\{\Gamma^2\}$, характеры которых даются формулами:

$$\chi[\Gamma^2](R) = (\chi_\Gamma(R)^2 + \chi_\Gamma(R^2))/2 \text{ (симметричная часть)}$$

$$\chi\{\Gamma^2\}(R) = (\chi_\Gamma(R)^2 - \chi_\Gamma(R^2))/2 \text{ (антисимметричная часть)}$$

Здесь $\chi_\Gamma(R)$ — характер НП Γ для операции R , а $\chi_\Gamma(R^2)$ — характер того же НП для повторно примененной операции R (R^2 можно найти по таблице умножения группы). Например: $(C_n)^2 = C_n^2$ (попадает в тот же класс поворотов), $(C_2)^2 = E$, $(\sigma)^2 = E$, $(S_4)^2 = C_2$, $(C_4)^2 = C_2$, $(i)^2 = E$, $(S_6)^2 = C_3$ и т.д. Если два электрона находятся на одной вырожденной МО, ее представление $\Gamma \otimes \Gamma$ раскладывают на симметричную и антисимметричную части. Симметричная пространственная часть соответствует синглетной ВФ, антисимметричная — триплетной. Полученные приводимые $\chi[\Gamma^2]$ и $\chi\{\Gamma^2\}$ раскладывают по обычной формуле приведения (9.1), получая НП синглетных и триплетных термов. Если электронов несколько, эту процедуру повторяют, добавляя электроны по одному.

Пример: два электрона на дважды вырожденной МО у молекулы с ГС C_{3v} . Классы операций R : (E , C_3 , σ_v). Классы R^2 : ($E^2 \rightarrow E$, $C_3^2 \rightarrow C_3$ (C_3^2 попадает в тот же класс, что и C_3 , $\sigma_v^2 \rightarrow E$). Значит, характеры НП E для $\chi(R^2)$: (2, -1, 2). Тогда антисимметричная часть: $\chi\{E^2\}(E) = \frac{1}{2}(4 - 2) = 1$; $\chi\{E^2\}(2C_3) = \frac{1}{2}(1 - (-1)) = 1$; $\chi\{E^2\}(3\sigma_v) = \frac{1}{2}(0 - 2) = -1$, то есть $\{E^2\} = (1, 1, -1) = A_2$.

Симметричная часть: $[E^2] = (4, 1, 0) - (1, 1, -1) = (3, 0, 1) = A_1 + E$.

Таким образом, НП координатной части ВФ двух электронов преобразуются по трем НП $E \otimes E = A_1 + A_2 + E$, из которых A_2 — антисимметрично (соответствует триплетным термам), A_1 и E

симметричны (соответствует синглетным термам). В результате наличие двух неспаренных электронов в конфигурации $(e)^2$ приводят к образованию молекулярных термов ${}^1A_1, {}^1E, {}^3A_2$

В аналогичном случае двух электронов на МО t_2 тетраэдрической молекулы возникают термы $(t_2)^2 \rightarrow {}^1A_1, {}^1E, {}^1T_2, {}^3T_1$.

Список рекомендованной литературы

1. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1976. – 664 с.
2. Матвеев А.Н. Атомная физика: Учеб. пособие для студентов вузов. М.: Высшая школа, 1989. – 439 с.
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела. М.: БИНОМ, 2010. – 496 с.
4. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. – 519 с.
5. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, 2017. – 672 p.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997. – 558 с.
7. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. – 383 с.
8. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-Пресс, 2011. – 218 с.
9. Foresman J.B., Frisch A. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc., 1996. – 302 p.
10. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование молекулярных систем. ННГУ, 2024. – 106 с.

Станислав Константинович Игнатов

ЗАДАЧИ ПО КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.