

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
Совместная программа CRDF и Министерства образования России
«Фундаментальное образование и высшее образование»
Научно-образовательный центр Казанского государственного
университета «Материалы и технологии XXI века»

АМИНОВА Р.М.

ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Казань - 2004

Печатается по решению Редакционно-издательского совета
физического факультета

УДК 541.67

Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии

Учебное пособие для студентов и магистрантов физического и
химического факультетов Казанского государственного университета.
Казань 2004, с.

В настоящем пособии дано описание основных квантовомеханических принципов и приближений, которые лежат в основе современных методов квантовой химии. В пособие включен частично материал лекционных курсов, которые читаются студентам химического и физического факультетов Казанского университета. Изложены общие вопросы теории строения атомов и молекул, неэмпирические и полуэмпирические методы и приближения, квантовохимическая терминология. Знание этих положений необходимо для понимания литературного материала, грамотного и осмысленного использования квантовохимических методов в учебных и научных целях, для критического анализа получаемых численных результатов.

Пособие написано с целью подготовить студентов и аспирантов к пониманию языка современной квантовой химии, а также к самостоятельным компьютерным вычислениям электронного строения, пространственной структуры и физико-химических свойств различных молекулярных систем.

Рецензент:

Чмутова Г.А., профессор Казанского государственного университета,
доктор химических наук

Физический факультет Казанского государственного университета

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1. Электронное строение водородоподобных атомов	
1.1 Уравнение Шредингера для атома водорода. Квантовые числа, их физический смысл	
1.2 Расчет среднего расстояния между электроном и ядром в атоме водорода	
2. Многоэлектронные атомы	
2.1 Классификация атомных состояний. Квантовые числа полного орбитального и спинового моментов	
2.2. Спин-орбитальные взаимодействия. Квантовое число полного момента	
2.3 Термы многоэлектронных атомов. Правила Гунда	
2.4 Таблица микросостояний атомов	
3. Атом в магнитном поле	
3.1. Магнитные моменты многоэлектронного атома	
3.2 Эффект Зеемана	
4. Метод самосогласованного поля Хартри для атомов	
5. Волновые функции многоэлектронных атомных и молекулярных систем. Детерминант Слейтера и принцип Паули	
6. Детерминанты Слетера для различных состояний двухэлектронной системы	
7. Различные приближения метода Хартри-Фока	
7.1. Уравнения для спин-орбиталей общего вида	
7.2. Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей. Неограниченный метод Хартри-Фока	
7.3. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками	
7.4. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с незамкнутыми оболочками	

- 7.5. Волновая функция атома лития в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри-Фока
- 7.6. Расширенный метод Хартри-Фока, или приближение НХФ с проекцией (НХФП)

8. Молекулярные орбитали. Уравнения Хартри-Фока-Рутана в методе самосогласованного поля

9. Открытые оболочки в методе самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутана

10. Проблема учета электронной корреляции.

- 10.1. Метод конфигурационного взаимодействия

- 10.2. Расчет конфигурационного взаимодействия для молекулы водорода

- 10.3. Метод теории возмущений Меллера-Плессета

11. Полуэмпирические методы квантовой химии

- 11.1. CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX)

- 11.2. Детали вычисления конфигурационного взаимодействия в программе МОРАС

- 11.3. Термохимия в программе МОРАС

- 11.4. Теплота образования молекулы

12. Анализ заселенностей по Малликену

13. Канонические и локализованные молекулярные орбитали.

Критерии локализации

14. Выбор базисных функций в квантовохимических расчетах неэмпирическими методами

- 14.1. Базис минимальный и расширенный

- 14.2. Атомные орбитали Слейтера

- 14.3. Базисные функции гауссова типа

- 14.4. Расщепленные базисные наборы, учет поляризации, диффузные функции

14.5. Методы вычисления интегралов на гауссовых функциях

14.6. Электростатическая интерпретация кулоновского
интеграла

15. Список ключевых слов, управляющих вычислительным процессом
в программе MORAC

16. Литература

Введение

Современные методы квантовой химии позволяют описать различные физико-химические свойства молекул, электронное и пространственное строение молекулярных систем - молекул и молекулярных кластеров в газовой фазе в основном состоянии с точностью, сравнимой с данными экспериментальных методов. Использование возможностей квантовомеханических вычислительных методов позволяет получать информацию о таких характеристиках молекулярных систем, которые порой недоступны или труднодоступны для экспериментального исследования (электронные и пространственные структуры переходных состояний и интермедиатов на поверхности потенциальной энергии молекулы в основном и возбужденном состоянии, электронное и геометрическое строение различного рода ассоциатов, молекулярных комплексов и кластеров с сильной и слабой межмолекулярной связью). В результате резко возросших возможностей современной компьютерной техники, с одной стороны, а также значительного усовершенствования вычислительных квантовохимических методов и алгоритмов современная квантовая химия обладает предсказательной силой, способной прогнозировать возможность существования новых химических структур, их строение и свойства, предсказывать новые эффекты.

В данном пособии дано описание терминологии квантовой химии, основных квантовомеханических принципов и приближений, лежащих в основе полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии. Знание этих положений необходимо для понимания квантовохимического литературного материала, грамотного и осмысленного использования квантовохимических методов в учебных и научных целях, а также критического анализа получаемых численных результатов.

Квантовая химия первоначально зародилась как наука об электронном строении, физических свойствах и превращении молекул в газовой фазе, основанная на квантовомеханических представлениях. В дальнейшем для

объяснения обширного экспериментального материала по строению и физико-химическим свойствам вещества в жидком и твердом состоянии наряду с квантовой механикой стали применяться методы статистической и математической физики, вычислительной математики. Таким образом, современная квантовая химия - это обширная наука, имеющая своим предметом теоретическое исследование строения, свойств и превращения веществ на атомно-молекулярном уровне с помощью методов квантовой механики, статистической физики, вычислительной математики и математической физики.

Еще сравнительно недавно при оценке вклада квантовой химии в химическую науку указывалось на то, что она объяснила многие химические явления и закономерности, создала систему понятий и язык современной химии, вложила физический смысл в существовавшие химические представления. В настоящее время методы квантовой химии достигли такого уровня развития, когда они могут реально удовлетворить многие запросы экспериментаторов. Современная квантовая химия стала наряду с другими физическими и физико-химическими методами эффективным инструментом исследования строения, свойств и реакционной способности молекул в руках не только теоретиков, но и химиков-экспериментаторов, а также биологов.

Современная квантовая химия оказывается способной не только объяснять, но и предвидеть возможность существования новых химических соединений, прогнозировать структуру и свойства молекул и молекулярных кластеров в газовой фазе и в растворителе, предсказывать новые эффекты, рекомендовать оптимальный путь синтеза нового соединения с намеченными свойствами.

Примером предсказательных возможностей квантовой химии может служить история открытия новой формы молекул в форме усеченного икосаэдра (фуллеренов), состоящих из замкнутых полиэдров, построенных из 60 (70) атомов углерода и не имеющих никаких заместителей. Такие структуры экспериментально были обнаружены в 1985 г. в масс-спектрах

паров графита. Между тем теоретические предсказания на основе квантовохимических расчетов относительно возможности существования подобных молекулярных структур были сделаны еще в 1973 г. советскими учеными Д. Бочваром и Е. Гальперн.

В химии одним из незыблемых постулатов является представление о том, что максимальная валентность атома углерода равна четырем, и, следовательно, с одновалентными лигандами его максимальное координационное число должно равняться четырем. Однако в 1982-1983 г.г. Шлеер с сотрудниками с помощью неэмпирических расчетов предсказал существование стабильных молекул CLi_5 , CLi_6 , а также OLi_5 , OLi_4 , ONa_3 , ONa_4 и других гиперлитиевых и гипернатриевых молекул, существование многих из которых было подтверждено экспериментально.

В зависимости от способов приближенного решения уравнения Шредингера для молекулярных систем различают *полуэмпирические* методы и *неэмпирические* методы квантовой химии.

В настоящее время широко доступным для пользователей стал пакет квантовохимических программ MOPAC, который позволяет проводить расчеты энергии, электронного строения и свойств молекул, их реакционной способности, структуры переходных состояний и электронных спектров с использованием полуэмпирических методов. Кроме того широко используются пакеты программ GAMESS и GAUSSIAN, позволяющие проводить вычисления на неэмпирическом уровне.

1. Электронное строение водородоподобных атомов

1.1. Уравнение Шредингера для атома водорода. Квантовые числа, их физический смысл

Важное место в квантовой химии занимает такое понятие как атомные волновые функции, в частности, водородоподобные атомные орбитали (АО). Примером водородоподобных атомов являются ионизованные атомы He^+ , Li^{2+} , атомы щелочных металлов и другие атомы, на внешней атомной

орбитали которых имеется один электрон с зарядом $-e$. Этот электрон с зарядом $-e$ движется в некотором эффективном потенциальном поле, создаваемом ядром с зарядом $+Ze$ и внутренними электронами атома. В результате экранирования внутренними электронами положительного заряда ядра эффективное потенциальное поле, действующее на внешний электрон, создается зарядом $Z'_{\text{эфф}}$, который по величине меньше истинного заряда ядра.

Волновые функции водородоподобных атомных орбиталей могут быть получены на основе решения уравнения Шредингера для стационарных состояний атома водорода

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1.1)$$

Здесь Ψ_n - волновые функции стационарных состояний атома водорода, E_n - уровни энергии этих состояний, H - гамильтониан (оператор, соответствующий энергии системы), который для атома водорода имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.2)$$

В уравнении (1.2) первое слагаемое - оператор кинетической энергии электрона в атоме водорода, второе - описывает кулоновское притяжение между электроном с зарядом e и ядром, r - расстояние от ядра до электрона. Решение уравнения (1.1) с гамильтонианом (1.2) удобно провести в сферической системе координат, в которой оператор Лапласа $\nabla^2 = \Delta$ имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi} \quad (1.3)$$

$$\Delta_{\theta,\varphi} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (1.4)$$

В результате в уравнении (1.1) угловые переменные (θ - полярный угол, φ - азимутальный угол) и члены, зависящие от расстояния r , разделяются, и волновые функции стационарных состояний можно представить в виде

произведения двух функций, одна из которых зависит только от r , а другая - от угловых переменных

$$\psi = R(r)Y(\vartheta, \varphi) \quad (1.5)$$

При движении в поле центральной силы потенциальная энергия зависит лишь от расстояния r от ядра, а полная энергия E системы, квадрат момента импульса (или орбитальный момент) M^2 и одна из проекций орбитального момента - M_z сохраняются, то есть они являются *интегралами движения*. Следовательно, операторы, соответствующие квадрату орбитального момента

$$M^2 = -\hbar^2 \Delta_{\vartheta, \varphi}, \quad (1.6)$$

проекции орбитального момента на некоторое направление (например, ось z)

$$M_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (1.7)$$

должны коммутировать с оператором энергии \hat{H} и, как следствие из квантовой механики, должны иметь общие собственные функции.

В соответствии с формальной схемой квантовой механики каждой физической величине (например, энергии E , квадрату орбитального момента M^2 , проекции орбитального момента M_z) сопоставляется самосопряженный оператор \hat{M}^2, \hat{M}_z , при этом экспериментально наблюдаемыми могут быть только те значения M_n^2 и M_{zn} , которые являются собственными значениями уравнений на собственные функции и собственные значения операторов M^2 и M_z

$$\hat{M}^2 \psi = M_n^2 \psi \quad (1.8)$$

$$\hat{M}_z \psi = M_{zn} \psi \quad (1.9)$$

Подставляя сюда выражения (1.5) и (1.6) и решая, получим, что собственные значения операторов квадрата орбитального момента электрона M^2 и проекции орбитального момента M_Z будут, соответственно, иметь вид

$$M^2 = \hbar^2 l(l+1); \quad l = 0, 1, 2, 3... \quad (1.10)$$

$$M_Z = \hbar m_l, \quad m_l = l, l-1, l-2, \dots -l. \quad (1.11)$$

Здесь l называется орбитальным квантовым числом, а m_l - магнитным квантовым числом. Соответствующие собственные функции операторов M^2 и M_Z будут

$$\psi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_l^{(m)}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (1.12)$$

В (1.12) $P_l^{(m)}$ - функция от полиномов Лежандра. Решение уравнения Шредингера для радиальной части приводит к волновой функции, которая определяется полиномами Лягерра

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1} \quad (1.13)$$

$$L_n^m(x) = \frac{d^m}{dx^m} \left[e^x \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^n) \right] \quad (1.14)$$

В формуле (1.13) n - главное квантовое число, которое может принимать дискретный ряд значений

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

От величины n зависит энергия атома водорода, равная

$$E_n = - \frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} \quad (1.15)$$

Точно такая формула была получена в 1912 г. Н. Бором на основании полуклассической теории и квантовых постулатов о существовании стационарных состояний электрона в атоме с энергией $E_{n(m)}$ и условия частот

$$h\nu = E_n - E_m, \quad (1.16)$$

где h - постоянная Планка, а ν - частота перехода из состояния с энергией E_m в состояние с энергией E_n . В своей теории Бор впервые предположил, что из всех возможных движений электрона вокруг ядра, стационарными являются только такие, для которых момент импульса составляет целое число квантов \hbar ($\hbar = h/2\pi$). Рассчитанный Бором радиус первой (боровской) орбиты (ближайшей к ядру) составляет $a = \hbar^2 / me^2 = 5,281 \cdot 10^{-2}$ нм. Эта величина является единицей длины в так называемой **атомной системе единиц**, в которой за единицу приняты масса электрона, заряд протона и постоянная Планка \hbar .

Справедливость полученного строгим расчетом выражения (1.15) подкрепляется согласием с экспериментально открытой в 1885 формулой Бальмера для частот излучения ν линий в спектре атома водорода

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.17)$$

В этой формуле n_1 и n_2 - целые числа, причем n_1 может принимать целочисленные значения 1, 2, 3, ..., а $n_2 \geq n_1 + 1$. При $n_1 = 2$ и $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ получается серия линий, которая попадает в область видимой части спектра и поэтому была открыта первой (серия Бальмера). В ультрафиолетовой области наблюдается серия Лаймана ($n_1 = 1, n_2 = 2, 3, 4, \dots$), в инфракрасном диапазоне - серия Пашена ($n_1 = 3, n_2 = 4, 5, \dots$), серия Брэккета ($n_1 = 4, n_2 = 5, 6, \dots$), серия Пфунда ($n_1 = 5, n_2 = 6, 7, \dots$).

Теория позволила придать физический смысл константе R (постоянная Ридберга-Ритца). На основании формул (1.15) - (1.17) можно записать

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 109737,40 \text{ см}^{-1}$$

Эта величина хорошо согласуется с данными эксперимента.

Таким образом, требования конечности и непрерывности, налагаемые в ходе решения уравнения Шредингера на волновую функцию, привели к тому, что квантовые числа n , l , m_l могут принимать строго определенные дискретные целочисленные значения. Волновую функцию, соответствующую определенному набору квантовых чисел n, l, m_l , называют **атомной орбиталью** (АО).

Уравнение Шредингера описывает состояния электрона, движущегося в трехмерном пространстве. При этом требования теории относительности никак не учитываются. Если же их учесть, то уравнение Шредингера следует заменить другим, релятивистским уравнением Дирака, из которого непосредственно вытекает существование у электрона собственного момента импульса, а следовательно, и собственного магнитного момента. Собственный момент электрона S называют спиновым (или просто **спином**). Математические выражения для квадрата спинового момента импульса электрона S^2 и его проекции на ось квантования z (S_z) полностью аналогичны выражениям для квадрата орбитального момента M и его проекции M_z (сравни с формулами (1.10) и (1.11));

$$S^2 = \hbar^2 s(s+1) \quad s = +1/2 \quad (1.18)$$

$$S_z = \hbar m_s \quad m_s = \pm 1/2 \quad (1.19)$$

В отличие от l квантовое число спинового момента (s) может принимать лишь одно значение - $s=1/2$, и тогда спиновый момент электрона равен

$$S = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}. \quad (1.20)$$

В (1.19) m_s - магнитное спиновое квантовое число. m_s , так же как и магнитное квантовое число m_l , характеризует проекцию магнитного момента на некоторое выделенное направление (например, вдоль оси z). Любому механическому моменту (орбитальному или спиновому) можно сопоставить соответствующий магнитный момент: μ_l - орбитальный магнитный момент, μ_s - спиновый магнитный момент, которые связаны соотношениями

$$\frac{\mu_l}{M} = \frac{e}{2mc} = \gamma, \quad \frac{\mu_s}{S} = \frac{e}{mc} = 2\gamma \quad (1.21)$$

С учетом формул (1.11) и (1.19) проекции моментов на направление z будут, соответственно, принимать значения

$$\mu_{lz} = \gamma M_z = \gamma \hbar m_l = \beta_m m_l \quad (1.22)$$

$$\mu_{sz} = 2\gamma S_z = 2\gamma \hbar m_s = 2\beta_m m_s \quad (1.23)$$

где величина $\beta_m = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2731 \cdot 10^{-21}$ эрг/г.с представляет собой атомную

единицу магнитного момента, называемую **магнетоном Бора**.

Таким образом, m_s - четвертое квантовое число, которое характеризует состояние электрона в атоме. В соответствии с **принципом Паули** в атоме не может быть двух электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел. Состояния любых двух электронов должны различаться хотя бы одним квантовым числом.

Для классификации электронных состояний в зависимости от орбитального квантового числа l приняты следующие буквенные обозначения:

l	0	1	2	3	4	5
обозначение	s	p	d	f	g	h

Функцию с $l=0$ называют s-функцией, с $l=1$ - p-функцией, с $l=2$ - d-функцией и т.д. В обозначении атомной орбитали указывается не только угловая зависимость соответствующей волновой функции, но также и ее главное

квантовое число - ns, np, nd, nf и т.д. Орбитали с n=1 называют К-оболочкой, с n=2 -L-оболочкой, с n=3 -М-оболочкой и т.д. Максимальное число электронов в К-оболочке равно 2 -(1s²), в L-оболочке равно 8 -(2s²2p⁶), М-оболочка содержит 18 электронов -(3s²3p⁶3d¹⁰), N-оболочка содержит 32 электрона - (4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴).

В атомной спектроскопии стационарные состояния атома принято называть *термами*. Согласно (1.15) энергия термов атома водорода определяется постоянной Ридберга и главным квантовым числом n. При этом каждому значению энергии соответствует не одна, а несколько волновых функций, другими словами, одно и то же значение энергии может реализовываться в разных состояниях. Такие состояния называются *вырожденными*. Определим кратность вырождения, а именно, - сколько волновых функций описывают состояния с одинаковым значением энергии E_n. Вследствие сферической симметрии все пространственные направления в атоме эквивалентны. Это приводит к тому, что все состояния с разными значениями магнитного квантового числа m_l имеют одинаковую энергию (вырождены). Поскольку число таких состояний равно (2l+1) и для каждого значения n орбитальное квантовое число принимает значения 0, 1, 2,.....n-1, то в общем случае каждому значению n соответствует n² волновых функций, так как

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (1.24)$$

Учитывая, что для каждого значения n, l, m_l возможны два состояния с разными значениями магнитного спинового квантового числа m_s, то каждый терм атома водорода вырожден 2n² раз. Если же учесть, что многие ядра обладают собственным механическим моментом (спин ядра) I, и число состояний с разными значениями проекции спинового момента ядра равно (2I+1), то число вырожденных состояний станет равным 2n²(2I+1).

Свойства атомов зависят от пространственного распределения электронной плотности, которое определяется видом волновой функции. Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства зависит как от радиальной $R_{nl}(r)$, так и от угловой $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ частей атомной орбитали. Рассмотрим более подробно сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (формула (1.12)). Как можно видеть, эти функции являются комплексными. Между тем в большинстве случаев удобнее работать с действительными функциями. Согласно принципу суперпозиции, если две волновые функции описывают состояние системы, то их линейная комбинация также будет решением уравнения Шредингера с тем же собственным значением. Используя линейные комбинации сферических гармоник с одним и тем же значением l , можно получить, например,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi \quad (1.25)$$

Поскольку $(\sin \theta \cos \varphi)$ выражает угловую зависимость x -компоненты радиуса-вектора \mathbf{r} , линейная комбинация (1.25) описывает угловую зависимость орбитали, которую естественно назвать атомной орбиталью p_x . Аналогичным образом, составляя соответствующие линейные комбинации сферических гармоник Y_{lm} , можно получить угловые зависимости, соответствующие функциям p_y , p_z , а также пяти d -орбиталям (Таблица 1).

Таблица 1

Угловая зависимость атомных орбиталей

орбитали	линейные комбинации	угловая зависимость
s	Y_{00}	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
p_z	Y_{10}	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
p_x	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{11} + Y_{1-1})$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$

p_y	$-\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1})$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$
d_{z^2}	Y_{20}	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3 \cos^2 \theta - 1)$
d_{xz}	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{21} + Y_{2-1})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$
d_{yz}	$-\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$
$d_{x^2-y^2}$	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{22} + Y_{2-2})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$
d_{xy}	$-\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2})$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$

Орбитали $d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ имеют угловую зависимость, которая совпадает с угловой зависимостью координатных индексов z^2, xy, xz, yz, x^2-y^2 , соответственно.

1.2 Расчет среднего расстояния между электроном и ядром в атоме водорода

Зная полную волновую функцию системы Ψ , можно вычислить любые ее свойства. Так, если какой-то физической величине f соответствует квантовомеханический оператор F , то среднее значение этой физической величины будет определяться интегралом

$$\bar{f} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dv \quad (1.26)$$

Найдем среднее расстояние между ядром и электроном в основном состоянии атома водорода. Волновая функция этого состояния имеет вид

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0} \quad (1.27)$$

Используя определение (1.26), найдем

$$\bar{r} = \int \Psi_{1s}^* r \Psi_{1s} dv = \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{4}{a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr$$

Используя формулу для интеграла вида

$$\int_0^\infty x^k e^{-ax} dx = \frac{k!}{a^{k+1}}, \quad (1.28)$$

получим для среднего расстояния электрона от ядра в основном состоянии атома водорода значение, равное полутора радиусам первой боровской орбиты $\bar{r} = \frac{3}{2} a_0$.

Сравним это значение с наиболее вероятным положением электрона в атоме. Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями r и $(r+dr)$ составляет

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = \\ & = [R_{nl}(r)]^2 r^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [Y_{lm}(\vartheta, \varphi)]^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \\ & = [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \end{aligned} \quad (1.29)$$

Плотность вероятности нахождения электрона от ядра на расстоянии r в основном $1s$ - состоянии равна

$$P(r) = [R_{nl}(r)]^2 r^2 = \frac{1}{a_0^3} r^2 e^{-2r/a_0} \quad (1.30)$$

Максимальное значение этой функции, соответствующее наиболее вероятному положению электрона, может быть найдено из экстремума

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{2r}{a_0^3} e^{-2r/a_0} - \frac{2r^2}{a_0^4} e^{-2r/a_0} = 0; \quad r_{\text{вер}} = a_0 \quad (1.31)$$

Таким образом, наиболее вероятное расстояние электрона от ядра точно совпадает с радиусом первой боровской орбиты.

2. Многоэлектронные атомы

2.1 Классификация атомных состояний. Квантовые числа полного орбитального и спинового моментов

Распределение электронов по орбиталям с указанием значений главного квантового числа n , орбитального квантового числа l и количества s -, p -, d - и f -электронов называется *электронной конфигурацией* атома. Например, электронная конфигурация атома водорода - $1s^1$ (это основное состояние), но атом водорода может находиться в возбужденном состоянии - в электронных конфигурациях типа $2s^1$, $2p^1$, $3s^1$ и т.д. Электронная конфигурация основного состояния атома лития - $1s^2 2s^1$. Возбужденные состояния атома лития могут быть представлены конфигурациями $1s^2 2p^1$, $1s^1 2p^1 3s^1$, $1s^2 3s^1$ и т.д. Электроны, которые занимают орбитали с одинаковыми квантовыми числами n и l , называются *эквивалентными*. Например, два электрона в конфигурации $2p^2$ - эквивалентны, а в конфигурации $2p^1 3p^1$ два электрона *неэквивалентны*.

Выше речь шла о квантовомеханическом описании состояний одного электрона. Если электронов в атоме много, то в поведении такой системы появляются особенности, которые нельзя вывести из прежних положений квантовой механики, и потому их следует рассматривать как самостоятельные квантовомеханические постулаты. Физический смысл имеют теперь *полный орбитальный момент L* и *полный спиновый момент S* всей совокупности электронов, которые для сравнительно легких атомов являются *интегралами движения*. Волновые функции атома являются в этом случае решениями уравнений типа (1.8), (1.9) для

операторов $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ и определяются квантовыми числами: L - полного орбитального момента, S - полного спинового момента, M_L - проекции L_z полного момента и M_S - проекции S_z полного спинового момента. Квантовые числа M_L и M_S могут принимать дискретный ряд значений

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L, \quad \text{всего } 2L+1 \text{ значений} \quad (2.1)$$

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S, \quad \text{всего } 2S+1 \text{ значений} \quad (2.2)$$

Абсолютные значения полных моментов - величины квантованные, равные

$$|L| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \quad \text{и} \quad |S| = \hbar\sqrt{S(S+1)}.$$

Для замкнутых оболочек s^2, p^6, d^{10}, f^{14} и т.д. L и S равны нулю, и при вычислении L и S для различных электронных конфигураций необходимо рассматривать электроны только в незаполненных оболочках. Для двух электронов с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 квантовое число L принимает значения

$$L = (l_1+l_2), (l_1+l_2-1), (l_1+l_2-2), \dots, |l_1 - l_2|. \quad (2.3)$$

Если имеется три электрона с $l_i \neq 0$, то сложение моментов можно произвести путем последовательного сложения вначале l_1 для двух электронов и потом сложения каждого из полученных значений L с l_3 .

Квантовое число полного спина может принимать следующие дискретные значения

$$S = N/2, N/2-1, N/2-2, \dots, 1/2 \text{ (или } 0), \quad (2.4)$$

где N - число электронов в незамкнутой оболочке. В зависимости от того, является ли N четным или нечетным, значения N , соответственно, будут целыми или полуцелыми.

Совокупность состояний с одними и теми же значениями L и S (но разными M_L и M_S) называется атомным *термом*.

По аналогии с буквенными обозначениями орбиталей в атоме водорода термы с различными L обозначаются следующим образом

L	0	1	2	3	4	5
обозначение	S	P	D	F	G	H

Каждый терм вырожден, так как проекции L и S могут принимать разные значения (2.3), (2.4). При заданном значении суммарного спина S число возможных проекций полного спинового момента на направление магнитного поля равно $(2S + 1)$. Если, к примеру, $S = 1$ ($M_S = 1, 0, -1$), z -компонента спинового углового момента может быть направлена вдоль поля, перпендикулярно полю и против поля. Степень вырождения терма по спину называется **мультиплетностью** терма, которая указывается в символе терма слева наверху.

Например, для двух неэквивалентных p -электронов $l_1 = 1, l_2 = 1, L = 2, 1, 0$. Соответствующие термы будут D, P, S. Квантовое число S будет равно 1, 0. Следовательно, мультиплетность будет равна 3 и 1, и возможные термы будут.. $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$.

2.2. Спин-орбитальные взаимодействия.

Квантовое число полного момента

Описанные выше правила сложения моментов производились по схеме, которую принято называть **связью Рассел-Саундерса (LS-связь)**. Каждому терму с заданными L и S отвечают несколько возможных значений полного момента $J=L+S$, причем величины $|J|$, так же, как и $|L|, |S|$, квантуются

$$|J| = \hbar \sqrt{J(J + 1)}, \tag{2.5}$$

где J является **квантовым числом полного углового момента атома** и принимает только положительные целые и полуцелые значения

$$J=L+S, \quad L+S-1, \dots, \quad |L - S|. \tag{2.6}$$

Проекция полного момента J на ось z принимает дискретный ряд значений

$$M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J \quad (2.7)$$

то есть всего значений равно $(2J + 1)$.

Все эти состояния в рассматриваемом приближении вырождены, имеют одинаковую энергию. Между тем полный орбитальный и спиновый моменты количества движения в атоме не независимы друг от друга, так как с каждым из них связан магнитный момент, создаваемый этими движениями. Взаимодействия магнитных полей, создаваемых этими моментами, называется *спин-орбитальным взаимодействием*. С учетом спин-орбитального взаимодействия два направления спина - вдоль орбитального магнитного поля и противоположное ему - становятся неравноправными, и соответствующие им состояния различаются на величину порядка энергии спин-орбитального взаимодействия.

Оператор энергии взаимодействия спина электрона с магнитным полем его орбитального движения в атоме выводится в релятивистском приближении из уравнения Дирака и имеет вид

$$H_{so} = \xi(r) \hat{l} \hat{s}, \quad \xi(r) = -\frac{e}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r}, \quad (2.8)$$

где $V(r_i)$ - потенциал кулоновского поля ядра. Постоянная спин-орбитальной связи для электронов определенной конфигурации равна

$$\zeta_{nl} = \hbar^2 \int \xi(r) R_{nl}^2(r) r^2 dr. \quad (2.9)$$

В случае LS связи оператор спин-орбитального взаимодействия можно свести к виду

$$\hat{H}_{so} = \lambda \hat{L} \hat{S} \quad (2.10)$$

где λ - называется константой спин-орбитальной связи атома (или иона). Константа λ играет важную роль в квантовой химии и теории физических методов исследования молекул. В отличие от аналогичной константы для одного электрона λ может быть как положительной, так и отрицательной. При $\lambda > 0$ наиболее низкой из компонент мультиплетного уровня является

уровень с наименьшим возможным J , то есть $J = |L - S|$. Если же $\lambda < 0$, то наиболее низким является уровень с $J = L + S$. Величину λ удобно определять из эмпирических данных на основе **правила интервалов Ланде** (2.11) для разности энергий двух соседних подуровней с разными J

$$\Delta E_J = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (2.11)$$

которое нетрудно получить, подставляя в (2.12) (которое нетрудно получить из (2.10)) собственные значения, отвечающие собственным состояниям операторов J^2, L^2, S^2

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2} \lambda [\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2] \quad (2.12)$$

Рассмотрим в качестве примера терм 3D , для которого $L=2, S=1$, значит $J=3, 2, 1$. Поэтому $\Delta E_3=2\lambda, \Delta E_2=-\lambda, \Delta E_1=-3\lambda$.

Таблица 2.1

Значение константы спин-орбитальной связи для ионов переходных металлов в основном состоянии

ИОН	электронная конфигурация	Основной терм	$\lambda, \text{см}^{-1}$	ИОН	электронная конфигурация	Основной терм	$\lambda, \text{см}^{-1}$
Ti ³⁺	d ¹	2D	154	Mn ²⁺	d ⁵	6S	0
V ³⁺	d ²	3F	104	Fe ³⁺	d ⁵	6S	0
V ²⁺	d ³	4F	55	Fe ²⁺	d ⁶	5D	-100
Cr ³⁺	d ³	4F	87	Co ²⁺	d ⁷	4F	-180
Cr ²⁺	d ⁴	5D	57	Ni ²⁺	d ⁸	3F	-335
Mn ³⁺	d ⁴	5D	85	Cu ²⁺	d ⁹	3D	-852

В таблице 2.1 приведены значения констант спин-орбитальной связи для некоторых ионов, из которой видно, что λ больше 0 для конфигураций d^n где n меньше 5, и λ меньше 0, если n больше 5.

Спин-орбитальные эффекты в комплексах многих ионов переходных металлов по величине значительно превышают соответствующие взаимодействия в органических свободных радикалах, и они существенны для понимания, в частности, явления электронного парамагнитного резонанса.

В тяжелых атомах спин-орбитальное взаимодействие может быть сравнимо с энергией кулоновского взаимодействия электронов, и в этом случае отдельное суммирование орбитальных моментов электронов в полный момент L и спинов электронов в полный спин S необоснованно.

Подобная ситуация реализуется, например, и в случае двухэлектронной системы, если один из электронов возбудить на очень высоколежащую орбиту. Тогда расстояние между электронами будет весьма значительным и кулоновское взаимодействие небольшим, по порядку величины сравнимым со спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае энергетические состояния атома необходимо определять с одновременным учетом как спин-орбитального взаимодействия, так и кулоновского отталкивания. Приближение Рассела-Саундерса при увеличении атомного номера (при $Z > 30$) становится неприменимым, и теперь необходимо вначале суммировать спиновый и орбитальный моменты каждого электрона $j_i = l_i + s_i$, а полученные полные моменты каждого электрона суммировать между собой. Такое приближение называется *jj - связью*. Оно реализуется для атомов свинца, олова, германия.

2.3 Термы многоэлектронных атомов. Правила Гунда

Как отмечалось выше, определенное энергетическое состояние атома называется атомным *термом*. Классификация термов (в приближении LS - связи) осуществляется в соответствии с величинами орбитального, спинового

и полного моментов атома. Символически терм обозначают следующим образом - $2S+1L_J$, где *слева* вверху записывается *мультиплетность* состояния, *справа* внизу - *квантовое число полного момента* атома. Для данной конфигурации атома могут существовать несколько термов, порядок расположения которых по энергии определяется эмпирическими правилами Гунда.

1. Наименьшей энергией обладает терм с наибольшей мультиплетностью.
2. Среди термов с одинаковой мультиплетностью более стабильным будет тот, который имеет наибольшее значение L .
3. Если оболочка (типа nl) заполнена \leq половины, то более стабильным будет терм с минимальным значением J . Если оболочка заполнена более, чем наполовину, наименьшей энергией будет обладать терм с максимальным J .

Правила Гунда применимы только для определения терма основного состояния, и в этом случае их применение обосновано.

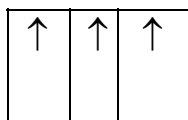
Для нахождения терма основного состояния атомов удобно пользоваться следующими правилами.

1. Записывается конфигурация незаполненных оболочек атома.
2. Электроны распределяются по соответствующим состояниям так, чтобы получить максимальные значения S и L , то есть составляется конфигурация с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшим значением магнитного квантового числа m_l .
3. Квантовые числа m_l неспаренных электронов суммируются и дают M_L . Полученная наибольшая величина M_L определяет величину квантового числа L .
4. По числу неспаренных электронов определяется квантовое число полного спинового момента S , а значит - мультиплетность терма $2S+1$.
5. В соответствии с третьим правилом Гунда находится квантовое число J .

Используя эти правила, найдем термы основных состояний некоторых атомов и ионов, учитывая, что закрытые оболочки всегда имеют терм 1S .

Атом азота N ($1s^2 2p^3$)

$2p^3$



1 0 -1 - квантовые числа m_l

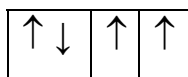
$M_L=0$, S - состояние, $S = 3/2$, следовательно, мультиплетность равна 4. $J = 3/2$.

Отметим, что в этом случае имеется только одно значение J с $L = 0$,

поскольку $|L + S| = |L - S| = 3/2$. В итоге имеем терм $^4S_{3/2}$.

Атом кислорода O ($1s^2 2p^4$)

$2p^4$



1 0 -1 - квантовые числа - m_l

$M_L = 1$, отсюда - P-состояние. $S = 1$, значит мультиплетность равна 3.

Возможные значения $J = 2, 1, 0$. Для закрытых оболочек L и S равны нулю.

Открытая оболочка заполнена более, чем наполовину, следовательно,

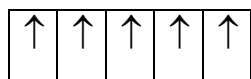
выбирается максимальное значение $J = 2$. В итоге терм основного состояния

атома кислорода - 3P_2 .

Атом хрома имеет незаполненную внешнюю оболочку $3d^5 4s^1$.

$3d^5$

$4s^1$



2 1 0 -1 -2 0 - (m_l)

Суммирование квантовых чисел m_l дает $M_L=0$, следовательно, имеем $L=0$,

отсюда - S -состояние. Квантовое число полного спина $S=3$, значит

мультиплетность равна 7. Имеется единственное значение $J=3$, в итоге терм

основного состояния атома хрома - 7S_3 .

Для основного состояния иона ванадия V^{3+} незаполненная оболочка-
($3d^2$). Клеточная диаграмма этой частицы будет иметь вид

$3d^2$

↑	↑
---	---

2 1 0 -1 -2 - (m_l). Суммирование квантовых чисел m_l даст квантовое число $M_L = 3$, квантовое число полного спина $S=1$. Квантовое число полного момента J принимает ряд значений $J = 4, 3, 2$. Отсюда возможные термы - ${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2$. Согласно третьему правилу Гунда терм с наимизшей энергией будет 3F_2 , поскольку оболочка заполнена менее, чем наполовину.

2.4 Таблица микросостояний атомов

Описанные выше правила позволяют определить только терм основного состояния. Для нахождения всех возможных термов данной электронной конфигурации можно воспользоваться процедурой, понятной из приведенной ниже таблицы 2.2. всех возможных микросостояний для конфигурации p^2 атома углерода. Эти микросостояния определяются различными значениями M_L и M_S , которые получаются суммированием всех возможных квантовых чисел m_l и m_s для двух p -электронов. Для каждого электрона орбитальное квантовое число l равно 1, следовательно, магнитные квантовые числа m_l для каждого электрона будут принимать значения 1, 0, -1, и спиновые состояния каждого электрона будут определяться магнитным спиновым числом $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. Таким образом, магнитные квантовые числа полного орбитального момента атома M_L и полного спинового момента атома M_S будут принимать значения

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2, \quad M_S = 1, 0, -1$$

Каждая клетка таблицы 2.2 соответствует состоянию с определенными M_L и M_S , причем данным значениям M_L и M_S могут соответствовать несколько

микросостояний с различными m_{l_i} и m_{s_i} . Так, например, состояние с $M_L=2$ и $M_S=1$ может быть получено единственным способом, когда оба электрона имеют $m_{l1}=m_{l2}=1$ и $m_{s1}=m_{s2}=1/2$. Для $M_L=0$ и $M_S=0$ существует три возможных микросостояния

1. $m_{l1}=m_{l2}=0, m_{s1}=1/2, m_{s2}=-1/2$;
2. $m_{l1}=1, m_{l2}=-1, m_{s1}=1/2, m_{s2}=-1/2$;
3. $m_{l1}=-1, m_{l2}=1, m_{s1}=1/2, m_{s2}=-1/2$.

Таблица 2

Возможные микросостояния для конфигурации p^2

	$M_S = 1$	0	-1
$M_L = 2$		(1+1-)	
1	(1+0+)	(1+0-)(1-0+)	(1-0-)
0	(1+-1+)	(1+-1-)(1--1+)(0+0-)	(1--1-)
-1	(-1+0+)	(-1+0-)(-1-0+)	(-1-0-)
-2		(-1+-1-)	

Необходимо учесть принцип тождественности частиц. Так как оба рассматриваемые p -электрона *эквивалентны*, то есть находятся в оболочке с одним и тем же значением главного квантового числа n , то их перестановка не должна приводить к новому состоянию. Из таблицы необходимо удалить наборы, не подчиняющиеся принципу Паули. Далее надо выделить совокупности состояний, отвечающих определенным значениям L и S . Так совокупность микросостояний с $M_L=1, 0, -1$ и $M_S=1, 0, -1$ соответствует терму с $L=1$ и $S=1$, или терму 3P . Далее выбирается другой набор, например, соответствующий максимальному значению $M_L=2$ и $M_S=0$:

$$M_L=2, 1, 0, -1, -2; \quad M_S=0$$

Этот набор относится к состоянию с $L = 2$, $S = 0$, что дает терм 1D . После выделения микросостояний, принадлежащих термам 3P и 1D , остается одно микросостояние с $M_L = 0$ и $M_S = 0$, что соответствует $L = 0$ и $S = 0$, и дает терм 1S .

В соответствии с правилами Гунда устойчивость полученных термов будет уменьшаться в направлении $^3P > ^1D > ^1S$. Терм 3P девятикратно вырожден, терм 1D - пятикратно вырожден, а терм 1S является невырожденным. Для терма 3P возможны значения $J = 2, 1, 0$. Согласно третьему правилу Гунда энергетическая устойчивость термов имеет следующий порядок $^3P_0 > ^3P_1 > ^3P_2$. Термом основного состояния является терм 3P_0 . Термы 1D и 1S имеют, соответственно, $J = 2$ и $J = 1$, т.е. записываются как 1D_2 и 1S_0 .

На рис.1 показано расположение термов для атома углерода в зависимости от кулоновских взаимодействий, с учетом спин-орбитальных взаимодействий, а также при помещении атома в магнитное поле (см. далее).

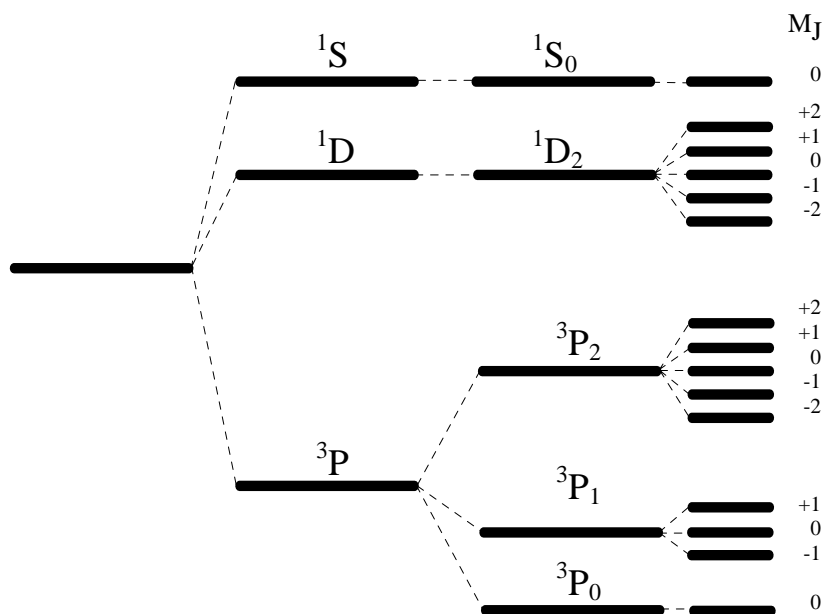


Рис.1

Отметим, что термы конфигураций, содержащих n эквивалентных электронов, совпадают с термами конфигураций, в которых не хватает n электронов до закрытой оболочки. Например, термы конфигураций p^2 и p^4 , d^1 и d^9 одинаковы. Так, для атома кислорода термы будут те же, что и для атома углерода (однако более стабильным теперь будет терм с наибольшим значением 3P_2). Это можно объяснить, рассматривая остающиеся до полного заполнения оболочки вакансии как положительные *дырки* в полностью заполненной электронами конфигурации. Так как энергия взаимодействия между заряженными частицами пропорциональна произведению зарядов, то взаимодействие между электронами будет тождественно взаимодействию между *дырками*.

Что касается обращения мультиплетов (возникших за счет спин-орбитального взаимодействия) в атоме кислорода по сравнению с углеродом, то тут можно порассуждать следующим образом. Выше мы видели, что согласно правилу интервалов Ланде (2.11) разность энергий соседних подуровней в мультиплете пропорциональна значению полного момента атома: $\Delta E = \lambda J$. Порядок же расположения подуровней в мультиплете зависит от знака константы спин-орбитальной связи λ . При рассмотрении терма 3D мы видели, что если λ положительна, то наименьшим будет мультиплет с наименьшим J . Для оболочек, заполненных менее, чем наполовину, $\lambda > 0$, и, значит, наименьшим по энергии будет мультиплет с меньшим J . Если же $\lambda < 0$, как это имеет место у оболочек, заполненных более, чем наполовину, то наименьшим будет мультиплет с наибольшим J .

Изменение знака λ при переходе от оболочек, заполненных менее, чем наполовину, к оболочкам, заполненным более, чем наполовину, можно объяснить следующим образом. Спин-орбитальное взаимодействие обусловлено взаимодействием спинового магнитного момента атома с магнитным полем, которое возникает вследствие орбитального движения

электронов. В первом случае орбитальное движение в атоме создается электронами, во втором случае - дырками. При одинаковом характере движения дырки создают магнитное поле, направленное в сторону, противоположную по сравнению с полем, создаваемым движением электронов. Поскольку энергия взаимодействия спинового магнитного момента с магнитным полем зависит от направления магнитного поля, это приводит к изменению знака константы спин-орбитального взаимодействия.

3. Атом в магнитном поле

Поведение атомно-молекулярных систем в магнитных полях позволяет получить уникальную информацию о строении вещества. Среди многих физических методов исследования структуры молекул методы ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса занимают особенно почетное место.

3.1. Магнитные моменты многоэлектронного атома

По аналогии с орбитальным и спиновым моментами одноэлектронного атома (1.21) для многоэлектронного атома орбитальный магнитный момент и спиновый магнитный момент можно записать в виде

$$\mu_L = \gamma L = \sqrt{L(L+1)}\beta_M, \quad \mu_S = 2\gamma S = 2\sqrt{S(S+1)}\beta_M$$

Полный магнитный момент μ_J складывается из спинового и орбитального моментов:

$$\mu_J = \mu_L + \mu_S,$$

или

$$\vec{\mu}_J = -\left\{ \left| \vec{\mu}_L \right| \cos(\angle L J) + \left| \vec{\mu}_S \right| \cos(\angle S J) \right\} \frac{\vec{J}}{|J|}.$$

Используя формулы скалярного произведения и соотношения

$$(SJ) = \frac{\hbar^2}{2} \{ (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) \};$$

$$(LJ) = \frac{\hbar^2}{2} \{ J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \},$$

перепишем момент в виде

$$\vec{\mu}_J = -\gamma g \vec{J},$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

называется фактором Ланде.

3.2 Эффект Зеемана

Ранее нами были рассмотрены энергетические состояния атома - **термы**. Энергия термов зависит от квантовых чисел L , S и J , но не зависит от магнитного квантового числа M_J , которое определяет проекцию полного момента J на направление магнитного поля, то есть терм $(2J+1)$ - кратно вырожден по значениям M_J . При помещении атома в магнитное поле вырождение снимается, и энергия терма становится зависимой от квантового числа проекции полного момента атома M_J .

Из классической физики известно, что энергия взаимодействия магнитного момента μ с магнитным полем B может быть записана в виде

$$E_{\text{int}} = -\vec{\mu}_J \vec{B}$$

Выбирая ось z вдоль поля, соответствующий гамильтониан можно представить в форме

$$H_{\text{int}} = \gamma g \hat{J}_z B.$$

Если магнитное поле невелико, т.е. энергия его взаимодействия со спиновым и орбитальным магнитными моментами меньше, чем энергия их взаимодействия друг с другом, то связь LS сохраняется. В этом случае для

нахождения средних значений оператора J_z можно использовать теорию возмущений первого порядка, которая приводит к выражению для энергии взаимодействия магнитного момента μ_J с полем B :

$$E_{\text{int}} = \gamma g \langle J_z \rangle B = \gamma g \hbar B M_J = g \beta_m M_J B.$$

Как видно, магнитное поле снимает вырождение по M_J , причем величина расщепления пропорциональна приложенному полю. Каждый уровень с квантовым числом расщепляется магнитным полем на $(2J+1)$ подуровень. На рис.1 показано расщепление спектральных линий атома углерода с учетом различных эффектов взаимодействия в атоме, а также в магнитном поле.

4. Метод самосогласованного поля Хартри для атомов

В отличие от атома водорода для многоэлектронных атомов с n электронами гамильтониан включает члены, которые учитывают кулоновские взаимодействия электронов между собой

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i>j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (4.1)$$

Здесь первый член - оператор кинетической энергии электронов, второй - оператор потенциальной энергии взаимодействия n электронов с ядром, r_i - расстояние электрона от ядра атома, r_{ij} - расстояние между электронами i и j , последняя сумма - оператор энергии межэлектронного отталкивания.

Одним из наиболее эффективных методов решения задач квантовой химии является **метод самосогласованного поля** Хартри. Идея метода заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными заменяется взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Это позволяет заменить потенциал вида $1/r_{ij}$, зависящий от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона.

Полная волновая функция в методе Хартри записывается в виде произведения волновых функций $\varphi_i(i)$ отдельных электронов:

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) \quad (4.2)$$

Форма этого соотношения предполагает взаимную независимость функций $\varphi_i(i)$ и, следовательно, независимость движения каждого электрона в атоме от всех остальных. Согласно вариационному принципу энергия системы E , вычисленная с приближенной функцией (4.2), будет всегда выше истинного значения гамильтониана

$$E = \sum_{i=1}^n \int \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) d\tau_1 \dots d\tau_n \quad (4.3)$$

(Здесь знак суммирования по i вынесен за знак интеграла.)

В этом выражении первые два члена в фигурных скобках зависят только от координат i -го электрона, а третий член зависит одновременно от координат i -го и j -го электронов. Учитывая ортонормированность функций $\varphi_i(i)$

выражение (4.3) можно переписать в следующем виде:

$$E = \sum_{i=1}^n \left\{ \int \varphi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \varphi_i(i) d\tau_i + \frac{e^2}{2} \sum_{j(\neq i)}^n \iint \frac{\varphi_i^2(i)\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j \right\} \quad (4.4)$$

или

$$E = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j(i \neq j)}^n J_{ij} \quad (4.5)$$

где введены обозначения

$$H_{ii} = \int \varphi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \varphi_i(i) d\tau_i, \quad (4.6)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \varphi_i^2(i) r_{ij}^{-1} \varphi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j. \quad (4.7)$$

Здесь H_{ii} , называемый *интегралом остова*, представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Интеграл J_{ij} называется *кулоновским интегралом* и представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях φ_i и φ_j . Неизвестные электронные волновые функции φ_i находят, минимизируя выражение для энергии (4.5) методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого составляется новая функция

$$\Phi = E - \sum_i^n \sum_j^n \varepsilon_{ij} \int \varphi_i \varphi_j d\tau = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \varphi_i^2 d\tau, \quad (4.8)$$

где коэффициенты ε_{ij} называются множителями Лагранжа. При этом множителями Лагранжа будут собственные значения энергии электрона на i -ой орбитали (ε_i), а дополнительными условиями при нахождении экстремума функционала (4.8) являются условия ортонормированности функций φ_i

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij}. \quad (4.9)$$

Равенство нулю первой вариации $\delta\Phi$ является необходимым условием экстремальности, из которого находятся функции φ_i :

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left(\sum_i^n \varepsilon_i \int \varphi_i^2 d\tau \right) = 0. \quad (4.10)$$

Проводя варьирование в (4.4) по функциям φ_i , получаем из выражения (4.10)

$$\sum_{i=1}^n \int \delta\varphi_i(i) \left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2}{r_{ij}} d\tau_j - \varepsilon_i \varphi_i(i) \right\} d\tau_i = 0. \quad (4.11)$$

В выражении (4.11) левая часть равняется нулю для любых вариаций всех $\delta\varphi_i$ ($i=1,2,\dots$) только в том случае, если равны нулю одновременно коэффициенты при всех $\delta\varphi_i$, то есть справедливы уравнения вида

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i). \quad (4.12)$$

Уравнения (4.12) впервые были получены Хартри и названы его именем. Такие уравнения называются также *одноэлектронными уравнениями*. Из вида этих уравнений следует, что ε_i описывает энергию электрона на i -ой орбитали атома с гамильтонианом Хартри, представленным в фигурных скобках в уравнении (4.12). Гамильтониан Хартри для i -го электрона отличается от точного гамильтониана i -го электрона в атоме заменой электростатического взаимодействия электронов эффективным потенциалом

$$V_{eff}(\vec{r}_i) = e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \quad (4.13)$$

который представляет собой усредненное электростатическое взаимодействие i -го электрона со всеми остальными электронами.

Из формулы (4.12) нетрудно получить выражение для энергии электрона на i -ой орбитали. Умножим каждое из уравнений (4.12) слева на $\varphi_i(i)$ и проинтегрируем полученное соотношение по координатам i -го электрона по всему пространству. Тогда с учетом обозначений (4.6) и (4.7) получим выражение орбитальных энергий через основной и кулоновские интегралы:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij}. \quad (4.14)$$

Учитывая (4.13), выражение для полной энергии можно записать в другом виде:

$$E = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^n J_{ij}. \quad (4.15)$$

Каждое из уравнений системы (4.12) содержит координаты одного i -го электрона, но чтобы его составить, нужно знать заранее потенциал V_{eff} , который зависит от искомым функций $\varphi_j(j)$ ($j \neq i$). Устранить эту трудность можно, используя метод последовательных приближений. В качестве начальных волновых функций φ_j берут какие-либо пробные орбитали $\varphi_j^{(0)}$, например, орбитали водородоподобного атома. С исходным набором функций $\varphi_j^{(0)}$ рассчитываются интегралы (4.6) и (4.7), а затем решаются уравнения (4.12) для каждого i . Найденные таким образом функции первого приближения $\varphi_j^{(1)}$ используются для нахождения соответствующих энергий межэлектронного взаимодействия. Обычно новые величины энергий сильно отличаются от первоначальных, что связано с неточностью исходных функций $\varphi_j^{(0)}$. Поэтому далее находят функции следующего приближения $\varphi_j^{(2)}$ и т.д. Критерием получения достаточно хороших функций φ_j является совпадение с заданной точностью величин (4.13), рассчитанных для $\varphi_j^{(n)}$ и $\varphi_j^{(n+1)}$, то есть потенциалы (4.13) должны быть *согласованы* с функциями φ_j . Такой метод последовательных приближений носит название *метода самосогласованного поля (ССП) (Self-Consistent field-(SCF))*. Идея метода самосогласованного поля широко используется в квантовой химии.

Потенциал (4.13) в общем случае не является сферически симметричным, он зависит от углов θ и φ . Учет несферичности потенциала - достаточно сложная задача, а полученные поправки не приводят к существенному улучшению конечного результата. В связи с этим используют обычно усредненное по всем направлениям потенциальное поле, т.е. потенциал (4.13) заменяется сферически симметричным потенциалом.

$$\overline{V_{eff}^{\rightarrow}(r_i)} = \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi} \iiint \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i d\tau_j, \quad (4.16)$$

где интегрирование в отличие от (4.13) ведется еще и по угловым переменным i -го электрона.

В приближении (4.16) волновая функция многоэлектронного атома сохраняет вид водородоподобной функции

$$\varphi_i = R_i(r)Y_i(\theta, \varphi) , \quad (4.17)$$

который позволяет классифицировать атомные орбитали Хартри по типу функций s, p, d и т.д., как и в одноэлектронном атоме.

Таким образом, для нахождения решений уравнений Хартри необходимо найти только радиальную функцию $R_i(r)$. Функции $R_i(r)$ должны быть решениями уравнения

$$\frac{d^2 R_i}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR_i}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2}{r_{ij}} r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i d\tau_j \right] R_i = 0 \quad (4.18)$$

Эти интегродифференциальные уравнения значительно сложнее, чем уравнения для водородоподобного атома, и их приходится решать численным интегрированием. В связи с этим волновая функция получается не в аналитической форме, а в виде таблиц численных значений радиальной функции.

5. Волновые функции многоэлектронных атомных и молекулярных систем. Детерминант Слейтера и принцип Паули

Волновая функция любой n -электронной системы (атома или молекулы), должна учитывать как пространственные, так и спиновые переменные электрона. Эта функция должна удовлетворять следующим требованиям:

1. В соответствии с **принципом неразличимости** многоэлектронная волновая функция для системы электронов должна удовлетворять требованию **антисимметричности** относительно взаимных перестановок

любых пар электронов (то есть функция должна менять знак при перестановке координат ξ_i, ξ_j любой пары электронов).

2. Волновая функция должна удовлетворять принципу Паули.
3. Волновая функция должна быть общей собственной функцией операторов S^2, S_z .
4. Волновая функция должна иметь трансформационные свойства базиса неприводимого представления точечной группы пространственной симметрии гамильтониана системы.

Подчеркнем, что волновая функция состояний одного электрона, полученная решением уравнения Шредингера вида (1.1) с гамильтонианом (4.1), зависит от координат одного электрона и не зависит от спинового состояния электрона. Для многоэлектронного атома такие одноэлектронные состояния отдельных электронов были получены решением уравнения Хартри (4.12). Эти волновые функции, зависящие только от координат одного электрона, будем называть **координатными (пространственными)** волновыми функциями $\varphi(\mathbf{r}) \equiv \varphi(x, y, z)$. Назовем термином **спин-орбиталь** $\phi_i(\xi)$ одноэлектронную волновую функцию **пространственных r** и **спиновых σ** переменных

$$\phi_i(\xi) \equiv \phi_i(r, \sigma). \quad (5.1)$$

Если оператор Гамильтона **явно** не зависит от спиновых переменных, то спин-орбиталь (полную волновую функцию ϕ состояния одного электрона с учетом его спинового состояния) с хорошей точностью можно представить в виде произведения функций, зависящих **отдельно** от пространственных $\varphi_i(r)$ и спиновых $\chi_i(\sigma)$ переменных.

$$\phi_i(\xi) = \varphi_i(r) \chi_i(\sigma) \quad (5.2)$$

В зависимости от двух проекций спинового момента спиновая волновая функция может принимать два значения, которые принято обозначать α и β . Таким образом, волновую функцию i -ой спин-орбитали для k -го электрона можно представить в виде

$$\phi_i(\xi) = \phi_i(\kappa) \alpha \quad \text{или} \quad \phi_i(\xi) = \phi_i(\kappa) \beta \quad (5.3)$$

В соответствии с принципом тождественности частиц волновая функция системы электронов должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов местами, то есть она должна изменить знак при перестановке местами *любых двух электронов*. Для системы, состоящей из двух электронов, двигающихся независимо в поле положительно заряженного ядра, волновую функцию Ψ' можно записать в виде произведения спин-орбиталей первого электрона $\phi_1(1)$ и второго электрона $\phi_2(2)$

$$\Psi_1 = \phi_1(1)\phi_2(2)$$

Операция перестановки ведет к новой функции Ψ''

$$\Psi_2 = \phi_1(2)\phi_2(1)$$

Антисимметричную волновую функцию можно получить в виде линейной комбинации Ψ_1 и Ψ_2

$$\Psi = \Psi_1 - \Psi_2 \quad (5.4)$$

Перестановка электронов в (5.4) меняет знак Ψ на обратный, что и является условием антисимметричности.

Последнее выражение (5.4) можно записать в виде определителя второго порядка

$$\Psi = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} \quad (5.5)$$

Такой вид волновой функции удовлетворяет принципу неразличимости, поскольку перестановке любых двух электронов местами соответствует перестановка двух столбцов определителя, в результате чего он меняет свой знак, но не меняет величину.

Обобщая это определение, антисимметричную волновую функцию Ψ многоэлектронной системы, состоящей из n электронов, можно представить в

виде определителя, подобного (5.5), который называется *детерминантом Слейтера* и который в литературе встречается в нескольких формах:

$$\Psi = [(n)!]^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_2(1)\phi_3(1)\dots\dots\dots\phi_n(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2)\phi_3(2)\dots\dots\dots\phi_n(2) \\ \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \\ \phi_1(n)\phi_2(n)\phi_3(n)\dots\dots\dots\phi_n(n) \end{vmatrix} \equiv \quad (5.6)$$

$$\equiv \|\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\dots\dots\phi_n(n)\| \equiv$$

$$\equiv [(n)!]^{-1/2} \sum_p \varepsilon_p \prod_{i=1}^n \phi_i(P_i)$$

В последнем представлении ε_p может принимать значение (+1) или (-1) в зависимости от того, четная или нечетная перестановка P_i электронов i в произведении $\prod_{i=1}^n \phi_i(P_i)$.

Такой вид волновой функции удовлетворяет принципу тождественности электронов, поскольку перестановке любых двух электронов местами соответствует перестановка двух столбцов определителя, в результате чего он меняет свой знак, но не меняет величину.

Спин-орбиталь зависит от четырех квантовых чисел n, l, m, m_s , причем пространственная (координатная) часть зависит от n, l, m , а спиновая - от m_s . Если в системе какие-либо два электрона будут иметь одинаковый набор четырех квантовых чисел, то им будут соответствовать одинаковые пространственные и спиновые функции. И в этом случае две строки детерминанта окажутся тождественными, а определители такого типа равны нулю. Таким образом, представление волновой функции в виде

детерминанта удовлетворяет и принципу неразличимости электронов, и принципу Паули.