

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**ХАСАНОВ Б.М.**

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ:  
ЗАДАЧИ И РЕШЕНИЯ**

Казань 2005

Печатается по решению Редакционно-издательского совета физического факультета

УДК 541.67

**Хасанов Б.М.** Электронная структура атомов и молекул: задачи и решения. Учебно-методическое пособие для студентов и магистрантов физического факультета и химического института.

Казань 2005, 90 с.

В настоящем пособии предложены 40 задач с решениями и 20 задач для самостоятельного решения по теме электронная структура атомов и молекул. Предполагается, что студенты уже знакомы с основными принципами квантовой механики. Рекомендуется как учебно-методическое пособие для студентов и магистрантов физического факультета и химического института.

**Рецензент:**

**Фишман А.И.,** д.-ф.м.н., профессор кафедры общей физики Казанского государственного университета

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	4
1. Электронная структура атомов .....	5
Классификация электронных состояний .....	5
Матричные элементы на слейтеровских детерминантах .....	6
Решение задач .....	9
Задачи для самостоятельного решения .....	40
2. Электронная структура молекул .....	43
Метод молекулярных орбиталей Хьюккеля .....	43
Решение задач .....	46
Задачи для самостоятельного решения .....	74
Приложение 1 .....	80
Водородоподобные волновые функции	
Приложение 2 .....	83
Элементы теории групп	
Приложение 3 .....	87
Таблица интегралов	
Криволинейные системы координат	
Литература .....	90

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник содержит задачи по теме электронная структура атомов и молекул. Он предназначен студентам, которые уже знакомы с основным и принципами и квантовой теории. Предполагается, что читатель имеют первоначальный опыт практического применения математического аппарата квантовой механики.

Подбор задач осуществлен таким образом, чтобы показать, как с помощью простых методов можно провести вычисления для сложных систем до логического конца и получить волновые функции и энергии без использования компьютера. Хотя, по-видимому, нет альтернативы применению компьютеров для решения многоэлектронных задач, аналитическое рассмотрение позволяет глубже понимать физическую картину. Особое внимание уделяется полупирическим методам. При необходимости в дальнейшем всегда можно перейти к более последовательным моделям, по которым существует многочисленная литература.

Каждому из двух разделов предшествует краткое теоретическое введение, которое, безусловно, не претендует на полноту изложения. Оно предназначено только для обозначения круга вопросов затрагивающихся в дальнейшем. Далее предложены задачи с более или менее подробными решениями. Критерий подробности решений, конечно же, весьма субъективен. В конце предложены задачи для самостоятельного решения, в которых приведены ответы. Для удобства читателя включение в пособие математических приложений справочного характера позволят по возможности меньше обращаться к специальной литературе.

Надеемся, что данный сборник будет полезен для более глубокого понимания теоретических курсов по квантовой теории и квантовой химии.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ

В этом разделе мы рассмотрим атомы, содержащие более одного электрона. Самый простой атом в этом ряду это атом гелия. Для него мы используем теорию возмущения и вариационный метод для нахождения энергии. Мы также построим волновые функции возбужденных состояний.

Спектр многоэлектронных атомов может быть описан с помощью, так называемой векторной модели. При этом основную роль будут играть принцип неразличимости электронов и принцип Паули. Особое внимание уделяется Рассель-Саундеровскому типу связи и правилам Кондона-Шортли для определения энергии состояний.

### *Классификация электронных состояний*

Задание электронной конфигурации подразумевает указание значений  $n$  и  $l$  для каждого электрона в атоме, например,  $(1s)^2$  или  $(1s)^2(2p)^3$ . Для легких атомов спин-орбитальное взаимодействие мало, поэтому, состояния системы будем характеризовать квантовыми числами:  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$  и  $M_S$ . Здесь полный орбитальный и спиновый моменты определяются как векторные суммы

$$\sum_i l_i = L \quad \sum_i s_i = S$$

которые в свою очередь дают полный момент системы  $L + S = J$ . Атомные уровни энергии (спектральные термы) принято обозначать символами, в которых различным значениям полного орбитального момента  $L$  сопоставляются буквы латинского алфавита:

$$\begin{array}{cccccccc} L = & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ & S & P & D & F & G & H & \dots \end{array}$$

Слева сверху от символа указывается число  $2S + 1$ , называемое мультиплетностью термина. Справа внизу указывается значение полного момента  $J$ :  $^{2S+1}L_J$ . Так, символ  $^3D_2$  обозначает уровень с  $L=2$ ,  $S=1$  и  $J=2$ . Уровень с данными значениями  $L$  и  $S$  образуют мультиплет близко расположенных подуровней, имеющих различные значения  $J$ .

При нахождении термов электронных конфигураций полезно использовать следующие правила:

1) О совокупности электронов, заполняющих все состояния с данными  $n$  и  $l$ , говорят, как о замкнутой оболочке данного типа. Согласно принципу Паули, в атоме может одновременно иметь одинаковые  $n$  и  $l$  не более  $2(2l + 1)$  электронов. Электроны, находящиеся в одной оболочке называются эквивалентными.

2) Пусть в одной оболочке может находиться  $N$  электронов. Энергетические термы одни и те же, когда в оболочке находятся  $N' < N$  и  $N - N'$  электронов.

3) Для заполненной электронной оболочки существует один возможный терм  $^1S_0$ .

По поводу взаимного расположения уровней энергий с одинаковой конфигурацией, но различными  $L$  и  $S$  существует эмпирическое правило Хунда:

Наименьшей энергией обладает терм с наибольшим возможным при данной электронной конфигурации значением  $S$  и наибольшим (возможным при этом  $S$ ) значением  $L$ .

### *Матричные элементы на слейтеровских детерминантах*

Задача сводится к вычислению матричного элемента

$$H_{kl} = \langle \Delta_k | \hat{H} | \Delta_l \rangle,$$

где  $\Delta$  есть слейгеровский детерминант

$$\Delta = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} u_1(1) & \dots & u_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_N(1) & \dots & u_N(N) \end{pmatrix}$$

а спин-орбитали  $u_i$  являются произведением орбитальной и спиновой функций. Пусть гамильтониан системы может быть представлен в виде суммы одноэлектронного и двухэлектронного операторов:

$$\hat{H} = \sum_i f_i + \sum_{i < j} g_{ij}$$

Сформулируем следующие правила

Используя правила о перестановке строк детерминанта привести детерминантные функции  $\Delta_k$  и  $\Delta_l$  к максимально возможному взаимному совпадению. Обозначим спин-орбитали в  $\Delta_k$  как  $u_i$ , а в  $\Delta_l$  как  $u'_i$ . После этого матричные элементы представим в виде:

1)  $\Delta_k$  и  $\Delta_l$  не отличаются друг от друга спиновым и орбиталями:

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_i f_i \right| \Delta_l \right\rangle = \sum_i \langle i | f | i \rangle,$$

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_{i < j} g_{ij} \right| \Delta_l \right\rangle = \sum_{i > j} \{ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \}$$

2)  $\Delta_k$  и  $\Delta_l$  отличаются друг от друга одной спин-орбиталью ( $u_i \neq u'_i$ ):

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_i f_i \right| \Delta_l \right\rangle = \langle i | f | i' \rangle,$$

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_{i < j} g_{ij} \right| \Delta_l \right\rangle = \sum_{j \neq i} \{ \langle ij | g | i'j \rangle - \langle ij | g | ji' \rangle \}$$

3)  $\Delta_k$  и  $\Delta_l$  отличаются друг от друга двумя спин-орбиталями ( $u_i \neq u'_i, u_j \neq u'_j$ ):

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_i f_i \right| \Delta_l \right\rangle = 0,$$

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_{i < j} g_{ij} \right| \Delta_l \right\rangle = \langle ij | g | i'j' \rangle - \langle ij | g | j'i' \rangle$$

4)  $\Delta_k$  и  $\Delta_l$  отличаются друг от друга более чем двумя спин-орбиталями и:

$$\left\langle \Delta_k \left| \sum_i f_i \right| \Delta_l \right\rangle = 0, \quad \left\langle \Delta_k \left| \sum_{i < j} g_{ij} \right| \Delta_l \right\rangle = 0$$

Здесь мы ввели обозначения

$$\langle i | f | i \rangle = \int u_i^*(1) f_i u_i(1) dV_1$$

$$\langle ij | g | kr \rangle = \int u_i^*(1) u_j^*(2) g_{12} u_k(1) u_r(2) dV_1 dV_2$$

Матричный элемент  $\langle ij | g | kr \rangle$  будет равен нулю, если отличаются спиновые части орбиталей  $i$  и  $k$ , или  $j$  и  $r$ . Орбитальные функции, также предполагаются ортогональными.



## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

1.1 Показать, что для двух электронов находящихся, соответственно, в точках  $r_1$  и  $r_2$ , и расстояние между которыми равно  $r_{12}$ :

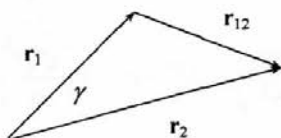
$$a) r_{12} = r_1 \sqrt{x^2 + 1 - 2x \cos \gamma},$$

где  $x = r_2/r_1$ ,  $\gamma$  - угол между векторами  $r_1$  и  $r_2$ ,

б) коэффициенты  $a_n(\xi)$ , ( $\xi = \cos \gamma$ ), в разложении

$$(x^2 + 1 - 2x\xi)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(\xi)x^n, \quad x < 1 \quad (1)$$

есть полиномы Лежандра  $P_n(\xi)$ .



*Решение:*

а) Рассмотрим вектор  $r_{12} = r_2 - r_1$ , и умножим его скалярно на себя,  $r_{12}^2 = r_2^2 + r_1^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma$ . Извлечение квадратного корня из последнего выражения дает искомый результат.

б) Дифференцирование (1) по  $x$  приводит к выражению

$$(\xi - x)(x^2 + 1 - 2x\xi)^{-3/2} = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n x^{n-1} \quad (2).$$

Используя (1), последнее выражение можно переписать в виде

$$(\xi - x) \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = (x^2 + 1 - 2x\xi) \sum_{n=0}^{\infty} n a_n x^{n-1}.$$

Приравнивая коэффициенты при  $x^n$  в обеих частях этого уравнения, мы находим

$$(n+1)a_{n+1} = \xi(2n+1)a_n - na_{n-1} \quad (3).$$

Из уравнений (1) и (2) при  $x=0$  следует, что  $a_0 = 1$  и  $a_1 = \xi$ . Используя рекуррентное соотношение (3), можно получить все остальные коэффициенты  $a_n$ , которые и есть полиномы Лежандра.

Другой способ. Разложим левую часть уравнения (1)

$$F(x, \xi) = (x^2 + 1 - 2x\xi)^{-1/2}$$

в ряд Тейлора около точки  $x=0$ :

$$F(0, \xi) = 1, \quad \left(\frac{dF}{dx}\right)_0 = \xi, \quad \left(\frac{d^2F}{dx^2}\right)_0 = 3\xi^2 - 1, \dots, \quad \left(\frac{d^n F}{dx^n}\right)_0 = n! P_n(\xi).$$

Таким образом,

$$F(x, \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{d^n F}{dx^n}\right)_0 \frac{x^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\xi) x^n.$$

**1.2** Вычислить матричный элемент на двухэлектронных функциях

$I = \langle \psi(1)\psi(2) | r_{12}^{-1} | \psi(1)\psi(2) \rangle$ , где  $\psi(1)$  и  $\psi(2)$  - водородоподобные волновые функции основного состояния первого и второго электронов.

Выражение для  $r_{12}^{-1}$  использовать из задачи 1.1.

*Решение:*

Запишем известное соотношение

$$P_l(\cos \gamma) = \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1) P_l^m(\cos \theta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (1),$$

где  $\gamma$  есть угол между двумя векторами в направлениях  $\theta_1, \varphi_1$  и  $\theta_2, \varphi_2$  в сферической системе координат. Волновая функция основного состояния атома водорода имеет вид (в атомных единицах)

$$\psi_{nlm} \equiv u_{ls} = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} e^{-Zr}.$$

Используя разложение  $r_{12}^{-1}$  из задачи 1.1, получаем выражение для матричного элемента

$$I = \iint u_{ls}^2(r_1) u_{ls}^2(r_2) \left[ \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \left( \frac{r_<}{r_>} \right)^l P_l(\cos \gamma) \right] dV_1 dV_2,$$

где  $r_<$  и  $r_>$  есть меньшее и большее из  $r_1$  и  $r_2$ . Подстановка соотношения (1) приводит к

$$I = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} u_{ls}^2(r_1) u_{ls}^2(r_2) \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \cdot \int_0^{\pi} P_l^m(\cos \theta_1) \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{\pi} P_l^m(\cos \theta_2) \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi_1} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} e^{-im\varphi_2} d\varphi_2.$$

Интегрирование по угловым переменным дает  $m=0$  и  $l=0$  (см. Приложение 1), следовательно

$$\begin{aligned} \frac{I}{(4\pi)^2} &= \int_0^\infty \int_0^\infty u_{1s}^2(r_1) u_{1s}^2(r_2) \frac{1}{r_1 r_2} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= \int_0^\infty \left\{ \int_0^{r_1} u_{1s}^2(r_2) dr_2 + \int_{r_1}^\infty u_{1s}^2(r_2) dr_2 \right\} u_{1s}^2(r_1) r_1^2 dr_1 \end{aligned}$$

Используя явный вид функции  $u_{1s}(r)$ , интегрирование по частям приводит

$$I = 4Z^3 \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left\{ \frac{1}{r_1} \left[ -e^{-2Zr_1} (1 + Zr_1) + 1 \right] \right\} dr_1 \quad (2).$$

Интеграл в (2) выражается через гамма функцию (см. Приложение 3), в итоге окончательно получаем  $I = 5Z/8$ .

**1.3** Найти средние значения кинетической и потенциальной энергий для водородоподобного атома в состоянии с главным квантовым числом  $n$ , используя теорему Гельмана-Фейнмана (в качестве параметров выбрать а) число протонов в ядре  $Z$ , б) массу электрона  $m_e$ ).

*Решение:*

Если гамильтониан системы содержит некоторый параметр  $\lambda$ , тогда от этого параметра будет зависеть и собственная функция и собственное значение гамильтониана. Существует соотношение, показывающее, как изменяется энергия при изменении параметра  $\lambda$  (теорема Гельмана-Фейнмана):

$$\frac{dE}{d\lambda} = \left\langle \psi \left| \frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right| \psi \right\rangle$$

а) Возьмем в качестве параметра величину  $Z$  и запишем

$$\frac{\partial E_n}{\partial Z} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial}{\partial Z} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right) \right| \psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_n \left| \left( -\frac{e^2}{r} \right) \right| \psi_n \right\rangle = \frac{\langle V \rangle}{Z}$$

Используя выражение для энергии водородоподобного атома

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2},$$

находим, что  $\langle V \rangle = -Z^2 e^2 / a_0 n^2$ . Отсюда средняя кинетическая энергия равна  $\langle H_{кин} \rangle = Z^2 e^2 / 2a_0 n^2$ .

б) Если взять в качестве параметра массу электрона, то можно записать

$$\frac{\partial E_n}{\partial m_e} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial}{\partial m_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right) \right| \psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_n \left| \left( \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \Delta \right) \right| \psi_n \right\rangle$$

С другой стороны, явная производная энергии по массе равна  $\partial E_n / \partial m_e = -Z^2 e^4 / 2\hbar^2 n^2 = E_n / m_e$ . Сравнивая правые части двух последних соотношений, получаем  $\langle H_{кин} \rangle = -E_n$ .

1.4 Используя пробную функцию  $\psi = Ae^{-c(r_1+r_2)}$ , где  $c$  - вариационный параметр, найди энергию основного состояния атома He.

*Решение:*

Гамильтониан атома гелия в атомных единицах имеет вид,  $Z = 2$ ,

$$\hat{H} = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{2Z}{r_1} - \frac{2Z}{r_2} + \frac{2}{r_{12}}.$$

Запишем пробную функцию в виде  $\psi = \psi_1 \psi_2 = \sqrt{A} e^{-cr_1} \sqrt{A} e^{-cr_2}$ . Условие нормировки для радиальной волновой функции приводит к интегралам

$$\int_0^{\infty} \psi_1^2 r_1^2 dr_1 = \int_0^{\infty} \psi_2^2 r_2^2 dr_2 = \int_0^{\infty} A e^{-2cr} r^2 dr = \frac{A}{4c^3} = 1.$$

Энергия основного состояния определяется минимумом функционала

$E(c) = \int \psi^* \hat{H} \psi r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2$ , который представим в следующем виде

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^2 \int_0^{\infty} P^*(i) \left( -\frac{d^2}{dr_i^2} - \frac{4}{r_i} \right) P(i) dr_i + \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P^*(1) P^*(2) \frac{2}{r_{12}} P(1) P(2) dr_1 dr_2 \\ &= \sum_{i=1}^2 I_i + F_{12} \end{aligned} \quad (1).$$

Здесь мы ввели обозначение  $P(i) = r_i \psi_i$ , и в первом интеграле правой части положили  $l=0$ , т.е. центробежный потенциал стал равным нулю. Вычислим интеграл  $I_1$ :

$$I_1 = \int_0^{\infty} 4c^3 r_1 e^{-cr_1} (2ce^{-cr_1} - c^2 r_1 e^{-cr_1} - 4e^{-cr_1}) dr_1 = c^2 - 4c.$$

Запишем явный вид второго интеграла, определяющего энергию взаимодействия между электронами,

$$F_{12} = 16c^6 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2cr_1} \frac{2}{r_{12}} e^{-2cr_2} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2.$$

Замена  $c$  на  $Z$  в нашем интеграле, приводит к удвоенному интегралу  $I$  из задачи 1.2, т.е.  $F_{12} = 5c/4$ . Суммируя все три слагаемые в (1), получаем

$$E(c) = 2(c^2 - 4c) + \frac{5c}{4} = 2c^2 - \frac{27c}{4}.$$

Минимальное значение энергии находим из условия  $dE/dc = 0$ , которое осуществляется при  $c = 27/16$ . Следовательно,  $E_{min}(c = 27/16) \approx -5.695$ , что при переходе к обычным энергетическим единицам дает  $-77.48 eV$ . Это значение на  $2.68 eV$  ниже значения вычисленного по теории возмущения и на  $1.52 eV$  выше экспериментального результата:  $-79.0 eV$ .

1.5 Рассмотрим один из электронов в атоме  $He$ , находящийся в поле ядра с зарядом  $Z = 2$  и усредненного поля, создаваемого вторым электроном. Запишем уравнение Шредингера для первого электрона в виде

$$\left( -\nabla_1^2 - \frac{2Z_{eff}}{r_1} \right) \psi_1 = E \psi_1,$$

где

$$-\frac{2Z_{eff}}{r_1} = -\frac{2Z}{r_1} + V(r_1).$$

Получить выражение для потенциала  $V(r)$ .

*Решение:*

Согласно теории возмущения, запишем энергию взаимодействия двух электронов в атоме гелия

$$2I = \left\langle u_{1s}(r_1) u_{1s}(r_2) \left| \frac{2}{r_{12}} \right| u_{1s}(r_1) u_{1s}(r_2) \right\rangle.$$

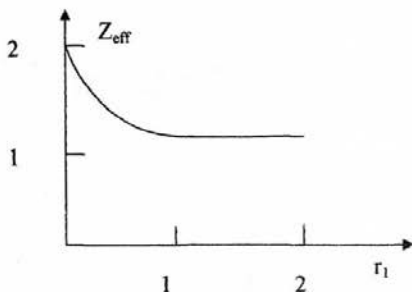
Используя решение задачи 1.2, (см. уравнение (1)), запишем наш матричный элемент в виде

$$2I = \int_0^{\infty} V(r_1) u_{1s}^2(r_1) 4\pi r_1^2 dr_1,$$

где

$$V(r_1) = \frac{2}{r_1} \{1 - e^{-2Zr_1} (1 + Zr_1)\}.$$

Отсюда легко найти выражение для  $Z_{\text{eff}} = 1 + e^{-4r_1} (1 + 2r_1)$ .



При малых  $r_1$ , второй электрон слабо экранирует заряд ядра, и первый электрон чувствует полный ядерный заряд. При  $r_1 > 1$ , экранировка существенна и  $Z_{\text{eff}}$  стремится к единице.

1.6 Рассмотрим первые возбужденные состояния атома  $He$ :  $(1s)'(2s)'$  и  $(1s)'(2p_{x,y,z})'$ . Полагая взаимодействие между электронами слабым, получить выражения для энергий этих состояний.

*Решение:*

Каждый из электронов может находиться в одном из трех состояний:  $1s$ ,  $2s$  и  $2p$ . Волновые функции двух невзаимодействующих электронов возбужденных состояний представим в виде произведения одноэлектронных водородоподобных функций:



$$u_1 = 1s(1)2s(2), \quad u_2 = 1s(2)2s(1), \quad u_3 = 1s(1)2p_x(2), \quad u_4 = 1s(2)2p_x(1), \\ u_5 = 1s(1)2p_y(2), \quad u_6 = 1s(2)2p_y(1), \quad u_7 = 1s(1)2p_z(2), \quad u_8 = 1s(2)2p_z(1).$$

Здесь для простоты мы используем обозначения  $2p_z(1) \equiv u_{2p_z}(1)$ , и т.д. Представим гамильтониан атома гелия в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{int} = -\nabla_1^2 - \nabla_2^2 - \frac{4}{r_1} - \frac{4}{r_2} + \frac{2}{r_{12}},$$

где последнее слагаемое есть возмущение. Для нулевого гамильтониана имеем ( $n_1 = 1$  и  $n_2 = 2$ )

$$\hat{H}_0 u_i(1,2) = \hat{H}_0 u_{n_1 l_1 m_1}(1) u_{n_2 l_2 m_2}(2) = -4 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) u_i(1,2) = -5 u_i(1,2).$$

Поправки к энергии вырожденного состояния находим из диагонализации матрицы возмущения  $\det(\hat{V}_{int})_{ij} - E_n' \delta_{ij} = 0$ . Ненулевыми матричными элементами и являются кулоновские

$$K_s = \langle 1s(1)2s(2) | 2/r_{12} | 1s(1)2s(2) \rangle, \quad K_p = \langle 1s(1)2p(2) | 2/r_{12} | 1s(1)2p(2) \rangle,$$

и обменные интегралы

$$J_s = \langle 1s(1)2s(2) | 2/r_{12} | 1s(2)2s(1) \rangle, \quad J_p = \langle 1s(1)2p(2) | 2/r_{12} | 1s(2)2p(1) \rangle,$$

где  $p$  принимает одно из значений  $p_x$ ,  $p_y$  или  $p_z$ . Все остальные матричные элементы равны нулю, например,

$$\hat{V}_{23} = \langle u_2 | 2/r_{12} | u_3 \rangle = \langle 2s(1)1s(2) | 2/r_{12} | 1s(1)2p_x(2) \rangle = 0,$$

т.к. он является нечетной функцией  $x$ . Полученная матрица возмущения имеет блочно диагональный вид, первый блок которой, имеет вид

$$\begin{pmatrix} K_s - E' & J_s \\ J_s & K_s - E' \end{pmatrix},$$

три остальные блока одинаковые, и получаются из первого заменой  $s \rightarrow p$ .  $K_s, J_s$  блок дает поправки к энергии:  $E' = K_s \pm J_s$  и соответствующие им волновые функции:  $\Psi_{1,2} = 2^{-1/2}(u_1 \pm u_2)$ . Из второго блока находим поправки к энергии:  $E' = K_p \pm J_p$  и  $\Psi_{3,4} = 2^{-1/2}(u_3 \pm u_4)$ .

1.7 Построить антисимметричные волновые функции для электронной конфигурации  $1s2s$  атома  $He$ .

*Решение:*

Правильными и линейными комбинациями орбитальной волновой функции данной конфигурации являются функции  $\Psi_{1,2}$  (см. задачу 1.6):

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)), \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)).$$

Функция  $\Psi_1$  симметрична по отношению к операции перестановки двух электронов, а  $\Psi_2$  - антисимметрична. Запишем спиновые волновые функции электрона в виде  $\alpha = |m_s = +1/2\rangle$  и  $\beta = |m_s = -1/2\rangle$ . Волновую функцию для системы двух электронов представим как произведение одноэлектронных функций:  $\alpha(1)\alpha(2)$ ,  $\alpha(1)\beta(2)$ ,  $\alpha(2)\beta(1)$  и  $\beta(1)\beta(2)$ . Первая и последняя функции являются симметричными по отношению к перестановке электронов, в то время как вторая и третья - несимметричные и не антисимметричные. Построим из двух последних

функций их симметричную и антисимметричную комбинацию и запишем все четыре спиновые функции в виде:

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \alpha(1)\alpha(2), \quad M_z = +1, & \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)), \quad M_z = 0, \\ \chi_4 &= \beta(1)\beta(2), \quad M_z = -1, & \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)), \quad M_z = 0 \end{aligned}$$

Симметричные функции  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  и  $\chi_4$  описывают триплетное состояние, со спином  $S = 1$ , а антисимметричная функция  $\chi_3$  - синглетное, со спином  $S = 0$ . Полная волновая функция системы двух электронов (произведение орбитальной и спиновой функций), согласно принципу Паули, должна быть антисимметричной. Поэтому, окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \Psi(S=0, M_z=0) &= \Psi_1 \chi_3, & \Psi(S=1, M_z=1) &= \Psi_2 \chi_1, \\ \Psi(S=1, M_z=0) &= \Psi_2 \chi_2, & \Psi(S=1, M_z=-1) &= \Psi_2 \chi_4. \end{aligned}$$

Представим функцию синглетного состояния через детерминанты Слейтера:

$$\Psi({}^1S) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) \\ 2s\beta(1) & 2s\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s\beta(1) & 1s\beta(2) \\ 2s\alpha(1) & 2s\alpha(2) \end{vmatrix} = [1s2\bar{s}] - [1\bar{s}2s],$$

где черта означает  $\beta$ -спиновую функцию, отсутствие черты -  $\alpha$ -функцию. Аналогично можно записать и волновые функции триплетного состояния

$$\Psi({}^3S) = \left\{ \begin{array}{l} [1s2s] \\ [1s2\bar{s}] + [1\bar{s}2s] \\ [1\bar{s}2\bar{s}] \end{array} \right\}.$$

1.8 Получить среднее значение энергии электронной конфигурации  $(1s)^2 2s$  атома  $Li$ .

*Решение:*

Среднее значение энергии определяется выражением

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^3 \hat{H}_{0i} + \hat{H}' \right| \Psi \right\rangle,$$

где

$$\hat{H}_{0i} = -\nabla_i^2 - \frac{6}{r_i}, \text{ и } \hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{2}{r_{ij}}.$$

Волновую функцию представим в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) & 1s\alpha(3) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) & 1s\beta(3) \\ 2s\alpha(1) & 2s\alpha(2) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix}.$$

Расписав явный вид детерминанта, получим вклад в среднюю энергию от одноэлектронных слагаемых

$$\left\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^3 \hat{H}_{0i} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \left\{ 4 \langle 1s(i) | \hat{H}_{0i} | 1s(i) \rangle + 2 \langle 2s(i) | \hat{H}_{0i} | 2s(i) \rangle \right\} = 2I(1s) + I(2s)$$

, здесь мы использовали условие ортогональности для волновых функций

$$\langle u_i \chi_k(1) | u_j \chi_l(1) \rangle = \langle u_i(1) | u_j(1) \rangle \langle \chi_k(1) | \chi_l(1) \rangle = \delta_{ij} \delta_{kl}.$$

Для вычисления двухэлектронного вклада, представим волновую функцию  $\Psi$  в виде

$$\Psi = \psi_1 \alpha(1) \beta(2) \alpha(3) + \psi_2 \beta(1) \alpha(2) \alpha(3) + \psi_3 \alpha(1) \alpha(2) \beta(3) = \sum_i \psi_i S_i,$$

где

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)),$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} (1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)),$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)).$$

После этого имеем

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \left\langle \psi_1 S_1 + \psi_2 S_2 + \psi_3 S_3 \left| \sum_{i < j}^3 2/r_{ij} \right| \psi_1 S_1 + \psi_2 S_2 + \psi_3 S_3 \right\rangle.$$

Используя условия ортогональности спиновых функций  $\langle S_i | S_j \rangle = \delta_{ij}$ , последнее выражение перепишем как

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle \psi_i | \hat{H}' | \psi_i \rangle.$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\begin{aligned} 6 \langle \psi_1 | \hat{H}' | \psi_1 \rangle &= \langle 1s(1)1s(2) | 2/r_{12} | 1s(1)1s(2) \rangle + \langle 2s(1)1s(2) | 2/r_{12} | 2s(1)1s(2) \rangle \\ &+ \langle 1s(1)2s(3) | 2/r_{13} | 1s(1)2s(3) \rangle + \langle 2s(1)1s(3) | 2/r_{13} | 2s(1)1s(3) \rangle \\ &+ \langle 1s(2)2s(3) | 2/r_{23} | 1s(2)2s(3) \rangle + \langle 1s(2)1s(3) | 2/r_{23} | 1s(2)1s(3) \rangle \\ &- 2 \langle 1s(1)2s(3) | 2/r_{13} | 2s(1)1s(3) \rangle \end{aligned}$$

Аналогичные матричные элементы на функциях  $\psi_2$  и  $\psi_3$  дают такой же результат, в результате получаем

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = K(1s, 1s) + 2K(1s, 2s) - J(1s, 2s).$$

Окончательное выражение для энергии имеет вид

$$E = 2I(1s) + I(2s) + K(1s, 1s) + 2K(1s, 2s) - J(1s, 2s).$$

**1.9** Выразить энергию основного состояния атома  $Li$  через кулоновский и обменный интегралы. Волновую функцию использовать в виде детерминанта Слейтера.

*Решение:*

Запишем гамильтониан атома лития

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 f(i) + \sum_{i < j}^3 \frac{2}{r_{ij}}, \quad \text{где } f(i) = -\nabla_i^2 - 2Z/r_i, \quad Z=3.$$

Представим волновую функцию основного состояния через детерминант Слейтера

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) & 1s\alpha(3) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) & 1s\beta(3) \\ 2s\alpha(1) & 2s\alpha(2) & 2s\alpha(3) \end{vmatrix} = [1s\bar{1}^2 2s].$$

Искомое выражение для энергии есть

$$E = \sum_i \langle i | f | i \rangle + \sum_{i < j} \left\{ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \delta_{m_i m_j} \right\}.$$

Расписывая обе суммы в явном виде, получаем

$$\begin{aligned}
 E &= 2\langle 1s|f|1s\rangle + \langle 2s|f|2s\rangle + \langle 1s(1)1s(2)|2/r_{12}|1s(1)1s(2)\rangle \\
 &+ 2\langle 1s(1)2s(2)|2/r_{12}|1s(1)2s(2)\rangle - \langle 1s(1)2s(2)|2/r_{12}|2s(1)1s(2)\rangle. \\
 &= 2I(1s) + I(2s) + K(1s, 1s) + 2K(1s, 2s) - J(1s, 2s)
 \end{aligned}$$

Результат совпадает с ответом задачи 1.8.

**1.10** Для системы из трех электронов показать, что а) волновая функция  $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$  является собственной функцией операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ , б) используя оператор  $\hat{S}_- = \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{3-}$ , получить все  $2S+1$  собственные функции оператора спина  $S = 3/2$ , в) получить собственные функции оператора спина  $S = 1/2$ .

*Решение:*

а) Используем равенство  $\hat{S}_\pm^2 = \hat{S}_\pm \hat{S}_\pm + \hat{S}_\pm^2 - \hat{S}_\pm$ , где  $\hat{S}_\pm = \hat{S}_{1\pm} + \hat{S}_{2\pm} + \hat{S}_{3\pm}$  и  $\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{3z}$ . Тогда

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_- \alpha\alpha\alpha &= \beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta, & \hat{S}_+ \hat{S}_- \alpha\alpha\alpha &= \alpha\alpha\alpha + \alpha\alpha\alpha + \alpha\alpha\alpha, \\
 \hat{S}_z \alpha\alpha\alpha &= (1/2 + 1/2 + 1/2)\alpha\alpha\alpha, & \hat{S}_z^2 \alpha\alpha\alpha &= (9/4)\alpha\alpha\alpha,
 \end{aligned}$$

и мы находим  $\hat{S}^2 \alpha\alpha\alpha = (3/2)(3/2 + 1)\alpha\alpha\alpha$ . Собственные значения операторов  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$  соответственно равны  $15/4$  и  $3/2$ .

б) Подействуем оператором  $\hat{S}_-$  на функцию  $\alpha\alpha\alpha = |S = 3/2, M_s = 3/2\rangle$ :

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_- |3/2, 3/2\rangle &= \sqrt{(3/2 + 3/2)(3/2 - 3/2 + 1)} |3/2, 1/2\rangle = \sqrt{3} |3/2, 1/2\rangle \\
 &= (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-} + \hat{S}_{3-}) \alpha\alpha\alpha = \beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta
 \end{aligned}$$

откуда находим  $|3/2, 1/2\rangle = 3^{-1/2} (\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\beta)$ . Аналогично

$$\begin{aligned}\hat{S}_- |3/2, 1/2\rangle &= \sqrt{(3/2 + 1/2)(3/2 - 1/2 + 1)} |3/2, -1/2\rangle = 2 |3/2, -1/2\rangle \\ &= (1/\sqrt{3}) \{ (\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta) + (\beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta) + (\beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta) \}\end{aligned}$$

и

$$|3/2, -1/2\rangle = (1/\sqrt{3}) (\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta),$$

а также

$$\begin{aligned}\hat{S}_- |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{(3/2 - 1/2)(3/2 + 1/2 + 1)} |3/2, -3/2\rangle = \sqrt{3} |3/2, -3/2\rangle \\ &= (1/\sqrt{3}) \{ \beta\beta\beta + \beta\beta\beta + \beta\beta\beta \}\end{aligned}$$

и  $|3/2, -3/2\rangle = \beta\beta\beta$ .

в) Для получения волновой функции для  $S = 1/2$ , используем оператор проектирования  $\hat{P}_{s=1/2} = \hat{S}^2 - 15/4$ . Предварительно запишем очевидные соотношения

$$\hat{S}_z \beta\alpha\alpha = (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} + \hat{S}_{3z}) \beta\alpha\alpha = \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) \beta\alpha\alpha = \frac{1}{2} \beta\alpha\alpha,$$

$$\hat{S}_z^2 \beta\alpha\alpha = \frac{1}{4} \beta\alpha\alpha, \quad \hat{S}_- \beta\alpha\alpha = \beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta, \quad \hat{S}_+ \hat{S}_- \beta\alpha\alpha = \alpha\beta\alpha + 2\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta.$$

После этого имеем

$$(\hat{S}^2 - 15/4) \beta\alpha\alpha = \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta,$$

откуда

$$|1/2, 1/2\rangle_1 = 6^{-1/2} (\alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta).$$



Подействуем на последнюю функцию оператором понижения

$$\begin{aligned}\hat{S}_- |1/2, 1/2\rangle_1 &= |1/2, -1/2\rangle_1 = 6^{-1/2} \{ \beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta - 2(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta) + \beta\alpha\beta + \alpha\beta\beta \} \\ &= 6^{-1/2} (-\beta\beta\alpha + 2\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta)\end{aligned}$$

Для трех частиц со спином  $1/2$  существует  $(2(1/2)+1)^3 = 8$  спиновых функций. Состоянию со спином  $S = 3/2$  соответствуют четыре функции (см. б)), следовательно, оставшиеся четыре соответствуют состоянию с полным спином  $S = 1/2$ . Недостающую пару функций  $|1/2, \pm 1/2\rangle_2$  найдем из условия ортогональности. Функция  $|1/2, 1/2\rangle_2$  должна быть ортогональна как к  $|3/2, 1/2\rangle$ , так и к  $|1/2, 1/2\rangle_1$ . Запишем ее в общем виде  $|1/2, 1/2\rangle_2 = c_1\alpha\beta\alpha + c_2\beta\alpha\alpha + c_3\alpha\alpha\beta$ . Условия ортогональности приводят к соотношениям  $c_2 = 0$ ,  $c_1 = -c_3$ , поэтому,

$$|1/2, 1/2\rangle_2 = 2^{-1/2} (\alpha\beta\alpha - \alpha\alpha\beta).$$

Действуя оператором  $\hat{S}_-$ , легко получить последнюю функцию

$$\begin{aligned}\hat{S}_- |1/2, 1/2\rangle_2 &= |1/2, -1/2\rangle_2 = 2^{-1/2} (\beta\beta\alpha + \alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta) \\ &= 2^{-1/2} (\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta)\end{aligned}$$

**1.11** Для электронной конфигурации  $1s2s3s$ , записать энергии термов  ${}^4S$ ,  ${}^2S$  и  ${}^2S'$  через кулоновские и обменные интегралы.

*Решение:*

Полный орбитальный момент для данной конфигурации равен нулю, поэтому, волновые функции характеризуются полным спином и его проекцией

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= (1s2s3s) & M_s &= 3/2, & \psi_2 &= (1s2s\bar{3}\bar{s}) & M_s &= 1/2, \\
 \psi_3 &= (1s2\bar{s}3s) & M_s &= 1/2, & \psi_4 &= (1\bar{s}2s3s) & M_s &= 1/2, \\
 \psi_5 &= (1\bar{s}2\bar{s}3s) & M_s &= -1/2, & \psi_6 &= (1\bar{s}2s\bar{3}\bar{s}) & M_s &= -1/2, \\
 \psi_7 &= (1s2\bar{s}\bar{3}\bar{s}) & M_s &= -1/2, & \psi_8 &= (1\bar{s}2\bar{s}\bar{3}\bar{s}) & M_s &= -3/2,
 \end{aligned}$$

где как обычно спиновые функции равны  $\alpha$  или  $\beta$ , в зависимости от того нет черты над  $s$  или она есть. Волновая функция  $\psi_1$  описывает только состояние с  $S = M_s = 3/2$ , поэтому,

$$\begin{aligned}
 E(^4S) &= I(1s) + I(2s) + I(3s) + K(1s, 2s) + K(1s, 3s) + K(2s, 3s) \\
 &\quad - J(1s, 2s) - J(1s, 3s) - J(2s, 3s)
 \end{aligned}$$

В задаче 1.10 мы построили линейные комбинации спиновых функций с  $M_s = 1/2$ , которые являются собственным функциям и оператора  $\hat{S}^2$ :

$$\begin{aligned}
 \psi(^4S) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_2 + \psi_3 + \psi_4), \\
 \psi(^2S) &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\psi_2 + \psi_3 - 2\psi_4), \\
 \psi(^2S') &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_3 - \psi_2)
 \end{aligned}$$

Первая из этих функций описывает состояние с энергией  $E(^4S)$ , а с помощью последних двух функций составим матрицу энергии, диагонализация которой даст энергии оставшихся двух состояний

$$\begin{pmatrix}
 \langle ^2S | \hat{H} | ^2S \rangle - E & \langle ^2S | \hat{H} | ^2S' \rangle \\
 \langle ^2S | \hat{H} | ^2S' \rangle & \langle ^2S' | \hat{H} | ^2S' \rangle - E
 \end{pmatrix} = 0.$$

Здесь все матричные элементы выражаются через интегралы  $\langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$ , для которых запишем явные выражения

$$\langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \sum_{n=1}^3 I(ns) + K(1s, 2s) + K(1s, 3s) + K(2s, 3s) - J(1s, 2s),$$

$$\langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_3 \rangle = \sum_{n=1}^3 I(ns) + K(1s, 2s) + K(1s, 3s) + K(2s, 3s) - J(1s, 3s),$$

$$\langle \psi_4 | \hat{H} | \psi_4 \rangle = \sum_{n=1}^3 I(ns) + K(1s, 2s) + K(1s, 3s) + K(2s, 3s) - J(2s, 3s),$$

$$\langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_3 \rangle = -J(2s, 3s), \quad \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_4 \rangle = -J(1s, 3s), \quad \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_4 \rangle = -J(1s, 2s).$$

Используя полученные выражения, имеем

$$\langle {}^2S | \hat{H} | {}^2S \rangle = I + K - J(2s, 3s) + \frac{1}{2} \{ J(1s, 2s) + J(1s, 3s) \},$$

$$\langle {}^2S' | \hat{H} | {}^2S' \rangle = I + K + J(2s, 3s) - \frac{1}{2} \{ J(1s, 2s) + J(1s, 3s) \},$$

$$\langle {}^2S | \hat{H} | {}^2S' \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \{ J(1s, 2s) - J(1s, 3s) \}$$

где  $I = \sum_{n=1}^3 I(ns)$ ,  $K = \sum_{i < j} K(is, js)$ .

Диагонализация матрицы энергии приводит в итоге к энергиям двух оставшихся термов

$$E_{\pm} = I + K \pm \left\{ \begin{array}{l} J^2(1s, 2s) + J^2(1s, 3s) + J^2(2s, 3s) - J(1s, 2s)J(2s, 3s) \\ -J(1s, 3s)J(2s, 3s) - J(1s, 2s)J(1s, 3s) \end{array} \right\}^{1/2}.$$

**1.12** Найти термы электронной конфигурации  $sp$

*Решение:*

Для первой орбитали имеем:  $l=0, m_l=0, m_s=\pm 1/2$ , а для второй -  $l=1, m_l=0, \pm 1, m_s=\pm 1/2$ . Составим таблицу

$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$M_L$	$M_S$	термы	функции
0	1	1	1,0,0,-1	$^3P, ^1P$	$\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$
0	0	0	1,0,0,-1	$^3P, ^1P$	$\psi_5, \psi_6, \psi_7, \psi_8$
0	-1	-1	1,0,0,-1	$^3P, ^1P$	$\psi_9, \psi_{10}, \psi_{11}, \psi_{12}$

Максимальное значение проекции  $M_L=1$  означает, что  $L=1$ . Здесь же должны присутствовать состояния с проекциями  $M_L=0, -1$ . Аналогичные рассуждения относятся и к значению  $S=1$ . В каждой строке таблицы остается еще одно состояние с  $S=0, M_S=0$ . Окончательно имеем два возможных термина.

**1.13** Найти число состояний для атома имеющего а) два неэквивалентных  $p$ -электрона, б) два эквивалентных  $p$ -электрона.

*Решение:*

а) Каждый изолированный  $p$ -электрон имеет  $(2S+1)(2L+1)=2 \cdot 3=6$  состояний. Два неэквивалентных  $p$ -электрона будут иметь  $6 \cdot 6=36$  возможных состояний;

б) Для эквивалентных электронов необходимо учитывать принцип Паули. Если первый электрон может находиться в одном из шести состояний, то для второго электрона остаются пять свободных состояний. Поэтому, полное число состояний равно  $6 \cdot 5/2=15$ , где множитель  $1/2$  возникает из-за тождественности частиц. Число состояний равно числу сочетаний  $C_6^2=6!/(4!2!)$ .

1.14 Найди термы для двух неэквивалентных  $p$ -электронов.

Решение:

Складывая два орбитальных момента  $l_1 + l_2 = L$ , мы получаем  $L = 2, 1, 0$ .

Для суммы двух спиновых моментов имеем  $S = 1, 0$ . Отсюда получаем следующие термы

$$L = 2, S = 1: {}^3D; \quad L = 1, S = 1: {}^3P; \quad L = 0, S = 1: {}^3S$$

$$L = 2, S = 0: {}^1D; \quad L = 1, S = 0: {}^1P; \quad L = 0, S = 0: {}^1S$$

Для каждого из полученных термов можно указать значение суммарного момента  $J = L + S: {}^{2S+1}L_J$ . Для терма  ${}^3D$ , например,  $J = 3, 2, 1$ , и его можно записать как  ${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$ .

1.15 Найди термы для двух эквивалентных  $p$ -электронов.

Решение:

Составим следующую таблицу

$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$M_L$	$M_S$	термы	функции
1	1	2	0	${}^1D$	$\psi_1$
1	0	1	1,0,0,-1	${}^1D, {}^3P$	$\psi_2 \div \psi_5$
1	-1	0	1,0,0,-1	${}^1D, {}^3P$	$\psi_6 \div \psi_{10}$
0	0	0	0	${}^1S$	
-1	0	-1	1,0,0,-1	${}^1D, {}^3P$	$\psi_{11} \div \psi_{14}$
-1	-1	-2	0	${}^1D$	$\psi_{15}$

У обоих электронов значения  $n$  и  $l$  одинаковы. При составлении таблицы мы имели в виду следующие обстоятельства:

1) состояния  $m_{l_1} = 1, m_{l_2} = 0$  и  $m_{l_1} = 0, m_{l_2} = 1$  неразличимы,

2) если  $m_{l_1} = m_{l_2}$ , то  $m_{s_1} \neq m_{s_2}$  (принцип Паули).

1.16 Найги термы для трех эквивалентных  $p$ -электронов.

*Решение:*

Составим таблицу возможных значений  $M_S$  и  $M_L$ :

$m_{l_1}$	$m_{l_2}$	$m_{l_3}$	$M_L$	$M_S$	термы	функции
1	1	0	2	$1/2, -1/2$	$^2D$	$\psi_1, \psi_2$
1	1	-1	1	$1/2, -1/2$	$^2D, ^2P$	$\psi_3, \psi_4$
0	0	1	1	$1/2, -1/2$		$\psi_5, \psi_6$
1	-1	0	0	$3/2, 1/2, 1/2, 1/2, -1/2,$ $-1/2, -1/2, -3/2,$	$^2D, ^2P, ^4S$	$\psi_7 \div \psi_{14}$
0	0	-1	-1	$1/2, -1/2$		$\psi_{15}, \psi_{16}$
-1	-1	1	-1	$1/2, -1/2$		$\psi_{17}, \psi_{18}$
-1	-1	0	-2	$1/2, -1/2$		$\psi_{19}, \psi_{20}$

Полное число состояний равно  $C_6^3 = 6!/3!3! = 20$ . Из них  $(2S+1)(2L+1)$  состояний для каждого терма:  $10 - ^2D$ ,  $6 - ^2P$  и  $4 - ^4S$ .

1.17 Найги термы для девяти эквивалентных  $d$ -электронов.

*Решение:*

Для  $d$ -электрона  $l=2$ , и число состояний для одного электрона равно  $(2s+1)(2l+1) = 10$ . Девять эквивалентных электронов могут быть распределены по десяти возможным состояниям десятью способами. Таким образом, возможны десять состояний. Максимальное значение

$$\sum_{i=1}^9 m_{l_i} = 2$$

возникает, когда незанятое состояние соответствует  $m_l = -2$ . Очевидно, что состояние  $M_L = 2$  имеет  $M_S = 1/2$ , т.к. остается только один неспаренный электрон. В итоге получаем терм  ${}^2D$ , как одного  $d$ -электрона. Это следствие общего правила, что термы конфигураций  $(nl)^k$  и  $(nl)^{2l+1-k}$  совпадают.

- 1.18 Определить термы основных состояний следующих атомов: 1) *Be*, 2) *C*, 3) *O*, 4) *Cl*, 5) *As*.

*Решение:*

1) Запишем электронную конфигурацию атома *Be*:  $(1s)^2(2s)^2$ .

Так как оболочка заполнена, то основной терм это  ${}^1S_0$ .

2) Электронная конфигурация атома *C*:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Состояния с максимальной мультиплетностью имеют  $S=1$ , а максимальное значение  $L$  для них так же равно единице. Следовательно, основной терм -  ${}^3P_0$ . Здесь полный момент равен наименьшему значению  $J=0$ , т.к. электронная оболочка заполнена меньше чем наполовину.

3) Электронная конфигурация атома *O*:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ . Максимальное значение полного спинового момента  $S=1$ . Максимальное значение орбитального момента, соответствующее данному спиновому состоянию, есть единица. Основной терм -  ${}^3P_2$ , который имеет максимальное значение  $J$  (электронная оболочка заполнена более чем наполовину).

4) Электронная конфигурация атома *Cl*:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$ . Используя правило Хунда, получаем  $S=1/2$  и  $L=1$ . Наибольшее значение полного момента  $J=3/2$ , а основной терм -  ${}^3P_{3/2}$ .

5) Электронная конфигурация *As*:  $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(4p)^3$ . Максимальное  $S$  равно  $3/2$ , а  $L=0$ . Основной терм -  ${}^4S_{3/2}$ .

1.19 Рассмотрим двухэлектронную конфигурацию  $sp$ . В пренебрежении взаимодействием между электронами, волновые функции являются собственными функциями операторов  $\hat{L}_z$  и  $\hat{S}_z$ . Построить из этих функций собственные функции операторов  $\hat{L}^2$  и  $\hat{S}^2$ , которые описывают энергетические термы  ${}^3P$  и  ${}^1P$ .

Решение:

Используем волновые функции из задачи 1.12, например,  $(m_{l_1}^{m_1}, m_{l_2}^{m_2})$  означает функцию

$$\psi_l = (0^+, 1^+) = \psi(L=1, S=1, M_L=1, M_S=1).$$

Поддействуем на нее оператором  $\hat{S}_- = \hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-}$ :

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \psi(M_L=1, M_S=1) &= \sqrt{(S+M_S)(S-M_S+1)} \psi(M_L=1, M_S=0) \\ &= \sqrt{2} \psi(M_L=1, M_S=0) = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})(0^+, 1^+) = (0^-, 1^+) + (0^+, 1^-) \end{aligned}$$

или

$$\psi(L=1, S=1, M_L=1, M_S=0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(0^-, 1^+) + \frac{1}{\sqrt{2}}(0^+, 1^-).$$

Дальнейшее действие оператора  $\hat{S}_-$  приводит к функции

$$\psi(L=1, S=1, M_L=1, M_S=-1) = (0^-, 1^-).$$

Аналогичную процедуру используем для нахождения функции

$$\psi(L=1, S=1, M_L=0, M_S=1):$$



$$\begin{aligned}\hat{L}_- \psi(M_L=1, M_S=1) &= \sqrt{(L+M_L)(L-M_L+1)} \psi(M_L=0, M_S=1) \\ &= \sqrt{2} \psi(M_L=0, M_S=1) = (\hat{L}_- + \hat{L}_-)(0^+, 1^+) = 0 + \sqrt{2}(0^+, 0^+)\end{aligned}$$

Следовательно,  $\psi(L=1, S=1, M_L=0, M_S=1) = (0^+, 0^+)$ .

Продолжая действовать операторами понижения, получим собственные функции, относящиеся к состоянию с  $S=1$ :

$$\begin{aligned}{}^3P: \quad M_L=1, M_S=1: & \quad (0^+, 1^+) \\ & \quad M_S=0: \quad 2^{-1/2} \{ (0^+, 1^-) + (0^-, 1^+) \} \\ & \quad M_S=-1: \quad (0^-, 1^-) \\ M_L=0, M_S=1: & \quad (0^+, 0^+) \\ & \quad M_S=0: \quad 2^{-1/2} \{ (0^+, 0^-) + (0^-, 0^+) \} \\ & \quad M_S=-1: \quad (0^-, 0^-) \\ M_L=-1, M_S=1: & \quad (0^-, -1^+) \\ & \quad M_S=0: \quad 2^{-1/2} \{ (0^+, -1^-) + (0^-, -1^+) \} \\ & \quad M_S=-1: \quad (0^-, -1^-)\end{aligned}$$

Собственные функции для уровня энергии  ${}^1P$  легко найти из условия их ортогональности с аналогичным функциям и уровня  ${}^3P$ . Например,

$$\begin{aligned}\int \psi^*(L=1, S=1, M_L=1, M_S=0) \psi(L=1, S=0, M_L=1, M_S=0) dV \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \{ (0^+, 1^-) + (0^-, 1^+) \} \{ c_1(0^+, 1^-) + c_2(0^-, 1^+) \} dV = 0\end{aligned}$$

Откуда следует, что  $c_1 = c_2$ .

Окончательно для состояния с  $S=0$  имеем

$${}^1P: M_L = 1, M_S = 0: 2^{-1/2} \{ (0^+, \Gamma^-) - (0^-, \Gamma^+) \}$$

$$M_L = 0, M_S = 0: 2^{-1/2} \{ (0^+, 0^-) - (0^-, 0^+) \}$$

$$M_L = -1, M_S = 0: 2^{-1/2} \{ (0^+, -\Gamma^-) - (0^-, -\Gamma^+) \}$$

1.20 Записать энергии термов электронной конфигурации  $(2p)^2$ , используя волновые функции задачи 1.15.

Решение:

Волновая функция  $\psi_1 = (\Gamma^+, \Gamma^-)$  связана только с состоянием  ${}^1D$ . Поэтому,

$$E({}^1D) = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle (\Gamma^+, \Gamma^-) | \hat{H} | (\Gamma^+, \Gamma^-) \rangle.$$

Функция  $\psi_2 = (\Gamma^+, 0^+)$  должна описывать триплетное состояние, таким образом,

$$E({}^3P) = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle = \langle (\Gamma^+, 0^+) | \hat{H} | (\Gamma^+, 0^+) \rangle.$$

Собственные функции состояния  ${}^1S$  являются также собственными функциями двух предыдущих термов. Это означает, что мы должны решить секулярное уравнение для нахождения  $E({}^1S)$ . Рассмотрим блок матрицы энергии составленной на функциях с проекциями  $M_L = M_S = 0$ . Используя таблицу задачи 1.15 видно, что это функции  $\psi_7 = (\Gamma^+, -\Gamma^-)$ ,  $\psi_8 = (\Gamma^-, -\Gamma^+)$ ,  $\psi_{10} = (0^+, 0^-)$ . Собственные значения получившейся трехрядной матрицы равны  $E({}^1D)$ ,  $E({}^3P)$ ,  $E({}^1S)$ . Так как сумма диагональных элементов матрицы инвариантна при преобразованиях, диагонализующих эту матрицу, можно записать

$$\langle \psi_7 | \hat{H} | \psi_7 \rangle + \langle \psi_8 | \hat{H} | \psi_8 \rangle + \langle \psi_{10} | \hat{H} | \psi_{10} \rangle = E(^1D) + E(^3P) + E(^1S).$$

Окончательно получаем

$$E(^1S) = \langle \psi_7 | \hat{H} | \psi_7 \rangle + \langle \psi_8 | \hat{H} | \psi_8 \rangle + \langle \psi_{10} | \hat{H} | \psi_{10} \rangle - \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle$$

1.21 Атом с электронной конфигурацией  $p^3$  помещен в слабое магнитное поле. Найти расщепление энергетических уровней.

*Решение:*

В задаче 1.16 были найдены следующие термы данной конфигурации:

$${}^2D \rightarrow {}^2D_{5/2}, {}^2D_{3/2}; \quad {}^2P \rightarrow {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}; \quad {}^4S \rightarrow {}^4S_{3/2}.$$

Каждый уровень энергии в магнитном поле расщепится на  $2J+1$  компоненту. Величина расщепления равна  $\Delta E = g\mu_B B M_J$ , где

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

Используя (1) получаем, что терм  ${}^2D_{5/2}$  расщепится на  $2 \cdot 5/2 + 1 = 6$  компонент, расстояние между которыми равно  $g\mu_B B$ , а

$$g = 1 + \frac{(5/2)(7/2) + (1/2)(3/2) - 2 \cdot 3}{2(5/2)(7/2)} = \frac{6}{5}.$$

Аналогично находим для остальных термов

$${}^2D_{3/2}: 2J+1=4, g=4/5; \quad {}^2P_{3/2}: 2J+1=4, g=4/3$$

$${}^2P_{1/2}: 2J+1=2, g=2/3; \quad {}^4S_{3/2}: 2J+1=4, g=2$$

**1.22** Вычислить диамагнитную восприимчивость атома *He* в приближении невзаимодействующих электронов используя а)  $\psi = 1s(1)1s(2)$ ,  $Z = 2$ ; б)  $\psi = 1s(1)1s(2)$ , где  $Z$  определяется из минимума энергии.

*Решение:*

а) Поправка первого порядка к энергии для атома водорода в магнитном поле имеет вид

$$E_I^{(1)} = \frac{e^2 B^2}{12m} \langle 1s | r^2 | 1s \rangle \quad (1).$$

Диамагнитная восприимчивость определяется как  $\chi = -2\mu_0 N_A \partial E_I^{(1)} / \partial B^2$ , где  $B = \mu_0 H$ . Для двух невзаимодействующих электронов в атоме гелия поправка к энергии равна

$$E_I^{(1)} = \frac{e^2 B^2}{12m} (\langle 1s | r_1^2 | 1s \rangle + \langle 1s | r_2^2 | 1s \rangle) = \frac{e^2 B^2}{6m} \langle 1s | r^2 | 1s \rangle.$$

Имея в виду, что

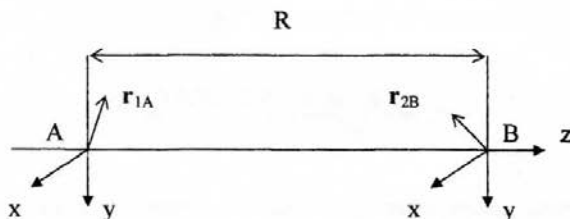
$$\langle 1s | r^2 | 1s \rangle = 3a_0^2 / Z^2,$$

получаем выражение для восприимчивости  $\chi = -\mu_0 e^2 a_0^2 N_A / 4m$  и ее численное значение  $\chi = -1.49 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ .

б) используя  $Z$  как вариационный параметр, в задаче 1.4 мы нашли, что  $Z = 27/16 = 1.688$ . Таким образом,

$\chi = -\mu_0 e^2 a_0^2 N_A / (1.688)^2 m = -2.09 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ . Экспериментальное значение для восприимчивости равно  $-2.36 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$ .

1.23 Получить гамильтониан взаимодействия двух атомов водорода, находящихся на больших расстояниях друг от друга.



Решение:

Пусть  $x_1, y_1, z_1$  и  $x_2, y_2, z_2$  есть координаты электронов 1 и 2, соответственно по отношению к ядрам A и B. Тогда гамильтониан взаимодействия запишем в виде

$$\hat{H}_{int} = e^2 \left( -\frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right),$$

где

$$r_{1B} = x_1 \mathbf{i} + y_1 \mathbf{j} + (z_1 - R) \mathbf{k} = r_{1A} - R \mathbf{k},$$

$$r_{2A} = x_2 \mathbf{i} + y_2 \mathbf{j} + (z_2 + R) \mathbf{k} = r_{2B} + R \mathbf{k},$$

$$r_{12} = (x_1 - x_2) \mathbf{i} + (y_1 - y_2) \mathbf{j} + (z_1 - z_2 + R) \mathbf{k} = r_{1A} - r_{2B} + R \mathbf{k},$$

а вектор соединяющий два атома направлен по оси  $z$ . Принимая во внимание, что  $r_{1A}, r_{2B} \ll R$  раскладываем первые три слагаемые в  $\hat{H}_{int}$  в ряд и получаем

$$\hat{H}_{int} = \frac{e^2}{R} \left\{ \frac{1}{R^2} (x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) + \frac{3 \cdot 4 R^2}{8 R^4} (-2 z_1 z_2) + \dots \right\}$$

$$= \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2)$$

Получившееся выражение имеет вид гамильтониана взаимодействия двух электрических дипольных моментов  $d_1$  и  $d_2$ :

$$\hat{H}_{int} = \frac{(d_1 \cdot d_2)}{R^3} - \frac{3(d_1 \cdot R)(d_2 \cdot R)}{R^5}.$$

**1.24** Получить выражение для энергии взаимодействия двух атомов водорода в основном состоянии, находящихся на больших расстояниях друг от друга.

*Решение:*

Используем гамильтониан взаимодействия, полученный в задаче 1.23 и волновую функцию основного состояния в виде  $\psi = 1s_A(1)1s_B(2) \equiv |1,1\rangle$ .

Поправка первого порядка к уровню энергии равна

$$E_i^{(1)} = \left\langle 1,1 \left| \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) \right| 1,1 \right\rangle$$

$$= \frac{e^2}{R^3} \{ \langle 1|x_1|1\rangle \langle 1|x_2|1\rangle + \dots \} = 0$$

Здесь все матричные элементы равны нулю, т.к. соответствующие интегралы являются нечетными функциями координат. Поправка второго порядка

$$E_l^{(2)} = \sum_{n, m \neq l} \frac{\left| \langle l, l | \hat{H}_{int} | n, m \rangle \right|^2}{E_l - E_{n, m}},$$

$$\simeq \frac{1}{E_l} \sum_{n, m \neq l} \langle l, l | \hat{H}_{int} | n, m \rangle \langle n, m | \hat{H}_{int} | l, l \rangle = \frac{1}{E_l} \langle l, l | \hat{H}_{int}^2 | l, l \rangle$$

где мы использовали приближение  $E_l - E_n = E_l$  для всех  $n \neq l$ . Имея в виду очевидные соотношения

$$\langle l | x_i^2 | l \rangle = \langle l | y_i^2 | l \rangle = \langle l | z_i^2 | l \rangle = \frac{1}{3} \langle l | r_i^2 | l \rangle,$$

получаем

$$E_l^{(2)} = \frac{6e^4}{E_l R^6} \langle l | x_i^2 | l \rangle^2 = \frac{6e^4 a_0^4}{E_l R^6}.$$

Это выражение можно переписать через потенциал ионизации  $I_{ion} = |E_l|$  и поляризуемость атома водорода  $\alpha = 4a_0^3$  (в нашем приближении) как

$$E_l^{(2)} = -\frac{3I_{ion}\alpha^2}{2R^6}.$$

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.25 Вычислить матричный элемент

$$I = \langle 1s(1)1s(2) | r_{12}^{-1} | 1s(1)1s(2) \rangle,$$

считая, что  $2I$  равно энергии кулоновского взаимодействия двух сферически симметричных распределений зарядов. Плотности распределений равны  $u_{1s}^2(r_1)$  и  $u_{1s}^2(r_2)$ , соответственно. Энергия одного распределения зарядов в электростатическом потенциале, создаваемого другим электронным распределением).

Ответ:  $I = 5Z/8$

1.26 В первом порядке теории возмущения вычислить энергию основного состояния атома *He*. Взаимодействие между электронами рассмотреть как возмущение.

Ответ:  $E^{(0)} + E^{(1)} = -8 + 2.5 = -5.5$  (в ат.сист.ед.);  $(-74.8 \text{ eV})$ .

1.27 Записать энергию основного состояния атома *Be* через кулоновские и обменные интегралы. Волновую функцию взять в виде слэттеровского детерминанта.

Ответ:

$$E = 2I(1s) + 2I(2s) + K(1s, 1s) + K(2s, 2s) + 4K(1s, 2s) - 2J(1s, 2s).$$

1.28 Сосчитать число возможных состояний для а) трех неэквивалентных  $d$  электронов, б) трех эквивалентных  $d$  электронов.

Ответ: а)  $10^3$ , б)  $120$ .



1.29 Найти возможные термы двух эквивалентных  $d$ -электронов.

Ответ:  ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$

1.30 Найти возможные термы двух эквивалентных  $f$ -электронов.

Ответ:  ${}^1I, {}^3H, {}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$

1.31 Для электронной конфигурации  $p^2$  записать собственные функции термина  ${}^1D$ . Представить их в виде слэттеровских детерминантов, диагонализующих операторы  $\hat{L}^2$  и  $\hat{S}^2$ .

Ответ:

$$\psi(L=2, M_L=2; S=0, M_S=0) = (I^+, I^-)$$

$$\psi(L=2, M_L=1; S=0, M_S=0) = 2^{-1/2} \{ (I^+, 0^-) - (I^-, 0^+) \}$$

$$\psi(L=2, M_L=0; S=0, M_S=0) = 6^{-1/2} \{ (I^+, -I^-) - (I^-, -I^+) + 2(0^+, 0^-) \}.$$

$$\psi(L=2, M_L=-1; S=0, M_S=0) = 2^{-1/2} \{ (0^+, -I^-) - (0^-, -I^+) \}$$

$$\psi(L=2, M_L=-2; S=0, M_S=0) = (-I^+, -I^-)$$

1.32 Найти основные термы следующих атомов а)  $Ca$ , б)  $N$ , в)  $Co$ , г)  $Al$ .

Ответ: а)  ${}^1S_0$ , б)  ${}^4S_{3/2}$ , в)  ${}^4F_{9/2}$ , г)  ${}^2P_{1/2}$

1.33 Рассмотреть одномерную систему, состоящую из двух далеко удаленных друг от друга атомов, находящихся в точках  $z=0$  и  $z=R$ , соответственно. Допустим, что каждый атом имеет по одному электрону, который связан с ядром по средством упругой силы ( $k$  - упругая постоянная). а) получить гамильтониан взаимодействия между атомами; б) используя теорию возмущений, найти энергию

взаимодействия; в) перейти к новым координатам  $(z_1, z_2) \rightarrow (z_1 + z_2, z_1 - z_2)$  и получить точное выражение для энергии основного состояния. Разложение полученного решения по степеням  $R^{-1}$ , сравнить с результатом пункта б) ( $z_1, z_2$  - отклонения электронов из положения равновесия).

Ответ:

$$\text{а) } \hat{H}_{int} = -\frac{2e^2 z_1 z_2}{R^3}, \quad \text{б) } E_0^{(2)} = -\frac{\hbar \omega_0 e^4}{2k^2 R^6}, \quad \text{в) } E_0 = \hbar \omega_0 - \frac{\hbar \omega_0 e^4}{2k^2 R^6} + \dots$$

1.34 Для электронной конфигурации  $(2p)^3$  записать энергии термов через матричные элементы на функциях, приведенных в задаче 1.16.

Ответ:

$$E(^2D) = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle, \quad E(^4S) = \langle \psi_7 | \hat{H} | \psi_7 \rangle$$

$$E(^2P) = \langle \psi_3 | \hat{H} | \psi_3 \rangle + \langle \psi_5 | \hat{H} | \psi_5 \rangle - \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle,$$

где

$$\psi_1 = (I^+, I^-, 0^+), \quad \psi_3 = (I^+, I^-, -I^+), \quad \psi_5 = (0^+, 0^-, I^+), \quad \psi_7 = (I^+, -I^+, 0^+)$$

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

Успешное применение методов квантовой механики к описанию электронной структуры простых атомов  $H_2^+$  и  $H_2$  создало фундамент для количественного описания более сложных молекул. Тем не менее, многоэлектронные задачи все еще остаются очень сложными.

Долгие годы, приближенные методы вычисления, в основном основанные на вариационном методе, были единственными. В последние десятилетия с созданием быстродействующих компьютеров появилась возможность решать задачи для больших молекул. Несмотря на это, все вычисления, по-прежнему, проводятся в некоторых приближениях. Например, это приближение Борна-Оппенгеймера, приближения связанные с орбитальным движением. Использование молекулярных орбиталей, означает пренебрежение определенной части электронной корреляции.

В данном разделе мы ограничимся рассмотрением простых систем и применением достаточно грубых моделей. Например, будем использовать простой метод молекулярных орбиталей (МО) Хюккеля, позволяющий провести все вычисления до конца и получить выражения для волновых функций и энергий без использования компьютера. Мы также будем использовать теорию групп, чтобы упростить наши вычисления.

Хорошо известно, что метод Хюккеля в явном виде не учитывает отталкивание между электронами, да и полученные энергии не очень хорошо описывают экспериментальные данные. Тем не менее, для начального изучения этот метод представляется полезным.

### *Метод молекулярных орбиталей Хюккеля*

Для этого метода характерно доведение различных упрощений до предела. Здесь в явной форме не учитывается отталкивание между электронами и предполагается, что полный гамильтониан молекулы можно выразить в

виде суммы эффективных гамильтонианов, каждый из которых зависит от координат единственного электрона

$$\hat{H}(1, 2 \dots N_e) = \sum_{i=1}^{N_e} H_i^{\text{эфф}}$$

Это означает, что первому электрону соответствует  $H_1^{\text{эфф}}$  и т.д. В данном случае операторы не требуется записывать в явном виде, поскольку все матричные элементы, в которые они входят, рассматриваются как эмпирические параметры.

Следует различать метод молекулярных орбиталей Хюккеля и расширенный метод Хюккеля, между которыми имеются следующие различия:

- а) в первом методе пренебрегают интегралами перекрывания;
- б) в то время как в первом методе в базис для разложения молекулярных орбиталей включают только  $p_z$  орбитали атомов углерода, во втором методе учитываются все атомные орбитали валентных электронов. Например  $1s$ -орбитали для водорода,  $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ - орбитали для углерода.

Коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по атомным орбиталям (АО)

$$\psi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} \phi_{\nu}$$

определяются из системы линейных уравнений

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0$$

Система обладает решениям и, при условии что

$$\det |H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0$$

При вычислении энергии приходится иметь дело с матричными элементами вида

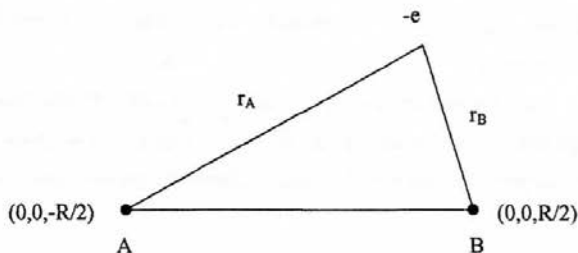
$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu} \hat{H} \phi_{\nu} dV = \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle$$

которые обозначаются  $\alpha_{\mu}$  (кулоновский интеграл  $\mu = \nu$ ) и  $\beta_{\mu\nu}$  (резонансный интеграл  $\mu \neq \nu$ ), а атомные орбитали полагаются действительными функциями.

Интегралы  $\alpha, \beta$  рассматриваются как эмпирические параметры, следовательно, в рамках этого метода можно проводить численные расчеты, не выясняя конкретного вида АО и эффективного гамильтониана.

## РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

2.1 Используя вариационный метод, найти волновые функции и энергии основного и первого возбужденного состояний молекулярного иона  $H_2^+$ . Волновую функцию взять в виде  $\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$ , где  $\psi_A, \psi_B$  - волновые функции основного состояния двух атомов водорода.



*Решение:*

Среднее значение энергии определяется следующим образом

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{c_A^2 H_{AA} + 2c_A c_B H_{AB} + c_B^2 H_{BB}}{c_A^2 + 2c_A c_B S_{AB} + c_B^2},$$

здесь

$$\begin{aligned} H_{AA} = H_{BB} &= \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_A \rangle, & H_{AB} = H_{BA} &= \langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle, \\ S_{AB} = S_{BA} &= \langle \psi_A | \psi_B \rangle, & \langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle &= 1 \end{aligned}$$

Минимум энергии находим из системы уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial c_A} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0,$$

которая имеет вид

$$\begin{aligned}(H_{AA} - E)c_A + (H_{AB} - S_{AB}E)c_B &= 0 \\ (H_{BA} - S_{AB}E)c_A + (H_{BB} - E)c_B &= 0.\end{aligned}$$

Нетривиальные решения существуют, когда детерминант матрицы коэффициентов этой системы равен нулю. Отсюда  $H_{AA} - E = \pm(H_{AB} - S_{AB}E)$  или

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}}.$$

Подставляя полученные решения в исходную систему уравнений, получаем соотношения на коэффициенты,  $E_+ : c_A = c_B$ ,  $E_- : c_A = -c_B$ . Из условия нормировки двух функций имеем

$$\int |\psi_{\pm}|^2 dV = c_{\pm}^2 \int (\psi_A^2 + \psi_B^2 \pm 2\psi_A\psi_B) dV = 1,$$

или  $c_{\pm} = 1/\sqrt{2(1 \pm S_{AB})}$ . Распишем матричные элементы в выражении для  $E_{\pm}$ :

$$\langle \psi_A | \hat{H} | \psi_A \rangle = \left\langle \psi_A \left| -\nabla^2 - \frac{2}{r_A} - \frac{2}{r_B} + \frac{2}{R} \right| \psi_A \right\rangle = E_H + \frac{2}{R} - \left\langle \psi_A \left| \frac{2}{r_B} \right| \psi_A \right\rangle,$$

где  $E_H$  - энергия основного состояния атома водорода и

$$\langle \psi_A | \hat{H} | \psi_B \rangle = \left\langle \psi_A \left| -\nabla^2 - \frac{2}{r_B} - \frac{2}{r_A} + \frac{2}{R} \right| \psi_B \right\rangle = S_{AB} \left( E_H + \frac{2}{R} \right) - \left\langle \psi_A \left| \frac{2}{r_A} \right| \psi_B \right\rangle.$$

После этого окончательно получаем

$$E_{\pm} = E_H + \frac{2}{R} - \frac{\langle \psi_A | 2r_B^{-1} | \psi_A \rangle \pm \langle \psi_A | 2r_A^{-1} | \psi_B \rangle}{1 \pm S_{AB}}$$

Первый матричный элемент в правой части есть кулоновский интеграл, а второй матричный элемент — обменный интеграл. Последний, характеризует обменную энергию, являющуюся следствием симметризации собственных функции (замена электрона, находящегося вблизи  $A$ , электроном, находящимся вблизи  $B$ ).

**2.2** Вычислить следующие матричные элементы, от которых зависит энергия в задаче 2.1: а) интеграл перекрывания  $S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$ ; б) кулоновский интеграл  $\langle \psi_A | 2r_B^{-1} | \psi_A \rangle$ .

*Решение:*

а) Интегралы удобно вычислить, используя эллиптические координаты (см. приложение 3):

$$\begin{aligned} \mu &= (r_A + r_B)/R, & 1 \leq \mu \leq \infty \\ \nu &= (r_A - r_B)/R, & -1 \leq \nu \leq 1, \\ \phi & & 0 \leq \phi \leq 2\pi \end{aligned}$$

а элемент объема

$$dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi.$$

После этого запишем



$$S_{AB} = \frac{I}{\pi} \int e^{-(r_A+r_B)} dV = \frac{I}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-l}^{+l} \int_{-l}^{+l} e^{-\mu R} \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi$$

$$= \frac{R^3}{4} \left( \int_{-l}^{+l} \mu^2 e^{-\mu R} d\mu \int_{-l}^{+l} d\nu - \int_{-l}^{+l} e^{-\mu R} d\mu \int_{-l}^{+l} \nu^2 d\nu \right) = e^{-R} \left( 1 + R + \frac{R^2}{3} \right)$$

б) Имея в виду, что  $r_A = R(\mu + \nu)/2$ ,  $r_B = R(\mu - \nu)/2$ , можно получить выражение для кулоновского интеграла, который характеризует притяжение между протоном  $B$  и облаком отрицательного заряда, создаваемым протоном  $A$ :

$$\left\langle \psi_A \left| \frac{2}{r_B} \right| \psi_A \right\rangle = \frac{I}{\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-l}^{+l} \int_{-l}^{+l} e^{-R(\mu+\nu)} \frac{4}{R(\mu-\nu)} \frac{R^3}{8} (\mu-\nu)(\mu+\nu) d\mu d\nu d\phi$$

$$= R^2 \left( \int_{-l}^{+l} e^{-R\mu} \mu d\mu \int_{-l}^{+l} e^{-R\nu} d\nu + \int_{-l}^{+l} e^{-R\mu} d\mu \int_{-l}^{+l} e^{-R\nu} \nu d\nu \right) = \frac{2}{R} \{ 1 - (1+R)e^{-2R} \}$$

**2.3** Записать все возможные двухэлектронные волновые функции нижних энергетических состояний молекулы  $H_2$  через орбитальные  $\psi_{\pm} = (\psi_A \pm \psi_B) / \sqrt{2(1 \pm S_{AB})}$  и спиновые  $\alpha, \beta$  волновые функции, которые: а) антисимметричны по отношению к перестановке электронов; б) являются собственными функциями оператора  $\hat{S}^2$ .

*Решение:*

Согласно принципу Паули, существует шесть способов распределения электронов по возможным состояниям:

$\psi_-$		$\uparrow(\alpha)$	$\downarrow(\beta)$	$\uparrow(\alpha)$	$\downarrow(\beta)$	$\uparrow\downarrow(\alpha\beta)$
$\psi_+$	$\uparrow\downarrow(\alpha\beta)$	$\uparrow(\alpha)$	$\uparrow(\alpha)$	$\downarrow(\beta)$	$\downarrow(\beta)$	
$\psi$	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\psi_5$	$\psi_6$
$M_S$	0	1	0	0	-1	0

После этого легко выписать волновые функции

$$\psi_1 = (\psi_+ \bar{\psi}_+) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_+ \alpha(2) \\ \psi_+ \beta(1) & \psi_+ \beta(2) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_+(1) \psi_+(2) \{ \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) \}$$

$$\begin{aligned} \psi_2 = (\psi_+ \psi_-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_+ \alpha(2) \\ \psi_- \alpha(1) & \psi_- \alpha(2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_+(1) \psi_-(2) - \psi_-(1) \psi_+(2) \} \alpha(1) \alpha(2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_3 = (\psi_+ \bar{\psi}_-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_+ \alpha(1) & \psi_+ \alpha(2) \\ \psi_- \beta(1) & \psi_- \beta(2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_+(1) \psi_-(2) \alpha(1) \beta(2) - \psi_-(1) \psi_+(2) \alpha(2) \beta(1) \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_4 = (\bar{\psi}_+ \psi_-) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_+ \beta(1) & \psi_+ \beta(2) \\ \psi_- \alpha(1) & \psi_- \alpha(2) \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_+(1) \psi_-(2) \beta(1) \alpha(2) - \psi_-(1) \psi_+(2) \alpha(1) \beta(2) \} \end{aligned}$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_+(1) \psi_-(2) - \psi_-(1) \psi_+(2) \} \beta(1) \beta(2),$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_-(1) \psi_-(2) \{ \alpha(1) \beta(2) - \beta(1) \alpha(2) \}.$$

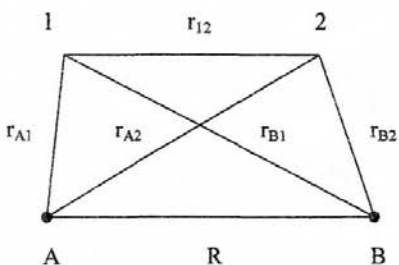
б) Собственными функциями оператора  $\hat{S}^2$ , а также оператора  $\hat{S}_z$ , являются (см. задачу 1.6):

$$\begin{aligned} \psi_1 (S=0, M_S=0), \quad \psi_2 (S=1, M_S=1), \\ \psi_5 (S=1, M_S=-1), \quad \psi_6 (S=0, M_S=0) \end{aligned}$$

Из двух оставшихся функций можно составить линейные комбинации, которые описывают синглетное и триплетное состояния:

$$\begin{aligned}\psi'_3(S=1, M_S=0) &= 2^{-1/2}(\psi_3 + \psi_4), \\ \psi'_4(S=0, M_S=0) &= 2^{-1/2}(\psi_3 - \psi_4)\end{aligned}$$

2.4 Используя функцию  $\psi_i$  (см. задачу 2.3), записать энергию основного состояния молекулы  $H_2$  через одноэлектронные и двухэлектронные матричные элементы.



Решение:

Запишем гамильтониан молекулы  $H_2$ :

$$\hat{H} = -\nabla_1^2 - \frac{2}{r_{A1}} - \frac{2}{r_{B1}} - \nabla_2^2 - \frac{2}{r_{A2}} - \frac{2}{r_{B2}} + \frac{2}{r_{12}} + \frac{2}{R} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) + \frac{2}{r_{12}} + \frac{2}{R}$$

Среднее значение энергии равно

$$\begin{aligned}E &= \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_+(1)\psi_+(2) | \hat{H} | \psi_+(1)\psi_+(2) \rangle = \langle \psi_+(1) | \hat{H}(1) | \psi_+(1) \rangle \\ &+ \langle \psi_+(2) | \hat{H}(2) | \psi_+(2) \rangle + \langle \psi_+(1)\psi_+(2) | 2r_{12}^{-1} | \psi_+(1)\psi_+(2) \rangle + 2/R\end{aligned}$$

Здесь мы использовали условие нормировки орбитальных  $\psi_+(i)$  и спиновых  $\alpha(i)$ ,  $\beta(i)$  функций. Вследствие симметрии гамильтониана, первые два слагаемые в энергии равны, поэтому

$$E = \frac{2}{2(I + S_{AB})} \int \{ \psi_A(1) + \psi_B(1) \} \left( -\nabla_1^2 - \frac{2}{r_{A1}} - \frac{2}{r_{B1}} \right) \{ \psi_A(1) + \psi_B(1) \} dV_1 + \frac{I}{4(I + S_{AB})^2} \iint \{ \psi_A(1) + \psi_B(1) \}^2 \{ \psi_A(2) + \psi_B(2) \}^2 \frac{2}{r_{12}} dV_1 dV_2 + \frac{2}{R} \quad (1)$$

Первый интеграл в (1) можно переписать следующим образом

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_A(1) + \psi_B(1) \left| -\nabla_1^2 - \frac{2}{r_{A1}} - \frac{2}{r_{B1}} \right| \psi_A(1) + \psi_B(1) \right\rangle = \\ & = \left\langle \psi_A(1) + \psi_B(1) \left| E_H - \frac{2}{r_{B1}} \right| \psi_A(1) \right\rangle + \left\langle \psi_A(1) + \psi_B(1) \left| E_H - \frac{2}{r_{A1}} \right| \psi_B(1) \right\rangle \\ & = E_H(I + S_{AB}) - \left\langle \psi_A \left| \frac{2}{r_{B1}} \right| \psi_A \right\rangle - \left\langle \psi_B \left| \frac{2}{r_{B1}} \right| \psi_A \right\rangle \\ & \quad + E_H(I + S_{AB}) - \left\langle \psi_A \left| \frac{2}{r_{A1}} \right| \psi_B \right\rangle - \left\langle \psi_B \left| \frac{2}{r_{A1}} \right| \psi_B \right\rangle \end{aligned}$$

Для второго слагаемого в правой части (1) запишем

$$\begin{aligned} & \iint \{ \psi_A^2(1) + 2\psi_A(1)\psi_B(1) + \psi_B^2(1) \} \{ \psi_A^2(2) + 2\psi_A(2)\psi_B(2) + \psi_B^2(2) \} \frac{2}{r_{12}} dV_1 dV_2 \\ & = \left\langle \psi_A \psi_A \left| \frac{2}{r_{12}} \right| \psi_A \psi_A \right\rangle + 4 \left\langle \psi_A \psi_A \left| \frac{2}{r_{12}} \right| \psi_A \psi_B \right\rangle \\ & \quad + \left\langle \psi_A \psi_B \left| \frac{2}{r_{12}} \right| \psi_A \psi_B \right\rangle + 2 \left\langle \psi_A \psi_A \left| \frac{2}{r_{12}} \right| \psi_B \psi_B \right\rangle \end{aligned}$$

где мы приняли стандартное обозначение, например,

$$\langle \psi_A \psi_A | 2/r_{12} | \psi_A \psi_B \rangle = \langle \psi_A(1) \psi_A(2) | 2/r_{12} | \psi_A(1) \psi_B(2) \rangle.$$

Собирая все слагаемые, получаем выражение для энергии

$$E = 2E_H + \frac{2}{R} - \frac{4}{(1+S_{AB})} \left( \langle \psi_A | r_{B1}^{-1} | \psi_A \rangle + \langle \psi_A | r_{B1}^{-1} | \psi_B \rangle \right) + \frac{1}{(1+S_{AB})^2} \left( \langle \psi_A \psi_A | r_{12}^{-1} | \psi_A \psi_A \rangle + 4 \langle \psi_A \psi_A | r_{12}^{-1} | \psi_A \psi_B \rangle + \langle \psi_A \psi_B | r_{12}^{-1} | \psi_A \psi_B \rangle + 2 \langle \psi_A \psi_A | r_{12}^{-1} | \psi_B \psi_B \rangle \right)$$

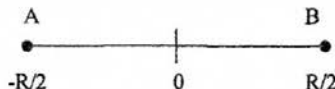
2.5 Пусть асимметрия заряда в системе двух гетероатомов определяется МО  $\psi = c(u_A + \lambda u_B)$ , где  $u_A$  и  $u_B$  есть АО. Заряд каждого из ядер равен  $e$ , расстояние между которыми -  $R$ . Получить выражение для электрического дипольного момента молекулы.

*Решение:*

Найдем константу  $c$  из условия нормировки

$$\int \psi^* \psi dV = |c|^2 \int (u_A^2 + \lambda^2 u_B^2 + 2\lambda u_A u_B) dV = |c|^2 (1 + \lambda^2 + 2\lambda S) = 1$$

Следовательно,  $c = (1 + \lambda^2 + 2\lambda S)^{-1/2}$ . В общем случае, дипольный момент нейтральной молекулы не зависит от выбора системы координат. Тем не менее, направим ось  $z$  по линии, соединяющей два атома, а центр системы координат поместим ровно посередине.



После этого выражение для дипольного момента имеет вид

$$\begin{aligned} \mu &= \sum_{i=A,B} q_i z_i + \int \psi^* (-2ez) \psi dV = -2e|c|^2 \int (z u_A^2 + z \lambda^2 u_B^2 + 2z \lambda u_A u_B) dV \\ &= -2z|c|^2 (\langle u_A | z | u_A \rangle + \lambda^2 \langle u_B | z | u_B \rangle + 2\lambda \langle u_A | z | u_B \rangle) \end{aligned}$$

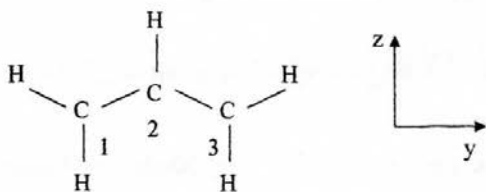
Имея в виду, что  $u_A$  и  $u_B$  есть АО, мы можем записать

$$\langle u_A | z | u_A \rangle = -R/2, \quad \langle u_B | z | u_B \rangle = R/2,$$

а матричным элементом  $\langle u_A | z | u_B \rangle$  можно пренебречь. После подстановки окончательно получаем

$$\mu = eR \frac{1 - \lambda^2}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S}.$$

**2.6** Используя метод молекулярных орбиталей Хюккеля, найти энергии и волновые функции аллила  $C_3H_3$ .



*Решение:*

Возьмем атомные орбитали  $\phi_\mu = (2p_z)_\mu$  для углерода и разложим по ним молекулярную орбиталь  $i$ :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^3 c_{i\mu} \phi_\mu.$$

При вычислении энергии будем иметь дело с матричным и элементами

$$H_{11} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_1 dV = \alpha_1, \quad H_{22} = \alpha_2, \quad H_{33} = \alpha_3, \\ H_{12} = \int \phi_1 \hat{H} \phi_2 dV = \beta_{12} = \beta_{21}, \quad H_{23} = \beta_{23} = \beta_{32}, \quad H_{13} = 0$$

В методе Хюккеля кулоновские интегралы на всех центрах имеют одинаковые значения  $\alpha_i = \alpha$ , а резонансные интегралы  $\beta_{ij} = \beta$  только для связанных между собой атомов (приближение сильной связи). Оптимальные значения коэффициентов разложения  $c_{i\mu}$  молекулярных орбиталей определяем обычным вариационным методом. Равенство нулю детерминанта системы линейных уравнений имеет вид

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} = 0$$

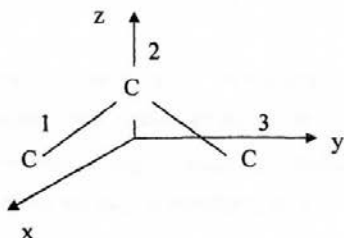
Решениями этого уравнения являются  $E_{1,3} = \alpha \pm \sqrt{2}\beta$ ,  $E_2 = \alpha$ . Для собственного значения  $E_i$  имеем следующую систему на коэффициенты

$$\begin{aligned} -\sqrt{2}c_{11} + c_{12} &= 0 \\ c_{11} - \sqrt{2}c_{12} + c_{13} &= 0 \\ c_{12} - \sqrt{2}c_{13} &= 0 \end{aligned}$$

Решая которую находим  $c_{11} = c_{13}$ ,  $c_{12} = \sqrt{2}c_{11}$  и соответствующую молекулярную орбиталь  $\psi_1 = 2^{-1}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$ . Аналогично легко найти остальные молекулярные орбитали

$$\psi_3 = 2^{-1}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3), \quad \psi_2 = 2^{-1/2}(\phi_1 - \phi_3).$$

2.7 Решить предыдущую задачу рассматривая линейные комбинации атомных  $2p_x$  орбиталей, которые являются симметричными и антисимметричными по отношению к отражению в плоскости  $xz$ .



*Решение:*

Молекулярные орбитали должны преобразовываться по неприводимым представлениям точечной группы  $C_{2v}$ . Симметрия молекулы позволяет заключить, что собственные функции гамильтониана должны быть симметричными или антисимметричными по отношению к отражению в плоскости  $yz$  (действительно, квадрат модуля функции суть распределение заряда). В связи с этим будем использовать базис из симметричных

$$u_1 = \phi_2, \quad u_2 = 2^{-1/2}(\phi_1 + \phi_3)$$

и антисимметричной

$$u_3 = 2^{-1/2}(\phi_1 - \phi_3)$$

функций, матричные элементы на которых имеют вид



$$H_{13} = \int u_1 \hat{H} u_3 dV = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \phi_2 \hat{H} (\phi_1 - \phi_3) dV = \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_{21} - \beta_{23}) = 0$$

$$H_{23} = \int u_2 \hat{H} u_3 dV = \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \hat{H} (\phi_1 - \phi_3) dV = 0$$

$$H_{11} = \int u_1 \hat{H} u_1 dV = \alpha, \quad H_{22} = \alpha, \quad H_{12} = \sqrt{2}\beta, \quad H_{33} = \alpha$$

Матричные элементы  $H_{13}$ ,  $H_{23}$  равны нулю, так как соответствующие интегралы антисимметричны по отношению к операции отражения в плоскости  $yz$ . Окончательно для матрицы энергии получаем

$$\begin{pmatrix} \alpha & \sqrt{2}\beta & 0 \\ \sqrt{2}\beta & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & \alpha \end{pmatrix}$$

Легко заметить, что секулярные уравнения на симметричных и антисимметричных функциях полностью разделены. Проводя стандартную диагонализацию матрицы и последующее нахождение коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по атомным орбиталям, имеем

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, \quad \begin{pmatrix} -\sqrt{2}\beta & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & -\sqrt{2}\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{11} \\ c_{12} \end{pmatrix} = 0$$

Откуда  $c_{11} = c_{12} = 1/\sqrt{2}$  и

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 + u_2) = \frac{1}{2}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3.$$

Аналогично для

$$E_2 = \alpha - \sqrt{2}\beta, \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(u_1 - u_2) = \frac{1}{2}\phi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_2 + \frac{1}{2}\phi_3$$

и

$$E_3 = \alpha, \quad \psi_3 = u_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) .$$

**2.8** Используя теорию групп, построить функции  $\pi$ -электронов, преобразующихся по неприводимым представлениям  $C_{2v}$  молекулы  $C_3H_5$ .

*Решение:*

Группа симметрии молекулы  $C_3H_5$  -  $C_{2v}$ . Она содержит следующие элементы:  $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma'_v(yz)$ . Обозначим  $2p_x$  АО углерода как  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$ . Действуя элементами группы на функцию  $\phi_1$ , имеем

$$E\phi_1 = \phi_1, \quad C_2\phi_1 = -\phi_3, \quad \sigma_v(xz)\phi_1 = \phi_3, \quad \sigma'_v(yz)\phi_1 = -\phi_1.$$

Используя уравнение (1) приложения 2, запишем

$$\begin{aligned}\hat{P}(A_1)\phi_1 &= \phi_1 - \phi_3 + \phi_3 - \phi_1 = 0 \\ \hat{P}(A_2)\phi_1 &= \phi_1 - \phi_3 - \phi_3 + \phi_1 = 2(\phi_1 - \phi_3) \\ \hat{P}(B_1)\phi_1 &= \phi_1 + \phi_3 + \phi_3 + \phi_1 = 2(\phi_1 + \phi_3) \\ \hat{P}(B_2)\phi_1 &= \phi_1 + \phi_3 - \phi_3 - \phi_1 = 0\end{aligned}$$

Проведем аналогичные действия, используя функцию  $\phi_2$ :

$$E\phi_2 = \phi_2, \quad C_2\phi_2 = -\phi_2, \quad \sigma_v(xz)\phi_2 = \phi_2, \quad \sigma'_v(yz)\phi_2 = -\phi_2$$

и

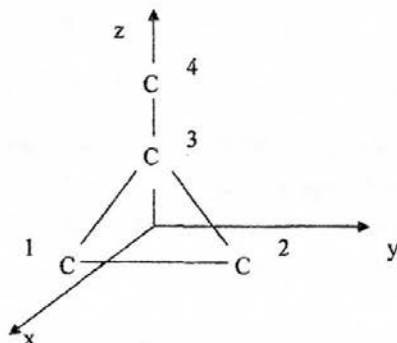
$$\begin{aligned} \hat{P}(A_1)\phi_2 &= \phi_2 - \phi_2 + \phi_2 - \phi_2 = 0, & \hat{P}(A_2)\phi_2 &= 0 \\ \hat{P}(B_1)\phi_2 &= 4\phi_2, & \hat{P}(B_2)\phi_2 &= 0 \end{aligned}$$

Использование функции  $\phi_3$  ничего нового не дает. Таким образом, получаем две линейные комбинации функций  $\phi_i$ , которые преобразуются по представлению  $B_1$  и одну линейную комбинацию – по представлению  $A_2$ . После нормировки они имеют вид:

$$B_1: 2^{-1/2}(\phi_1 + \phi_3), \phi_2; \quad B_2: 2^{-1/2}(\phi_1 - \phi_3).$$

Эти функции мы уже интуитивно использовали в задаче 2.7.

2.9 Применить метод МО Хюккеля для молекулы метилциклопропана  $C_4H_8$ . а) Определить число молекулярных орбиталей; б) построить линейные комбинации атомных  $2p_x$  орбиталей, преобразующихся по каждому из неприводимых представлений группы симметрии  $C_{2v}$ .



*Решение:*

а)  $2p_x$  орбитали атомов углерода образуют базис четырехмерного представления  $G$  группы  $C_{2v}$ . Запишем действие элементов группы на вектор состояния

$$C_2 \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\phi_2 \\ -\phi_1 \\ -\phi_3 \\ -\phi_4 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_v(xz) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_2 \\ \phi_1 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$\sigma'_v(yz) \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\phi_1 \\ -\phi_2 \\ -\phi_3 \\ -\phi_4 \end{pmatrix}.$$

Для таблицы характеров данного представления получаем

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$G$	4	-2	2	-4

Заметим, что функции  $\phi_i$  меняют только знак при операции  $\sigma'_v(yz)$ . Поэтому приводимое представление  $G$  может содержать только неприводимые представления  $A_2$  и  $B_1$ . Действительно, используя уравнение (2) приложения 2, находим

$$\begin{aligned} f(A_1) &= (1/4)(4 - 2 + 2 - 4) = 0, & f(B_2) &= (1/4)(4 + 2 - 2 - 4) = 0 \\ f(A_2) &= (1/4)(4 - 2 - 2 + 4) = 1, & f(B_1) &= (1/4)(4 + 2 + 2 + 4) = 3 \end{aligned}$$

Окончательно имеем  $G = A_2 + 3B_1$ .

б) Линейные комбинации АО могут быть выписаны используя (2) приложения 2. Имея в виду соотношения (1), для функции  $u(A_2)$  получаем следующие комбинации

$$\begin{aligned} \phi_1 - \phi_2 - \phi_2 + \phi_1 &\rightarrow \phi_1 - \phi_2 \\ \phi_3 - \phi_3 - \phi_3 + \phi_3 &\rightarrow 0 \\ \phi_4 - \phi_4 - \phi_4 + \phi_4 &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad u_1 = 2^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2)$$

Аналогичные действия для функции  $u(B_1)$  приводят к

$$\begin{aligned} \phi_1 + \phi_2 + \phi_2 + \phi_1 &\rightarrow \phi_1 + \phi_2 & u_2 = 2^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2) \\ \phi_3 + \phi_3 + \phi_3 + \phi_3 &\rightarrow \phi_3 & u_3 = \phi_3 \\ \phi_4 + \phi_4 + \phi_4 + \phi_4 &\rightarrow \phi_4 & u_4 = \phi_4 \end{aligned}$$

Функции  $u_1, u_2$  записаны уже с учетом нормировки.

**2.10** Найди уровни энергии и МО молекулы циклопропена в  $\pi$ -приближении Хюккеля.

*Решение:*

МО  $\pi$ -электронов можно представить в виде линейной комбинации АО  $2p_z$  атомов углерода, которые мы примем за базисные функции

$$\phi_1 = (2p_z)_1, \quad \phi_2 = (2p_z)_2, \quad \phi_3 = (2p_z)_3.$$

Симметрия молекулы приводит к равенству всех диагональных элементов оператора энергии  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$ . Очевидно, что равны также и недиагональные элементы  $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta_{31} = \beta$ . Энергии  $\pi$ -электронов находим из диагонализации матрицы энергии

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} = 0$$

Решения данного уравнения есть

$$E_1 = \alpha + 2\beta, \quad E_{2,3} = \alpha - \beta.$$

Следовательно, минимальная энергия трех электронов равна ( $\alpha < 0, \beta < 0$ )

$$E_{min} = 2(\alpha + 2\beta) + (\alpha - \beta) = 3(\alpha + \beta).$$

Найдем собственные функции

$$\begin{aligned} E_1: \quad -2c_{11} + c_{12} + c_{13} &= 0 & c_{11} &= c_{12}, \quad c_{11} = c_{13} \\ c_{11} - 2c_{12} + c_{13} &= 0 & \psi_1 &= 3^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ c_{11} + c_{12} - 2c_{13} &= 0 \end{aligned}$$

Для вырожденного состояния  $E_{2,3}$  получаем соотношение  $c_{21} + c_{22} + c_{23} = 0$ .

Здесь имеется произвол в выборе коэффициентов, поэтому, их можно выбрать так чтобы получившиеся функции были линейно независимы и ортогональны к  $\psi_1$ . Положим  $c_{21} = 0$  и получим  $\psi_2 = 2^{-1/2}(\phi_2 - \phi_3)$ .

Функцию  $\psi_3 = c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_2 + c_{33}\phi_3$  найдем из условий

$$\int \psi_2 \psi_3 dV = \frac{1}{\sqrt{2}} \int (\phi_2 - \phi_3)(c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_2 + c_{33}\phi_3) dV = \frac{1}{\sqrt{2}}(c_{32} - c_{33}) = 0.$$

$$\int \psi_1 \psi_3 dV = \frac{1}{\sqrt{3}} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)(c_{31}\phi_1 + c_{32}\phi_2 + c_{33}\phi_3) dV = \frac{1}{\sqrt{3}}(c_{31} + c_{32} + c_{33}) = 0$$

Решая совместно два последних уравнения, и используя условие нормировки, находим  $\psi_3 = 6^{-1/2}(-2\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$ .

При решении данной задачи, можно применить теорию групп. Используем группу  $C_3$  и сразу запишем линейные комбинации АО, преобразующиеся по ее неприводимым представлениям

$$u(A) = 3^{-1/3}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3), \quad u(E_a) = 3^{-1/3}(\phi_1 + \varepsilon^* \phi_2 + \varepsilon \phi_3), \\ u(E_b) = 3^{-1/3}(\phi_1 + \varepsilon \phi_2 + \varepsilon^* \phi_3), \quad \varepsilon = e^{2\pi i/3}$$

Все три функции образуют ортонормированный базис, гамильтониан в котором имеет диагональный вид

$$E(A) = \int u^*(A) \hat{H} u(A) dV = \alpha + 2\beta, \\ E(E_a) = \int u^*(E_a) \hat{H} u(E_a) dV = \alpha - \beta, \\ E(E_b) = \int u^*(E_b) \hat{H} u(E_b) dV = \alpha - \beta.$$

Линейные комбинации МО  $u(E_a)$ ,  $u(E_b)$  сразу дают функции  $\psi_2$ ,  $\psi_3$ .

2.11 Найдите энергии и собственные функции  $\pi$ -электронов молекулы бензола  $C_6H_6$  в приближении Хюккеля.

*Решение:*

Группа симметрии молекулы бензола -  $D_{6h}$ . Однако, удобнее использовать ее подгруппу  $C_6$  для нахождения всех линейных комбинаций АО. Рассмотрим действие элементов группы  $C_6$ , например, на АО  $\phi_1 = (2p_z)_1$

$E$	$C_6$	$C_3$	$C_2$	$C_3^2$	$C_6^5$	
$G\phi_1$	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_3$	$\phi_4$	$\phi_5$	$\phi_6$

Используя уравнение (1) приложения 2, и нормализуя получившиеся линейные комбинации, имеем

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 6^{-1/2} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) & A \\
 \psi_2 &= 6^{-1/2} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6) & B \\
 \psi_3 &= 6^{-1/2} (\phi_1 + \omega^* \phi_2 - \omega \phi_3 - \phi_4 - \omega^* \phi_5 + \omega \phi_6) & E_1 \\
 \psi_4 &= 6^{-1/2} (\phi_1 + \omega \phi_2 - \omega^* \phi_3 - \phi_4 - \omega \phi_5 + \omega^* \phi_6) & E_1 \\
 \psi_5 &= 6^{-1/2} (\phi_1 - \omega \phi_2 - \omega^* \phi_3 + \phi_4 - \omega \phi_5 - \omega^* \phi_6) & E_2 \\
 \psi_6 &= 6^{-1/2} (\phi_1 - \omega^* \phi_2 - \omega \phi_3 + \phi_4 - \omega^* \phi_5 - \omega \phi_6) & E_2
 \end{aligned}$$

где  $\omega = e^{2\pi i/6}$ . Матрица энергии на этих функциях имеет диагональный вид, а собственные значения определяются интегралами  $E_i = \int \psi_i^* \hat{H} \psi_i dV$ . Удобнее использовать следующие линейные комбинации, которые являются действительными функциями

$$\begin{aligned}
 \psi(E_{1a}) &= 2^{-1/2} (\psi_3 + \psi_4) = (12)^{-1/2} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6) \\
 \psi(E_{1b}) &= i2^{-1/2} (\psi_3 - \psi_4) = 2^{-1} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 \psi(E_{2a}) &= 2^{-1/2} (\psi_5 + \psi_6) = (12)^{-1/2} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\
 \psi(E_{2b}) &= i2^{-1/2} (\psi_5 - \psi_6) = 2^{-1} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)
 \end{aligned}$$

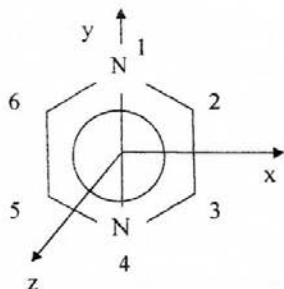
Соответствующие собственные значения, т.е. энергии, равны

$$\begin{aligned}
 E(A) &= \int \psi^*(A) \hat{H} \psi(A) dV = 6^{-1} (6\alpha + 12\beta) = \alpha + 2\beta, \\
 E(B) &= \int \psi^*(B) \hat{H} \psi(B) dV = 6^{-1} (6\alpha - 12\beta) = \alpha - 2\beta, \\
 E(E_{1a}) &= (12)^{-1} (12\alpha + 12\beta) = \alpha + \beta, \\
 E(E_{1b}) &= \alpha + \beta, \quad E(E_{2a}) = \alpha - \beta, \quad E(E_{2b}) = \alpha - \beta
 \end{aligned}$$

**2.12** В рамках  $\pi$ -электронной теории найти для молекулы пиразина  $C_4H_4N_2$  а) молекулярные орбитали, преобразующиеся по



неприводимым представлениям группы симметрии молекулы, б) полагая  $\alpha_N = \alpha_C + h\beta$  и  $\beta_{CN} = \beta_{CC} = \beta$ , вычислить энергии молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля, в) записать выражение для молекулярной орбитали, которую занимает неспаренный электрон в анионе пиразина, полагая, что  $h = 0.5$ .



Решение:

а) Точечная группа симметрии молекулы -  $D_{2h}$ . Однако, достаточно использовать ее подгруппу -  $C_{2v}$ , для которой  $2p_z$  орбитали образуют базис приводимого представления  $G$ . Запишем действие элементов группы  $C_{2v}$  на АО  $\phi_1, \phi_2$ , и характеры данного представления в виде таблицы

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$G\phi_1$	$\phi_1$	$\phi_4$	$\phi_4$	$\phi_1$
$G\phi_2$	$\phi_2$	$\phi_5$	$\phi_3$	$\phi_6$
$G$	6	0	0	2

Используя формулы приложения 2, найдем разложение по неприводимым представлениям  $G = 2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2$  и правильные линейные комбинации АО

$C_{2v}$	$D_{2h}$	
$A_1$	$B_{1u}$	$u_1 = 2^{-1/2}(\phi_1 + \phi_4), u_2 = 2^{-1}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_5 + \phi_6)$
$A_2$	$A_u$	$u_1 = 2^{-1}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$
$B_1$	$B_{2g}$	$u_1 = 2^{-1}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$
$B_2$	$B_{3g}$	$u_1 = 2^{-1/2}(\phi_1 - \phi_4), u_2 = 2^{-1}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$

Антисимметричность  $2p_z$  орбитали по отношению к плоскости молекулы, определяет свойства симметрии полученных функций, которые преобразуются по соответственному неприводимому представлению группы  $D_{2h}$ .

б) Положим  $\beta_{ij} = \beta$ , когда  $i$  и  $j$  принадлежат соседним атомам и  $\alpha_N = \alpha_i = \alpha_j = \alpha + h\beta$ , где  $\alpha$  - кулоновский интеграл для атома углерода. Матричные элементы гамильтониана на функциях неприводимого представления  $B_{1u}$  имеют вид  $H_{11} = \alpha_N$ ,  $H_{22} = \alpha + \beta$ ,  $H_{12} = \sqrt{2}\beta$ . Диагонализация матрицы энергии

$$\begin{pmatrix} \alpha_N - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha + \beta - E \end{pmatrix} = 0$$

приводит к  $E(B_{1u}) = \alpha + \beta \left\{ 1 + h \pm \sqrt{(h-1)^2 + 8} \right\} / 2$ . Аналогичные вычисления на функциях остальных представлений дают результат

$$\begin{aligned} A_u : H_{11} = E(A_u) &= \alpha - \beta \\ B_{2g} : H_{11} = E(B_{2g}) &= \alpha + \beta \\ B_{3g} : H_{11} = \alpha_N, H_{22} &= \alpha - \beta, H_{12} = \sqrt{2}\beta, \\ E(B_{3g}) &= \alpha + \beta \left\{ -1 + h \pm \sqrt{(h+1)^2 + 8} \right\} / 2 \end{aligned}$$

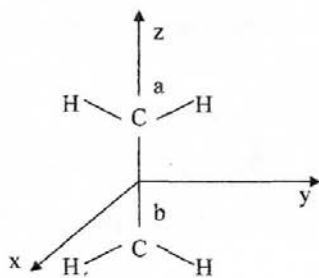
Заметим, что величина  $h$  дает вклад только в те состояния, которые преобразуются по функциям, включающие АО  $\phi_1$  и  $\phi_4$ .

в) Седьмой неспаренный электрон занимает  $B_{1u}$  орбиталь. Полагая, что  $h = 0.5$  находим выражение для энергии  $E(B_{1u}) = \alpha - 0.686\beta$  и соответствующие коэффициенты разложения для собственной функции из уравнения

$$(\alpha + h\beta - \alpha + 0.686\beta)c_{11} + \sqrt{2}\beta c_{21} = 0.$$

Из последнего соотношения следует  $c_{21} = -0.84c_{11}$ , что после нормировки дает  $\psi(B_{1u}) = 0.766u_1 - 0.643u_2$ .

2.13 Выполнить следующие задания для молекулы этилена  $C_2H_4$ : а) в приближении Хюккеля для  $\pi$ -электронов ( $2p_x$ ), найти МО и неприводимые представления группы  $D_{2h}$  по которым они преобразуются; б) получить все электронные состояния для двух  $\pi$ -электронов и их энергии; в) указать возможные переходы из основного состояния.



Решение:

а) Запишем МО в виде  $\psi_{\pm} = 2^{-1/2}(u_A \pm u_B)$ , где  $u_i = (2p_x)_i$ . Каждая из функций  $\psi_+$ ,  $\psi_-$  образует базис одномерных представлений группы  $D_{2h}$ . Рассмотрим следующие действия элементов группы на функцию  $\psi_+$ .

$$C_2(z)\psi_+ = 2^{-1/2}\{C_2(z)u_A + C_2(z)u_B\} = 2^{-1/2}(-u_A - u_B) = -\psi_+$$

$$C_2(y)\psi_+ = 2^{-1/2}\{C_2(y)u_A + C_2(y)u_B\} = 2^{-1/2}(-u_B - u_A) = -\psi_+$$

Действуя всеми элементами группы на обе функции, получим таблицу характеров

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$I$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$G(\psi_-)$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$G(\psi_+)$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1

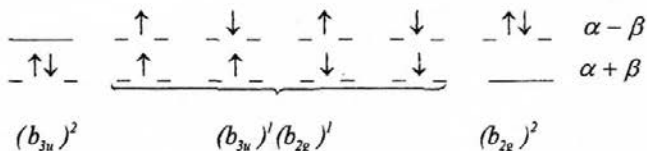
Используя таблицу характеров неприводимых представлений группы  $D_{2h}$ , (см. приложение 2), можно записать  $G(\psi_+) = B_{3u}$ ,  $G(\psi_-) = B_{2g}$ .

б) Находим выражения для энергий

$$E(B_{3u}) = \int \psi_+^* \hat{H} \psi_+ dV = \alpha + \beta,$$

$$E(B_{2g}) = \int \psi_-^* \hat{H} \psi_- dV = \alpha - \beta$$

и выпишем все возможные электронные состояния ( $\beta < 0$ ),



Первое и шестое состояния полностью симметричны и описываются представлением  $A_g$ , с полным спином  $S=0$ . Для остальных состояний, используя формулу для характеров прямого произведения представлений  $\chi(G_1 \times G_2) = \chi(G_1)\chi(G_2)$ , получаем представления  $B_{1u}(S=0)$  и  $B_{1u}(S=1)$ .

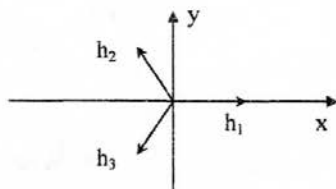
в) Матричный элемент электрического дипольного момента имеет вид

$$d_{if} = \int u_i^* (\sum_k e r_k) u_f dV \chi_i^* \chi_f,$$

где  $u_i$  - симметричная координатная функция основного состояния, а  $\chi_i$  - соответствующая спиновая функция. Интеграл по объему будет не равен нулю, только когда функция  $u_f$  будет обладать той же симметрией, что и одна из координат. Ортогональность спиновых функций приводит к условию  $\chi_i = \chi_f$ , т.е.  $\Delta S = 0$ . В итоге получаем только один возможный переход

$$b_{3u}^2(A_g, S=0) \rightarrow b_{3u} b_{2g}(B_{1u}, S=0).$$

2.14 Атомные орбитали  $s, p_x, p_y, p_z$  и т.д. описывают свободные состояния атомов. При достаточно сильном взаимодействии с окружением, орбитали нижних состояний могут быть представлены с учетом симметрии задачи, в виде линейных комбинаций АО. а) Получить три эквивалентные гибридные орбитали в виде линейных комбинаций атомных волновых функций:  $s, p_x$  и  $p_y$ . б) Используя полученные гибридные орбитали, как базис представление  $G$  группы  $D_{3h}$ , разложить данное представление по неприводимым представлениям.



Решение:

а) Направим одну из орбиталей по оси  $x$  и запишем для нее  $h_1 = c_{11}s + c_{12}p_x$ . Тогда две другие орбитали будут иметь вид

$$h_2 = c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y, \quad h_3 = c_{31}s + c_{32}p_x + c_{33}p_y.$$

Из условия нормировки для первой орбитали следует  $c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$ . Очевидно, что вклад  $s$  во все гибридные орбитали одинаков, поэтому,  $c_{11} = c_{21} = c_{31}$ . Условие полноты приводит к соотношению  $c_{11}^2 + c_{21}^2 + c_{31}^2 = 1$ , откуда  $c_{11} = 1/\sqrt{3}$  и  $c_{12} = \sqrt{2/3}$ . В итоге первая орбиталь имеет вид

$$h_1 = \sqrt{1/3}s + \sqrt{2/3}p_x.$$

Для определения второй орбитали используем условие ортогональности

$$\int h_1 h_2 d\Omega = \sqrt{1/3}c_{21} + \sqrt{2/3}c_{22} = 0.$$

Из последнего соотношения находим, что  $c_{22} = -\sqrt{1/6}$ . Ортогональность орбиталей  $h_1$  и  $h_3$  приводит к результату  $c_{32} = -\sqrt{1/6}$ . Коэффициенты  $c_{23}$  и  $c_{33}$  находим из условия нормировки

$$\int h_2 h_2 d\Omega = c_{21}^2 + c_{22}^2 + c_{23}^2 = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c_{23}^2 = 1,$$

$$\int h_3 h_3 d\Omega = c_{31}^2 + c_{32}^2 + c_{33}^2 = \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + c_{33}^2 = 1.$$

Положим, что  $c_{23} = \sqrt{1/2}$ , тогда  $c_{33} = -\sqrt{1/2}$  и в итоге

$$h_2 = \sqrt{1/3}s - \sqrt{1/6}p_x + \sqrt{1/2}p_y,$$

$$h_3 = \sqrt{1/3}s - \sqrt{1/6}p_x - \sqrt{1/2}p_y.$$

б) Рассмотрим трансформационные свойства базисных функций  $h_1, h_2, h_3$  на примере операции вращения  $C_3(z)$ :

$$C_3(z) \begin{pmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_2 \\ h_3 \\ h_1 \end{pmatrix} \rightarrow C_3(z) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \chi(C_3) = 0.$$

Результат аналогичного действия с другими элементами группы представим в виде таблицы характеров

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$G$	3	0	1	3	0	1

Вектора  $h_i$  симметричны по отношению к операции отражения в плоскости  $xz$ , поэтому,  $G$  может быть выражено только через неприводимые представления  $A'_1, A'_2, E'$ . Используя формулу (3) Приложения 2, находим

$$f(A'_1) = (1/12)(3 + 3 + 3 + 3) = 1,$$

$$f(E') = (1/12)(6 + 6) = 1$$

Таким образом,  $G = A'_1 + E'$ . Рассмотрение трансформационных свойств АО приводит к следующим функциям, которые образуют базисы неприводимых представлений

$$A'_1: s$$

$$E': p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$$

- 2.15** Пусть энергия взаимодействия атомов в двухатомной молекуле как функция расстояния между ними  $R$  равна  $U(R) = A/R^{12} - B/R$ . а) В приближении Борна-Оппенгеймера определить  $A$  и  $B$  из условия, что минимум энергии реализуется при  $R_0 = 1$ , и  $U(R_0) = -1$  (в атомной сист.ед.). б) Используя теорему вириала, получить

выражения для средней кинетической и средней потенциальной энергий.

Решение:

а) Константы  $A$  и  $B$  находим из условия минимума

$$\left( \frac{dE(R)}{dR} \right)_{R=1} = -12A + B = 0$$
$$E(R_0) = A - B = -1$$

Следовательно,  $A = 1/11$ ,  $B = 12/11$ .

б) Рассматривая межатомное расстояние  $R$  как параметр, можно вывести соотношение

$$\frac{dH}{dR} = -\frac{1}{R}(2T + V).$$

Из теоремы Гельмана-Фейнмана (см. задачу 1.3) следует, что

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{dH}{dR} \right\rangle = -\frac{1}{R}(2\langle E_{кин} \rangle + \langle V \rangle),$$

и в итоге для двухатомной молекулы получаем

$$\langle E_{кин} \rangle = -E - R \frac{dE}{dR}, \quad \langle V \rangle = 2E + R \frac{dE}{dR}$$

После подстановки окончательно имеем

$$\langle E_{кин} \rangle = \frac{1}{R^{12}}, \quad \langle V \rangle = -\frac{10}{11R^{12}} - \frac{12}{11R}$$

По мере уменьшения  $R$ , потенциальная энергия монотонно уменьшается, т.к. она всюду отрицательна и имеет притягивающий характер. Это



обеспечивает образование связи по мере сближения ионов. Рост кинетической энергии с уменьшением  $R$  обеспечивает минимум функции  $E(R)$ .

2.16 Рассмотрим модель в которой шесть  $\pi$ -электронов молекулы бензола можно рассматривать как частицы, совершающие свободные движения по окружности радиуса  $1.40 \text{ \AA}$ . Вычислить энергию перехода из первого возбужденного состояния и какой длине волны этот переход соответствует?

Решение:

Гамильтониан частицы движущейся по окружности радиуса  $r$  имеет вид  $\hat{H} = -(\hbar^2/2m_e r^2) \partial^2 / \partial \varphi^2$ . Решение уравнения Шредингера для такого гамильтониана хорошо известно

$$E_m = m^2 \hbar^2 / 2m_e r^2, \quad \psi(\varphi) = (1/\sqrt{2\pi}) e^{im\varphi}, \quad \text{где } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Разместим шесть электронов по энергетическим уровням согласно принципу Паули

$$\begin{array}{ccc} \text{---} & \text{---} & (\pm 2)^2 \hbar^2 / 2m_e r^2 \\ -\uparrow\downarrow- & -\uparrow\downarrow- & (\pm 1)^2 \hbar^2 / 2m_e r^2 \\ & -\uparrow\downarrow- & (0)^2 \hbar^2 / 2m_e r^2 \end{array}$$

Разность энергий между первым возбужденным и основным состояниями равна  $\Delta E = (2^2 - 1^2) \hbar^2 / 2m_e r^2$ . Используя известное выражение для энергии  $\Delta E = \hbar\omega = 2\pi\hbar c / \lambda$ , находим соотношение для длины волны перехода  $\lambda = 4\pi m_e c r^2 / 3\hbar = 2140 \text{ \AA}$ . Отличие полученного выражения от экспериментального,  $2600 \text{ \AA}$ , объясняется пренебрежением всеми взаимодействиями в системе, а также допущением, что электроны совершают только плоское движение по окружности.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

- 2.17 Рассмотреть следующую грубую модель химической связи. Представим два независимых атома водорода как систему двух несвязанных потенциальных ящиков шириной  $a/2$ , в каждом из которых находится по одному электрону. Пусть процесс образования молекулы водорода есть объединение двух ящиков ("реакция") в один, шириной  $a$ . а) Получить выражение для изменения энергии при данной "реакции". б) Пусть потенциальная энергия до реакции в одном ящике равна нулю, а в другом равна  $V_0 \ll \hbar^2/ma^2$ . Чему равно изменение энергии при объединении? в) Вычислить изменение энергии при "реакции" в пункте б) при условии  $V_0 \gg \hbar^2/ma^2$ .

Ответы: а)  $\Delta E = -\frac{3\hbar^2}{4ma^2}$ , б)  $\Delta E = -\frac{3\hbar^2}{4ma^2}$ , в)  $\Delta E = -V_0$ .

- 2.18 Используя эллиптические координаты вычислить матричный элемент  $\langle u_A | 2r_A^{-1} | u_B \rangle$  (см. задачи 2.1, 2.2). Можно ли на основании решения данных задач сделать вывод о существовании стабильного иона  $H_2^+$ ?

Ответ:  $2e^{-R}(1+R)$

- 2.19 В рамках метода валентных связей (теория Гайтлера-Лондона) для молекулы  $H_2$ , основное состояние определяется орбитальной волновой функцией  $\psi = c\{u_A(1)u_B(2) + u_B(1)u_A(2)\}$ . а) Из условия нормировки найти константу  $c$ , б) Выразить среднюю энергию молекулы через одно и двухэлектронные матричные элементы, в) Сравнить результат пункта б) с результатом задачи 2.4. Рассмотреть предел  $R \rightarrow \infty$  и зависимость  $E(S)$ .

Ответы:

$$а) c = 1/\sqrt{2(1+S^2)},$$

$$б) E = 2E_{1s} + \frac{2}{R} + \frac{1}{(1+S^2)} \left\{ \begin{aligned} & -2\langle u_A | 2/r_{B1} | u_A \rangle - 2S\langle u_A | 2/r_{A1} | u_B \rangle \\ & + \langle u_A u_B | 2/r_{12} | u_A u_B \rangle + \langle u_A u_B | 2/r_{12} | u_B u_A \rangle \end{aligned} \right\}$$

в)  $E(R \rightarrow \infty) \rightarrow 2E_H$ . В рамках метода МО матричный элемент  $\langle u_A u_A | 2/r_{12} | u_A u_A \rangle$  дает вклад в энергию при любых  $R$ .

2.20 Волновая функция основного состояния молекулярного иона водорода  $H_2^+$  имеет вид  $\psi = c\{u_A(1) + u_B(1)\}$ , где  $u_A(1) = \sqrt{\alpha^3/\pi} e^{-\alpha r}$ .

а) Показать, что выражение для энергии имеет вид  $E = \alpha^2 E_1(\alpha R) + \alpha E_2(\alpha R) + 2/R$ ,

где

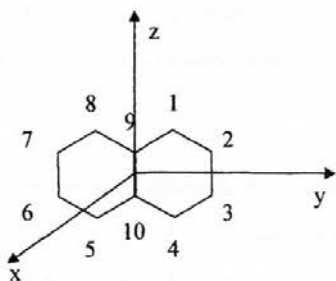
$$E_1(\alpha R) = \frac{1}{1+S} \{1 - S + \langle u_A | 2/r_A | u_B \rangle\}$$

$$E_2(\alpha R) = \frac{1}{1+S} \{-2 - 2\langle u_A | 2/r_A | u_B \rangle - \langle u_B | 2/r_A | u_B \rangle\}$$

б) Полагая  $w = \alpha R$ , показать, что минимум энергии осуществляется при

$$\alpha = - \frac{E_2(w) + w \frac{dE_2(w)}{dw}}{2E_1(w) + w \frac{dE_1(w)}{dw}}$$

2.21 Рассмотреть  $\pi$ -электроны в молекуле нафталина  $C_{10}H_8$  используя метод МО Хюккеля. а) Определить число МО, которые принадлежат каждому неприводимому представлению группы  $D_{2h}$ . Получить правильные линейные комбинации АО  $\phi_i = (2p_x)$ , преобразующиеся по каждому из неприводимых представлений. б) Для каждого неприводимого представления написать секулярные уравнения для переменной  $X = (\alpha - E)/\beta$ , решения которых дают значения энергии. в) В рамках пункта б) получить все собственные значения и вычислить энергию  $\pi$ -электронов для нейтральной молекулы нафталина.



Ответы:

$$а) G = 2B_{1g} + 3B_{2g} + 2A_u + 3B_{3u}$$

$$B_{1g} : u_1 = (1/2)(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) \quad B_{2g} : u_1 = (1/2)(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$$

$$u_2 = (1/2)(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7) \quad u_2 = (1/2)(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$

$$u_3 = (1/\sqrt{2})(\phi_9 - \phi_{10})$$

$$A_u : u_1 = (1/2)(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) \quad B_{3u} : u_1 = (1/2)(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$

$$u_2 = (1/2)(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7) \quad u_2 = (1/2)(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$

$$u_3 = (1/\sqrt{2})(\phi_9 + \phi_{10})$$

$$\begin{aligned}
 B_{1g} : \begin{pmatrix} X & 1 \\ 1 & X+1 \end{pmatrix} = 0 & \quad B_{2g} : \begin{pmatrix} X & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & X-1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & X-1 \end{pmatrix} = 0 \\
 \text{б) } A_u : \begin{pmatrix} X & 1 \\ 1 & X-1 \end{pmatrix} = 0 & \quad B_{3u} : \begin{pmatrix} X & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & X+1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & X+1 \end{pmatrix} = 0
 \end{aligned}$$

	$E - \alpha$	$E - \alpha$
$B_{2g}$	$-2.3\beta$	$A_u$ $0.6\beta$
$A_u$	$-1.6\beta$	$B_{3u}$ $1.0\beta$
в) $B_{3u}$	$-1.3\beta$	$B_{2g}$ $1.3\beta$
$B_{2g}$	$-1.0\beta$	$B_{1g}$ $1.6\beta$
$B_{1g}$	$-0.6\beta$	$B_{3u}$ $2.3\beta$

$$E_{C_{3v}H_s} = 10\alpha + 13.7\beta$$

2.22 Представить две эквивалентные гибридные орбитали в виде линейных комбинаций  $2s$  и  $2p_z$  АО углерода. Под каким углом друг к другу направлены оси новых орбиталей?

Ответ:  $h_1 = 2^{-1/2}(s + p_z)$ ,  $h_2 = 2^{-1/2}(s - p_z)$ ,  $180^\circ$

2.23 Используя метод МО Хюккеля для  $\pi$ -электронов получить энергию системы трех атомов водорода, расположенных в вершинах правильного треугольника. Считать, что интеграл перекрывания не равен нулю.

Ответ:  $E = 3 \frac{\alpha + \beta(1 - 2S)}{(1 - S)(1 + 2S)}$

**2.24** Рассмотрим простую модель химической связи, в которой одномерный кулоновский потенциал  $V(x) = -Z/|x|$  заменяется одномерной дельта функцией  $-Z\delta(x)$ . Решить уравнение Шредингера для атома водорода в рамках данной модели.

*Ответ:*  $u = (-E)^{1/4} e^{-\sqrt{-E}|x|}$ ,  $E = -Z^2$

**2.25** Применить для молекулы  $H_2^+$  предложенную в задаче 2.24 модель.. Пусть ядро  $A$  находится в точке  $x = -R/2$ , а ядро  $B$  - в точке  $x = R/2$ . Точные волновые функции можно представить в виде линейных комбинаций АО  $\exp(-c|x \pm R/2|)$ . а) Получить энергию молекулы как функцию  $c$ ; б) получить зависимость  $c(R)$  используя линейную комбинацию АО; в) пренебрегая взаимодействием между ядрами, получить зависимость  $E(R)$  (ответ представить в виде параметрической зависимости  $E(w)$ ,  $R(w)$ , где  $w = cR$ ).

*Ответы:*

а)  $E = -c^2$ ,

б)  $c = Z(1 \pm e^{-cR})$ ,

в)  $R = \frac{w}{Z(1 \pm e^{-w})}$ ,  $E = -Z^2(1 \pm e^{-w})^2$ .

**2.26** Колебания двухатомной молекулы хорошо аппроксимируются потенциалом Морзе  $V(r) = A(e^{-2ar} - 2e^{-ar})$ . Уровни энергии связанных состояний в данном потенциале принимают значения

$$E_n = -A \left[ 1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^2.$$

Используя теорему Гельмана-Фейнмана, см. задачу 1.3, найди выражения для средней кинетической и средней потенциальной энергии (в качестве параметра выбрать глубину потенциальной ямы  $A$ ).

Ответ:

$$\langle V \rangle = -A \left[ 1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right],$$

$$\langle H_{\text{кин}} \rangle = A \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \left[ 1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Заметим, что поправка на ангармоничность колебаний дает вклад только в среднюю кинетическую энергию (второе слагаемое в правой части).

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### ВОДОРОДОПОДОБНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Волновые функции атома водорода могут быть представлены в виде

$$u_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi),$$

где ( $m = m_l$ )

$$R_{nl}(r) = -\frac{2Z^{3/2}}{n^2 a^{3/2}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$
$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}$$

Здесь мы приняли обозначение  $\rho = 2Zr/na$ ,  $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$  есть обобщенные полиномы Лагерра, а  $P_l^m(\cos\theta)$  - присоединенные полиномы Лежандра. Радиальная часть волновой функции  $R_{nl}$  и сферические функции  $Y_{lm}$  нормированы на единицу, так что

$$\int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = 1, \quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1.$$

Условие ортогональности для полиномов Лежандра имеют вид

$$\int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \sin\theta d\theta = \frac{2(l+m)!}{(2l+1)(l-m)!} \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Волновые функции нескольких нижних состояний имеют вид



$$n=1 \quad l=0 \quad m=0 \quad u_{1s} = (\alpha/\sqrt{\pi})e^{-\sigma}$$

$$n=2 \quad l=0 \quad m=0 \quad u_{2s} = (\alpha/\sqrt{32\pi})(2-\sigma)e^{-\sigma/2}$$

$$l=1 \quad m=0 \quad u_{2p_z} = (\alpha/\sqrt{32\pi})\sigma e^{-\sigma/2} \cos\theta$$

$$m=\pm 1 \quad u_{2p_x} = (\alpha/\sqrt{32\pi})\sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \cos\varphi$$

$$u_{2p_y} = (\alpha/\sqrt{32\pi})\sigma e^{-\sigma/2} \sin\theta \sin\varphi$$

$$n=3 \quad l=0 \quad m=0 \quad u_{3s} = (\alpha/81\sqrt{3\pi})(27-18\sigma+2\sigma^2)e^{-\sigma/3}$$

$$l=1 \quad m=0 \quad u_{3p_z} = (\sqrt{2}\alpha/81\sqrt{\pi})(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \cos\theta$$

$$m=\pm 1 \quad u_{3p_x} = (\sqrt{2}\alpha/81\sqrt{\pi})(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\varphi$$

$$u_{3p_y} = (\sqrt{2}\alpha/81\sqrt{\pi})(6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\varphi$$

$$l=2 \quad m=0 \quad u_{3d_{z^2}} = (\alpha/81\sqrt{6\pi})\sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$m=\pm 1 \quad u_{3d_{xz}} = (\sqrt{2}\alpha/81\sqrt{\pi})\sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$$

$$u_{3d_{yz}} = (\sqrt{2}\alpha/81\sqrt{\pi})\sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$$

$$m=\pm 2 \quad u_{3d_{x^2-y^2}} = (\alpha/81\sqrt{2\pi})\sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cos 2\varphi$$

$$u_{3d_{xy}} = (\alpha/81\sqrt{2\pi})\sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \sin 2\varphi$$

где  $\alpha = (Z/a_0)^{3/2}$ ,  $\sigma = Zr/a_0$ .

Энергия водородоподобного атома равна

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2},$$

здесь

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

боровский радиус, который равен атомной единице длины.

Атомная единица энергии равна

$$\frac{me^4}{\hbar^2} = 4,36 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 27,21 \text{ эв}$$

половину этой величины называют ридбергом,  $R_y$ . Атомная единица заряда есть  $e = 4,80 \cdot 10^{-10}$  эл. стат. единиц. Переход в формулах к атомным единицам производится положив  $e = 1$ ,  $m = 1$ ,  $\hbar = 1$ .

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

Классификация термов многоатомной молекулы существенно связана с ее симметрией. Совокупность всех преобразований симметрии данной молекулы называют ее группой преобразований, или просто группой симметрии. Рассмотрим основные преобразования:

$E$  - тождественное преобразование

$\sigma$  - отражение в плоскости

$I$  - инверсия относительно центра симметрии

$C_n$  - поворот вокруг оси на угол  $2\pi/n$

$S_n$  - поворот вокруг оси на угол  $2\pi/n$  и отражение в плоскости, перпендикулярной этой оси

Существует набор линейно-независимых функций  $u_m$ , которые при преобразованиях симметрии, входящих в рассматриваемую группу, преобразуются линейно друг через друга. Удобно рассматривать элементы группы как операторы, воздействующие на функции  $u_m$ , так что можно записать

$$\hat{G}u_m = \sum_n G_{nm} u_n.$$

Произведению двух элементов  $G$  и  $F$  группы соответствует матрица, определяющаяся с помощью обычного правила произведения матриц

$$\sum_l G_{il} F_{lk} = (GF)_{ik}.$$

Сумма диагональных элементов матрицы, представляющей элемент  $G$  группы, называется ее характером

$$\chi(G) = \sum_k G_{kk}.$$

Квантомеханические применения теории групп основаны на том, что уравнение Шредингера для атома или молекулы инвариантно по отношению к преобразованиям симметрии этой системы. При преобразовании симметрии волновые функции стационарных состояний системы, относящихся к одному и тому же уровню энергии, преобразуются друг через друга, т.е. осуществляют некоторое представление группы. Существенно, что это представление неприводимо. Таким образом, каждому уровню энергии системы соответствует некоторое неприводимое представление ее группы симметрии. Размерность этого представления определяет кратность вырождения данного уровня. Для построения базиса волновых функций, преобразующихся по неприводимому представлению, определим оператор проектирования

$$P_j = \sum_G \chi_j^*(G)G$$

При действии этого оператора на произвольную функцию  $\phi$  мы получим линейную комбинацию функций, преобразующихся по неприводимому представлению  $j$ . Таким образом,

$$u_j = P_j \phi = \sum_G \chi_j^*(G)G\phi \quad (1)$$

Теория групп позволяет найти число различных наборов базисных функций для одного и того же неприводимого представления, в соответствии с тем, что каждое неприводимое представление входит в приводимое представление  $f_i$  раз

$$G = \sum_i f_i G_i \quad (2)$$

где

$$f_i = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G) \chi_i^*(G) \quad (3)$$

здесь  $g$  - порядок группы, а  $\chi(G)$  - характер приводимого представления.

*Таблицы характеров неприводимых представлений  
некоторых точечных групп.*

$C_3$	$E \quad C_3 \quad C_3^2$
$A; z$	$1 \quad 1 \quad 1$
$E; (x, y)$	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$
$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	

$C_6$	$E \quad C_6 \quad C_3 \quad C_2 \quad C_3^2 \quad C_6^5$
$A; z$	$1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1$
$B$	$1 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \quad -1$
$E_1; (x, y)$	$\begin{Bmatrix} 1 & \omega & -\omega^* & -1 & -\omega & \omega^* \\ 1 & \omega^* & -\omega & -1 & -\omega^* & \omega \end{Bmatrix}$
$E_2$	$\begin{Bmatrix} 1 & -\omega^* & -\omega & 1 & -\omega^* & -\omega \\ 1 & -\omega & -\omega^* & 1 & -\omega & -\omega^* \end{Bmatrix}$
$\omega = \exp(2\pi i/6)$	

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
$A_1; z$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1; x$	1	-1	1	-1
$B_2; y$	1	-1	-1	1

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$I$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$B_{1u}; z$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$B_{2u}; y$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$B_{3u}; x$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$
$A'_1$	1	1	1	1	1	1
$A'_2$	1	1	-1	1	1	-1
$A''_1$	1	1	1	-1	-1	-1
$A''_2; z$	1	1	-1	-1	-1	1
$E'; (xy)$	2	-1	0	2	-1	0
$E''$	2	-1	0	-2	1	0

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

#### ТАБЛИЦА ИНТЕГРАЛОВ

$$1. \int x^n e^{ax} dx = e^{ax} \sum_{r=0}^n (-1)^r \frac{n!}{(n-r)! a^{r+1}} x^{n-r}$$

$$2. \int_b^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n! e^{-ab}}{a^{n+1}} \left[ 1 + ab + \frac{(ab)^2}{2!} + \dots + \frac{(ab)^n}{n!} \right]$$

$$3. \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (a > 0, \quad n = 1, 2, \dots)$$

$$4. \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$5. \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a)$$

$$6. \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (a > 0)$$

$$7. \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

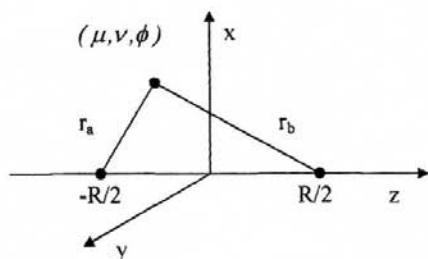
## КРИВОЛИНЕЙНЫЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ

### Цилиндрическая система

$$x=r\cos\theta, \quad y=r\sin\theta, \quad z=z$$

$$dV=rdrd\theta dz \quad \nabla^2 = \Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

### Эллиптическая система



$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R} \quad (1 \leq \mu \leq \infty)$$

$$\nu = \frac{r_a - r_b}{R} \quad (-1 \leq \nu \leq 1)$$

$$\phi \quad (0 \leq \phi \leq 2\pi)$$

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \cos \phi$$

$$y = \frac{R}{2} \sqrt{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \sin \phi$$

$$z = \frac{R}{2} \mu \nu$$



$$dV = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2)$$

$$\nabla^2 = \frac{4}{R(\mu^2 - \nu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} + \frac{\partial}{\partial \nu} (1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

Сферическая система

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta$$

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. Наука. 1974. 752с.
2. Д.И.Блохинцев. Основы квантовой механики. М. ВШ, 1976. 512с.
3. Е.Кондон, Г.Шортли. Теория атомных спектров. М. ИЛ, 1949.
4. Л.Цюликэ. Квантовая химия. Т.1. М. Мир. 1976. 512с.
5. Р.Заградник, Р.Полак. Основы квантовой химии. М. Мир. 1979. 504с.
6. J.C.Slater. Quantum Theory of Molecules and Solids. V.1. New York. McGraw-Hill Book Company. 1963.
7. M.Karplus, R.N.Porter. Atoms & Molecules. New York. W.A.Benjamin, Inc. 1970.
8. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону. Изд. "Феникс". 1997. 558с.
9. Р.М.Аминова. Полуэмпирические квантомеханические методы вычисления электронного строения и свойств молекул (теоретические основы). Учебное пособие. Казань. 1999. 61с.
10. Р.М.Аминова. Расчеты электронного строения и свойств молекул полуэмпирическим и методами квантовой химии. Учебное пособие. Казань. 1999. 71с.