

ГЛАВА X

ТЕОРИЯ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

§ 78. Адиабатическое приближение и классификация электронных термов

Мы перейдем теперь к изучению свойств более сложной системы — молекулы. При этом мы ограничимся рассмотрением простейших двухатомных молекул. На этом простом примере будут иллюстрированы основные свойства молекулярных систем.

Мы видели в предыдущей главе, что расчет атомов производится приближенными методами. Естественно, что в теории молекул также широко используются приближенные способы расчетов. Гамильтониан двухатомной молекулы имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 - \sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) \right] \times \\ \times \psi_{\text{мол}}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) = E \psi_{\text{мол}}(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i). \quad (78,1)$$

Здесь M_1 и M_2 — масса ядер, m — масса электронов, \mathbf{r}_k — координаты электронов, \mathbf{R}_i — координаты ядер. Потенциальная энергия $U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i)$ включает взаимодействие электронов с ядрами, электронов между собой и ядер друг с другом. Суммирование по k ведется по всем электронам молекулы. Скорость ядер, имеющих массы в несколько тысяч раз бóльшие, чем у электронов, существенно меньше электронных. В соответствии с этим в теории молекул пользуются адиабатическим приближением. Волновая функция системы представляется в виде

$$\psi_{\text{мол}} = \alpha_n(\mathbf{R}_i) \psi_n(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i).$$

Используя формулы (57,7) и (57,8), мы можем написать уравнения для функций α и ψ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum \Delta_k + U(\mathbf{r}_k, \mathbf{R}_i) \right] \psi_n = E_n(\mathbf{R}_i) \psi_n, \quad \hat{H}_{\text{эл}} \psi_n = E_n \psi_n, \quad (78,2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 + E_n(\mathbf{R}_i) \right] \alpha_n(\mathbf{R}_i) = E \alpha_n(\mathbf{R}_i). \quad (78,3)$$

Уравнение (78,2) описывает движение электронов при неподвижных ядрах. Величина $E_n(\mathbf{R}_i)$ определяет уровни энергии системы при неподвижных ядрах, находящихся на фиксированном расстоянии друг от друга. Энергию E_n при заданном расстоянии между ядрами называют электронным термом.

Уравнение Шредингера (78,3) описывает движение ядер. Входящая в него величина $E_n(\mathbf{R}_i)$ имеет смысл потенциальной энергии ядер. Из уравнения (78,3) мы видим, что полная энергия ядер E зависит от состояния электронной части системы, от электронного термина.

Число электронов в молекуле всегда больше единицы. Поэтому даже решение приближенного уравнения (78,2) сопряжено с большими, а для многоэлектронных молекул — с непреодолимыми математическими трудностями¹⁾. Мы вынуждены, не делая попыток решения уравнения (78,2), найти самые общие свойства системы электронов, движущихся в поле двух ядер.

Найдем для этого, как всегда, величины, коммутирующие с оператором Гамильтона $\hat{H}_{эл}$, иными словами, найдем величины, которые одновременно имеют определенные значения в стационарных состояниях системы. В отличие от атомного поля, обладающего сферической симметрией, поле двухатомной молекулы обладает цилиндрической симметрией. Ось симметрии служит прямая, соединяющая оба ядра, которую в дальнейшем мы выберем за ось z . При повороте на угол φ относительно оси z потенциальная энергия взаимодействия электронов с ядрами, а также взаимодействия электронов между собой не изменяется. Поэтому оператор Гамильтона системы электронов

$$\hat{H}_{эл} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k + U$$

не зависит от цилиндрического угла φ .

Таким образом, мы приходим к выводу, что сохраняется проекция полного момента электронов на ось молекулы. Пренебрегая слабым спин-орбитальным взаимодействием, можно считать, что сохраняется также проекция орбитального момента электронов на ось z . Состояния электронов классифицируются по собственным значениям оператора L_z . Собственные значения проекции орбитального момента электронов на ось молекулы обозначают буквой Λ . Состояния с $\Lambda = 0, 1, 2$ принято именовать Σ -, Π - и Δ -состояниями (по аналогии с S -, P - и D -состояниями атомов). Второй величиной, сохраняющейся у системы электронов в молекуле, является полный спин электронов S .

¹⁾ Исключение составляет ион H_2^+ , для которого получено точное решение уравнения Шредингера для электронной части волновой функции.

Все рассуждения по поводу полного спина, приведенные в теории атома, полностью относятся и к молекуле.

При классификации электронного терма молекулы мультиплетность $2S + 1$, как и у атома, указывают в виде индекса в верхнем левом углу при квантовом числе Λ , т. е. в виде $^{2S+1}\Lambda$.

Покажем далее, что при отражении координат электронов в любой плоскости, проходящей через ядра молекулы (т. е. через ось z) гамильтониан $\hat{H}_{эл}$ не изменяется. Иными словами, покажем, что гамильтониан коммутирует с оператором отражения. В этом легко убедиться, если, например, плоскость, в которой происходит отражение, выбрать так, чтобы она проходила через оси z и y . В этом случае отражение соответствует замене всех координат $x_i \rightarrow -x_i$. Но так как взаимодействие зависит только от расстояния между частицами $(x_1 - x_2)^2$, то коммутативность гамильтониана и оператора отражения становится очевидной. Отсюда следует, что оператор $\hat{H}_{эл}$ и оператор отражения в плоскости, проходящей через ось молекулы, имеют общие собственные функции. Поэтому стационарные состояния могут характеризоваться, кроме собственных чисел Λ , собственными значениями P_i оператора отражения. Последние, как легко видеть, принимают два значения $P_i = \pm 1$. Дело, однако, осложняется тем, что оператор проекции момента \hat{L}_z не коммутирует с оператором отражения. Действительно, оператор проекции момента на ось z имеет вид

$$\hat{L}_z = -i\hbar y \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar x \frac{\partial}{\partial y}.$$

При отражении в плоскости zy координата x будет изменять свой знак, в то время как y остается неизменным. Отсюда непосредственно следует, что операторы \hat{P}_i и \hat{L}_z не коммутируют. Поэтому нельзя одновременно характеризовать молекулярные термы с помощью величины Λ и P_i , за исключением термов, у которых проекция момента $L_z = 0$. В последнем случае возможны состояния с четностью $P_i = 1$ и четностью $P_i = -1$, которые обозначаются как Σ^+ и Σ^- .

Волновые функции, отвечающие этим состояниям, соответственно изменяют и не изменяют знак при воздействии оператора \hat{P}_i отражения в плоскости, проходящей через ядра молекул.

Рассмотрим теперь частный случай молекулы с одинаковыми ядрами. Если выбрать начало координат в точке, лежащей на оси z и делящей расстояние между ядрами пополам, то легко видеть, что оператор инверсии электронных координат (отвечающий замене всех координат электронов на обратные $r_i \rightarrow -r_i$) коммутирует с оператором гамильтона $\hat{H}_{эл}$. Так как одновременно с $\hat{H}_{эл}$ коммутирует оператор \hat{P}_i отражения

электронных координат в плоскости, проходящей через ядра молекул, то состояние с $L=0$ может характеризоваться тремя собственными значениями $\Lambda = 0$, $P_i = \pm 1$ и собственными значениями оператора инверсии (см. § 33). Последние имеют два значения ± 1 , обозначаемые буквами g (четное состояние) и u (нечетное состояние). Эти индексы помещаются справа внизу. Например, ${}^1\Sigma_g^+$ отвечает терму, волновая функция которого четна, не меняет знака при воздействии оператора отражения в плоскости, проходящей через ось z , проекция момента на ось z равна нулю, терм синглетный. Мы знаем далее, что оператор инверсии коммутирует с оператором L_z . Поэтому состояния с $\Lambda \neq 0$ также могут быть как четными, так и нечетными. Иными словами, возможны состояния Π_u , Π_g , Δ_u , Δ_g и т. д.

Остановимся на вопросе о вырождении электронных термов. Если Λ задано, то это означает, что определена абсолютная величина проекции момента на ось z . Так как энергия системы не может зависеть от ориентации проекции момента относительно оси z , т. е. одинакова при $L_z = +\Lambda$ и $L_z = -\Lambda$, то мы приходим к выводу, что каждый терм с $L_z \neq 0$ двукратно вырожден. Укажем, наконец, что энергия электронных термов молекулы того же порядка, что и энергия атомных термов.

§ 79. Молекула водорода, понятие о теории химической связи

Единственной молекулой, для которой удастся получить достаточно точное решение уравнения для электронного терма, является молекула водорода. Вычисление терма молекулы водорода имеет важное принципиальное значение.

Если отсчитывать энергию от энергии неподвижных разведенных атомов, то стабильной молекуле отвечают отрицательные значения электронных термов. Энергия (отрицательная) молекулы является мерой химической связи образующих ее атомов. Таким образом, расчет электронных термов молекулы является вместе с тем количественной теорией химической связи между атомами.

Установление природы химической связи является одним из фундаментальных результатов квантовой механики.

До появления квантовой механики не существовало каких-либо обоснованных представлений о природе химической связи, в особенности о природе гомеоплярных молекул. Напомним, что под гомеоплярными молекулами понимают молекулы, построенные из нейтральных атомов. К таким молекулам относятся, например, молекулы, содержащие одинаковые атомы. Мы попытаемся на примере молекулы водорода выяснить некоторые характерные особенности теории химической связи.