

Глава 3. Электронно-адиабатическое приближение и квантовые состояния двухатомной молекулы

3.1. Исключение электронных степеней свободы – электронно-адиабатическое приближение

До сих пор обсуждение велось таким образом, будто атомы входят в молекулы как некие бесструктурные частицы. На самом деле атомы – довольно рыхлые образования, состоящие из ядра и электронов. Почему же, по крайней мере, при качественном обсуждении химической реакции, удастся обойтись без упоминания об электронах? Ответ на этот вопрос представляет, вероятно, самое большое достижение квантовой механики с точки зрения химии – строгое определение понятия потенциала, в поле которого движутся ядра. Более того, последовательное применение квантовой механики к задаче о взаимодействии атомов и молекул позволило осознать ограниченность этого понятия и сформулировать условия, при которых представление о химической реакции как о движении системы ядер в поле некоторого потенциала из области реагентов в область продуктов оказывается неприменимым.

Строгая постановка проблемы определения потенциальной энергии взаимодействия ядер в молекулярных системах восходит к М. Борну и Р. Оппенгеймеру (*M. Born, R. Oppenheimer, 1927*). Они заметили, что задачу о нахождении уровней энергии можно существенно упростить, если учесть, что

$$m_e/m_{\text{nuc}} \ll 1 (\sim 10^{-4}), \quad (1)$$

где m_e – масса электрона, а m_{nuc} – характерная масса атомного ядра. Поэтому за период одного колебания ядер около своего равновесного положения электроны успевают совершить очень большое число оборотов по своим орбитам вокруг ядер. Таким образом, можно надеяться, что движение ядер можно рассматривать как движение в потенциальном поле, определяемом их кулоновским взаимодействием друг с другом и усредненным по быстрому электронному движению кулоновским взаимодействием с электронами, которые успевают подстраиваться под движение ядер.

Математически эти качественные соображения формулируются следующим образом. Известно, что в квантовой механике, как уровни энергии связанных молекулярных систем, так и процессы рассеяния молекул (в том числе и химические реакции) описываются уравнением Шредингера:

$$\mathcal{H} \Psi = \mathcal{E} \Psi, \quad (2)$$

где \mathcal{H} – полный оператор Гамильтона (гамильтониан) молекулярной системы, Ψ ее волновая функция и \mathcal{E} – возможное значение полной энергии. Гамильтониан можно представить в виде:

$$\mathcal{H} = T_n + T_e + V_{\text{coul}}^{\text{en}} + V_{\text{rel}}. \quad (3)$$

Здесь

$$T_n = -\hbar^2 \sum_{\beta=1}^{\mathcal{N}} \frac{1}{2m_{\beta}} \nabla_{\beta}^2, \quad (4)$$

$$T_e = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2m_e} \nabla_i^2, \quad (5)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (6)$$

– операторы кинетической энергии \mathcal{N} ядер с массами m_β и N_e электронов с массой m_e ,

$$V_{\text{coul}}^{\text{en}} = \sum_{\beta < \gamma} \mathcal{N} Z_\gamma Z_\beta e^2 / R_{\beta\gamma} + \sum_{i < j}^{N_e} e^2 / r_{ij} - \sum_{\beta=1}^{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{N_e} Z_\beta e^2 / r_{i\beta} \quad (7)$$

– кулоновское взаимодействие системы ядер с зарядами Z_α с электронами ($R_{\beta\gamma}$ – расстояние между ядрами β и γ ; r_{ij} – расстояние между электронами i и j ; $r_{i\beta}$ – расстояние между электроном i и ядром β); V_{rel} – магнитное взаимодействие токов, обязанных движению электронов по своим орбитам, со спиновыми магнитными моментами электронов (это взаимодействие называют спин-орбитальным). В дальнейшем совокупность $3\mathcal{N}$ переменных, характеризующих пространственное расположение \mathcal{N} ядер, будет обозначаться одним символом \mathbf{q} .

→ →
 приведенных уравнениях это набор декартовых координат ядер $R_1 \dots R_{\mathcal{N}}$ в некоторой неподвижной в пространстве системе координат. Часто, однако, бывает удобно использовать для задания расположения ядер другие координаты, например, сферические. Соответствующие наборы координат будут обозначаться тем же символом \mathbf{q} . При этом надо иметь в виду, что форма оператора T_n кинетической энергии ядер различна в различных системах координат.

Спин-орбитальное взаимодействие обычно мало по сравнению с кулоновским, поскольку (см. **Задачу 3.1**)

$$|V_{\text{rel}} / V_{\text{coul}}^{\text{en}}| \sim (\bar{v}_e / c)^2 \sim (\bar{Z}\alpha)^2, \quad (8)$$

где \bar{v}_e – характерная скорость электронов в молекуле; c – скорость света; \bar{Z} – характерный заряд ядра в молекуле и $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры. Поэтому V_{rel} обычно не принимают во внимание при рассмотрении химических реакций, особенно если в этих реакциях не участвуют тяжелые атомы. Но на самом деле оно может оказаться очень существенным даже в том случае, когда присутствуют только легкие атомы, поскольку это единственное взаимодействие, одновременно зависящее и от пространственных и от спиновых координат электронов и поэтому может снимать некоторые правила запрета на химические реакции.

Для последовательного упрощения электронно-ядерной задачи с использованием медленности движения ядер по сравнению с движением электронов полная электронно-ядерная волновая функция ищется в виде

$$\Psi = \sum_p \phi_p^{(n)}(\mathbf{q}) \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}). \quad (9)$$

Электронная волновая функция $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$, где $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{N_e}$ – пространственные, а $\sigma_1 \dots \sigma_{N_e}$ – спиновые координаты электронов, зависит от совокупности \mathbf{q} координат ядер как от параметров и удовлетворяет уравнению:

$$\mathbf{H}_{\text{el}} \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) = U_p(\mathbf{q}) \Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}), \quad (10)$$

где

$$\mathbf{H}_{\text{el}} = T_{\text{el}} + V_{\text{coul}}^{\text{en}}. \quad (11)$$

При таком выборе $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$ воспользовавшись их нормированностью и взаимной ортогональностью как функций электронных пространственных и спиновых переменных и полным электронно-ядерным уравнением Шредингера (2), получим следующую систему связанных уравнений для ядерных волновых функций $\varphi_p^{(n)}(\mathbf{q})$:

$$\begin{aligned} & \{ T_n + U_p(\mathbf{q}) + C_{pp}(\mathbf{q}) + \langle p | V_{rel} | p \rangle - \mathcal{E} \} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}) = \\ & = \sum_{p \neq p'} \{ -C_{pp'}(\mathbf{q}) - \langle p | V_{rel} | p' \rangle \} \varphi_{p'}^{(n)}(\mathbf{q}). \end{aligned} \quad (12)$$

В (12) $\langle p | V_{rel} | p' \rangle$ – матричные элементы спин-орбитального взаимодействия V_{rel} между электронными волновыми функциями

$$\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) \text{ и } \Phi_{p'}^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q}),$$

полученные путем интегрирования по всем пространственным электронным переменным и суммированием по их спиновым переменным. Очевидно, что $\langle p | V_{rel} | p' \rangle$ являются функциями \mathbf{q} . Величины $C_{pp'}(\mathbf{q})$ (их называют матричными элементами неадиабатической связи) своим появлением в уравнениях (12) обязаны оператору T_n кинетической энергии ядер и зависимости $\Phi_p^{(e)}$ от ядерных координат как от параметров. Поэтому

$$C_{pp'}(\mathbf{q}) \sim \frac{1}{m_{nucl}}. \quad (13)$$

Явные выражения для $C_{pp'}(\mathbf{q})$ здесь приводиться не будут (см. **Задачи 3.2, 3.3**). Отметим только, что вследствие (13) $C_{pp}(\mathbf{q})$ пренебрежимо малы по сравнению с $U_p(\mathbf{q})$. Кроме того в типичной ситуации при $p \neq p'$, когда

$$|U_p(\mathbf{q}) - U_{p'}(\mathbf{q})| \sim \varepsilon_e, \quad (14)$$

где $\varepsilon_e \sim 1 \div 10$ эв – характерное расщепление между электронными уровнями энергии в молекуле,

$$|C_{pp'}(\mathbf{q})| \ll |U_p(\mathbf{q}) - U_{p'}(\mathbf{q})| \quad (15)$$

и можно пренебречь неадиабатической связью (выкинуть $C_{pp'}(\mathbf{q})$) в правой части уравнений (12).

Что касается спин-орбитального взаимодействия, то если в системе отсутствуют тяжелые атомы, им, как правило, можно пренебречь, если не идет речь о реакциях с изменением полного электронного спина. Если тяжелые атомы присутствуют, то это взаимодействие можно включить наряду с V_{coul}^{en} в уравнение, определяющее электронные волновые функции $\Phi_p^{(e)}(\vec{r}_1 \sigma_1 \dots \vec{r}_{N_e} \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$. Ниже при рассмотрении химически реагирующих систем спин-орбитальное взаимодействие для простоты учитываться не будет.

С учетом приведенных соображений о малости неадиабатической связи (и возможности пренебречь спин-орбитальным взаимодействием) система связанных уравнений (12) расщепляется на совокупность бесконечного числа несвязанных уравнений. Этот результат можно интерпретировать в том смысле, что в каждом электронном состоянии p движение ядер в молекуле определяется уравнением Шредингера

$$\{ T_n + U_p(\mathbf{q}) \} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}) = \mathcal{E} \varphi_p^{(n)}(\mathbf{q}). \quad (16)$$

Описанное приближение и называют электронно-адиабатическим приближением или приближением Борна – Оппенгеймера.

Теперь становится вполне определенной роль легких электронов в динамике тяжелых ядер, определяющей химическое превращение. Во-первых, собственные значения $U_p(\mathbf{q})$ уравнения Шредингера (10) для движения электронов в поле неподвижных ядер играют роль поверхностей потенциальной энергии для движения ядер. Во-вторых, таких потенциальных поверхностей бесконечно много и вопрос о взаимодействии молекул как систем ядер имеет смысл только после того, как указано, в каких электронных состояниях находятся реагенты. Более того, из одного электронного энергетического уровня реагентов может возникнуть несколько поверхностей потенциальной энергии, если этот уровень вырожден.

Наконец, представление о движении ядер в поле одного потенциала - всего лишь приближение. В принципе между различными потенциальными поверхностями возможны переходы, обусловленные отброшенными матричным элементам неадиабатической связи $S_{pp'}(\mathbf{q})$ (и спин-орбитального взаимодействия). Особенно эффективны такие (их называют неадиабатическими) переходы, если различные потенциальные поверхности пересекаются или сближаются настолько сильно, что нарушается неравенство (14). Процессы, обусловленные такими неадиабатическими переходами, особенно часто встречаются в случае обмена энергией при столкновениях. В частности, все процессы тушения электронного возбуждения молекул являются неадиабатическими по определению. Неадиабатическими часто являются и химические реакции с участием электронно-возбужденных частиц. Простой пример неадиабатического перехода будет рассмотрен в следующем разделе.

Однако большинство химических реакций с участием молекул в основных электронных состояниях являются адиабатическими, т.е. протекают на одной потенциальной поверхности. Только такие реакции и будут рассматриваться в этом курсе.

Простейшей системой, для понимания структуры которой необходимо использование приближения Борна – Оппенгеймера, является двухатомная молекула. В то же время для того, чтобы при столкновении двух частиц произошла химическая реакция необходимо, чтобы одна из этих частиц была по крайней мере двухатомной молекулой. Кроме того, на примере двухатомной молекулы можно довольно просто проиллюстрировать приближенный характер того представления, что движение ядер происходит в поле какого-то одного потенциала. Поэтому прежде, чем переходить к обсуждению потенциальных поверхностей, на которых протекают химические реакции, обсудим подробнее электронную структуру двухатомной молекулы.

3.2. Потенциальные кривые двухатомной молекулы.

Представление о неадиабатических переходах

В случае двухатомной системы адиабатические электронные уровни энергии U_p зависят от единственного параметра – расстояния R между ядрами. Очевидно, что от ориентации межъядерной оси в пространстве и от положения центра масс ядер электронные уровни энергии зависеть не могут.

Итак, адиабатические электронные уровни энергии $U_p(R)$ (их еще называют потенциальными кривыми и электронными термами) играют роль потенциалов взаимодействия двух атомов в электронном состоянии p . Для гомеоплярных двухатомных систем при не слишком высоких уровнях электронного возбуждения потенциальные кривые бывают двух типов – притягивающие и отталкивательные (см. рис. 3.1).

На расстояниях, заметно превышающих характерные молекулярные размеры порядка нескольких Å , и отталкивательные и притягивающие потенциальные кривые отвечают притяжению между атомами, причем

$$U_p(R) \cong -\frac{C}{R^6}. \quad (17)$$

Это уже упоминавшееся в предыдущей главе дисперсионное или ван-дер-ваальсово взаимодействие обязано своим происхождением взаимодействию дипольных моментов, которые сближающиеся атомы взаимно наводят друг на друга. Положительная постоянная C дисперсионного взаимодействия пропорциональна произведению поляризуемостей атомов (см. (2.69)), а, следовательно, их объемов. В отталкивательных электронных состояниях дисперсионное взаимодействие всегда приводит к появлению неглубокой потенциальной ямы с энергией связи $10 \div 1000$ К.

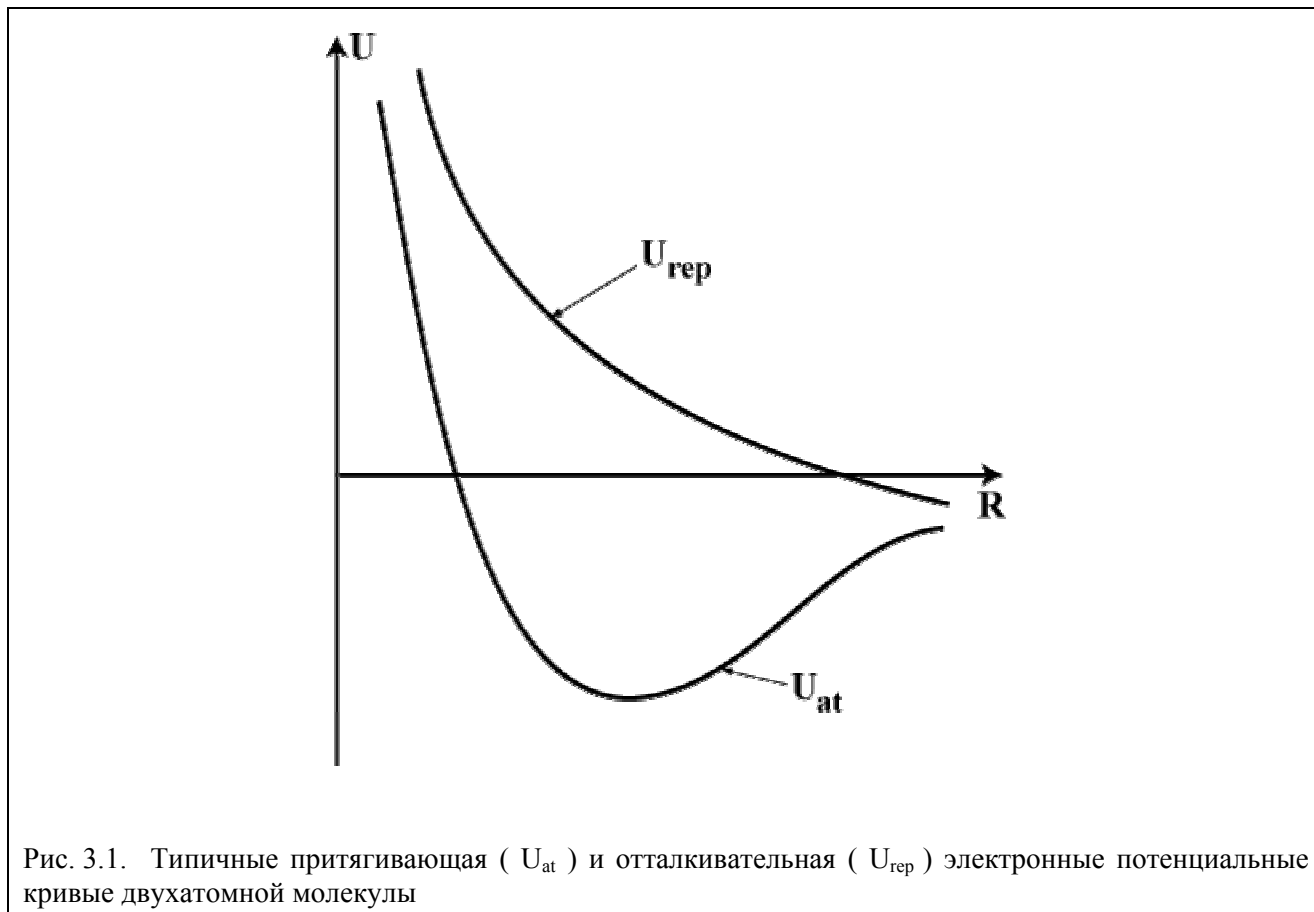


Рис. 3.1. Типичные притягивающая (U_{at}) и отталкивательная (U_{rep}) электронные потенциальные кривые двухатомной молекулы

На расстояниях, меньших характерных длин химической связи и отталкивательные и притягивающие потенциальные кривые отвечают отталкиванию между атомами, причем здесь

$$U_p(R) \cong A \exp(-\alpha R). \quad (18)$$

Это отталкивание обязано не кулоновскому отталкиванию ядер. При достаточно малых расстояниях между ядрами начинают перекрываться внутренние полностью заполненные электронные оболочки атомов. В этих оболочках спины всех электронов спарены и поэтому с большой вероятностью в области их перекрытия в каждой точке пространства должны бы оказаться два электрона с параллельными спинами. Но это запрещено принципом Паули (*W. Pauli, 1925*), что проявляется в резком росте электронной энергии по мере уменьшения R .

В случае гетерополярных двухатомных систем, например KCl , на достаточно больших расстояниях между ядрами имеет место кулоновское притяжение между K^+ и Cl^- . Здесь, однако, все не так просто. Дело в том, что (см. рис. 3.2) в рассматриваемом случае необходимо учитывать два электронных состояния системы – ионное (дающее при диссоциации K^+ и Cl^-) и ковалентное (дающее при диссоциации K и Cl).

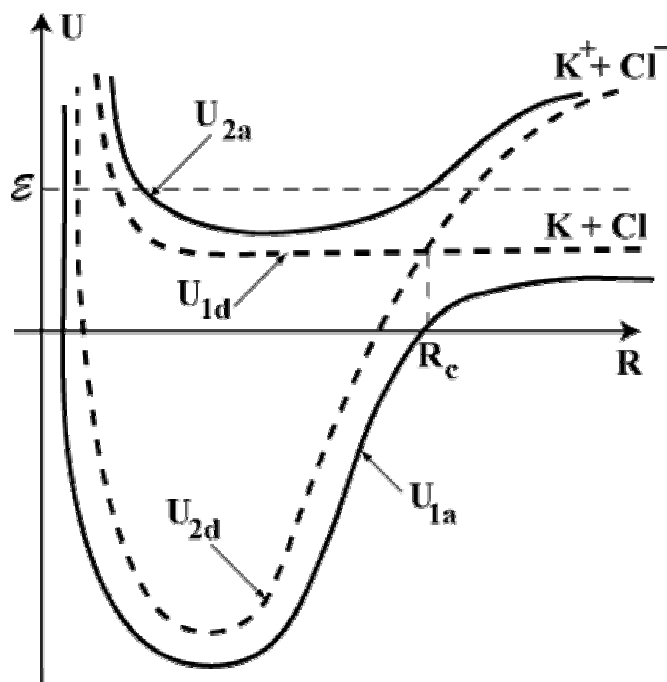


Рис. 3.2. Потенциальные кривые системы KCl: диабатические ковалентная $U_{1d}(R)$ и ионная $U_{2d}(R)$ (пунктир) и адиабатические $U_{1a}(R)$ и $U_{2a}(R)$ (сплошные кривые). Квазипересечение адиабатических потенциальных кривых, обусловленное обязанным переносом заряда взаимодействием H_{12} , показано не в масштабе

При $R \rightarrow \infty$ ионное состояние лежит выше ковалентного на 0,72 эВ [13]. В широком интервале расстояний ионная потенциальная кривая отвечает кулоновскому притяжению $-U_{2d}(R) = -e^2/R$. Ковалентная же потенциальная кривая практически плоская.

Поэтому ковалентная $U_{1d}(R)$ и ионная $U_{2d}(R)$ потенциальные кривые пересекаются при $R = R_c \approx 20 \text{ \AA}$. Однако при таком подходе не учитывается то, что не равен нулю матричный элемент $H_{12}(R)$ электронного гамильтониана H_{el} (см.(11)) между электронными волновыми функциями Φ_{1d} и Φ_{2d} , отвечающими ковалентному и ионному состояниям. Матричный элемент $H_{12}(R)$ называют взаимодействием, обязанным переносу заряда.

Ситуации, когда рассчитанные в каком-то приближении потенциальные кривые $U_{1d}(R)$ и $U_{2d}(R)$ пересекаются в точке R_c , но в этом приближении не учитывается то, что матричный элемент $H_{12}(R)$ электронного гамильтониана H_{el} между отвечающими пересекающимся кривым электронными волновыми функциями Φ_{1d} и Φ_{2d} не равен нулю, встречается довольно часто. Здесь требуется более аккуратное рассмотрение (*J. von Neumann, E.P. Wigner, 1929*).

В окрестности точки R_c из всего бесконечного числа электронных состояний можно оставить только два, которым отвечают функции Φ_{1d} и Φ_{2d} . Однако в этой окрестности, где расщепление так называемых диабатических термов $U_{1d}(R)$ и $U_{2d}(R)$ мало по сравнению с $H_{12}(R)$, необходимо учесть, что матрица электронного гамильтониана H_{el} в базе функций Φ_{1d} и Φ_{2d} недиагональна. Поэтому правильные адиабатические волновые функции Φ_{1a} и Φ_{2a} и соответствующие им адиабатические электронные термы $U_{1a}(R)$ и $U_{2a}(R)$ в этой окрестности получаются путем решения стандартной квантовомеханической задачи на собственные значения матрицы 2×2 электронного гамильтониана H_{el} в базе электронных функций Φ_{1d} и Φ_{2d} . Эта задача состоит в следующем. Адиабатическая электронная волновая функция Φ_a ищется в виде линейной комбинации функций Φ_{1d} и Φ_{2d} :

$$\Phi_a = a_1 \Phi_{1d} + a_2 \Phi_{2d}, \quad (19)$$

которая должна удовлетворять уравнению

$$\mathbf{H}_{el} \Phi_a = U_a \Phi_a. \quad (20)$$

Подставляя в (20) Φ_a в виде (19), умножая слева попеременно на Φ_{1d}^* и Φ_{2d}^* , интегрируя по всем электронным пространственным переменным и суммируя по все электронным спиновым переменным, учитывая ортонормированность функций Φ_{1d} и Φ_{2d} –

$$\langle 1d|1d \rangle = 1, \langle 2d|2d \rangle = 1, \langle 1d|2d \rangle = 0, \quad (21)$$

а также то, что

$$\begin{aligned} \langle 1d|\mathbf{H}_{el}|1d \rangle &= U_{1d}, \langle 2d|\mathbf{H}_{el}|2d \rangle = U_{2d}, \\ \langle 1d|\mathbf{H}_{el}|2d \rangle &= \langle 2d|\mathbf{H}_{el}|1d \rangle^* = H_{12}, \end{aligned} \quad (22)$$

получим следующую систему однородных линейных уравнений:

$$\begin{aligned} (U_{1d} - U_a) a_1 + H_{12} a_2 &= 0; \\ H_{12}^* a_1 + (U_{2d} - U_a) a_2 &= 0. \end{aligned} \quad (23)$$

В (21)–(23) как и ранее $\langle \dots | \dots | \dots \rangle$ означают интегрирование по всем электронным пространственным переменным и суммирование по все электронным спиновым переменным, а (*) – комплексное сопряжение. Известно, что такая система имеет решение, если

$$\text{Det} \begin{pmatrix} U_{1d} - U_a & H_{12} \\ H_{12}^* & U_{2d} - U_a \end{pmatrix} = 0. \quad (24)$$

Решения квадратного уравнения (24) имеют вид:

$$U_{1,2a} = \frac{1}{2} (U_{1d} + U_{2d}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(U_{1d} - U_{2d})^2 + 4|H_{12}|^2}. \quad (25)$$

Из (25) следует, что если $H_{12} \neq 0$, то адиабатические термы не пересекаются. Если $|H_{12}|$ сравним с $|U_{1d} - U_{2d}|$ только в узкой области δR вблизи точки пересечения R_c диабатических термов, то поведение последних имеет характерный вид так называемого квазипересечения, когда адиабатические термы очень сильно сближаются, а затем резко расходятся (см. рис.3.2).

Что касается адиабатических электронных волновых функций Φ_{1a} и Φ_{2a} , соответствующих адиабатическим электронным термам U_{1a} и U_{2a} , то выражение для них имеет особенно простой вид, если матричный элемент H_{12} , как это практически всегда и бывает при расчетах электронной структуры двухатомной молекулы, действителен. В этом случае и коэффициенты a_1 и a_2 в (19) можно считать действительными. Тогда Φ_{1a} и Φ_{2a} можно представить в виде следующих линейных комбинаций функций Φ_{1d} и Φ_{2d} :

$$\begin{aligned} \Phi_{1a} &= \Phi_{1d} \cos \nu + \Phi_{2d} \sin \nu, \\ \Phi_{2a} &= -\Phi_{1d} \sin \nu + \Phi_{2d} \cos \nu. \end{aligned} \quad (26)$$

Такое представление автоматически обеспечивает ортогональность и нормированность волновых функций Φ_{1a} и Φ_{2a} при условии, что функции Φ_{1d} и Φ_{2d} удовлетворяют соотношениям (21):

$$\langle 1a|1a \rangle = 1, \langle 2a|2a \rangle = 1, \langle 1a|2a \rangle = 0. \quad (27)$$

При этом угол смешивания ν определяется из условия, что адиабатические функции являются собственными функциями \mathbf{H}_{el} :

$$\begin{aligned} \langle 1a|\mathbf{H}_{el}|2a \rangle &= -U_{1d} \cos \nu \sin \nu + U_{2d} \cos \nu \sin \nu + H_{12} [(\cos \nu)^2 - (\sin \nu)^2] = \\ &= \langle 1a|2a \rangle U_{2a} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Из (28) следует, что

$$\operatorname{tg} 2\nu = \frac{2 H_{12}}{U_{1d} - U_{2d}} \quad (29)$$

Обсудим теперь, как с точки зрения только что проведенного анализа следовало бы трактовать поведение системы КС1, если бы строго выполнялось адиабатическое приближение. При этом учтем, что как показывают квантовохимические расчеты [14] в этом случае

$$\begin{aligned} H_{12} < 0, \\ |H_{12}| \geq |U_{1d} - U_{2d}| \quad \text{при } R_c + \delta R > R > R_c - \delta R, \\ |H_{12}| \ll |U_{1d} - U_{2d}| \quad \text{при } \begin{cases} R > R_c + \delta R \\ R < R_c - \delta R \end{cases}, \end{aligned} \quad (30)$$

где $\delta R \ll 1 \text{ \AA}$. Тогда, как следует из (26), (29) и (30),

$$\begin{aligned} \nu &\cong 0 \quad \text{при } R > R_c + \delta R, \\ \nu &= \frac{\pi}{4} \quad \text{при } R = R_c, \\ \nu &\cong \frac{\pi}{2} \quad \text{при } R < R_c - \delta R. \end{aligned} \quad (31)$$

Соответственно

$$\begin{aligned} \Phi_{1a} &\cong \Phi_{1d}, \quad \Phi_{2a} \cong \Phi_{2d} \quad \text{при } R > R_c + \delta R, \\ \Phi_{1a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1d} + \Phi_{1d}), \quad \Phi_{2a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1d} - \Phi_{2d}) \quad \text{при } R = R_c, \\ \Phi_{1a} &\cong \Phi_{2d}, \quad \Phi_{2a} \cong -\Phi_{1d} \quad \text{при } R < R_c - \delta R. \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, вдали от точки пересечения как со стороны больших, так и со стороны малых R адиабатические волновые функции совпадают с диабатическими – состояние является либо практически чисто ионным, либо практически чисто ковалентным. Однако при прохождении области квазипересечения вблизи R_c (см. рис.3.2) адиабатические электронные функции меняют свой характер – ковалентная функция переходит в ионную и наоборот.

Пусть теперь находящуюся в основном адиабатическом электронном состоянии Φ_{1a} молекулу КС1 возбудили на уровень с полной энергией \mathcal{E} , превышающей энергию невзаимодействующих нейтральных атомов К и С1 (см. рис. 3.2). Тогда, очевидно, если строго выполняется адиабатическое приближение, т.е. движение ядер происходит по одной адиабатической электронной кривой, то молекула должна распасться с образованием нейтральных атомов К и С1. Однако опыт не подтверждает такое предсказание. Распад хлористого калия практически всегда дает положительный и отрицательный ионы. В чем же здесь дело?

Ответ на этот вопрос состоит в том, что обязанное переносу заряда взаимодействие $H_{12}(R)$ экспоненциально спадает с расстоянием и очень мало при $R = R_c \cong 20 \text{ \AA}$. Квантовохимические расчеты дают, что $H_{12}(R_c) = V_c \cong 3 \times 10^{-6} \text{ эВ}$ [14]. Соответственно очень мало равно, как следует из (25), $2|H_{12}(R_c)|$, минимальное расщепление между адиабатическими термами, и поэтому нарушается неравенство (15), обеспечивающее применимость адиабатического приближения. Количественный анализ описанного нарушения проведен в Приложении IV. Там показано, что действительно в этих условиях происходит сильное нарушение адиабатического приближения – вероятность остаться в исходном адиабатическом состоянии составляет примерно $10^{-6} - 10^{-7}$. Это означает, что в соответствии с опытом при диссоциации КС1 в основном образуются ионы, а не нейтральные атомы.

На основании рассмотренного примера можно сделать общий вывод: если рассчитанные каким-то приближенным методом поверхности потенциальной энергии пересекаются либо резко сближаются, то при исследовании движения ядер необходимо, прежде всего, решить вопрос о том, существенны ли неадиабатические переходы. Это можно сделать, воспользовавшись описанной в Приложении IV моделью Ландау – Зинера. При этом в случае пересекающихся термов надо убедиться, все ли взаимодействия учтены при построении потенциальных кривых. Подробное изложение теории неадиабатических переходов можно найти в книгах [2, 5, 6]. В дальнейшем изложении будут рассматриваться только электронно-адиабатические процессы.

Если потенциальная кривая отталкивательная (и если отвлечься от эффектов, связанных с неглубокой ван-дер-ваальсовой потенциальной ямкой), то на ней может происходить только упругое рассеяние атомов (см. предыдущую Главу). Это важный процесс, определяющий многие физико-химические свойства газовых систем. Однако он не связан непосредственно с обсуждаемым в этих лекциях элементарным актом химического превращения.

Гораздо больший интерес с точки зрения понимания механизма химического превращения представляют адиабатические электронные состояния двухатомных систем, которым отвечают притягивающие потенциальные кривые. Глубина потенциальной ямы на таких кривых (энергия химической связи) варьирует в весьма широких пределах – от десятка ккал/моль до более 200 ккал/моль для основных электронных состояний молекулы N_2 и некоторых молекулярных ионов. Именно электронным состояниям с притягивающими потенциальными кривыми отвечают стабильные двухатомные молекулы, которые являются реагентами в простейшем и в то же время весьма репрезентативном процессе химического превращения, происходящем при столкновении такой молекулы АВ с атомом С: $AB + C \rightarrow A + BC$. Поэтому в следующем разделе мы рассмотрим стабильные двухатомные молекулы вблизи равновесного межъядерного расстояния подробнее.

3.3. Квантовые числа, характеризующие состояние стабильных двухатомных молекул

В области межъядерных расстояний R вблизи равновесного расстояния R_e стабильной двухатомной молекулы АВ ее электронные квантовые числа вводятся аналогично тому, как это делается для атома (см. Приложение II). В нулевом приближении предполагается, что каждый электрон движется независимо от других электронов в поле потенциала $V_{mol}(\vec{r})$ (\vec{r} – координаты электрона), создаваемом ядрами и другими электронами. Это приближение называют приближением молекулярных орбиталей или приближением независимых электронов. Имеются, однако, два существенных отличия от случая атома. Во-первых, потенциал $V_{mol}(\vec{r})$ не сферически, а аксиально симметричен – инвариантен относительно вращений координат электрона вокруг межъядерной оси (оси молекулы). Во-вторых, он зависит от межъядерного расстояния R как от параметра.

Одноэлектронные волновые функции (молекулярные орбитали, МО) и соответствующие одноэлектронные уровни энергии являются решениями уравнения Шредингера для движения электрона в поле потенциала $V_{mol}(\vec{r})$. Вследствие его аксиальной симметрии они характеризуются квантовым числом λ – модулем проекции орбитального углового момента электрона на ось молекулы и числом n – номером уровня с заданным λ . Молекулярные орбитали обозначаются $\psi_{n\lambda}(\vec{r})$, а соответствующие уровни энергии – $\varepsilon_{n\lambda}$. Уровни энергии с $\lambda \neq 0$ двукратно вырождены. Это отражает тот факт, что направление вращения электрона вокруг оси молекулы не влияет на его энергию. По историческим причинам уровни энергии с $\lambda = 0$ называются σ -уровнями, с $\lambda=1$ – π -уровнями, с $\lambda=2$ – δ -уровнями. Очевидно, что и $\psi_{n\lambda}(\vec{r})$, и $\varepsilon_{n\lambda}$ зависят от R как от параметра.

Аналогично случаю атома в приближении центрального поля (см. Приложение II) состояние N_e молекулярных электронов в приближении молекулярных орбиталей задается рас-

пределением этих электронов по уровням с энергиями $\varepsilon_{n\lambda}$ – конфигурацией $(n_1\lambda_1)^{N_1} (n_2\lambda_2)^{N_2} \dots (n_k\lambda_k)^{N_k}$ с $N_1 + N_2 + \dots + N_k = N_e$. При этом вследствие требований принципа Паули N_i не может превышать 4 при $\lambda_i > 0$ и 2 при $\lambda_i = 0$. Соответствующая электронная энергия

$$\mathcal{E}[(n_1\lambda_1)^{N_1} (n_2\lambda_2)^{N_2} \dots (n_k\lambda_k)^{N_k}] = N_1\varepsilon_{n_1\lambda_1} + N_2\varepsilon_{n_2\lambda_2} + \dots + N_k\varepsilon_{n_k\lambda_k}. \quad (33)$$

Как и в случае атома, уровень энергии, отвечающий заданной конфигурации, сильно вырожден. Это вырождение частично снимается при учете влияния электростатической корреляции на движение электронов. Возникают термы, характеризуемые квантовыми числами Λ – модулем проекции полного орбитального углового момента электронов на ось молекулы, и S – полного электронного спина. Возможные для заданной конфигурации значения Λ и S определяются квантовомеханическими правилами сложения угловых моментов и принципом Паули. Как и в случае одного электрона термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены. Термы с $\Lambda = 0$ – Σ -термы, с $\Lambda = 1$ – Π -термы, с $\Lambda = 2$ – Δ -термы. Мультиплетность термина $2S+1$ указывается в виде левого верхнего индекса, например терм ${}^3\Delta$.

В случае гомоядерных двухатомных молекул появляется дополнительный элемент симметрии электронной системы – инвариантность относительно инверсии пространственных координат электронов в точке, лежащей посередине между атомами. Поскольку двукратное применение инверсии возвращает систему в исходное состояние, то и одноэлектронные МО и многоэлектронные волновые функции, отвечающие термам, могут либо менять знак под действием операции инверсии – нечетные функции (функции u -типа), либо оставаться неизменными – четные функции (функции g -типа). Характер термина по отношению к инверсии указывается в качестве правого нижнего индекса в обозначении термина – например термы ${}^3\Delta_g, {}^1\Pi_u$.

В случае, если из заданной конфигурации возникает несколько термов, то их взаимное расположение определяется теми же правилами Гунда что и в случае атома (см. Приложение III) – самую низкую энергию имеет терм с максимальной мультиплетностью (спином), а среди термов с одинаковой мультиплетностью наименьшую энергию имеет терм с максимальным значением Λ . Пример определения взаимного расположения термов в многоэлектронной двухатомной молекуле дан в **Задаче 3.4** к этой главе.

Наконец термы, у которых одновременно и Λ и S не равны нулю, расщепляются спин-орбитальным взаимодействием на уровни тонкой структуры, характеризуемые определенным значением Ω – модуля проекции полного углового момента (спинового + орбитального) электронов на ось молекулы. Порядок величины расщепления между уровнями тонкой структуры, возникшими из одного молекулярного термина, такой же, как и в случае атома (см. Приложение III)

Перейдем теперь к обсуждению волновых функций и уровней энергии ядер, движущихся в поле заданного притягивающего адиабатического электронного потенциала $U(R)$ (для простоты будем считать, что этот потенциал отвечает электронному Σ -состоянию).

Еще в конце 20-х годов было замечено (*Ph. Morse, 1929*), что потенциальная кривая связывающего электронного состояния двухатомной молекулы неплохо качественно (а во многих случаях и количественно) описывается так называемой функцией Морзе:

$$U_M(R) = D_e (e^{-2\beta(R-R_e)} - 2e^{-\beta(R-R_e)}). \quad (34)$$

В (34) D_e – энергия диссоциации, а R_e – равновесное межъядерное расстояние в рассматриваемом электронном состоянии. Характеризующий протяженность действия потенциала параметр β для нижних электронных состояний молекул, с которыми обычно прихо-

дится иметь дело в химической кинетике, варьирует в интервале $1.5 \div 2.5 \text{ \AA}^{-1}$. Качество аппроксимации функцией Морзе экспериментальной потенциальной кривой двухатомной молекулы проиллюстрировано на рис.3.3 на примере основного электронного состояния молекулы I_2 . Весь последующий анализ ядерного движения в связывающем состоянии двухатомной молекулы будет проводиться с использованием аппроксимации адиабатического электронного потенциала функцией Морзе.



Уровни энергии ядер в поле потенциала $U_M(R)$ определяются как собственные значения уравнения Шредингера (μ – приведенная масса ядер)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U_M(R) \right] \varphi(\vec{R}) = \mathcal{E} \varphi(\vec{R}). \tag{35}$$

Поскольку потенциал $U_M(R)$ – сферически симметричный, то сохраняется момент количества движения ядер и хорошим квантовым числом является вращательное квантовое число K , которое в случае гетероядерных молекул может принимать значения $0, 1, 2, \dots$. При заданном K квадрат углового момента ядер равен $K(K+1)$. Имея в виду сохранение момента количества движения ядер волновую функцию $\varphi(\vec{R})$ ищут в виде

$$\varphi(\vec{R}) = \frac{1}{R} \chi_K(R) Y_{K,m}(\vartheta, \phi), \tag{36}$$

где ϑ, ϕ – полярный и азимутальный углы молекулярной оси в выбранной системе координат; m – квантовое число проекции углового момента ядер на ось z этой системы координат; $Y_{K,m}(\vartheta, \phi)$ – сферическая функция.

В случае гомоядерных молекул классификация вращательных состояний усложняется вследствие того, что необходимо учесть тождественность ядер. Этот вопрос подробно разбирается, например, в [16]. Проиллюстрируем влияние тождественности ядер на классификацию вращательных уровней на примере основного $^1\Sigma_g^+$ электронного состояния молекулы H_2 . В этом случае тождественные ядра - протоны, имеют спин $I_p=1/2$. В молекуле H_2 спины протонов могут быть параллельны, давая полный спин $I=1$, и антипараллельны, давая пол-

ный спин $I = 0$. Молекулы с $I = 1$ называют орто-водородом ($o\text{-H}_2$), а с $I = 0$ – пара-водородом ($p\text{-H}_2$). Полные координатно-спиновые функции двух протонов со спином $1/2$, которые имеют вид произведений спиновых волновых функций на координатные, должны менять знак при перестановке протонов. Спиновые функции, отвечающие $I = 1$, не меняют знака, а $I = 0$ – меняют (подробнее по этому поводу см. ниже *Раздел 4.1*, где рассматривается аналогичная задача для двух электронов). Соответственно координатные волновые функции $o\text{-H}_2$ должны менять знак, а $p\text{-H}_2$ оставаться неизменными при перестановке пространственных координат протонов. Очевидно, что такая перестановка приводит к тому, что вектор \vec{R} переходит в $-\vec{R}$. В сферических координатах инверсии $\vec{R} \rightarrow -\vec{R}$ отвечают замены $R \rightarrow R$, $\vartheta \rightarrow \pi - \vartheta$, $\phi \rightarrow \phi + \pi$. Поскольку (см., например, [16]) $Y_{km}(\pi - \vartheta, \phi + \pi) = (-1)^k Y_{km}(\vartheta, \phi)$, то для $o\text{-H}_2$ в природе реализуются только вращательные состояния с нечетными K , а для $p\text{-H}_2$ – с четными K .

Радиальная волновая функция ядер $\chi_K(R)$ удовлетворяет уравнению

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R^2} + U_M(R) \right] \chi_K(R) = \mathcal{E}_K \chi_K(R), \quad (37)$$

которое для дискретных уровней энергии должно решаться с граничными условиями:

$$\chi_K(R)|_{R \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \chi_K(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad (38)$$

В общем случае это уравнение точно не решается. Хорошее приближение для не очень высоких значений K и уровней энергии получается, если

- 1) заменить R на R_e в центробежном потенциале

$$U_{cf}(R) = \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R^2}; \quad (39)$$

- 2) считать, что R меняется не от 0 до ∞ , а от $-\infty$ до $+\infty$, и, заменить граничное условие в 0 на аналогичное граничное условие на $-\infty$.

Возможность введения упрощения 1) связана с тем, что потенциал Морзе гораздо более резко меняется с изменением R , чем центробежный потенциал. Упрощение 2) обязано тому, что равновесное расстояние R_e всегда достаточно велико, чтобы $R=0$ отвечало классически недостижимой области движения, в которой волновая функция $\chi_K(R)$ очень мала. Оценки, касающиеся упрощения 1) см. в **Задаче 3.6** к настоящей главе.

Описанная модель называется моделью осциллятор Морзе – жесткий ротатор. В этой модели колебательно вращательные уровни энергии ядер

$$\mathcal{E}_{vK} = \varepsilon_K + \varepsilon_v. \quad (40)$$

Здесь

$$\varepsilon_K = B_e K(K+1), \quad (41)$$

– вращательная энергия ядер, где

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (42)$$

– так называемая вращательная постоянная, а ε_v – колебательная энергии ядер. Колебательные уровни энергии находятся как собственные значения уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_M(R) \right] \chi_v(R) = \varepsilon_v \chi_v(R) \quad (43)$$

с граничными условиями

$$\chi_v(R)|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (44)$$

Рассмотрим сначала ситуацию, когда отклонения от положения равновесия малы, и можно ограничиться разложением $U_M(R)$ вблизи R_e по степеням $R - R_e$ вплоть до членов $\sim (R - R_e)^2$:

$$\begin{aligned} U_M(R) &\approx U_{\text{harm}}(R) = -D_e + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 U_M}{dR^2} \right|_{R=R_e} (R - R_e)^2 = \\ &= -D_e + \frac{\mu \omega_e^2}{2} (R - R_e)^2. \end{aligned} \quad (45)$$

Очевидно, что в этом приближении (его часто называют гармоническим) радиальное относительное движение ядер является гармоническим колебанием около положения равновесия с частотой

$$\omega_e = \sqrt{\frac{2\beta^2 D_e}{\mu}}. \quad (46)$$

Гармоническое приближение оказывается вполне удовлетворительным при описании слабо возбужденных колебательных состояний двухатомной молекулы, а модель, использующая это приближение вместе с введенным выше разделением колебательного и вращательного движений, называют моделью "гармонический осциллятор-жесткий ротатор".

Колебательные уровни энергии в модели гармонического осциллятора даются формулой

$$\varepsilon_{v,\text{harm}} = -D_e + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (47)$$

где колебательное квантовое число v принимает целые значения от 0 до ∞ .

Выражение (46) для частоты колебаний через параметры потенциала Морзе позволяет провести оценку ее порядка величины. В самом деле, типичная энергия диссоциации D_e двухатомной молекулы имеет величину порядка 100 ккал/моль, характерный параметр протяженности межатомного потенциала $\beta \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$, а типичная величина приведенной массы двух атомов ~ 10 . Подставляя эти величины в (46) получаем, что $\omega_e \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ (см. по этому поводу также **Задачу 3.2**)

В свою очередь, принимая во внимание, что характерное значение $R_e \sim 1 \text{ \AA}$, легко получить, что вращательная постоянная $B_e \sim 1 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что именно такое большое различие между характерными частотами колебаний и вращений молекулы приводит к вполне удовлетворительной точности приближения жесткого ротатора. Оценка порядка величины поправок к этому приближению дана в **Задаче 3.6**.

Вернемся теперь к исходному потенциалу Морзе. Уравнение (43) с граничными условиями (44) решается точно и соответствующие уровни энергии имеют вид:

$$\varepsilon_v = -D_e + \hbar \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (48)$$

Входящая в (48) частота колебаний ω_e дается формулой (46). Величина же x_e называется постоянной ангармонизма и следующим образом выражается через параметры потенциала Морзе:

$$x_e = \frac{\hbar \omega_e}{4D_e}. \quad (49)$$

Для принятых выше характерных параметров двухатомной молекулы $x_e \sim 10^{-2}$. Таким образом, ангармонизм молекулярных колебаний сравнительно слабо сказывается на величине колебательных уровней энергии при небольших v . Однако даже при малых v он приводит к одному очень важному физическому эффекту. Дело в том, что именно ангармонизмом колебаний обусловлено эффективное увеличение размера молекулы при увеличении ее энергии. Известно, что в гармоническом приближении коэффициент теплового расширения твердых тел оказывается равным нулю, что находится в полном противоречии с данными опыта.

По мере роста колебательного квантового числа v роль ангармонизма становится все более важной. Во-первых, частота переходов между соседними колебательными уровнями

$$\Omega_{v+1;v} = \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_{v+1} - \varepsilon_v) = \omega_e [1 - 2x_e (v+1)] \quad (50)$$

уменьшается с ростом v , что, собственно, и соответствует термину "ангармонические колебания". Во-вторых, число связанных колебательных уровней в потенциале Морзе, в отличие от гармонического потенциала, конечно и равно примерно $(2x_e)^{-1}$, т.е. в соответствии с проведенными выше оценками порядка 100.

Итак, электронно-колебательно-вращательные состояния двухатомной молекулы вблизи положения равновесия довольно хорошо описываются набором имеющих ясный физический смысл квантовых чисел: электронных – конфигурация, терм; колебательных – v ; вращательных – K . Существенно, что для конкретных расчетов энергетических характеристик требуется знать потенциальную кривую $U_p(R)$ молекулы в узкой области изменения R вблизи R_e . С точки зрения описания химической реакции подобная информация необходима для задания квантовых состояний реагентов и продуктов. Для описания же самой реакции необходимо знать поведение потенциальной поверхности в очень широкой области изменения координат ядер.

При этом оказывается, что модель движущихся независимо друг от друга в некотором эффективном потенциале электронов обычно оказывается совершенно не пригодной. Дело в том, что, например, в случае двухатомной молекулы эта модель, как правило, предсказывает совершенно не соответствующие действительности пределы диссоциации для рассматриваемых притягивающих потенциальных кривых. Аналогичные проблемы возникают и в случае многоатомных систем. Физическая причина этого дефекта модели молекулярных орбиталей для двухатомной системы состоит в следующем. Если электроны движутся независимо друг от друга, то существенную роль играют так называемые ионные конфигурации, отвечающие эффективному положительному заряду вблизи одного ядра и отрицательному вблизи другого. При больших R такие конфигурации вследствие межэлектронного отталкивания энергетически невыгодны, что приводит к существенному завышению электронной энергии и неправильным пределам диссоциации.

Однако очевидно, что правильное поведение поверхности потенциальной энергии при больших расстояниях между молекулами совершенно необходимо для хотя бы качественно правильного описания процесса химической перестройки при столкновении. Этому требованию удовлетворяет приближенный подход, с самого начала исключаяющий возможность появления нежелательных ионных конфигураций. Это метод Гайтлера – Лондона, в рамках которого на примере молекулы водорода удалось впервые правильно объяснить происхождение химической связи (*W.Heitler, F.London, 1927*). Несмотря на гигантский прогресс теории химической связи за прошедшие со времени выхода работы У. Гайтлера и Ф. Лондона 70 лет, следующие из нее качественные представления о природе взаимодействия атомов и молекул сохраняют свою актуальность, особенно при переходе к системам с химическими реакциями. Поэтому в следующей главе этот метод будет положен в основу обсуждения поверхностей потенциальной энергии систем, в которых возможна химическая реакция.

Задачи.

Задача 3.1. Оценить порядок величины спин-орбитального взаимодействия для электрона, движущегося в поле ядра с зарядом Ze .

Решение. Пусть среднее расстояние электрона от ядра равно r_0 , а средняя скорость - v_0 . Тогда в соответствии с соотношением неопределенностей

$$r_0 m_e v_0 \sim \hbar.$$

С другой стороны для кулоновского поля в силу теоремы вириала (см., например [10]) средняя кинетическая энергия $\langle T \rangle$ равна средней потенциальной энергии $\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle$ с обратным знаком. Поэтому

$$\frac{m_e v_0^2}{2} \sim \frac{Ze^2}{r_0}.$$

Из этих двух соотношений следует, что

$$v_0 \sim \frac{Ze^2}{\hbar}, \quad r_0 \sim \frac{\hbar^2}{m_e Ze^2}.$$

При движении частицы со скоростью v_0 в постоянном электрическом поле электрическом поле $E_0 \sim \frac{Ze}{r_0^2}$ на нее действует магнитное поле

$$H_0 \sim \frac{v_0}{c} E_0 \sim \frac{Ze}{r_0^2} \frac{v_0}{c}.$$

Среднее спин-орбитальное взаимодействие $\langle V_{\text{rel}} \rangle$ есть взаимодействие собственного магнитного момента электрона, равного по модулю магнетону Бора $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ с магнитным полем H_0 -

$$|\langle V_{\text{rel}} \rangle| \sim H_0 \mu_B.$$

Учитывая приведенные выше выражения для H_0 и μ_B , а также соотношение между r_0 и v_0 оценку для $\langle V_{\text{rel}} \rangle$ можно представить в виде:

$$|\langle V_{\text{rel}} \rangle| \sim |\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle| \frac{v_0^2}{c^2} \sim |\langle V_{\text{coul}}^{\text{en}} \rangle| (Z\alpha)^2,$$

аналогичном формуле (8).

Задача 3.2. Оценить относительный порядок величины электронной, колебательной и вращательной энергий двухатомной молекулы.

Решение. Пусть a – величина порядка линейных размеров молекулы (порядка 1\AA). Тогда из соотношения неопределенности между импульсом и координатой следует, что импульс p_{el} валентного электрона, занимающего, весь объем молекулы, по порядку величины равен \hbar/a . Поэтому кинетическая, а, следовательно, и полная энергия валентного электрона

$$\mathcal{E}_{\text{el}} \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2}.$$

Для оценки колебательной энергии будем считать молекулу гармоническим осциллятором с коэффициентом упругости K . Порядок величины K можно оценить, заметив, что изменение энергии при колебании с амплитудой, близкой к a , будет порядка электронной энергии \mathcal{E}_{el} , так как при таком большом смещении ядер существенно искажается электронная волновая функция. Таким образом, поскольку K есть вторая производная от электронной энергии по расстоянию между ядрами, то

$$K \sim \frac{\mathcal{E}_{\text{el}}}{a^2}.$$

Имея в виду, что частота колебаний $\omega = \sqrt{K/\mu}$, где μ – приведенная масса ядер, получим для энергии \mathcal{E}_{vib} слабо возбужденного колебания:

$$\mathcal{E}_{\text{vib}} \sim \hbar\omega \sim \frac{\hbar^2}{a^2\sqrt{m_e\mu}} \sim \sqrt{\frac{m_e}{\mu}} \mathcal{E}_{\text{el}}.$$

Наконец для оценки вращательной энергии заметим, что момент инерции молекулы по порядку величины равен μa^2 . Поэтому при небольших вращательных возбуждениях, когда угловой момент молекулы $\sim \hbar$, вращательная энергия

$$\mathcal{E}_{\text{rot}} \sim \frac{\hbar^2}{\mu a^2} \sim \frac{m_e}{\mu} \mathcal{E}_{\text{el}}.$$

Задача 3.3. Оценить порядок величины неадиабатической связи в двухатомной молекуле.

В системе центра масс, связанных с ядрами, оператор кинетической энергии ядер T_n в уравнении Шредингера (4) имеет вид

$$T_n = -\frac{1}{2\mu} \vec{\nabla}^2,$$

где $\vec{\nabla}$ – оператор градиента по координатам \vec{R} . Так что в этом случае совокупность ядерных

координат $\mathbf{q} = \vec{R}$. Система уравнений (12) для ядерных волновых функций $\varphi_{pn}(\vec{R})$ выводится путем подстановки в уравнение Шредингера (4) функции вида (9) с последующим умножением слева на функции Φ_{pe}^* , являющиеся решениями уравнений (10), и интегрированием по всем пространственным переменным электронов и суммированием по всем их спиновым

переменным. При этом для определяющих неадиабатическую связь величин $C_{pp'}(\vec{R})$ получается следующее выражение:

$$C_{pp'}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \langle p | \vec{\nabla}^2 | p' \rangle + 2 \langle p | \vec{\nabla} | p' \rangle \cdot \vec{\nabla} \right\}.$$

По порядку величины

$$\langle p | \vec{\nabla} | p' \rangle \sim \frac{1}{a}, \quad \vec{\nabla}_\beta \varphi_{pn}(\vec{R}) \sim \frac{1}{\lambda_n} \varphi_{pn}(\vec{R}),$$

где a – введенный в предыдущей задаче характерный размер молекулы, а λ_n – длина волны относительного движения ядер. По порядку величины

$$\lambda_n \sim \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu\mathcal{E}_{\text{vib}}}},$$

где \mathcal{E}_{vib} – оцененная в предыдущей задаче характерная колебательная энергия двухатомной молекулы. Используя эту оценку получаем, что

$$\frac{\lambda_n}{a} \sim \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/4} \ll 1.$$

Фактически именно величина $\left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{1/4}$ и является тем малым параметром, по которому

М.Борн и Р.Оппенгеймер производили разложение для получения адиабатического приближения. Из последней оценки следует, что основной вклад в неадиабатическую связь вносит

второе член в фигурных скобках в выражении для $C_{pp'}(\vec{R})$. При этом, имея в виду проведенные в этой и предыдущей задачах оценки получим, что

$$|C_{pp'}(\vec{R})\varphi_{p'n}(\vec{R})| \sim \frac{\hbar^2}{m_e a^2} \times \frac{m_e}{\mu} \times \frac{a}{\lambda_n} |\varphi_{p'n}(\vec{R})| \sim \mathcal{E}_{\text{el}} \left(\frac{m_e}{\mu}\right)^{3/4} |\varphi_{p'n}(\vec{R})|.$$

Задача 3.4. Наиболее низко лежащим термам молекулы кислорода отвечает конфигурация $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (3\sigma_g)^2 (1\pi_g)^2$. Определить, какие термы возникают из этой конфигурации и их относительное расположение.

Решение. Все оболочки, кроме $1\pi_g$, в указанной конфигурации заполнены. Поэтому полные спин и проекция орбитального углового момента на ось молекулы, отвечающие этим оболочкам, равны нулю. Для σ -оболочек это очевидно. Для двукратно вырожденного одноэлектронного уровня $1\pi_u$ это вытекает из следующих соображений. Всего на этом уровне находятся 4 электрона. При этом в силу принципа Паули в одноэлектронном состоянии, отвечающем определенному направлению вращения электрона вокруг оси находятся два электрона с противоположными спинами (суммарный спин пары – нуль). В то же время и состояние с противоположным направлением вращения электрона вокруг оси молекулы заполнено двумя электронами. В результате орбитальные угловые моменты электронов компенсируют друг друга, и полная проекция орбитального углового момента этих четырех электронов на ось молекулы оказывается равной нулю. Поскольку на всех оболочках, отвечающих и четным и нечетным МО, имеется четное число электронов, то полная многоэлектронная волновая функция четна. Осталось определить допустимые значения S и Λ для двух электронов на двукратно вырожденном уровне $1\pi_g$. Здесь возможны следующие варианты:

1. Два электрона с противоположными спинами находятся в состоянии с проекцией орбитального углового момента на ось молекулы либо $+1$ либо -1 . Суммарные проекции орбитального углового момента на ось для соответствующих вырожденных состояний равны $+2$ и -2 . Очевидно, этот вариант заполнения одноэлектронных состояний соответствует терму ${}^1\Delta_g$.

2. Два электрона с противоположными спинами находятся в состояниях с противоположными направлениями проекций орбитального углового момента на ось. Этот вариант соответствует терму ${}^1\Sigma_g$.

3. Два электрона с параллельными спинами находятся в состояниях с противоположными направлениями проекций орбитального углового момента на ось. Этот вариант соответствует терму ${}^3\Sigma_g$.

В соответствии с правилами Гунда наименьшую энергию имеет терм ${}^3\Sigma_g$. Следующим идет терм ${}^1\Delta_g$, а наибольшую энергию имеет терм ${}^1\Sigma_g$. Обязанные электронной корреляции расщепления между термами имеют величину порядка 1 эВ. Следует отметить, что не требующее никаких явных расчетов предсказание триплетного основного состояния молекулы кислорода явилось одним из первых ярких успехов применения квантовой механики в химии (*J. Lennard – Jones, 1929*).

Задача 3.5. Частота колебаний $\omega_e(\text{H}_2)$ молекулы H_2 в основном электронном состоянии равна 4401 см^{-1} . Найти частоту колебаний $\omega_e(\text{HD})$ молекулы HD (D – атом дейтерия).

Решение. Частота колебаний двухатомной молекулы

$$\omega_e = \sqrt{\frac{K}{\mu}},$$

где силовая постоянная K определяется только свойствами электронного состояния и не зависит от изотопного состава молекулы. В частности для потенциала Морзе $K = 2\beta^2 D_e$. Поэтому

$$\omega_e(\text{HD}) = \sqrt{\frac{\mu(\text{H}_2)}{\mu(\text{HD})}} \omega_e(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3}{4}} \omega_e(\text{H}_2) = 3811,4 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 3.6. Оценить поправку к колебательно-вращательным уровням энергии двухатомной молекулы, обязанную отклонению от приближения жесткого ротатора. Колебания считать гармоническими.

Решение. Поправка к приближению жесткого ротатора обязана зависимости центробежного потенциала $U_{cf}(R)$ (24) от R . При выполняющемся для слабо возбужденных колебательных состояний неравенстве

$$\frac{|R-R_e|}{R_e} \ll 1$$

можно разложить $U_{cf}(R)$ по степеням $\frac{R-R_e}{R_e}$, ограничившись тремя первыми членами:

$$U_{cf}(R) \cong \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2\mu R_e^2} \left\{ 1 - 2 \frac{R-R_e}{R_e} + 3 \frac{(R-R_e)^2}{R_e^2} \right\}.$$

В заданном колебательном состоянии $|v\rangle$ вращательная энергия равна $U_{cf}(R)$, усредненному по этому состоянию:

$$\mathcal{E}_{rot} = \langle v | U_{cf}(R) | v \rangle = \varepsilon_K \left\{ 1 + 3 \frac{\langle v | (R-R_e)^2 | v \rangle}{R_e^2} \right\}.$$

При получении последней формулы было учтено, что среднее значение координаты $(R-R_e)$ молекулярного гармонического осциллятора в любом квантовом состоянии $|v\rangle$ равно нулю. Первый член в фигурных скобках соответствует вращательной энергии жесткого ротатора. Поправка $\delta\varepsilon_{vK}$ на нежесткость ротатора описывается вторым членом. Принимая во внимание, что для гармонического осциллятора средний квадрат его координаты дается выражением:

$$\langle v | (R-R_e)^2 | v \rangle = \frac{\hbar}{\mu\omega_e} \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

получим, что

$$\delta\varepsilon_{vK} = 6K(K+1) \left(v + \frac{1}{2} \right) B_e \eta_e,$$

где

$$\eta_e = \frac{\hbar}{2\mu\omega_e R_e^2}$$

есть отношение квадрата амплитуды колебаний молекулы в основном колебательном состоянии (нулевых колебаний) к квадрату равновесного расстояния. Для типичных молекул $\eta_e \sim 10^{-2}$.