

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛАХ

При изучении строения молекул, строго говоря, мы должны рассматривать одновременно и движение ядер, и движение электронов, из которых состоят атомы, входящие в молекулу. Но поскольку масса ядер намного больше массы электрона, можно приближенно рассматривать движение этих двух типов частиц раздельно. Такое приближение, называемое приближением Борна—Оппенгеймера, кратко излагается в гл. 20, § 2. В данной главе речь пойдет о движении электронов относительно ядер, которые мы будем считать неподвижными. Основной интерес будут представлять те молекулы, для которых расположение закрепленных ядер инвариантно относительно некоторой точечной группы операций симметрии. Это самая группа симметрии, которую мы уже использовали при анализе молекулярных колебаний в гл. 6. Принципиальное различие между вопросами, которые мы рассматривали в гл. 6, и вопросами, рассматриваемыми здесь, состоит в том, что при анализе колебаний молекул в гл. 6 мы вообще пренебрегали электронами (учитывая лишь, что они создают потенциал, в котором движутся ядра). С экспериментальной же точки зрения различие таково: для молекулярных колебаний характерны энергии порядка 10^{-2} эВ, а для электронных возбуждений, которые мы собираемся рассматривать,—порядка 1 эВ.

Несмотря на упрощающее предположение о фиксированном расположении ядер, вычисление электронной волновой функции остается чрезвычайно трудной задачей [1—3], более трудной, чем в случае одного атома (гл. 8). Поэтому мы ограничимся простой моделью, в которой каждый электрон движется независимо от других в фик-

сированном поле, создаваемом ядрами и остальными электронами. Она вполне аналогична приближению центрального поля в случае атомов, с тем лишь различием, что теперь поле считается имеющим не сферическую симметрию, а симметрию одной из точечных групп. Вычислив одноэлектронные волновые функции, мы можем построить затем детерминант Слэтера для многоэлектронной волновой функции (гл. 8, § 6, п. Б). Одночастичную волновую функцию в молекуле называют молекулярной орбиталью, чтобы отличать ее от атомных орбиталей, относящихся к одному атому.

§ 1. ЛИНЕЙНЫЕ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МЕТОД ЛКАО)

На электрон, движущийся вблизи одного из ядер в молекуле, действует поле, весьма сходное с полем изолированного атома. Поэтому в данной области пространства волновая функция электрона должна быть подобна волновой функции свободного атома $\Phi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$ с центром в ядре \mathbf{r}_t . Следовательно, можно строить полные волновые функции в виде линейных комбинаций наименее связанных атомных орбиталей $\Phi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$ с центрами на разных ядрах \mathbf{r}_t . Такую волновую функцию называют молекулярной орбиталью ЛКАО. При проведении простых вычислений допустимо считать, что в создании этих орбиталей участвуют лишь атомные орбитали валентных электронов, а электроны внутренних заполненных оболочек атомов остаются в своих невозмущенных атомных состояниях. При более же полных вычислениях следовало бы включить также некоторые из состояний с более низкими энергиями и некоторые из незанятых возбужденных состояний.

Набор атомных орбиталей $\Phi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$ с фиксированными значениями n и l и вектором \mathbf{r}_t , пробегающим положения эквивалентных ядер, образует базис представления T группы симметрии. В подтверждение этого мы покажем, что при действии операции $T(G_a)$ на атомную орбиталь $\Phi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)$ последняя переводится в другую атомную орбиталь с центром в одном из ядер \mathbf{r}_t . Учи-

тывая общее определение (3.37), имеем

$$\begin{aligned} T(G_a) \varphi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) &= \varphi_{nlm}(G_a^{-1}\mathbf{r} - \mathbf{r}_t) = \\ &= \varphi_{nlm}\{G_a^{-1}(\mathbf{r} - G_a\mathbf{r}_t)\} = \\ &= \sum_{m'} D_{m'm}^{(l)}(G_a) \varphi_{nlm'}(\mathbf{r} - G_a\mathbf{r}_t) = \\ &= \sum_{m'} D_{m'm}^{(l)}(G_a) \varphi_{nlm'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{t'}), \end{aligned} \quad (13.1)$$

где $\mathbf{r}_{t'} = G_a\mathbf{r}_t$, причем $D^{(l)}$ — уже знакомое нам $(2l+1)$ -мерное неприводимое представление группы \mathcal{R}_g . Представление T будет обладать размерностью $(2l+1)N_t$, где N_t — число ядер, эквивалентных ядру в положении \mathbf{r}_t .

Согласно общей теории, собственное состояние, приналежащее данному уровню энергии, должно преобразовываться неприводимо под действием операций [группы симметрии \mathcal{G} , так что молекулярные орбитали можно снабжать индексом, соответствующим неприводимому представлению группы \mathcal{G} . Для нахождения этих индексов необходимо разложить представление T , для чего следует знать характеристы последнего. Их можно найти, пользуясь формулой (13.1) по аналогии с тем, как это делалось в гл. 6, § 5. Как явствует из формулы (13.1), диагональные матричные элементы отличны от нуля только тогда, когда $\mathbf{r}_t = \mathbf{r}_{t'}$, т. е. когда ядро в \mathbf{r}_t не затрагивается операцией G_a . Вклад такого ядра в характер представления T равен тогда просто характеру представления $D^{(l)}$, который, согласно формуле (7.42), дается выражениями

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(R(\varphi)) &= \sin(l + \frac{1}{2})\varphi / \sin \frac{1}{2}\varphi, \\ \chi^{(l)}(S(\varphi)) &= \cos(l + \frac{1}{2})\varphi / \cos \frac{1}{2}\varphi, \end{aligned} \quad (13.2)$$

где $R(\varphi)$ — собственное вращение, а $S(\varphi) = \sigma_h R(\varphi) = -IR(\varphi + \pi)$ — зеркальное вращение (в обозначениях гл. 9, § 1). Характеры $(2l+1)N_t$ -мерного представления T находятся затем умножением выражений (13.2) на число ядер, остающихся неподвижными при действии операций группы $R(\varphi)$ или $S(\varphi)$. После того как найдены характеристы представления T , разложение последнего строится на основании известной таблицы неприводимых характеров общим методом, изложенным в гл. 4, § 11.

Для построения молекулярной орбитали $\psi_{nl}^{(\alpha)}(\mathbf{r})$, преобразующейся по одному из представлений $T^{(\alpha)}$ группы \mathcal{G}

(из числа входящих в описанное выше разложение), можно использовать проекционный метод (гл. 4, § 19). На основании формулы (4.51) можно построить ненормированную молекулярную орбиталь

$$\Psi_{nl}^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = \sum_a \chi^{(\alpha)*}(G_a) T(G_a) \varphi_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t), \quad (13.3)$$

где индекс суммирования α пробегает по всем элементам G_a , причем возможны любые допустимые значения m и \mathbf{r}_t .

Если представление $T^{(\alpha)}$ встречается более одного раза или если мы хотим рассмотреть смешивание различных атомных орбиталей (с разными значениями n и l), то нужно взять пробную волновую функцию

$$\psi^{(\alpha)}(\mathbf{r}) = \sum_{i, n_l} c_{nl}^{(\alpha)i} \Psi_{nl}^{(\alpha)i}(\mathbf{r}) \quad (13.4)$$

и затем определить ее коэффициенты $c_{nl}^{(\alpha)i}$ вариационным методом. В сумме (13.4) индекс i соответствует различным молекулярным орбиталям в том случае, если представление $T^{(\alpha)}$ встречается более одного раза в разложении представления T . Для проведения вариационного расчета и, возможно, даже для оценки относительных энергий отдельных молекулярных орбиталей (13.3) при разных α необходимо сделать предположение о виде одноэлектронного гамильтонiana $H(\mathbf{r})$. Поскольку функции $\Psi_{nl}^{(\alpha)i}(\mathbf{r})$ не взаимно-ортогональны, в матричной форме эта задача решается методом, изложенным в гл. 5, § 7. Волновые функции и энергии молекулярных орбиталей с симметрией α даются тогда корнями матричного уравнения (5.23), которое в обозначениях данной главы имеет вид

$$(H^{(\alpha)} - ES^{(\alpha)}) \mathbf{c}^{(\alpha)} = 0, \quad (13.5)$$

где $\mathbf{c}^{(\alpha)}$ — вектор-столбец из коэффициентов $c_{nl}^{(\alpha)i}$ в формуле (13.4). Матричные элементы операторов $H^{(\alpha)}$ и $S^{(\alpha)}$ даются выражениями

$$H_{inl, jn'l'}^{(\alpha)} = \int \Psi_{nl}^{(\alpha)i*}(\mathbf{r}) H \Psi_{n'l'}^{(\alpha)j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

$$S_{inl, jn'l'}^{(\alpha)} = \int \Psi_{nl}^{(\alpha)i*}(\mathbf{r}) \Psi_{n'l'}^{(\alpha)j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Поскольку функции $\Psi_{nl}^{(\alpha)i}(\mathbf{r})$ являются известными линейными комбинациями атомных орбиталей, все эти матричные элементы могут быть выражены через матричные

элементы между атомными орбиталями. Обычно принимается, что матричные элементы гамильтониана $H(g)$ между атомными орбиталями обращаются в нуль, если только два узла t и t' не совпадают или не являются ближайшими соседями друг друга в молекуле. Часто делается дополнительное предположение о том, что диагональные элементы в точности совпадают с одночастичными энергиями свободного атома, так как атомные орбитали хорошо локализованы вокруг одного ядра, а гамильтониан $H(g)$ должен аппроксимировать сумму атомных потенциалов. При таких вычислениях энергии нужно быть осторожным, поскольку атомные орбитали на разных узлах не ортогональны друг другу. В простейшем приближении можно считать их взаимно-ортогональными, что соответствует единичной матрице $S^{(\alpha)}$.

§ 2. ПРИМЕРЫ

Для пояснения метода расчета, изложенного в предыдущем параграфе, приведем два примера. Первый из них — гипотетическая молекула H_3 с тремя атомами водорода в вершинах равностороннего треугольника, а второй — молекула воды, которая служила примером и в гл. 6.

Молекула H_3

Молекула H_3 изображена на рис. 13.1, где три ее атома обозначены буквами a , b и c . Группой симметрии такой молекулы является группа D_{3h} , но, поскольку мы используем при расчете лишь атомные s -состояния, имеющие симметрию по отношению к отражению в плоскости, можно исключить операцию отражения в горизонтальной плоскости и рассматривать просто группу D_3 . Соответствующие характеристики, а также характеристики для трех $1s$ -орбиталей, вычисленные по изложенным выше правилам, приведены в табл. 13.1.

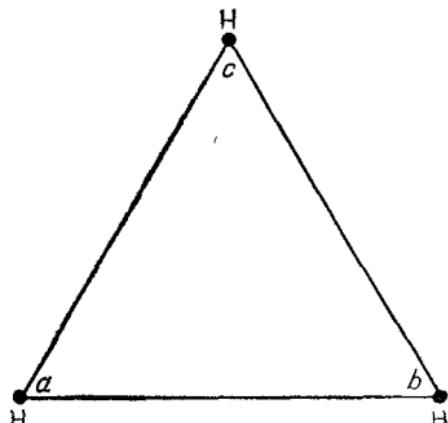


Рис. 13.1.