

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЙ АТОМ (конспект лекций)

1. Принципы квантовой механики

Квантовая химия атомов, молекул, молекулярных ансамблей и кристаллов опирается на следующие постулаты квантовой механики:

1. Каждое состояние системы n частиц полностью описывается функцией координат частиц \mathbf{x}_i и времени t $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n, t) \equiv \Psi(\{\mathbf{x}\}, t)$, называемой *волновой функцией*. Волновая функция существует во всем интервале изменения переменных; она непрерывна, конечна и однозначна. Выражение $\Psi^*(\{\mathbf{x}\}, t)\Psi(\{\mathbf{x}\}, t)d\mathbf{x}$ имеет смысл вероятности того, что в момент времени t i -я частица находится в интервале координат от \mathbf{x}_i до $\mathbf{x}_i+d\mathbf{x}_i$. Если справедливо выражение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\{\mathbf{x}\}, t)\Psi(\{\mathbf{x}\}, t)d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \dots, d\mathbf{x}_n = 1, \quad (1)$$

то говорят, что волновые функции нормированы на единицу. Поскольку физический смысл имеет лишь плотность вероятности $\Psi^*\Psi$, то волновая функция определена с точностью до произвольного фазового множителя типа $e^{i\alpha}$. Ψ^* - функция комплексно сопряженная с Ψ .

2. Каждой доступной измерению величине A в любом из возможных состояний соответствует линейный эрмитов оператор \mathbf{A} . *Оператор обозначается символом, определяющим математическую операцию, с помощью которой из одной функции получается другая. В квантовой химии используются операторы, которым отвечает уравнение типа*

$$\mathbf{A}f = af, \quad (2)$$

где a – в общем случае комплексное число, называемое *собственным значением оператора \mathbf{A}* ; f называется *собственной функцией оператора \mathbf{A}* .

Оператор, обладающий свойством

$$\int f_1^*(\mathbf{x})\mathbf{A}f_2(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \int f_2(\mathbf{x})\mathbf{A}^*f_1^*(\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (3)$$

называется эрмитовым; собственные значения эрмитовых операторов –

действительные числа, а их собственные функции образуют полный ортонормированный набор, т.е.

$$\int f_i^*(\mathbf{x})f_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j \\ 0, & \text{если } i \neq j. \end{cases} \quad (4)$$

\mathbf{A}^* – оператор, комплексно сопряженный с \mathbf{A} ; δ_{ij} – символ Кронекера.

Действуя на волновую функцию, оператор превращает ее в другую волновую функцию. Иными словами, действие оператора переводит систему в другое состояние; в частном случае система может остаться в том же состоянии.

Таблица 1

Операторы основных физических величин

| Переменная | Обозначение переменной | Обозначение оператора | Производимая операция |
|------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | | |

| | | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|---|
| Координата | \mathbf{r} | \mathbf{r} | Умножение на \mathbf{r} |
| Момент | \mathbf{p} | \mathbf{p} | $-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$ |
| Кинетическая энергия | \mathbf{T} | \mathbf{T} | $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ |
| Потенциальная энергия | $V(\mathbf{r})$ | $V(\mathbf{r})$ | Умножение на $V(\mathbf{r})$ |
| Полная энергия | E | \mathbf{H} | $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\mathbf{r})$ |

Между операторами квантовой механики сохраняются те же соответствия, какие имеют место в классической механике между динамическими переменными (координата, импульс, энергия и т.д.): это утверждение составляет *принцип соответствия*.

3. Независящая от времени волновая функция удовлетворяет *стационарному уравнению Шредингера*:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi. \quad (5)$$

Эрмитов оператор полной энергии системы (гамильтониан) $\mathbf{H}=\mathbf{T}+V$ есть сумма оператора кинетической энергии всех частиц системы \mathbf{T} и оператора их потенциальной энергии V ; E – полная энергия системы. Атомы, молекулы и кристаллы состоят из положительных ядер и отрицательных электронов, потенциальная энергия которых определяется кулоновским взаимодействием. Операторы кинетической энергии системы, содержащей M ядер, $\mathbf{T}_j(\mathbf{R})$ и N электронов $\mathbf{T}_e(\mathbf{r})$ выглядят следующим образом:

$$\mathbf{T}_j(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2, \quad (6)$$

$$\mathbf{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2, \quad (7)$$

где M_a – масса ядра a ; m – масса электрона; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа (лапласиан), $\hbar =$

$h/2\pi = 1,0545 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, где h – постоянная Планка.

Дифференцирование в уравнении (6) ведется по координатам ядер \mathbf{R}_a , а в (7) – по координатам электронов \mathbf{r}_i .

Вид операторов потенциальной энергии (в системе СИ) следующий:

$$V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) = \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{R}_{ab}}, \quad a \neq b, \quad (8)$$

$$V_{\text{эя}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ai}}, \quad (9)$$

$$V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \mathbf{r}_{ij}}, \quad i \neq j, \quad (10)$$

где Z_a и Z_b – атомный номер элемента, e – заряд электрона, \mathbf{R}_{ab} – расстояние между ядрами, \mathbf{r}_{ai} – расстояние между ядром a и электроном i , \mathbf{r}_{ij} – расстояние между электронами i и j , ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Оператор (8) описывает отталкивание ядер, (9) – притяжение электронов к ядрам, (10) – отталкивание электронов.

Строго говоря, в гамильтониане следует учесть релятивистские эффекты, обусловленные близкой к световой скоростью движением электронов в низкоэнергетических состояниях (электронов остова), спин-орбитальным взаимодействием и малыми флуктуациями движущихся электронов относительно средних позиций. Однако в хорошем приближении их можно игнорировать при рассмотрении многих квантовохимических задач.

Зависящая от времени волновая функция удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера

$$\mathbf{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (11)$$

4. Все одинаковые частицы тождественны. Именно поэтому можно говорить о неразличимости электронов: замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально.

5. Значения величины A , которые могут быть измерены, являются *собственными значениями* a_i *уравнения на собственные значения*

$$\mathbf{A}\Psi_i = a_i \Psi_i, \quad (12)$$

где собственные функции Ψ_i есть волновые функции, описывающие возможные состояния системы, в которых проводятся измерения. Это означает, что решение уравнения Шредингера (5) есть не что иное, как решение задачи на собственные значения для оператора полной энергии системы \mathbf{H} . Набор (спектр) *собственных значений* E_i и набор *собственных функций* Ψ_i гамильтониана полностью характеризуют систему

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i \Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n. \quad (13)$$

6. Среднее значение величины A для системы, находящейся в состоянии i , определяется выражением

$$\langle a_i \rangle = \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{A} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (14)$$

(предполагается, что волновые функции $\Psi_i^*(\mathbf{x})$ ортонормированы). Если же система находится в нескольких состояниях, то

$$\langle a \rangle = \sum_i W_i \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{A} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (15)$$

где W_i – вероятность пребывания системы в состоянии i , причем $\sum_i W_i = 1$.

Соотношение (15), выражающее *принцип суперпозиции состояний*. Определение измеряемых характеристик системы с помощью волновых функций производится с использованием выражений (14) и (15).

7. Координату и импульс частицы в любом состоянии одновременно определить точно невозможно (*принцип неопределенности*). Количественно этот принцип записывается следующим образом:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar, \quad (16)$$

где p_x – проекция импульса частицы на ось x , Δ обозначает неопределенность значений величины.

2. Вариационный принцип. Решение уравнения Шредингера

Согласно принципам квантовой механики для изучения электронных свойств химических систем необходимо решить уравнение Шредингера для всех возможных электронных состояний. Любая система стремится занять состояние с минимальной энергией. Поэтому решения ищут с помощью *вариационного принципа*, минимизируя энергию системы и определяя функции, максимально близкие к собственным функциям оператора \mathbf{H} . Вариационный принцип утверждает, что среднее значение энергии E_i любого из возможных i состояний системы, вычисленное с приближенной волновой функцией, не может быть меньше нижнего собственного значения E_0 оператора \mathbf{H} . Покажем это.

Среднее значение оператора \mathbf{H} для некоторой приближенной волновой функции Ψ , нормированной на 1, равно

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle. \quad (17)$$

которое сокращенно записывается как $E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$. Представим Ψ в виде разложения по собственным функциям оператора \mathbf{H} :

$$\Psi = \sum_i^n c_i \Psi_i. \quad (18)$$

Это всегда возможно, поскольку функции Ψ_i составляют полную ортонормированную систему. В силу этого

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n c_i^* c_i \int \Psi_i^* \Psi_i d\mathbf{x} = 1, \quad (19)$$

откуда следует:

$$\sum_i^n c_i^* c_i = \sum_i^n |c_i|^2 = 1. \quad (20)$$

Подставляя (20) в (19), имеем:

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n |c_i|^2 \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}, \quad (21)$$

где E_i – энергия i -го состояния.

С другой стороны,

$$E = \sum_i^n |c_i|^2 E_i, \quad (22)$$

откуда

$$E \geq E_0 \sum_i^n |c_i|^2 = E_0, \quad (23)$$

где E_0 – нижнее (наименьшее) собственное значение оператора \mathbf{H} , так как энергии возбужденных состояний выше, чем энергия самого низкого по энергии состояния, называемого основным. Что и требовалось доказать.

Итак, чтобы решить уравнение Шредингера, *нужно минимизировать выражение для энергии* (17), т.е. подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна. Это можно сделать, если волновая функция включает некоторые переменные параметры, изменяя которые можно обеспечить минимум. Например, принцип суперпозиции позволяет записать волновую функцию в виде линейной комбинации

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i, \quad (24)$$

где φ_i – n выбранных из некоторых соображений функций, часто называемых базисными (например, для атомов – это могут быть атомные орбитали, которые мы рассмотрим далее), c_i – переменные комплексные параметры.

Чтобы найти минимум энергии (17), нужно, чтобы все первые производные энергии по параметрам c_i равнялись нулю, а вторые производные были положительны. Однако обычно ограничиваются равенством нулю первых производных, что отвечает условию стационарности энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_1} = \frac{\partial E}{\partial c_2} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0, \\ \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = \frac{\partial E}{\partial c_2^*} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n^*} = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

На языке вариационного исчисления, обычно используемого в квантовой химии, условие (25) эквивалентно требованию обращения в нуль первой вариации (вариация – бесконечно малое изменение функции):

$$\delta \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0. \quad (26)$$

Из условия стационарности (25) должен следовать набор уравнений, решая которые совместно, можно найти параметры c_i . При этом следует принять во внимание, что параметры c_i не независимы, а связаны в силу ортогональности функции Ψ соотношением:

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j S_{ij} = 1. \quad (27)$$

Интеграл $S_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x})\varphi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ называется интегралом перекрытия функций φ_i и φ_j .

При минимизации с учетом ограничений, каковым является условие (25), в математике используется *метод неопределенных множителей Лагранжа*. Вводя такой множитель E , представим уравнение для определения параметров c_i в виде:

$$\begin{aligned} & \delta \left[\int \Psi^*(\mathbf{x})\mathbf{H}\Psi(\mathbf{x})d\mathbf{x} - E \left(\sum_i \sum_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x})\varphi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} - 1 \right) \right] = \\ & = \delta \left[\sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x})\mathbf{H}\varphi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} - E(S_{ij} - 1) \right] = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Теперь все параметры c_i можно считать независимыми. Производя варьирование по c_i и c_j , имеем в компактной записи:

$$\sum_i^n \delta c_i^* \sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (29)$$

$$\sum_j^n \delta c_j \sum_i^n c_i^* [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

где $H_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x})\mathbf{H}\varphi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x}$ – матричные элементы оператора \mathbf{H} в базисе функций $\varphi_i(\mathbf{x})$, S_{ij} – элементы матрицы интегралов перекрытия, вычисленной с тем же набором функций $\varphi_i(\mathbf{x})$:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix} \quad (30)$$

Поскольку все вариации δc_i в (29) независимы, матричные уравнения справедливы лишь, если коэффициенты при вариациях равны нулю. Каждое матричное уравнение в (29) получается из другого операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно рассматривать только одно из них:

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (31)$$

Полученная система однородных линейных уравнений позволяет найти параметры c_i , обеспечивающие минимум функционала (17). Чтобы ее решить, необходимо приравнять нулю определитель (детерминант) из коэффициентов при c_i :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (32)$$

или в других обозначениях

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (33)$$

Уравнение (33) впервые возникло в задачах классической механики о вековых (секулярных) возмущениях планетарных орбит. Отсюда его название – *вековое* или *секулярное уравнение*. При разложении определителя получается многочлен n -й степени по E , значит, вековое уравнение имеет n корней – n различных значений E . Подставляя их в (31), можно найти набор параметров c_i . Величины E_i играют роль энергий состояний системы.

Чтобы найти волновую функцию основного состояния, нужно взять наименьшее из полученных значений энергии i , подставив его в (31), найти коэффициенты c_i , а затем и волновую функцию Ψ по формуле (24). Волновые функции возбужденных состояний ищут аналогичным образом, учитывая, что они должны быть ортогональны друг другу.

Точное решение уравнения Шредингера возможно только для атома водорода и водородоподобных ионов. Для многоэлектронных атомов необходимо применять приближения, рассмотренные ниже.

3. Приближение независимых частиц. Одноэлектронная модель

Рассмотрим, как можно найти волновые функции и уровни энергии неподвижного N -электронного атома, максимально близкие к точным. Выберем начало координат на его ядре с зарядом $Z|e|$. Гамильтониан в этом случае имеет вид:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_s(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{я}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{V}_{э}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (34)$$

Вначале просто исключим из (34) оператор энергии межэлектронного взаимодействия $\mathbf{V}_{э}$. Многоэлектронное уравнение Шредингера в этом случае распадается на систему из N одноэлектронных уравнений

$$\mathbf{h}_i \chi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (35)$$

с одноэлектронными гамильтонианами

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (36)$$

Согласно (35) электрон i описывается волновой функцией $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ и имеет энергию \mathcal{E}_i . Это означает, что поведение каждого электрона не зависит от поведения остальных электронов и описывается некоторой волновой функцией подобно единственному электрону в атоме водорода. В этом состоит суть *приближения независимых частиц*. Решения одноэлектронных уравнений (35) $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ называются *одноэлектронными волновыми функциями* или *орбиталями* (в атоме – атомными орбиталями, в молекуле – молекулярными, в кристалле – кристаллическими).

Полный гамильтониан атома в этом приближении есть просто сумма одноэлектронных гамильтонианов:

$$\mathbf{H} = \sum_1^N \mathbf{h}_i \quad (37)$$

Собственные функции \mathbf{H} представляют собой произведение атомных орбиталей, заселенных электронами:

$$\Psi = \chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_1(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N), \quad (38)$$

а энергия атома является суммой индивидуальных орбитальных энергий:

$$\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \dots + \mathcal{E}_N = \mathbf{E}. \quad (39)$$

Приближенная волновая функция вида (38) называется *волновой функцией Хартри*.

Гамильтониан (36) является чрезмерно упрощенным: энергия электрон-электронного отталкивания не мала и пренебрегать ею нельзя.

4. Метод самосогласованного поля

Более близкие к истинным решения получают с помощью метода самосогласованного поля (ССП), предложенного Хартри. В методе СПП межэлектронным отталкиванием не пренебрегают, но действие на данный электрон всех остальных электронов заменяют средним полем, приближенно воспроизводящим их суммарное действие; последнее зависит от координат только рассматриваемого электрона. Это дает возможность разделить в сферической системе координат переменные в уравнении Шредингера. С формальной точки зрения это достигается следующим образом. Одноэлектронный гамильтониан записывают в виде:

$$\mathbf{h}_i^{\text{ССП}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, (N-1) \quad (40)$$

Последнее слагаемое описывает отталкивание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j и, следовательно, зависящее только от координат электрона i . Последствия этого состоят в следующем.

Рассмотрим гамильтониан

$$\mathbf{H} = \sum_i^n \mathbf{h}_i^{\text{ССП}} \quad (41)$$

Его собственные функции (функции Хартри) имеют вид орбитальных произведений:

$$\Psi = \chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_1(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N). \quad (42)$$

Собственные значения H представляются суммой собственных значений $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}}$:

$$E' = \sum_i^n e_i = \sum_i^n \langle \Psi | \mathbf{h}_i^{\text{ССП}} | \Psi \rangle \quad (43)$$

Энергия e_i есть сумма кинетической энергии i -го электрона, потенциальной энергии его притяжения к ядру и средней потенциальной энергии его отталкивания от остальных электронов. Следовательно, E' есть сумма кинетической энергии всех электронов, потенциальной энергии их притяжения к ядру и удвоенной потенциальной энергии их усредненного отталкивания от остальных электронов. Удвоение возникло потому, что отталкивание между электронами i и j учтено дважды: как среднее по j в $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}}$ (40) и среднее по i в $\mathbf{h}_j^{\text{ССП}}$. С учетом этого, полная энергия атома равна:

$$E = E' - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i, j} \quad i \neq j. \quad (44)$$

Соответственно, гамильтониан атома должен иметь вид:

$$\mathbf{H} = H - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i, j}, \quad i \neq j. \quad (45)$$

Таким образом, необходимо решить систему одноэлектронных уравнений с гамильтонианом (45), включающим усредненное межэлектронное взаимодействие – систему уравнений Хартри. Для этого нужно построить набор операторов $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}}$, для чего следует прежде рассчитать усредненные величины $\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$.

Как это сделать? Вероятность того, что электрон j с волновой функцией $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ находится в бесконечно малом объеме dv_j , равна $\chi_j^2 dv_j$ (рис. 1).

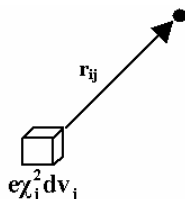


Рис. 1. Иллюстрация к вычислению усредненного межэлектронного кулоновского взаимодействия. Электрон i в точке, последовательно “пробегающей” все положения в пространстве

Значит, отталкивание электрона i , усредненное по всем положениям электрона j , равно:

$$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{v}_j. \quad (46)$$

Однако, чтобы вычислить этот интеграл, волновые функции $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ должны уже быть известны! Это противоречие преодолевается следующим образом. Сначала задаются некоторым набором N одноэлектронных

функций, максимально близких к правильным $\chi_j^0(\mathbf{r}_j)$ (позже мы увидим, что сделать это легко). С их помощью вычисляют интеграл (46) и строят оператор $(\mathbf{h}_i^0)^{\text{ССП}}$. Затем решают набор одноэлектронных уравнений Хартри, возникающий из условия минимума среднего значения гамильтониана (40), вычисляемого с волновой функцией Хартри (42):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{[\chi_j^0(\mathbf{r}_j)]^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dv_j \right\} \chi_i^1(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i^1(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (47)$$

Полученные решения $\chi_i^1(\mathbf{r}_i)$ используют, чтобы построить "исправленный" оператор $(\mathbf{h}_i^1)^{\text{ССП}}$, вновь решают ту же систему уравнений, но теперь – с $(\mathbf{h}_i^1)^{\text{ССП}}$ и т.д. – до тех пор, пока получаемые собственные значения уравнений Хартри (т.е. энергии состояний) будут отличаться от полученных на предыдущей итерации лишь на очень незначительную величину ($\sim 10^{-6}$ а.е.). Этот процесс называется *самосогласованием*, а результирующее поле, создающее усредненный потенциал в (40), называется *самосогласованным полем* – отсюда и название метода. Отметим, что сходимость метода не гарантируется теорией, но, как правило, достигается на практике. Существуют довольно хорошо разработанные методы, которые позволяют обойти встречающиеся здесь иногда затруднения.

Одноэлектронное приближение и метод ССП на первый взгляд кажутся довольно грубыми, однако это не так. Дело в том, что быстро движущийся электрон "чувствует" скорее среднее эффективное поле остальных частиц, чем реагирует на мгновенные изменения их позиций. Принципиально важно, что самосогласованные решения удовлетворяют вариационному принципу, т.е. приводят к средним значениям энергии состояний, которые не ниже, чем точные энергии.

5. Приближение центрального поля

Потенциал $\sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$ в (40) только в частных случаях (положительные одноэлектронные ионы, атомы инертных газов, атомы N, P и т.д.) является сферически симметричным, т.е. не зависит от углов θ и φ в сферической системе координат. Опыт, однако, показывает, что учет асферичности электронного распределения не улучшает заметно результат расчета. Поэтому обычно используют дополнительно усредненный по всем направлениям потенциал в (40), интегрируя его по углам θ и φ :

$$\sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{j, \theta, \varphi} = \frac{e^2}{4\pi} \sum_i \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) r_j^2 \sin\theta_j d\theta_j d\varphi_j dr_j. \quad (48)$$

Вводимое таким образом *приближение центрального поля* имеет весьма важные последствия: оно позволяет рассматривать ССП-решения для любого атома как модифицированные решения для одноэлектронного

водородоподобного атома с потенциалом $\frac{Z|e|}{4\pi\epsilon_0 r}$. В этом приближении потенциальная энергия зависит

только от расстояния до ядра, т.е. сила притяжения к ядру носит центральный характер. Тогда переменные в уравнении Шредингера в сферических координатах разделяются, и волновые функции (атомные орбитали) имеют вид:

$$\chi(\mathbf{r}) = N(n,l) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (49)$$

где $N(n,l)$ – нормировочный множитель, $R_{nl}(r)$ и $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – радиальная и угловая части волновой функции, n , l и m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, соответственно.

Рассмотрим свойства атомных орбиталей (АО) подробнее.

6. Атомные орбитали и их характеристики

Точное значение нормированной радиальной функции $R_{n,l}$ для водородоподобного атома дается выражением:

$$R_{n,l}(r) = -N_{Znl} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right), \quad (50)$$

где N_{Znl} – нормировочный множитель, зависящий от Z , n и l ; $L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ – присоединенные полиномы

Лягерра, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2 m} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – радиус Бора, $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$.

Выражение (50) есть решение радиального уравнения Шредингера

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2Z}{ra_0} - \frac{l(l+1)}{r^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}, \quad (51)$$

конкретный вид которого возник после разделения переменных в сферических координатах. Несколько нормированных радиальных волновых функций, описывающих основное ($n = 1$) и первые возбужденные ($n = 2, n = 3$) состояния, приведены в табл. 2, а их зависимость от расстояния изображена на рис. 2 и 3.

Таблица 2

Радиальные нормированные функции водородоподобных атомов $R_{nl}(r)$

| n | l | $R_{nl}(r)$ |
|---|---|--|
| 1 | 0 | $2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$ |
| 2 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$ |
| | 1 | $\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$ |
| 3 | 0 | $\frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\frac{2Zr}{3a_0}+\frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$ |
| | 1 | $\frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{6a_0^2}\right)e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$ |
| | 2 | $\frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$ |

Свойства радиальных функций.

1) Как следствие свойств полиномов Лягерра радиальные функции с различными n и l ортогональны.

2) Имеются точки (поверхности), где функции $R_{nl}(r)$ обращаются в нуль; они называются узловыми точками (поверхностями) или просто узлами. Вероятность найти электрон в узле равна нулю. Радиальные функции с $(n=1, l=0)$, $(n=2, l=1)$, $(n=3, l=2)$ и т.д. не имеют узловых точек; функции с $(n=2, l=0)$, $(n=3, l=1)$ и т.д. имеют одну узловую точку; функция с $(n=3, l=0)$ – две узловые точки. Таким образом, число узлов радиальной функции равно $n-l-1$.

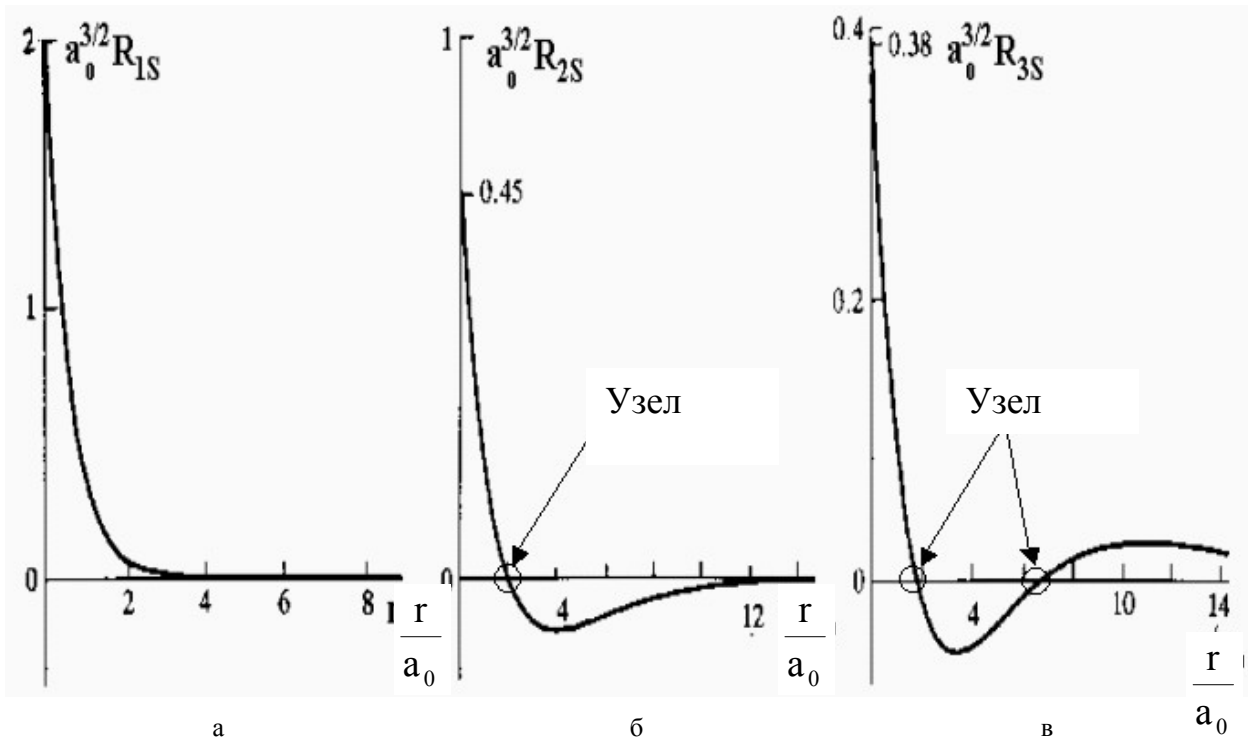


Рис. 2. Радиальные составляющие 1s (а), 2s (б), 3s (в) орбиталей атома водорода

3) Вероятность нахождения электрона в пространственном слое между значениями r и $r+dr$ равна:

$$P_{nl}(\mathbf{r})dr = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr \quad (52)$$

(интеграл по углам θ и φ равен единице). Функция $P_{nl}(r)$, определяющая плотность вероятности нахождения электрона в слое dr на расстоянии r от ядра, называется *радиальной функцией распределения* (рис. 4). Приравняв нулю производную P_{nl} по r , можно найти наиболее вероятное положение электрона на соответствующей орбитали. Для основного состояния атома водорода это расстояние равно радиусу Бора a_0 .

4) Вблизи ядра электрон-ядерный потенциал $V_{\text{я}}$ (9) становится неопределенным из-за стремления знаменателя к нулю. Чтобы волновая функция на ядре была конечна (как это имеет место для функций s -типа), необходимо, чтобы ее радиальная часть удовлетворяла асимптотическому условию

$$\left(\frac{\partial R}{\partial r} \right) \Big|_{r \rightarrow 0} = - \left(\frac{Z}{a_0} \right) R_{r \rightarrow 0}. \quad (53)$$

5) На больших расстояниях от ядра атомная орбиталь зависит от расстояния как

$$R(r) \sim \exp[-\sqrt{2I_1} r], \quad (54)$$

где I_1 – первый потенциал ионизации.

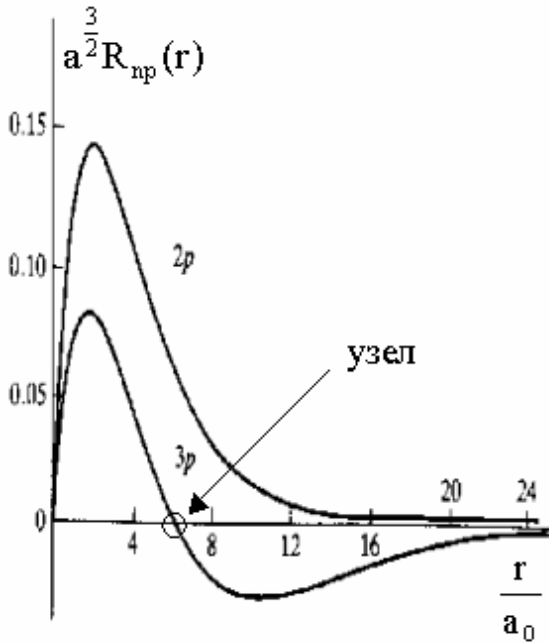


Рис. 3. Радиальные составляющие 2p и 3p орбиталей атома водорода

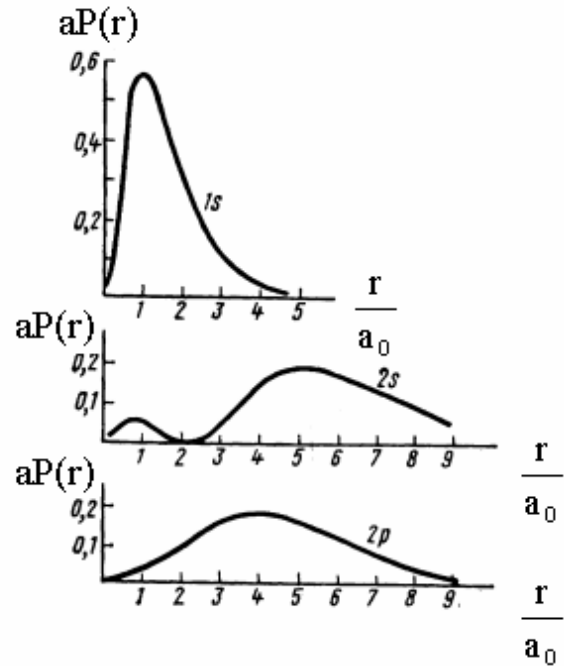


Рис. 4. Радиальные функции распределения атома водорода

Угловые функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – собственные функции оператора квадрата углового момента L^2 – описывают в сферических координатах (θ, φ) угловую зависимость вероятности нахождения электронов в центральном поле атома. Они представляют собой сферические гармоники:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{(2l+1)(1-|m|)!}{4\pi(1+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\varphi), \quad (55)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$; $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра.

Это комплексные ортонормированные функции, из которых легко построить действительные комбинации, оставляющие АО собственными функциями того же одноэлектронного уравнения:

$$y_{lm+} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{lm} + Y_{l-m}], \quad (56)$$

$$y_{lm-} = - \left(\frac{i}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{lm} - Y_{l-m}], \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots$$

В табл. 3 и на рис. 5-7 представлены действительные угловые функции. Они имеют простую интерпретацию в декартовых координатах. Для них, также как и для радиальных функций, характерно наличие узлов и узловых плоскостей, число которых равно l . Узлы полной атомной орбитали $\chi(\mathbf{r})$ (49) определяются узлами её радиальной и угловой составляющих (рис. 6).

При классификации электронных состояний водородоподобного атома придерживаются следующих представлений. Главное квантовое число n характеризует энергию орбитали. Орбитальное квантовое число l характеризует угловую зависимость орбитали (орбитальный момент). Для каждого l приняты свои обозначения

(табл. 4). Важно понимать, что как результат приближения центрального поля угловая зависимость АО с одним и тем же l для всех атомов одинакова.

Таблица 3

Угловые части волновой функции атома, обладающего центральным полем

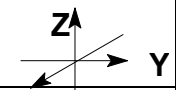
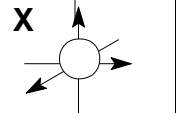
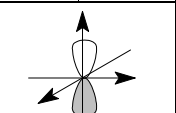
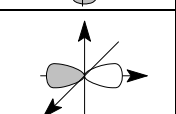
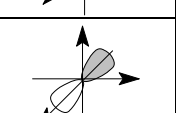
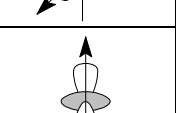
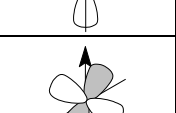
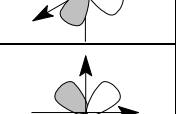
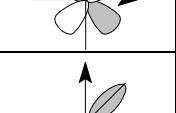
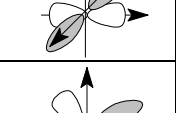
| l | m_{\pm} | Y_{lm} | Линейная комбинация | Обозначение |  |
|-----|-----------|---|--|---------------|---|
| 0 | 0 | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | - | s |  |
| 1 | 0 | $\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$ | - | p_z |  |
| 1 | - | $\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$ | $\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1})$ | p_y |  |
| 1 | + | $\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$ | $-\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1})$ | p_x |  |
| 2 | 0 | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ | - | d_z^2 |  |
| 2 | + | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-1} + Y_{21})$ | d_{xz} |  |
| 2 | - | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$ | $-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$ | d_{yz} |  |
| 2 | + | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$ | $\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2})$ | $d_{x^2-y^2}$ |  |
| 2 | - | $\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$ | $-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$ | d_{xy} |  |

Таблица 4

Обозначения орбиталей с различными угловыми зависимостями

| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------|---|---|---|---|---|---|
| Символ | s | p | d | f | g | h |

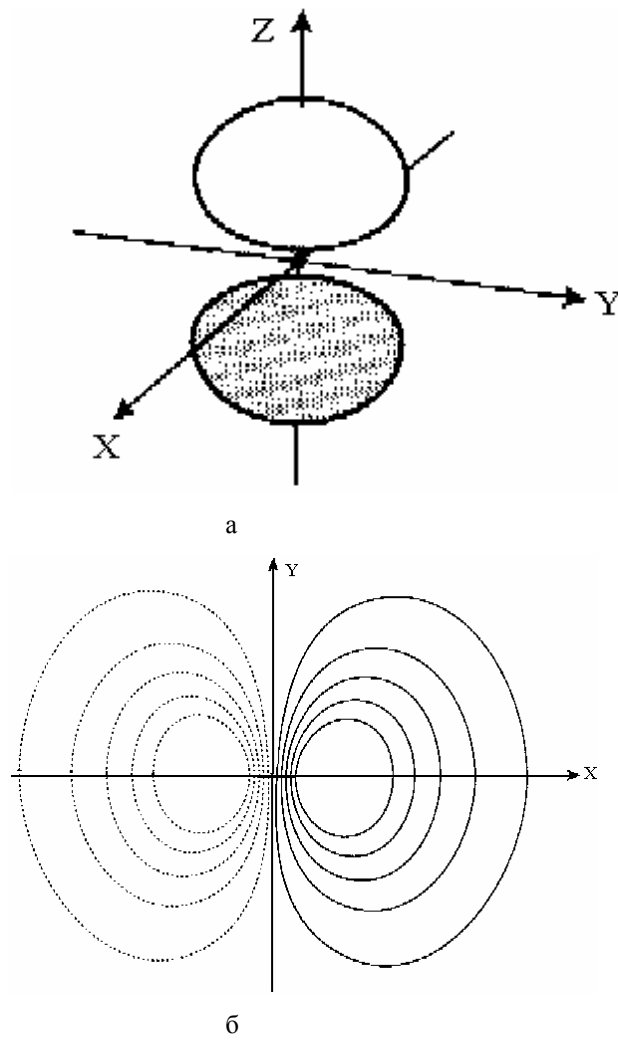


Рис. 5. Графическое представление угловых частей $2p$ орбиталей атома водорода: а) – с помощью поверхности, ограничивающей 90% электронной плотности ($2p_z$); б) – с помощью изолиний ($2p_x$)

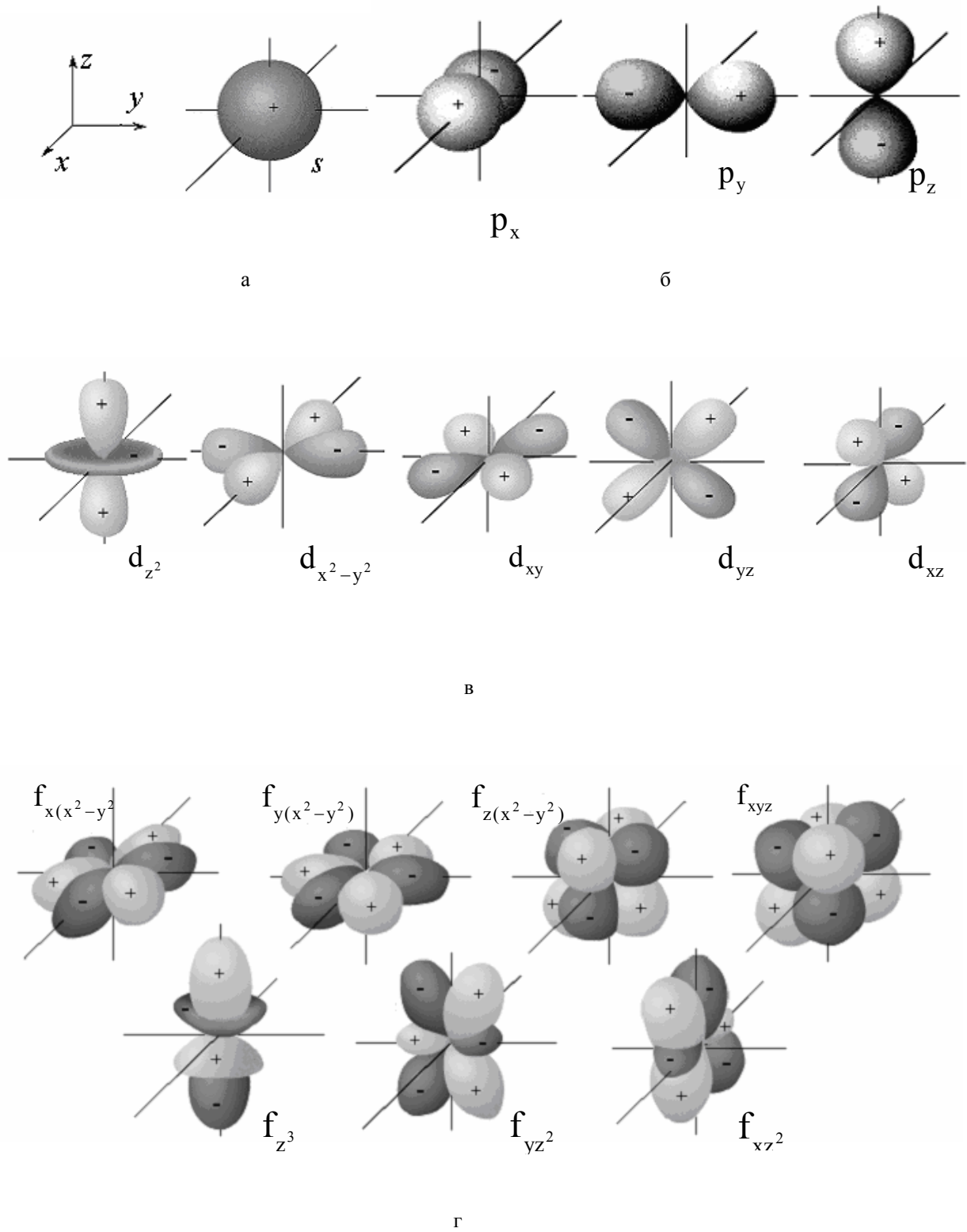


Рис. 6. Угловые части орбиталей атома водорода: а) 1s, б) 2p, в) 3d, г) 4f

а

б

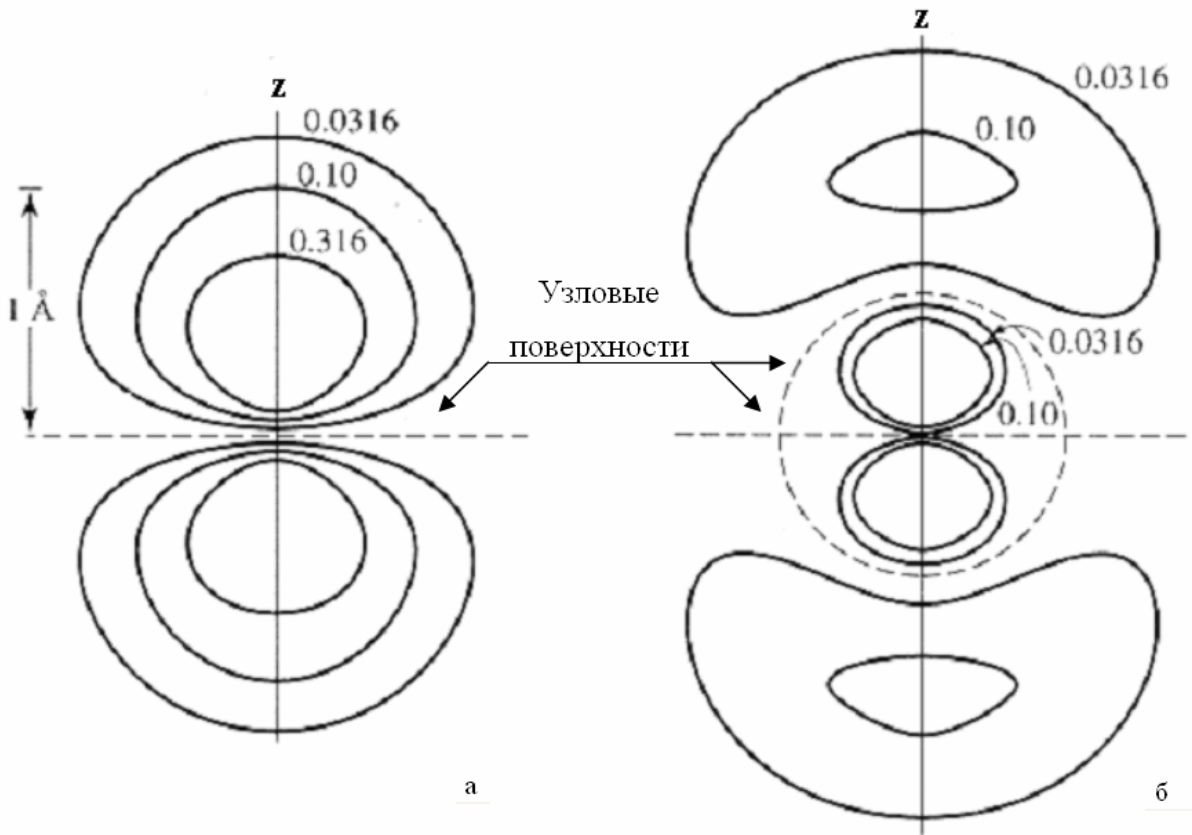


Рис. 7. Контурные карты электронной плотности орбиталей: а) – $2p_z$ орбитали атома углерода; б) – $3p_z$ орбитали атома хлора. Следы радиальных и угловых узловых поверхностей показаны штриховыми линиями

7. Антисимметричность многоэлектронной волновой функции

До этого момента мы игнорировали тот факт, что электроны обладают собственным моментом количества движения (спином), который в единицах \hbar равен $\pm \frac{1}{2}$. В квантово-химической литературе два возможных значения спина электрона α и β обозначаются символами \uparrow и \downarrow . Часто говорят "спин вверх" или "спин вниз", указывая разные значения спина электрона. Чтобы учесть наличие спина, в аргумент одноэлектронных функций вводят спиновую переменную s , а функцию $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ называют *спин-орбиталью* ($\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i, s_i$).

Из-за наличия спина имеются специальные ограничения на электронную волновую функцию, известные как *принцип Паули*:

1. Электронная волновая функция системы из нескольких электронов должна быть антисимметричной (менять знак) относительно обмена положениями и спинами пары из любых двух электронов i и j :

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots). \quad (57)$$

2. Никакие два электрона не могут быть в одном и том же квантовом состоянии (принцип исключения).

Чтобы понять, как нужно строить волновую функцию с учетом принципа Паули, рассмотрим двухэлектронный атом гелия. Две эквивалентных волновых функции Хартри для этой системы имеют вид:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) \\ \Psi_2 &= \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)\end{aligned}\quad (58)$$

Очевидно, что ни одна из них не является антисимметричной. Однако легко заметить, что связанная с ними функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)] \quad (59)$$

антисимметрична ($\frac{1}{\sqrt{2}}$ – нормировочный коэффициент).

Если мы попытаемся поместить электроны 1 и 2 на одну и ту же спин-орбиталь χ_i , то получим:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_i(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_i(\mathbf{x}_1)] = 0. \quad (60)$$

Значит, волновая функция в виде (59) удовлетворяет принципу исключения Паули. С математической точки зрения волновая функция есть детерминант из спин-орбиталей $\chi_i(\mathbf{x})$, где $i = 1$ или 2 :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (61)$$

Важным свойством детерминанта, известным из курса высшей математики, является то, что он меняет знак при перестановке двух любых его столбцов или строк; величина его при этом остается неизменной. Это как раз эквивалентно перемещению мест двух электронов: электрон 1 перемещается с орбитали i на орбиталь j , а электрон 2 – с орбитали j на орбиталь i . Если же два столбца или две строки детерминанта одинаковы (что эквивалентно занятию двумя электронами одной и той же орбитали), то детерминант равен нулю.

Принцип Паули диктует, что две спин-орбитали с одинаковыми пространственными частями (т.е. с одинаковыми квантовыми числами n, l, m) отличаются только спиновыми компонентами. Пренебрегая малым по величине спин-орбитальным взаимодействием, каждую спин-орбиталь $\chi_i(\mathbf{x})$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\varphi_i(\mathbf{r})$ и спиновой функции $\eta(s)$:

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{r})\eta(s). \quad (62)$$

Рассмотрим атом He. Из возможных вариантов распределения электронов по 1s и 2s АО атома He, представленным на рис. 8, основному состоянию соответствует *схема a*. Волновая функция основного состояния записывается через определитель следующим образом:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}, \quad (63)$$

где функция $\varphi_1(r_1)$ – это 1S АО.

Таким образом, функция Ψ_a имеет симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую. Полный спин системы равен нулю, поэтому это состояние принято называть *синглетным*.

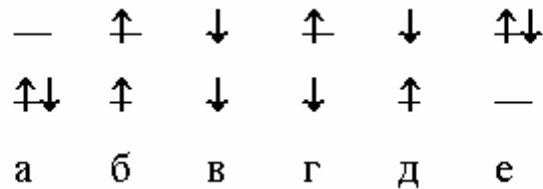


Рис. 8. Состояния атома He: а – основное, б, в, г, д, е – возбуждённые

Заполнение электронами орбиталей любого атома происходит в порядке возрастания их энергий. При этом обязательно выполняется требование принципа Паули и каждая орбиталь может быть заполнена не более чем двумя электронами. В последнем случае электроны обязательно имеют противоположные спины и называются *спаренными*. Состояния и соответствующие им АО с одинаковыми квантовыми числами n и l заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален (правило Хунда); другими словами, сначала заполняется максимальное число АО с разными m .

Для нейтральных атомов в основном состоянии последовательность заполнения АО следующая:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < 5p < 6s \sim 5d \sim 4f < 6p < 7s \dots$$

Это ведет к так называемому *aufbau*-принципу, который служит обоснованием таблицы Менделеева. Следует подчеркнуть, что порядок заполнения атомных орбиталей обусловлен не отношением их энергий, а требованием минимума полной энергии атома, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий. Здесь также играют роль спин-орбитальные и другие эффекты. Именно поэтому, в частности, 4s АО заполняются электронами в атомах калия и кальция раньше, чем 3d АО.

В итоге электроны с одним и тем же значением главного квантового числа n образуют электронные слои. Эти слои, в свою очередь, построены из оболочек (nl), заполненных электронами с одинаковым значением орбитального квантового числа l . Слои с $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ обозначают буквами K, L, M, N, ...

8. Детерминант Слейтера

Итак, представление многоэлектронной волновой функции в виде детерминанта обеспечивает ее правильные антисимметричные свойства. Кроме того, электроны неразличимы, и их перестановка не меняет свойства системы. Перестановка электронов для волновой функции в виде детерминанта эквивалентна перестановке местами столбцов (строк), что лишь меняет знак детерминанта. Поскольку волновая функция в принципе определена с точностью до фазового множителя, перемена знака свойств системы не меняет. Приближенная многоэлектронная волновая функция, построенная из ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов, называется *детерминантом Слейтера*:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (64)$$

Множитель $(N!)^{-\frac{1}{2}}$ перед детерминантом обеспечивает условия нормировки, здесь N – число электронов.

Детерминант Слейтера является единственной функцией, обеспечивающей антисимметричность волновой функции, записанной через орбитали (орбитальное приближение). Следовательно, он дает только одно решение соответствующих одноэлектронных уравнений.

Хотя электроны неразличимы, в орбитальном приближении каждый электрон описывается "своей" волновой функцией. Системы, в которых все электроны занимают орбитали попарно, называются системами с закрытыми (замкнутыми) электронными оболочками. Для таких систем детерминант Слейтера состоит из дважды занятых электронами орбиталей, число которых равно половине числа электронов. Системы с нечетным числом электронов называются системами с открытыми (незамкнутыми) оболочками.

9. Метод Хартри-Фока

Аппроксимация многоэлектронной волновой функции единственным детерминантом Слейтера (64) и использование при ее нахождении приближения самосогласованного поля приводят к методу Хартри-Фока (ХФ). При этом исходное электронное уравнение Шредингера (21) путем довольно громоздких математических вычислений преобразуется в уравнение, где точный гамильтониан \mathbf{H} (34) заменен оператором Фока (фокианом):

$$\mathbf{F}_i = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Z}{r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \left[\int |\chi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j - \frac{1}{2} \int \chi_i^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right]. \quad (65)$$

Здесь и далее мы используем принятую в квантовой химии атомную систему единиц: множитель $1/(4\pi\epsilon_0)$ опускается, $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$. Введение атомных единиц делает формулы менее громоздкими.

Различие между \mathbf{F} и \mathbf{H} состоит в том, что оператор кулоновского электронного взаимодействия

$$\sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i,j}$$

заменен в (65) оператором в квадратных скобках, описывающим взаимодействие ка-

ждого электрона со средним полем всех остальных электронов с учетом требований принципа Паули. Из условия минимума энергии $\langle \Psi | \mathbf{F} | \Psi \rangle$ возникает набор независимых уравнений для каждой одноэлектронной орбитали – уравнений Хартри-Фока:

$$\mathbf{h}_i(\mathbf{x}_i) \chi_i(\mathbf{x}_i) + \sum_{j=1}^N \left[\left(\int |\chi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \left(\int \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right) \chi_i(\mathbf{x}_i) \right] = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_i). \quad (66)$$

Энергия электрона, находящегося на орбитали χ_i , может быть получена умножением слева выражения (66)

на χ_i и интегрированием по всему пространству:

$$\mathbf{e}_i = \mathbf{h}_{ii} + \sum_{j=1}^N (\mathbf{J}_{ij} - \frac{1}{2} \mathbf{K}_{ij}), \quad (67)$$

Здесь

$$h_{ii} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \mathbf{h}_i \chi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i, \quad (68)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \quad (69)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_i) \chi_j^*(\mathbf{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\mathbf{x}_j) \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j. \quad (70)$$

Одноэлектронный интеграл h_{ii} описывает энергию электрона на орбитали χ_i в поле ядра без остальных электронов. Двухэлектронный кулоновский интеграл J_{ij} описывает энергию межэлектронного отталкивания при независимом движении электронов. Двухэлектронный обменный интеграл K_{ij} отражает понижение энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами на орбиталях χ_i и χ_j .

Полная энергия атома с замкнутыми электронными оболочками (по 2 электрона на каждой орбитали) в методе ХФ вычисляется следующим образом:

$$E = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (71)$$

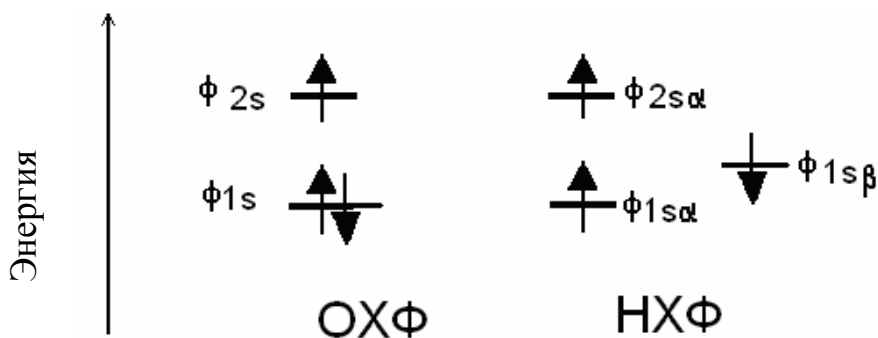
Подчеркнем, что оператор Фока (65) сам зависит от полного набора одноэлектронных волновых функций и его решение ищется самосогласованно. По этой причине метод ХФ иногда отождествляют с методом ССП. Поскольку, однако, общая стратегия самосогласования проявляется в квантовой химии во многих контекстах, название "метод Хартри-Фока" более точное.

Наличие обменного члена в операторе Фока эквивалентно учету корреляции в движении электронов с одинаковыми спинами, связанных с разными орбиталями (обменной корреляции). Кулоновская корреляция, вызванная взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов, в методе ХФ не учитывается: это является следствием приближения независимых частиц и представляет собой существенный недостаток метода.

Уравнения ХФ могут в принципе быть решены численно любым стандартным методом решения интегрально-дифференциальных уравнений.

10. Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока

Многоэлектронная волновая функция N -электронной системы должна быть антисимметричной и отвечать определенным проекциям N -электронных орбитального углового и спинового моментов. Она также будет собственной функцией оператора квадрата полного спина системы S^2 , если она построена из пространственных спин-орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами. Когда волновая функция аппроксимируется единственным детерминантом Слейтера, состоящим из таких спин-орбиталей, метод называется *ограниченным (по спину) методом Хартри-Фока (ОХФ)*. Если же требование быть собственной функцией S^2 на волновую функцию не накладывается, метод называется *неограниченным методом ХФ (НХФ)*, и электроны с противоположными спинами занимают разные АО (рис. 9). В последнем случае достигается большая гибкость волновой функции. НХФ, как правило, применяется для систем с открытыми оболочками, обеспечивая для них более низкое значение энергии.



$$\Psi(Li) = |\varphi(1s)\alpha\varphi(1s)\beta\varphi(2s)\alpha|$$

Рис. 9. Волновая функция атома Li в ограниченном и неограниченном методе Хартри-Фока

Таблица 5

Собственные значения квадрата спинового момента электронов
для разных спиновых состояний

| Спиновое состояние | Спин | Собственное значение S^2 | Спиновое состояние | Спин | Собственное значение S^2 |
|--------------------|------|----------------------------|--------------------|-----------------|----------------------------|
| Синглет | 0 | 0 | Квартет | 1.5 | 3.75 |
| Дуплет | 0.5 | 0.75 | Квинтет | 2 | 6.0 |
| Триплет | 1 | 2.0 | "N-тет" | $\frac{N-1}{2}$ | $s(s+1)$ |

Например, энергия дублетного спинового состояния молекулы CH_3 , рассчитанная ОХФ равна -39.555 а.е. при $S^2 = 0.750$, тогда как расчет НХФ дает -39.559 а.е. при $S^2 = 0.761$ (табл. 5). Говорят, что волновая функция НХФ не соответствует чистому спиновому состоянию. Степень чистоты спинового состояния оценивается по величине квадрата полного спина системы S^2 , которая должно быть равна $s(s+1)$.

Из-за снятия фундаментального требования быть собственной функцией оператора S^2 в больших системах иногда получают НХФ-решения с более низкой энергией и с собственными значениями S^2 , завышенными более чем на 10% по сравнению с истинными. Решения, у которых симметрия по спину понижена, называются "НХФ-нестабильными". Такая нестабильность указывает на непригодность описания волновой функции единственным детерминантом. Заметим, однако, что свойства ОХФ-решения часто точны даже в присутствии большой НХФ-нестабильности.

11. Метод Кона-Шэма

Многочастичная волновая функция $\Psi(\{\mathbf{x}\})$ связана с электронной плотностью (ЭП) основного состояния $\rho(\mathbf{r})$ соотношением:

$$\rho(\mathbf{r}=\mathbf{r}_1) = |e| \int_{\Gamma_2} \int_{\Gamma_3} \dots \int_{S_1} \int_{S_2} \int_{S_3} \Psi^*(\{\mathbf{x}\}) \Psi(\{\mathbf{x}\}) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots ds_1 ds_2 ds_3 \dots \quad (72)$$

Интегрирование в (72) проводится по пространственным координатам всех электронов, кроме одного, и по спинам всех электронов. Поскольку электроны неразличимы, $\rho(\mathbf{r})$ есть средняя по системе плотность электронов.

Электронная энергия системы зависит от $\rho(\mathbf{r})$ следующим образом:

$$E[\rho] = \int V_{\text{яд}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})dV + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} drdr' + G[\rho], \quad (73)$$

где $V_{\text{яд}}(\mathbf{r})$ – потенциал ядра, а $G[\rho]$ – функционал ЭП, представляющий собой сумму кинетической энергии и неклассической энергии электрон-электронного взаимодействия $E_{\text{xc}}[\rho]$, связанной с обменом и корреляцией электронов. Теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что $G[\rho]$ – одинаковый для всех многоэлектронных систем (универсальный) функционал электронной плотности, причем, точная ЭП основного состояния обеспечивает минимум функционала (73). Теория, которая изучает способы расчета электронной структуры молекул и кристаллов, основываясь на минимизации функционала (73), называется *теорией функционала плотности (ТФП)*.

Предположим, что ЭП основного состояния взаимодействующих и невзаимодействующих электронов одинаковы. Выражение для кинетической энергии электронов (7) одинаково для всех систем. Тогда минимизация функционала (73) относительно одноэлектронных функций $\chi_i(\mathbf{r})$ при дополнительном условии их ортонормировки и постоянства числа электронов в системе дает одноэлектронные уравнения Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{v}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \chi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}), \quad i=1,2,3,\dots \quad (74)$$

где $\rho = \sum_i \chi_i^2$, $V(\mathbf{r})$ – электростатический потенциал, создаваемый ядром, $\hat{v}_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho}$ – обменно-корреляционный потенциал, $E_{\text{xc}}[\rho]$ – обменно-корреляционная энергия, зависящая от электронной плотности.

Система уравнений (74) решается методом самосогласованного поля и заменяет в теории функционала плотности одноэлектронные уравнения Хартри-Фока. Все приближения связаны со способами аппроксимации обменно-корреляционного потенциала $\hat{v}_{\text{xc}}(r)$: поиск таких приближений составляет важный раздел теории функционала плотности.

Энергии одноэлектронных состояний в теории функционала плотности равны

$$\varepsilon_i(\text{ТФП}) = \frac{\delta E[\rho]}{\delta n_i}, \quad (75)$$

(n_i – электронная заселенность состояния i), тогда как в методе Хартри-Фока они равны разности энергий двух состояний с числом электронов, отличающимся на единицу:

$$\varepsilon_i(\text{ХФ}) = E_{\text{ХФ}, n_i = 1} - E_{\text{ХФ}, n_i = 0}. \quad (76)$$

Таким образом, решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма, вообще говоря, отличны от решений, полученных методом Хартри-Фока. Это иногда дает преимущество теории функционала плотности. Например, разложив энергию (76) в ряд Тейлора и приняв во внимание соотношение (75), можно получить для потенциала ионизации достаточно точное выражение

$$I_i \approx -\varepsilon_i(n_i = \frac{1}{2}). \quad (77)$$

Можно сказать, что потенциал ионизации может быть вычислен с помощью некоего переходного состояния с наполовину уменьшенной электронной заселенностью высшей занятой электронами орбитали.

12. Электронная структура атомов с точки зрения квантовой химии

Однодетерминантная волновая функция многоэлектронного атома, отвечающая определенным проекциям N -электронного орбитального L и спинового S моментов, не обязательно является собственной функцией операторов квадрата полного орбитального L^2 и спинового S^2 моментов атома. Тогда собственные функции этих операторов являются линейными комбинациями детерминантов Слейтера, отвечающими одним и тем же

значениям квантовых чисел полных орбитального $L = \sum_i^N l_i$ и спинового $S = \sum_i^N s_i$ моментов в пределах

некоторой электронной конфигурации. Под электронной конфигурацией атома понимают определенное распределение электронов по оболочкам: $(nl)_1^{k_1}, (nl)_2^{k_2}, (nl)_3^{k_3}, \dots, (nl)_b^{k_b}$. Каждая $(nl)_i$ оболочка представляет

собой набор $2(2l_i+1)$ спин-орбиталей, из которых k_j спин-орбиталей ($\sum_j^b k_j = N$) заняты электронами и

включены в детерминант Слейтера. Эти k_j спин-орбитали можно выбрать для каждой $(nl)_i$ оболочки $C_{2(2l_i+1)}^{k_j}$ способами, как это следует из правил комбинаторики. Например, для электронной конфигурации

атома углерода $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ можно построить 15 детерминантов, а из них составить 15 линейных комбинаций, соответствующих определенным значениям квантовых чисел L и S .

Таким образом, каждой электронной конфигурации соответствует некоторое число однодетерминантных функций, определяемое числом незамкнутых оболочек. Совокупность этих функций, характеризующаяся одними и теми же значениями квантовых чисел орбитального L и спинового S моментов, называется *термом*. Отдельные волновые функции термина отличаются квантовыми числами проекций этих моментов L_z и S_z . Если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием, то все волновые функции термина отвечают одному и тому же $(2L+1)(2S+1)$ кратно вырожденному энергетическому уровню атома. Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет этот вырожденный уровень на так называемые уровни тонкой структуры. Энергия термина равна средневзвешенному значению энергий уровней тонкой структуры. Именно минимум этой энергии определяет порядок, в котором электроны заполняют атомные оболочки. Отсюда следует, что понятие электронной конфигурации атома не является строгим физическим понятием, а зависит от приближения, в котором рассматривается атомная электронная структура.

В то же время, оболочечная структура атомов является объективным фактом, определяющим в конечном счете периодические свойства элементов. Полная ЭП оболочечную структуру явно не показывает и важно иметь способ надежно выделить электронные оболочки атомов. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Электронная плотность атома является скалярной функцией координаты \mathbf{r} . Как известно, имеет ли скалярная функция максимум или минимум в точке экстремума, определяется знаком ее второй производной или кривизной в этой точке. Кривизна одномерной функции $f(x)$ отрицательна в точке x , если значение $f(x)$

больше среднего значения этой функции в соседних точках $x+dx$ и $x-dx$, и положительна в противоположном случае.

ЭП атома имеет максимум в положении ядра и спадает по мере удаления от ядра. Рассмотрим одномерную функцию $f(x)$, моделирующую распределение электронов в атоме вдоль радиального направления, а также ее первую и вторую производные (рис. 10). Угол наклона $f(x)$ в точке $x_1-\Delta x$ больше, чем в точке $x_1+\Delta x$, вторая производная по x в точке x_1 отрицательна, а это значит, что кривизна $f(x)$ в точке x_1 положительна. Наклон $f(x)$ в точке $x_2+\Delta x$ больше, чем в точке $x_2-\Delta x$, т.е. кривизна $f(x)$ здесь отрицательна. В области от x_1 до x_2 функция $f(x)$ имеет точку перегиба, в которой кривизна равна нулю.

Говорят, что $f(x)$ концентрируется в областях, в которых $\frac{d^2f(x)}{dx^2} < 0$ и разрежается при $\frac{d^2f(x)}{dx^2} > 0$.

Понятно, что $f(x)$ максимально концентрируется в точке, где отрицательная кривизна максимальна. Наличие областей локальной концентрации или разрежения $f(x)$ не связано с наличием максимумов или минимумов самой функции. Например, функция $f(x)$, изображенная на рис. 10, имеет максимум при $x=0$ и других экстремумов не имеет (т.е. отсутствуют точки, в которых $f'(x)=0$), а области, где $\frac{d^2f(x)}{dx^2} < 0$ и $\frac{d^2f(x)}{dx^2} > 0$ имеют место.

Все сказанное справедливо и в случае трех измерений, в частности, справедливо для функции $\rho(\mathbf{r})$. В этом случае необходимо рассматривать вторые производные по трем координатам – лапласиан ЭП:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (78)$$

В направлении от ядра ЭП экспоненциально уменьшается, и в общем случае кривизна $\rho(r)$ вдоль радиального направления от ядра положительна, как и $f(x)$ в точке x_1 на рис. 10. Однако две компоненты кривизны, перпендикулярные радиальной линии, отрицательны. Таким образом, функция $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ будет принимать разные знаки по мере удаления от ядра, явно проявляя электронные оболочки атома.

Для каждой квантовой оболочки наблюдается пара областей (одна отрицательная и одна положительная) с внутренней областью, представляющей собой максимум концентрации электронов. Поскольку ЭП концентрируется при $\nabla^2 \rho < 0$, локальный максимум $-\nabla^2 \rho$ будет соответствовать максимуму концентрации ЭП, а локальный минимум $-\nabla^2 \rho$ указывает на локальное разрежение ЭП.

Распределение лапласиана ЭП в некоторых атомах приведено на рис. 11. Из рисунка видно, что $\nabla^2 \rho$ – действительно удобная функция для анализа строения электронных оболочек атомов.



Рис. 10. График монотонно убывающей функции $f(x)$ и ее первой и второй производной

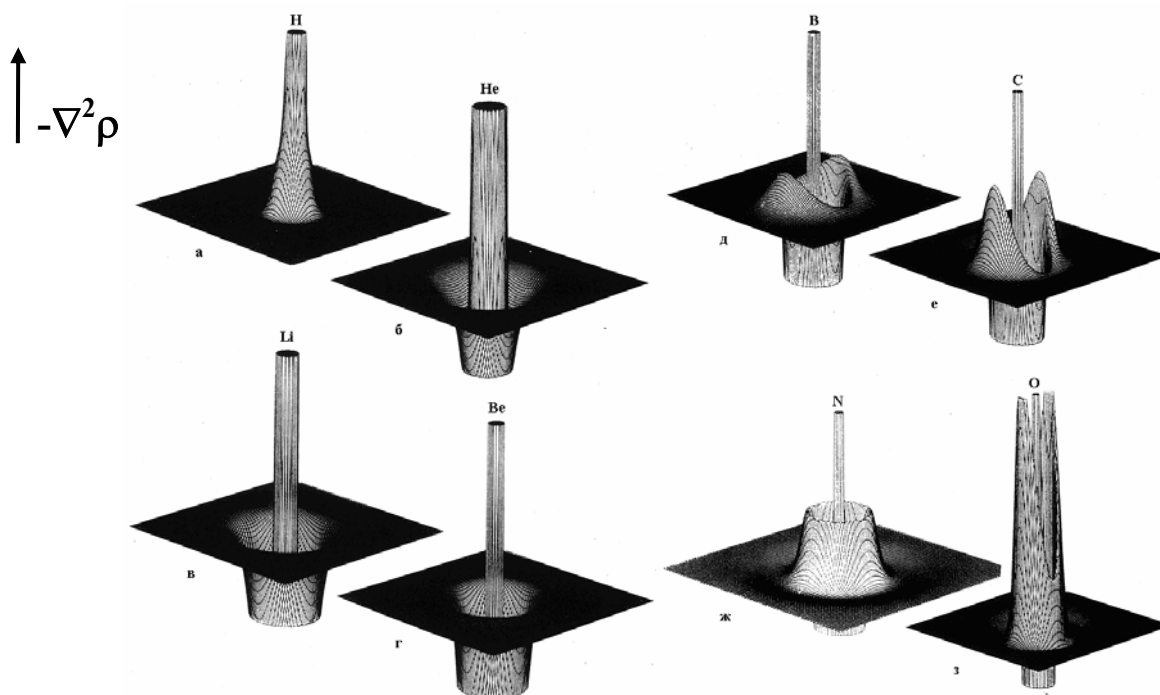


Рис. 11. Лапласиан ЭП атомов водорода (а), неона (б), лития (в), бериллия (г), бора (д), углерода (е), азота (ж) и кислорода (з). Расчет UHF/6-31G(d)

Важно, что лапласиан ЭП определяет концентрацию электронов на валентной оболочке. Эта квантовая оболочка атома также разделена на внутреннюю область, в которой $\nabla^2\rho < 0$ и внешнюю, в которой $\nabla^2\rho > 0$. Часть оболочки, внутри которой $\nabla^2\rho < 0$, носит название области *концентрации заряда валентной оболочки (КЗВО)*. При образовании химической связи валентная оболочка искажается, приводя к появлению максимумов, соответствующих числу и относительному расположению электронных пар, отвечающих предсказаниям модели Льюиса и модели отталкивания электронных пар валентной оболочки Гиллеспи.

Оболочечная структура атома проявляется в радиальной функции распределения (52) по иному. Максимум функции радиального распределения определяет значение r , в котором с наибольшей вероятностью можно обнаружить ЭП, усредненную по бесконечно малому объему, лежащему между двумя концентрическими сферами радиуса r и $r+dr$. Однако фактическое распределение ЭП в трехмерном пространстве максимумом в этой области не обладает.

13. Квантово-химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений

Хартри-фоковские энергии орбиталей ε_i имеют вполне определенный физический смысл. Если удалить с орбитали χ_i один электрон (ионизировать атом), изменение энергии системы можно приближенно записать как

$$\Delta E \approx -\varepsilon_i = - \left[h_i + \sum_j^N \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \right], \quad (79)$$

считая, что после удаления электрона система не перестроится (останется “замороженной”). Этот результат называется *теоремой Купманса*. Мы видим, что орбитальные ХФ-энергии дают оценку *потенциалов ионизации* I

– энергий, которые необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов. По потенциалу ионизации можно судить о прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Первый потенциал ионизации I_1 описывает энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали. При этом предполагается, что и исходный атом, и образовавшийся ион находятся в основных (невозбужденных) состояниях. Потенциалы ионизации I_2, I_3, I_4 и т.д. отвечают дальнейшим последовательным отрывам электронов от ионов. Для атома с N электронами $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots < I_N$. Например, для атома углерода первые потенциалы ионизации с верхней занятой 2p-АО и глубиной 2s-АО составляют соответственно 11.26 и 20.0 эВ. Зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента имеет ярко выраженный периодический характер, что иллюстрирует рис. 12.

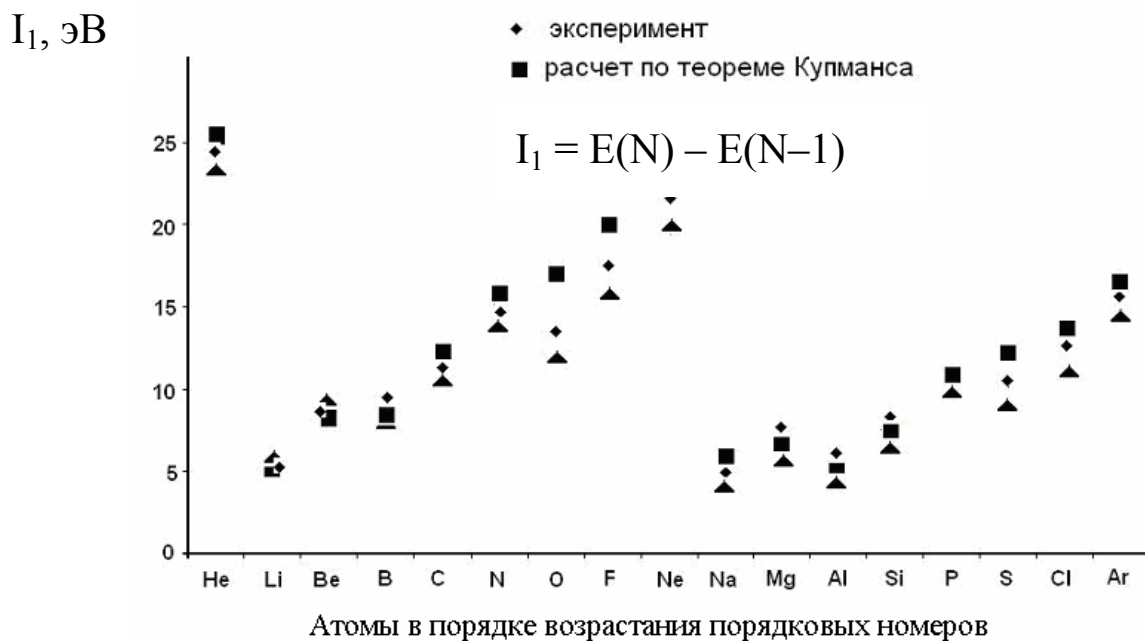


Рис. 12. Зависимость потенциалов ионизации элементов от атомного номера

В пределах периода, как правило, с увеличением атомного номера потенциалы ионизации возрастают. Исключения связаны с устойчивостью замкнутых оболочек ($I_O < I_N$; $I_{Mg} > I_{Al}$) с максимальной мультиплетностью. Для экспериментального определения I применяют фотоэлектронную и рентгеноэлектронную спектроскопию.

Более точно потенциал ионизации следует вычислять с помощью выражения (76). Тогда первый потенциал ионизации, вычисляется как разность ХФ энергий атома и образующегося иона:

$$I_1 = E(N) - E(N-1) \quad (80)$$

Сродством к электрону A_x называют энергию, которая высвобождается при присоединении к нейтральному атому одного электрона. Наибольшими значениями A_x обладают атомы галогенов. По аналогии со сказанным выше,

$$A_1 = E(N+1) - E(N), \quad (81)$$

т.е. сродство к электрону можно приближенно охарактеризовать энергией низшей свободной (виртуальной) АО.

Приравнявая нулю дифференциал функционала электронной энергии (73) при постоянном числе электронов и при неизменном ядерном потенциале

$$d\{E[\mathbf{r}] - \mu N[\mathbf{r}(\mathbf{r})]\}_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = 0, \quad (82)$$

($N = \int \rho(\mathbf{r}) dv$), можно определить *электронный химический потенциал* μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} \quad (83)$$

При образовании химической системы из атомов химический потенциал выравнивается, при этом происходит переток электронов к атому с большим значением μ . По смыслу это совпадает с эмпирически введенной Полингом *электроотрицательностью*.

На рис. 13 представлена зависимость энергии атома от числа электронов. Как видно из рисунка, μ характеризует наклон кривой $E = E(N)$. Представим производную $\frac{\partial E}{\partial N}$ в конечно-разностном виде (предполагая E гладкой функцией N):

$$\mu \approx \frac{E(N+1) - E(N-1)}{(N+1) - (N-1)} = \frac{[E(N+1) - E(N)] + [E(N) - E(N-1)]}{2} \quad (84)$$

Отсюда следует

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2}, \quad (85)$$

что с точностью до знака совпадает с определением *электроотрицательности по Малликену* (I_1 – первый потенциал ионизации, A – сродство к электрону).

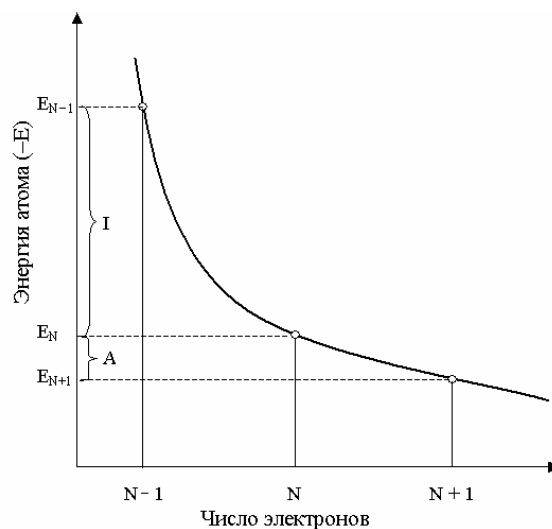


Рис. 13. Зависимость энергии атома от числа электронов

Определенная таким образом величина

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (86)$$

называется *абсолютной электроотрицательностью* (Парр и др., 1978).

Пирсон (1983), действуя аналогичным образом, показал, что скорость изменения химического потенциала μ при изменении числа электронов N есть *абсолютная химическая жесткость*

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{яд}} = \text{const}} \approx \frac{I - A}{2} \quad (87)$$

В рамках метода Хартри-Фока атомная жесткость есть

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{\text{НСАО}} - E_{\text{ВЗАО}}), \quad (88)$$

где $E_{\text{НСАО}}$ – энергия нижней свободной атомной орбитали; $E_{\text{ВЗАО}}$ – энергия высшей занятой атомной орбитали.

Можно также определить индекс электрофильности (Парр и др., 1999)

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta}, \quad (89)$$

величина которого может использоваться как индекс склонности атома (молекулы) к атаке электрофила. Другой важный индекс – поляризуемость α , которая представляет собой меру линейного отклика электронной плотности в присутствии бесконечно малого электрического поля F и представляет собой вторую производную от энергии:

$$\alpha_{ab} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \right), \quad a, b = x, y, z \quad (90)$$

Экспериментально наблюдаемое значение поляризуемости является усредненным по координатам:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (91)$$

Величины χ , η , ω и α являются характеристиками не только для атомов, ионов, молекул, но и для других многоэлектронных многоядерных систем. Они лежат в основе широко применяемых в химии концепций *принципа жестких и мягких кислот и оснований*, *принципа максимальной жесткости* Пирсона, и *принципа минимальной поляризуемости* (Чаттарадж и Поддар, 1998). Все эти характеристики для атомов проявляют явную периодичность (рис. 14).

Атомы с закрытыми оболочками или подоболочками имеют большую. Наиболее электроотрицательные элементы обладают максимальной электрофильностью ω , и наоборот. Для легких атомов главных подгрупп отношение χ/η приблизительно постоянно и для них электроотрицательность χ может рассматриваться как хорошая мера относительной электрофильности в пределах группы. Отметим, что $\omega_{\text{F}} > \omega_{\text{Cl}}$ и $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Cl}}$, однако $\alpha_{\text{F}} < \alpha_{\text{Cl}}$.

В общем случае поляризуемость α уменьшается по периоду и увеличивается в группе с ростом Z . Для η и ω наблюдается обратная тенденция. В зависимостях η и ω от Z , структура электронных подоболочек проявляется более отчетливо.

Перечисленные характеристики позволяют проводить оценку технологических свойств материалов. Например, как показывает рис. 15, существует явная корреляция между величиной электроотрицательности элемента по Малликену и температурой его перехода в сверхпроводящее состояние $T_{\text{сн}}$. Наивысшими температурами $T_{\text{сн}}$ обладают металлы с $\chi \approx 3.9$ эВ: Nb, Tc, Pb.

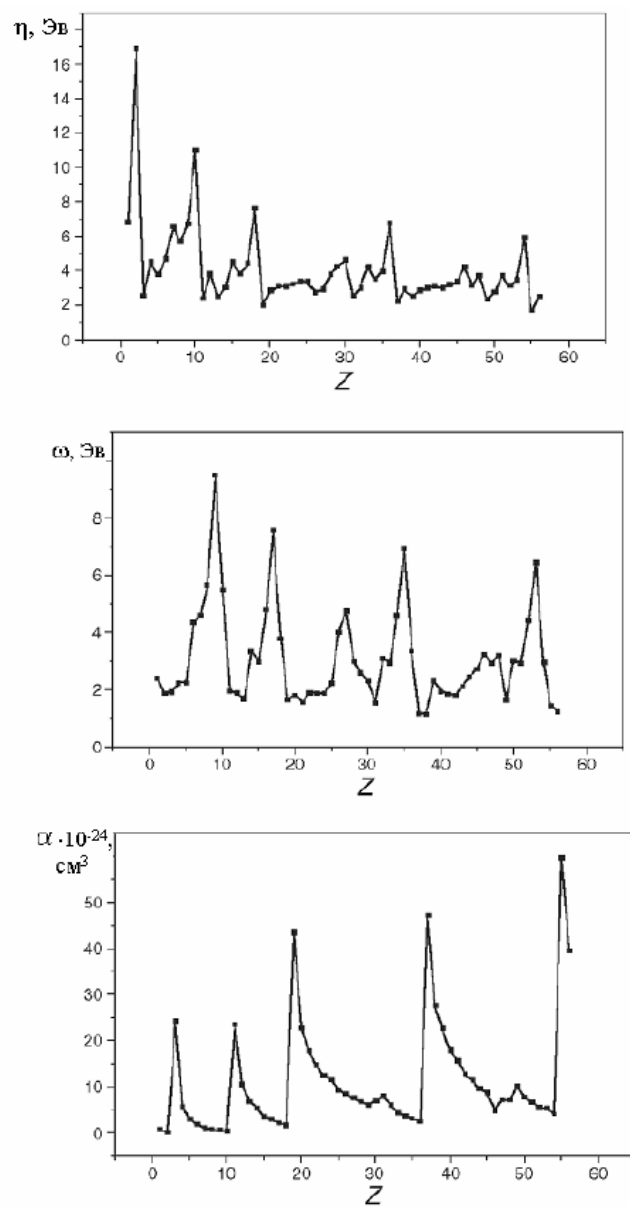


Рис. 14. Зависимости индексов жесткости η , электрофильности ω и поляризуемости α от порядкового номера элемента

Установлено, что максимальные температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_{СП}$ бинарных сплавов наблюдаются для систем со средней электроотрицательностью $\chi \approx 4$ эВ.

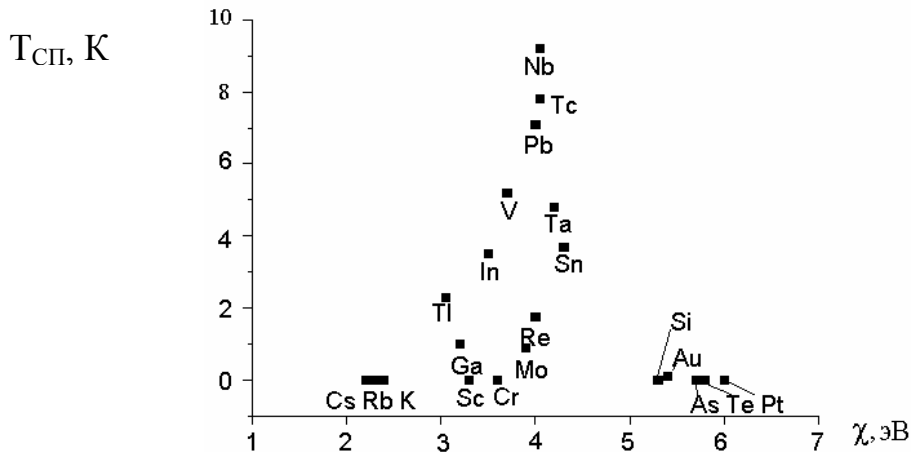


Рис. 15. Корреляция между температурой перехода в сверхпроводящее состояние и их электроотрицательностью для 36 элементов

Таким образом, по свойствам элементов можно отобрать вещества, потенциально перспективные для поиска материалов с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние.

Другой важной характеристикой веществ является *энергия когезии* - энергия, необходимая для разрушения всех межатомных связей. Для чистых металлов в кристаллической фазе эта величина связана с электронной плотностью свободного атома ρ_a следующим приближенным соотношением (Тал, 1996):

$$E_{\text{когез}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} V_0^{\frac{2}{3}} \left[\int_{R_0}^{\infty} \rho_a(r) d^3r \right]^{\frac{5}{3}}, \quad (92)$$

V_0 - объем элементарной ячейки кристалла, $R_0 = \left(\frac{3N}{4\pi\Omega} \right)^{\frac{1}{3}}$, N - число электронов в атоме, Ω - атомный объем.

Рассчитанные по формуле (92) величины энергий когезии прекрасно согласуются с экспериментальными данными для широкого круга металлов (рис. 16). Аналогичная зависимость установлена также между электронной плотностью свободного атома ρ_a и модулями сдвига металлов.

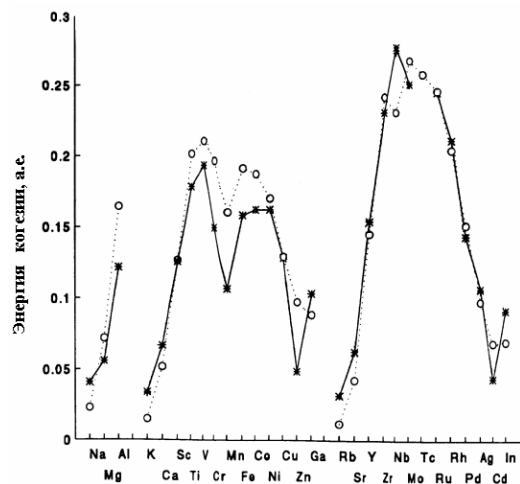


Рис. 16. Энергия когезии чистых металлов в кристаллической фазе: * - эксперимент, о - расчет