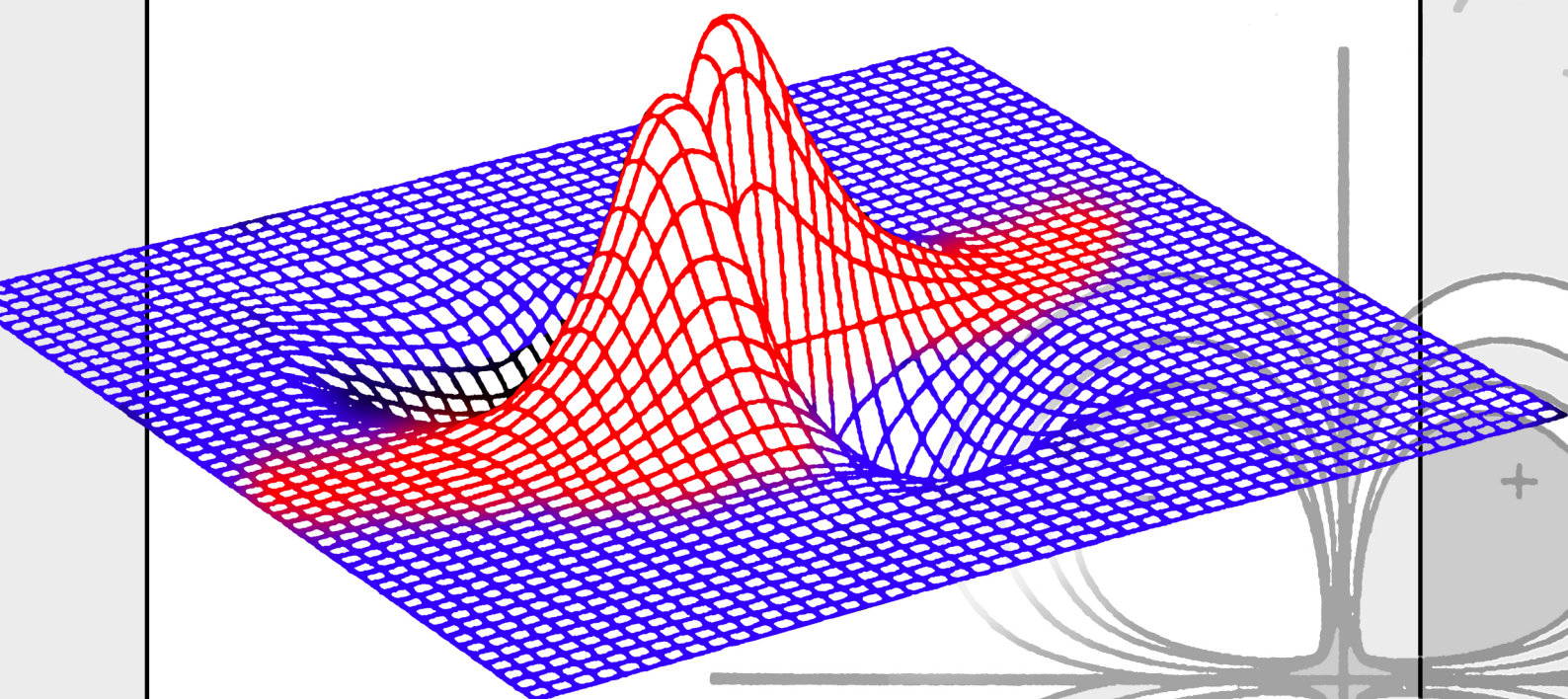


Яцимирський В.К.
Яцимирський А.В.

КВАНТОВА ХІМІЯ

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{U}]\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi$$



КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В. К. ЯЦИМИРСЬКИЙ
А. В. ЯЦИМИРСЬКИЙ

КВАНТОВА ХІМІЯ

Підручник

*Затверджено
Міністерством освіти і науки України
як підручник для студентів хімічних спеціальностей
вищих навчальних закладів*



УДК 544.18(075.8)
ББК 24.511.2я73
Я93

Рецензенти:
д-р хім. наук, проф. Й. О. Опейда,
д-р хім. наук, проф. Ю. В. Холін,
д-р хім. наук, проф. Ю. А. Малетін

*Затверджено до друку Вченою радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
5 березня 2007 року*

Яцимирський, В. К.

Я93 Квантова хімія : підручник / В. К. Яцимирський, А. В. Яцимирський.
– К.: Видавничо-поліграфічний центр “Київський університет”, 2009. – 479 с.
ISBN 978-966-439-160-0

Системно викладено основи квантової теорії як бази квантової хімії. Розглянуто модельні системи й електронну будову атомів, а саме: одноелектронний атом гідрогену, двоелектронний атом гелію, багатоелектронні атоми, а також сучасні погляди на періодичну систему елементів. Будову молекул розглянуто шляхом від простого до складного: хімічний зв'язок у двохатомних молекулах, далі – у багатоатомних молекулах, потім у складних органічних і координаційних сполуках. Описано хімічний зв'язок у кристалах. Запропоновано вправи, розв'язання яких сприятиме закріпленню основних понять курсу квантової хімії. Уміщено додатки з інформацією до деяких розділів квантової хімії, а також математичним обґрунтуванням низки проблем, розглянутих у основних розділах видання.

Для студентів хімічних факультетів вищих навчальних закладів.

Гриф надано Міністерством освіти і науки України
Лист 1.4/18-Г-270 від 29.01.08

**УДК 544.18(075.8)
ББК 24.511.2я73**

ISBN 978-966-439-160-0

© Яцимирський В. К., Яцимирський А. В., 2009
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПП “Київський університет”, 2009

ЗМІСТ

• Передмова	4
• Розділ 1. Основи квантової теорії	7
§ 1.1. Частинки і хвилі	7
§ 1.2. Хвильове рівняння Шредінгера. Мікročастинка в потенціальній ямі	19
§ 1.3. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга	24
§ 1.4. Квантування коливального та обертового руху	32
• Розділ 2. Будова атома	45
§ 2.1. Одноелектронна система – атом гідрогену.....	45
§ 2.2. Двохелектронна система – атом гелію.....	68
§ 2.3. Принцип Паулі.....	82
§ 2.4. Багатоелектронні атоми: електронні конфігурації, терми, хвильові функції. Періодична система елементів	88
§ 2.5. Електрофізичні властивості атома: поляризованість, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.....	108
• Розділ 3. Двохатомні молекули	121
§ 3.1. Двохатомні іонні молекули	121
§ 3.2. Ковалентні й полярні двохатомні молекули – метод валентних зв'язків	127
§ 3.3. Двохатомні молекули – метод молекулярних орбіталей	143
§ 3.4. Уточнені розрахунки, порівняння методів молекулярних орбіталей і валентних зв'язків	165
• Розділ 4. Багатоатомні молекули	173
§ 4.1. Багатоатомні молекули – метод валентних зв'язків.....	173
§ 4.2. Вчення про симетрію.....	190
§ 4.3. Молекулярні орбіталі в молекулах AB_n	200
§ 4.4. Багатоатомні молекули з кратними зв'язками.....	209
§ 4.5. Спектри молекул.....	217
§ 4.6. Статистичні розрахунки фізико-хімічних властивостей на основі спектральних даних.....	233
• Розділ 5. Будова складних молекул	247
§ 5.1. Органічні молекули з делокалізованими зв'язками.....	247
§ 5.2. σ - та π -делокалізація в неорганічних сполуках	275
§ 5.3. Координаційні сполуки – теорія кристалічного поля	279
§ 5.4. Координаційні сполуки – теорія поля лігандів	293
• Розділ 6. Хімічний зв'язок у конденсованому стані	303
§ 6.1. Іонні кристали	305
§ 6.2. Міжмолекулярна взаємодія, водневий зв'язок.....	311
§ 6.3. Ковалентний і металічний зв'язок у твердому тілі	321
• Вправи	351
• Відповіді та розв'язки	375
• Список рекомендованої літератури	452
• Додатки	453

ПЕРЕДМОВА

*Квантова хімія*¹ є базою для теорії хімічного зв'язку. Сучасні уявлення про будову речовини та хімічний зв'язок логічно починати з відкриття електрона Дж. Томсоном. Воно сприяло появі *іонної теорії хімічного зв'язку* Косселя, згідно з якою відбувається перехід електрона з одного атома на інший із наступним сполученням протилежно заряджених іонів у молекули або кристали. Коссель використав ідеї *теорії валентності*: кількість відщеплених або, відповідно, приєднаних електронів і є валентністю елемента.

Наступний етап розвитку *електронної теорії валентності* – це *гіпотеза Льюїса* про те, що в ковалентних сполуках рискамі у структурних формулах відповідає *пара електронів*. У гомоатомних молекулах пара електронів розташована на однакових відстанях від кожного атома, у гетероатомних зміщена до більш електронегативного атома з утворенням полярного зв'язку. Іонний зв'язок – це крайній випадок полярного зв'язку, коли пара зв'язуючих електронів цілком належить одному з атомів.

Подальший прогрес став можливим лише після вивчення внутрішньої структури атома й динаміки поведінки електронів у атомах і молекулах. Початок сучасних уявлень про атом покладено працями Е. Резерфорда й Н. Бора. Проведені Е. Резерфордом дослідження позитивно заряджених α -частинок довели, що основна маса атома сконцентрована в позитивно зарядженому ядрі, розміри якого ($\sim 10^{-15}\text{м}$) набагато менші, ніж розміри самого атома ($\sim 10^{-10}\text{м}$). Згідно з одержаними даними Е. Резерфорд запропонував *планетарну модель атома* – у центрі міститься масивне позитивно заряджене ядро, навколо якого обертаються негативно заряджені електрони. Найпростішим з атомів є атом гідрогену. У нього на орбіті знаходиться лише

¹ Як близькими можна користуватися поняттями “хімічний зв'язок”, “теорія валентності” або ширшим – “будова речовини”.

один електрон. У моделі Резерфорда можливі орбіти з будь-яким радіусом, тому частота електромагнітного випромінювання, яке взаємодіє з атомом, є довільною, відповідно, спектр випромінювання (поглинання) повинен бути безперервним. Спектроскопічні дослідження, однак, показали, що спектри атома гідрогену (див. рис. 2.2) та й інших атомів лінійчасті. Н. Бор пояснив ці закономірності в межах планетарної моделі атома, використовуючи ідеї *квантування*. Він вважав, що коли електрон рухається по орбітах, то поглинання й випромінювання енергії не відбувається, тобто ці орбіти *стаціонарні*. Випромінювання (поглинання) енергії здійснюється лише при переході електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу, тобто в атомі гідрогену енергія квантується і рівні її дискретні.

Теорія Бора мала напівкласичний, напівквантовий характер і поступилася місцем строгій квантовій теорії – *квантовій механіці*. Квантову хімію можна визначити як застосування методів і підходів квантової теорії до хімічних об'єктів.

Підручник починається зі стислого викладення основ квантової теорії (розділ 1). Центральне місце посідає *хвильове рівняння Шредінгера* та його точний розв'язок для модельних систем: мікрочастинка в потенціальній ямі, гармонічний осцилятор, жорсткий ротатор. Пояснюється фізичний зміст *хвильової функції*, розглянуто *співвідношення невизначеностей Гейзенберга*.

Необхідною сходинкою до вивчення електронної будови молекул є розгляд квантовохімічної будови атома, про це йдеться в розділі 2. Він починається з розв'язання рівняння Шредінгера для найпростішої атомної одноелектронної системи – атома гідрогену, що дає можливість увести такі поняття, як квантові числа атома, *атомна орбіталь*, дискретність енергетичного спектра тощо. Окремо введено поняття *спіну* електрона. Для багатоелектронних систем рівняння Шредінгера точно не розв'язується. Методи його наближеного розв'язку, а саме: теорія збурень, варіаційний метод, метод самоузгодженого поля спочатку проілюстровано на найпростішому багатоелектронному атомі гелію, який містить два електрони. Зазначимо, що сучасна комп'ютерна техніка дозволяє отримати результат наведеними методами з досить високим ступенем коректності й наближенням до експериментальних даних (спектральні показники, міжатомні відстані тощо). Далі розглядається одне з найважливіших положень для багатоелектронних систем – *принцип Паулі*, енергетичні рівні в атомах – терми, хвильові функції багатоелектронних атомів,

електрофізичні властивості атомів: електронегативність, поляризованість тощо. Достатньо уваги приділено періодичній системі елементів на основі електронної будови атомів.

У розділі 3 описано електронну будову двохатомних молекул. Висвітлено природу іонного та ковалентного зв'язків з використанням квантовохімічних методів валентних зв'язків і молекулярних орбіталей. Обґрунтоване поняття молекулярної орбіталі.

Розділ 4 присвячено електронній будові простих молекул. Розглянуто поняття валентності, ступеня окиснення, гібридизації АО. Будову хімічного зв'язку в багатоатомних молекулах викладено із застосуванням вчення про симетрію.

У розділі 5 викладено матеріал про квантову хімію органічних і неорганічних сполук з делокалізованими зв'язками: полієни, ароматичні сполуки, борани тощо, а також електронну будову координаційних сполук на основі теорії кристалічного поля та теорії поля лігандів.

Конденсовані системи, про які йдеться в розділі 6, дають широкий спектр типів хімічного зв'язку, крім іонного та ковалентного, це металічний, вандерваальсовий, водневий зв'язки. Показано, що класифікація конденсованих систем за типами хімічного зв'язку не є жорсткою, завжди можна знайти сполуки з проміжними типами зв'язку. У цьому розділі наведено також квантовохімічне обґрунтування зонної моделі твердого тіла.

До кожного розділу запропоновано вправи, розв'язок яких сприяє глибшому розумінню курсу квантової хімії, закріпленню основних його понять і вмінню застосовувати їх до конкретних питань.

Підручник містить "Додатки", в яких подано ряд додаткових відомостей із квантової хімії, а також математичне обґрунтування ряду проблем, розглянутих в основному курсі.

Розділ 1

ОСНОВИ КВАНТОВОЇ ТЕОРІЇ

§ 1.1. Частинки і хвилі

Квантову хімію можна визначити як застосування квантової механіки до хімічних об'єктів. Квантова (хвильова) механіка виникла як своєрідний синтез класичної механіки та теорії хвиль. Можна вважати, що це є механіка мікрооб'єктів.

Нагадаємо деякі положення класичної механіки.

Швидкість (v) руху матеріальної точки (частинки) у напрямку x визначається як зміна координати (x) із часом (t):

$$v = \frac{dx}{dt}. \quad (1.1)$$

Домножена на масу точки (m) v перетворюється на *імпульс* (p) ("кількість руху"):

$$p = mv. \quad (1.2)$$

Зміна імпульсу з часом характеризує силу (F):

$$F = \frac{dp}{dt} = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} = ma, \quad (1.3),$$

де a – прискорення.

Рівняння (1.3) – це відомий 2-й закон Ньютона.

Кінетична енергія (T) руху частинки дорівнює

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.4)$$

Потенціальна енергія (U) характеризує взаємодію між частинками. Наприклад, кулонівська енергія взаємодії двох заряджених частинок визначається так:

$$U = \frac{q_1 q_2}{r}, \quad (1.5)$$

де q_i – заряд частинки, r – відстань між ними.

Якщо q_1 і q_2 мають різні знаки, то $U < 0$ (тяжіння), якщо однакові, то $U > 0$ (відштовхування).

Силу через потенціальну енергію можна визначити таким чином:

$$F = -\frac{dU}{dr}. \quad (1.6)$$

Повна енергія (E) є сумою кінетичної та потенціальної енергій:

$$E = U + T. \quad (1.7)$$

Розглянемо далі як приклад пружно закріплену (наприклад, пружиною) матеріальну точку. Вважаємо, що при відхиленні точки від положення рівноваги на неї діє лише пружна сила (F), яка повертає її назад згідно із законом Гука:

$$F = -fx. \quad (1.8),$$

де x – відхилення від положення рівноваги, f – квазіпружна стала.

Відзначимо, що закон Гука працює за малих значень x .

Об'єднуючи (1.8) з (1.3), маємо

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -fx, \quad (1.9)$$

або

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{f}{m} x = 0. \quad (1.10)$$

Шукаємо розв'язок рівняння (1.10) у формі

$$x = A \sin(2\pi\nu t + \delta), \quad (1.11)$$

де A – амплітуда коливання, ν – частота, δ – початкова фаза. При $\delta = 0$ маємо

$$x = A \sin(2\pi\nu t). \quad (1.12)$$

Таким чином, у даній системі виникають гармонічні коливання з частотою ν та амплітудою A . З (1.12) і (1.10) отримуємо

$$f = 4\pi^2\nu^2 m. \quad (1.13)$$

Потенціальна енергія осцилятора дорівнює

$$U = -\int_0^x F dx = \int_0^x f x dx = \frac{f x^2}{2} = \frac{f A^2}{2} \sin^2(2\pi\nu t). \quad (1.14)$$

Для кінетичної енергії маємо

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{m}{2} 4\pi^2\nu^2 A^2 \cos^2(2\pi\nu t) = \frac{f A^2}{2} \cos^2(2\pi\nu t). \quad (1.15)$$

Повна енергія дорівнює

$$E = U + T = \frac{f A^2}{2} [\sin^2(2\pi\nu t) + \cos^2(2\pi\nu t)] = \frac{f A^2}{2} = \text{const}. \quad (1.16)$$

Отже, у процесі коливання осцилятора відбувається перехід потенціальної енергії в кінетичну і навпаки таким чином, що повна енергія залишається сталою.

Прикладом системи, де виникають гармонічні коливання, може бути також коливальний контур, тобто електричний ланцюг, який складається з конденсатора та котушки індуктивності. При відсутності втрат у контурі напруга (V) на обкладинках конденсатора змінюється в часі за законом

$$V = V_0 \cos 2\pi\nu t, \quad (1.17)$$

а струм (I) у котушці індуктивності як

$$I = I_0 \sin 2\pi\nu t. \quad (1.18)$$

Частота коливань контуру $\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$, де L – індуктивність котушки,

C – ємність конденсатора.

У коливальному контурі відбувається перекачування потенціальної енергії електричного поля конденсатора в кінетичну енергію магнітного поля котушки і навпаки.

Коливання можуть розповсюджуватися в просторі у вигляді хвиль. Розглянемо конкретні приклади.

Маємо довгий вузький жолоб, в якому є шар нестисливої рідини густиною (ρ) і висотою (h). Якщо жолоб досить вузький і довгий, то хвилі, які в ньому виникають, розповсюджуються вздовж жолоба (вісь x), а коливання відбуваються через вертикальні (вісь z) зміщення (поперечні хвилі). Ширина жолоба (b) порівняно з його довжиною є малою, і коливання в цьому напрямі (вісь y) не реалізуються.

Розглянемо ділянку жолоба, що лежить між x і $(x + dx)$. Зміна об'єму рідини в цій ділянці за рахунок різниці рідини, що туди втікає, і тієї, що витікає, дорівнює $bh(\frac{\partial v}{\partial x})dx$, де v – швидкість руху рідини в напрямку x . Ця зміна призводить до зміни висоти рівня рідини в комірці зі швидкістю $\frac{dz}{dt}$ і відповідну зміну об'єму на величину $\frac{dz}{dt}b dx$. Із закону збереження кількості речовини маємо

$$-bh(\frac{\partial v}{\partial x})dx = \frac{dz}{dt}b dx,$$

звідки

$$\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{h} \frac{\partial z}{\partial t}. \quad (1.19)$$

Якщо поверхня рідини має певну кривизну, то виникає різниця тисків, яка дорівнює $-g\rho(\frac{\partial z}{\partial x})dx$, де g – прискорення вільного падіння, і, відповідно, сила $F = -bhg\rho(\frac{\partial z}{\partial x})dx$. Ця сила, згідно з 2-м законом Ньютона спричиняє прискорення $\frac{dv}{dt}$. Ураховуючи, що маса рідини в комірці становить $\rho b h dx$, маємо

$$-bh\rho g\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)dx = \rho b h dx \frac{dv}{dt},$$

звідки

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{1}{g} \frac{\partial v}{\partial t}. \quad (1.20)$$

Диференціюючи (1.20) за x і враховуючи (1.19), отримуємо

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = -\frac{1}{g} \frac{\partial v}{\partial x \partial t} = \frac{1}{gh} \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}. \quad (1.21)$$

Проаналізуємо інший приклад хвиль, які виникають при коливанні струни. Якщо струна перебуває у спокої, то вона є прямою (вісь x). Вважатимемо, що коливання струни відбуваються у вертикальному (вісь z) напрямку (поперечні хвилі). Розглянемо коливання з малою амплітудою, тобто коли струна коливається, то кут (α), на який її відрізки відхиляються від осі x , є невеликим. За цієї умови $\cos \alpha \rightarrow 1$,

а $\sin \alpha \cong \operatorname{tg} \alpha = \frac{dz}{dx} \ll 1$. Оскільки струна гнучка, то натяг направлений уздовж її, і відповідні сили (F) діють у напрямках, дотичних до відрізка. Для криволінійного відрізка довжиною ds виникає деяка результуюча сила. Компонент цієї сили в напрямку осі z (де виникають коливання), дорівнює

$$F_z = F \sin(\alpha + d\alpha) - F \sin \alpha \cong F d\alpha = F ds K, \quad (1.22)$$

де K – кривизна.

Ураховуючи, що $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dz}{dx} \ll 1$, для кривизни (у декартових координатах) маємо

$$K = \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \cong \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \text{ а для } ds = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2} dx \cong dx,$$

отже, із (1.22) маємо

$$F_z = F \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} dx. \quad (1.23)$$

За 2-м законом Ньютона:

$$F_z = m \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}. \quad (1.24)$$

Ураховуючи, що $m = \rho S ds \cong \rho S dx$, де ρ – густина матеріалу струни, S – площа її перерізу, з (1.23) і (1.24) маємо

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{\rho S}{F} \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}. \quad (1.25)$$

Знайдемо розмірність величин, що стоять перед $\frac{\partial^2 z}{\partial t^2}$ у рівняннях (1.21) і (1.25) (для конкретності в системі СІ).

З рівняння (1.21) –

$$\left[\frac{1}{\frac{M}{C^2} \cdot M} \right] = \left(\frac{C}{M} \right)^2.$$

З рівняння (1.25) –

$$\left[\frac{\frac{кг \cdot м^2}{м^3 \cdot \frac{кгм}{C^2}}}{\frac{кг \cdot м^2}{м^3 \cdot \frac{кгм}{C^2}}} \right] = \left(\frac{C}{M} \right)^2.$$

В обох випадках маємо $[швидкість^{-2}]$. Отже, рівняння (1.21) і (1.25) можна узагальнити таким чином:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}, \quad (1.26)$$

де ϕ – деяка функція, що залежить від координати (x) і часу (t), v – швидкість поширення хвиль (наприклад, для електромагнітних хвиль $v = c$ – швидкість світла у вакуумі). Рівняння (1.26) є *хвильовим рівнянням* для одновимірного випадку.

Розв'язком рівняння (1.26) може бути функція

$$\varphi_1 = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right), \quad (1.27)$$

де A – амплітуда, v – частота, λ – довжина хвилі, а також функція

$$\varphi_2 = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + vt \right). \quad (1.28)$$

Неважко довести: якщо φ_1 і φ_2 є розв'язками рівняння (1.26), то його розв'язком є також їхня лінійна комбінація (суперпозиція)

$$\varphi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2. \quad (1.29)$$

При $a_1 = a_2 = 1$ з (1.27)–(1.29) маємо

$$\varphi = A \left[\sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt \right) + \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} + vt \right) \right] = 2A \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \cos 2\pi vt. \quad (1.30)$$

Позначаючи частину φ , яка залежить від координати, через $\psi(x)$, маємо

$$\varphi = \psi(x) \cos 2\pi vt. \quad (1.31)$$

Із виразу (1.31) для других похідних за координатою та часом маємо

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \cos 2\pi vt \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\psi(x) 4\pi^2 v^2 \cos 2\pi vt. \quad (1.32)$$

Підставляючи ці вирази в рівняння (1.26), отримуємо

$$\cos 2\pi vt \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{1}{v^2} \psi(x) 4\pi^2 v^2 \cos 2\pi vt,$$

звідки, ураховуючи, що

$$v = \lambda v, \quad (1.33)$$

маємо

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi. \quad (1.34)$$

Рівняння (1.34) є хвильовим рівнянням для одновимірного випадку, в якому час у явному вигляді відсутній.

Для тривимірного випадку

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi, \quad (1.35)$$

де ∇^2 – оператор Лапласа, який у декартових координатах має такий вигляд:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (1.36)$$

Дуже важливими є електромагнітні хвилі. Вони виникають під дією електромагнітних коливань, тобто взаємозв'язаних коливань електричного ($\vec{E}$) і магнітного ($\vec{H}$) полів. Вектори ($\vec{E}$ і $\vec{H}$) розташовані у взаємно перпендикулярних площинах (плоскополяризовані хвилі) і перпендикулярні напрямку руху хвилі (поперечні хвилі) (рис. 1.1).

Електромагнітні хвилі розповсюджуються у вакуумі з дуже великою швидкістю – $v = c \cong 3 \cdot 10^8 \frac{\text{м}}{\text{с}}$. Найпростішим випромінювачем електромагнітних хвиль є електричний диполь, який коливається.

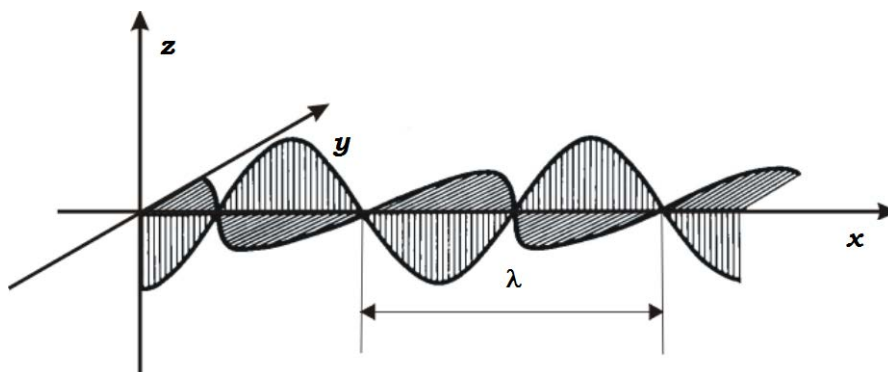


Рис. 1.1. Електрична та магнітна компоненти плоскополяризованого електромагнітного випромінювання

У природі існує широкий спектр електромагнітних хвиль з різною довжиною хвиль (λ) і, відповідно, частотою (ν), які пов'язані між собою співвідношенням (1.33) при $\nu = c$. Відповідні дані наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Спектр електромагнітних хвиль

Назва діапазону	λ , м	ν , гц (с^{-1})	Джерело
Радіохвилі:			Змінні струми у провідниках і електронних потоках (генератори радіочастот, СВЧ-генератори).
довгі	$10^4 - 10^3$	$(3 - 30) \cdot 10^4$	
середні	$10^3 - 10^2$	$(3 - 30) \cdot 10^5$	
короткі	$10^2 - 10$	$(3 - 30) \cdot 10^6$	
ультракороткі	$10 - 10^{-3}$	$3 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^{10}$	Випромінювання молекул і атомів при теплових та електричних взаємодіях.
ІЧ-випромінювання	$10^{-3} - 8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{10} - 3,75 \cdot 10^{14}$	
видиме світло	$(8 - 4)10^{-7}$	$(3,75 - 7,5) \cdot 10^{14}$	Випромінювання атомів під дією швидких електронів.
УФ і м'яке рентгенівське випромінювання	$10^{-7} - 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{18}$	
Жорстке рентгенівське та γ -випромінювання	$< 10^{-10}$	$> 3 \cdot 10^{18}$	Атомні процеси за дії прискорених заряджених частинок, ядерні процеси, радіоактивний розпад, космічні промені.

Поширюючись у просторі як хвилі, електромагнітне випромінювання при взаємодії з речовиною починає виявляти корпускулярні властивості.

Явищем, яке не можна пояснити, виходячи з чисто хвильової теорії, є *фотоефект* – виривання електронів з металу під дією електромагнітного випромінювання (світла). Було встановлено, що існує деяка порогова частота (ν_0), нижче за яку фотоефект не спостерігається. Класична теорія зв'язувала енергію електромагнітного випромінювання лише з його інтенсивністю, і тому не могла пояснити, чому низькочастотне (довгохвильове) випромінювання не дає фотоефекту.

Для пояснення фотоефекту А. Ейнштейн електромагнітне випромінювання (світло) вважав потоком незвичайних частинок – *фотонів*²), енергія (ε) яких пов'язана з їхньою частотою (ν) співвідношенням:

$$\varepsilon = h\nu. \quad (1.37)$$

де h – стала Планка ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Фотон спроможний “вибити” з твердого тіла електрон, якщо його енергія більша за роботу виходу електрона з металу (ϕ), тобто $\varepsilon > \phi = h\nu_0$. Повна енергія електромагнітного випромінювання пропорційна кількості фотонів.

“Частинка” світла має не тільки енергію, а також масу (m) та імпульс (p). Оскільки фотон рухається зі швидкістю світла, то згідно з теорією відносності Ейнштейна

$$\varepsilon = mc^2 \text{ та } m = \frac{\varepsilon}{c^2}, \quad (1.38)$$

$$\text{а } p = mc = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.39)$$

тобто імпульс фотона залежить від його частоти (ν) або довжини хвилі (λ).

Другим явищем, яке підтверджувало корпускулярну природу електромагнітного випромінювання при його взаємодії з речовиною, був відкритий А. Комптоном ефект розсіювання рентгенівського випромінювання на електронах. При зіткненні з електроном фотон передає частину свого імпульсу, отже, згідно з формулою (1.39) кванти розсіяного електромагнітного випромінювання повинні мати меншу частоту, що й спостерігається в дослідах. Формула Комптона для ефекту розсіювання така:

² Корпускулярна модель світла свого часу використовувалася І. Ньютоном, однак у XIX ст. зусиллями М. Фарадея, Дж. Максвелла, Г. Герца та інших учених було доведено, що світло (видиме, УФ, ІЧ) є електромагнітними хвилями (до яких також належать відкриті пізніше радіохвилі, рентгенівське та γ -випромінювання, див. табл. 1). У 1900 р. М. Планк вивів закон випромінювання абсолютно чорного тіла, спираючись на гіпотезу, що світло випромінюється не безперервно (як це випливало з класичної теорії електромагнітного випромінювання), а дискретними порціями – *квантами*. Пізніше кванти світла були названі *фотонами*.

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = \frac{2h}{m_0c} \sin^2 \frac{\varphi}{2}, \quad (1.40)$$

де m_0 – маса спокою електрона.

Обґрунтуємо формулу (1.40) у спрощеному варіанті, коли кут розсіювання $\varphi = 180^\circ$, тобто фотон дістає віддачу назад. При цьому

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_0c}. \quad (1.41)$$

Якщо фотон – частинка, то виконується закон збереження імпульсу, який дає

$$\frac{h}{\lambda} = -\frac{h}{\lambda'} + mv, \quad (1.42)$$

де v – швидкість руху електрона, m – маса електрона, яка дорівнює

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (1.43)$$

Закон збереження енергії дає

$$h\nu + m_0c^2 = h\nu' + mc^2, \quad (1.44)$$

або

$$\frac{h(\lambda' - \lambda)}{\lambda\lambda'} + m_0c = mc. \quad (1.45)$$

Підносячи (1.45) у квадрат, дістанемо

$$\frac{h^2(\lambda' - \lambda)^2}{(\lambda\lambda')^2} + \frac{2h\Delta\lambda m_0c}{\lambda\lambda'} + m_0^2c^2 = m^2c^2.$$

З урахуванням (1.43) $m^2c^2 = m_0^2c^2 + m^2v^2$, отже,

$$\frac{h^2(\lambda' - \lambda)^2}{(\lambda\lambda')^2} + \frac{2h\Delta\lambda m_0c}{\lambda\lambda'} = m^2v^2. \quad (1.46)$$

Із (1.42) маємо

$$\frac{h^2(\lambda + \lambda')^2}{(\lambda\lambda')^2} = m^2v^2. \quad (1.47)$$

Віднімаючи (1.47) від (1.46), отримаємо

$$-\frac{4h^2\lambda\lambda'}{(\lambda\lambda')^2} + \frac{2h\Delta\lambda m_0c}{\lambda\lambda'} = 0,$$

звідки маємо формулу (1.41).

Наявність ефектів, пов'язаних із квантовою природою світла, дала змогу встановити подвійну природу електромагнітного випромінювання – хвилі-частинки. Луї де Бройль запропонував вважати цю подвійну природу хвилі-частинки характерною рисою всієї матерії. З цього випливало, що не тільки хвилі (електромагнітне випромінювання) мають корпускулярні властивості, а й “звичайні” частинки речовини повинні виявляти хвильові властивості, тобто для них має існувати співвідношення, аналогічне виразу (1.39):

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.48),$$

де $p = mv$ – імпульс частинки; λ – довжини хвилі де Бройля.

Стала Планка – дуже мала величина, тому хвильові властивості можна спостерігати лише для частинок з незначними масами: електронів, мюонів тощо. Справді, передбачені Л. де Бройлем хвильові властивості частинок підтвердилися дослідями К. Девідсона та Л. Джермера, які відкрили явище *дифракції електронів* на кристалічній ґратці твердого тіла. Дифракція – це суто *хвильове явище* і спостерігається лише тоді, коли розміри об'єкта такого самого порядку, що й довжина хвилі.

Розділ фізики, який описує властивості мікросвіту, називається *квантовою механікою*. Основним шляхом її розвитку є *хвильова механіка Шредінгера*.

§ 1.2. Хвильове рівняння Шредінгера. Мікрочастинка в потенціальній ямі

Застосуємо хвильове рівняння (1.35) до руху мікрочастинок, використовуючи співвідношення де Бройля (1.48). Це дає

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \psi = -\frac{p^2}{\hbar^2} \psi, \quad (1.49)$$

де через $\hbar$ позначено:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}. \quad (1.50)$$

Із співвідношень (1.4) і (1.7) маємо

$$p^2 = 2m(E - U). \quad (1.51)$$

де E – повна енергія системи, U – потенціальна енергія, m – маса частинки, і тоді рівняння (1.49) набуває вигляду

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U \right) \psi = E \psi. \quad (1.52)$$

Рівняння (1.52) описує консервативні, незмінні в часі системи. Це так зване *стаціонарне рівняння Шредінгера*. Крім того, існує також часове рівняння Шредінгера, в якому враховується зміна властивостей системи в часі.

Позначимо вираз у дужках через $\hat{H}$ і запишемо (1.52) у вигляді

$$\hat{H} \psi = E \psi. \quad (1.53)$$

Повна енергія (E) складається з кінетичної (T) і потенціальної (U), відповідно

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}. \quad (1.54)$$

де $\hat{T}$ та $\hat{U}$ – оператори кінетичної та потенціальної енергій.

$\hat{H}$ – оператор повної енергії, який називається *гамільтоніаном*.

Для вільного руху частинки оператор ($\hat{U}$) дорівнює нулю.

Для кулонівської взаємодії в одноелектронному атомі

$$\hat{U} = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (1.55)$$

де Z – заряд ядра; $(-e)$ – заряд електрона; r – відстань між ядром і електроном.

Для багатеелектронних атомів у гамільтоніан треба ще додавати частину, яка відповідає за міжелектронне відштовхування.

На відміну від оператора $(\hat{U})$, дія якого зведена до множення хвильової функції на відповідний вираз, оператор кінетичної енергії $(\hat{T})$ є диференціальним.

Для однієї частинки у тривимірному просторі він має такий вигляд:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right). \quad (1.56)$$

Якщо для деякої функції f і оператора $\hat{a}$ виконується співвідношення

$$\hat{a}f = af, \quad (1.57)$$

де a – число, то f називається *власною функцією* оператора $\hat{a}$, а a – його *власним значенням*.

Наприклад, для оператора $\left(\frac{d}{dx}\right)$ функція e^{6x} є власною функцією

цього оператора із власним значенням “6”, оскільки $\frac{d}{dx}(e^{6x}) = 6e^{6x}$.

Для оператора повної енергії – гамільтоніана $(\hat{H})$ власною функцією є ψ , яку називають *хвильовою функцією*, а власним значенням є повна енергія – E .

Фізичний зміст хвильової функції ґрунтується на теорії ймовірності. Вважається, що модуль квадрата хвильової функції пропорційний імовірності знаходження мікрочастинки в одиниці об’єму (якщо ψ – комплексна величина, то замість $|\psi|^2$ використовується добуток ψ на комплексно спряжену величину – ψ^*).

Згідно з таким трактуванням хвильової функції ймовірність знайти частинку будь-де в навколишньому просторі має дорівнювати одиниці, тобто ймовірності вірогідної події. З цього випливає умова нормування хвильової функції:

$$\int |\psi|^2 dV = 1, \quad (1.58)$$

де dV – елемент об'єму V .

Крім умови нормування (1.58), хвильова функція має ряд обмежень – так звані вимоги регулярності, згідно з якими хвильова функція повинна бути *скінченною, неперервною та однозначною*. Конкретний вигляд хвильової функції, а також гамільтоніана залежить від специфіки задачі, яку розв'язують.

Один із найпростіших прикладів застосування принципів квантової механіки – це *поступальний* рух мікрочастинки в ямі з нескінченно високими стінками, тобто за межами ями потенціальна енергія $U = \infty$, а в ямі $U = 0$. Ця проблема цікава не тільки своєю простотою, але є хорошою моделлю для систем, в яких електрони можуть вільно рухатися: метали, ароматичні сполуки тощо.

При вільному русі частинки у просторі всі напрямки руху рівноцінні, тому замість тривимірної системи можна розглянути одновимірну. У цьому випадку від оператора Лапласа залишиться тільки похідна за x і рівняння Шредінгера (при $U = 0$) матиме вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi. \quad (1.59)$$

Розв'язком рівняння (1.59) є функція

$$\psi = B \sin(\omega x) \quad (1.60)$$

Частинка не може вийти з ями, тому що за її межами $U = \infty$, і у зв'язку з цим на хвильову функцію накладаються додаткові умови:

$$\left. \begin{aligned} \psi(x=0) &= 0 \quad (a) \\ \psi(x=l) &= 0 \quad (б) \end{aligned} \right\}, \quad (1.61)$$

де l – довжина ями (початок координат ($x = 0$) припадає на її “передню” стінку).

Функція ψ (1.60) задовольняє умову (1.61) (a) ($\sin 0 = 0$).

Продиференціюємо двічі рівняння (1.60):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\omega^2\psi ,$$

отже,

$$E = \frac{\hbar^2\omega^2}{2m} . \quad (1.62)$$

З умови (1.61) (б) маємо $\sin(\omega l) = 0$, що дає

$$\omega l = \pi n , \quad (1.63),$$

де $n = 1, 2, 3, \dots$ – ціле додатне (квантове) число.

З урахуванням (1.63) маємо для енергії

$$E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8ml^2} , \quad (1.64)$$

і для хвильової функції

$$\psi_n = B \sin \frac{\pi n}{l} x , \quad (1.65)$$

E_n – власні значення оператора $\hat{H}$, а ψ_n – власні функції.

Таким чином, енергія для частинки в ямі має лише дискретні значення, тобто квантується. Це виникає як наслідок розв'язування рівняння Шредінгера з урахуванням граничних умов.

Рівень з $n = 1$ має найнижчу енергію і називається *основним*.

Функції ψ_n відповідають стоячим хвилям (аналогія – коливання закріпленої струни).

Ці функції *ортogonalні*. Умова ортогональності:

$$\int \psi_{n_i}^* \psi_{n_j} dV = 0 . \quad (1.66)$$

Функції ψ_{n_i} і ψ_{n_j} належать до *різних* квантових станів, наприклад:

$$\int_0^1 \psi_1 \psi_2 dx = B^2 \int_0^1 \sin \frac{\pi x}{l} \sin \frac{2\pi x}{l} dx = 0$$

На рис. 1.2 графічно зображені ψ_n та $|\psi_n^2|$. При $n=1$ імовірність знайти частинку максимальна посередині ями, при $n=2$ – на відстані $\frac{l}{4}$ від стінок тощо. При достатньо великих n імовірність знайти частинку в будь-якій частині ями (по довжині) однакова, тобто поведінка мікрочастинки подібна до поведінки класичного тіла.

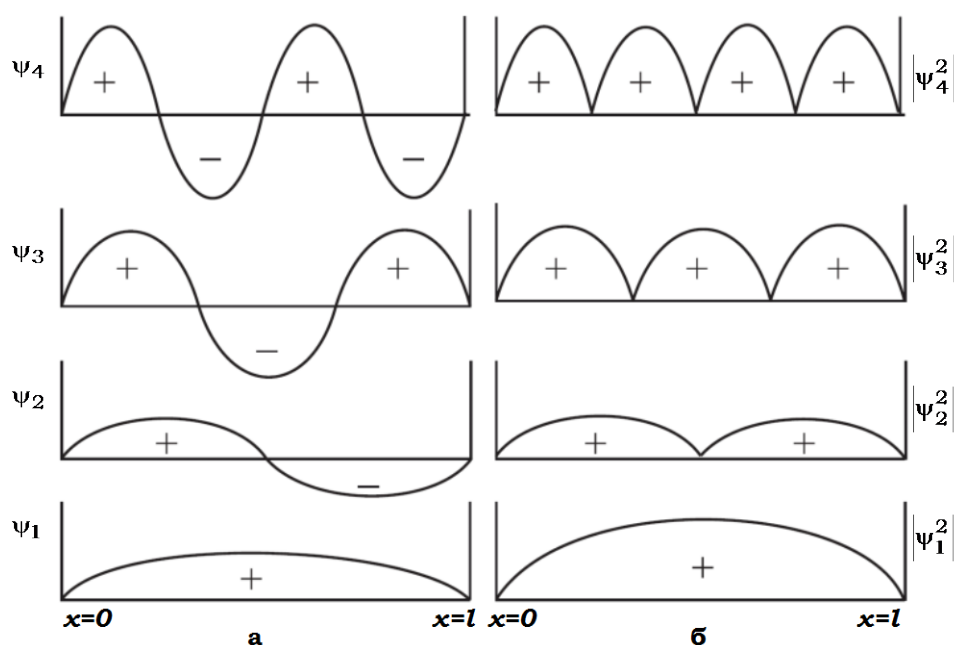


Рис. 1.2. Частинка в потенціальній ямі:
а – хвильові функції, б – густина ймовірності

З рис. 1.2 видно, що ψ_1 для основного стану не має вузлів, тобто точок, де функція змінює знак на протилежний. Функції $\psi_2, \psi_3, \dots$ тощо мають вузли в кількості $(n-1)$.

Коефіцієнти B у функціях (1.65) визначаються з умов нормування (1.58), які для цього одновимірного випадку набувають вигляду

$$\int_0^l |\psi|^2 dx = 1. \quad (1.67)$$

§ 1.3. Співвідношення невизначеностей Гейзенберга

Знаючи енергію мікрочастинки на певному рівні, можна знайти її імпульс на цьому рівні

$$|p_n| = \sqrt{2mE_n} = \frac{nh}{2l}. \quad (1.68)$$

В основному стані частинка має мінімальний імпульс

$$|p_1| = \frac{h}{2l}. \quad (1.69)$$

Зіставляючи (1.60) з (1.30), маємо

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda},$$

що згідно з (1.63) дає

$$n \frac{\lambda}{2} = l, \quad (1.70)$$

тобто по довжині ями укладається ціле число півхвиль $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$.

Легко довести, використовуючи формули (1.68) і (1.70), що $\lambda = \frac{h}{p}$,

тобто розв'язання рівняння Шредінгера автоматично приводить до співвідношення де Бройля (1.48). Це свідчить про те, що хвильове рівняння Шредінгера має фундаментальний характер.

Розмістимо центр системи з мікрочастинкою на початку координат, тоді середнє значення координати $\bar{x} = 0$, а відхилення x від середнього

$$\Delta x = \frac{l}{2} - \left(-\frac{l}{2}\right) = l, \quad (1.71)$$

тобто дорівнює довжині ями.

Припустимо, що відносно цих координат система з мікрочастинкою не рухається, тоді середня швидкість $\bar{v} = 0$, $\bar{p} = 0$ і зміни імпульсу частинки в ямі можна вважати відхиленнями (Δp_x) від середнього значення. Для основного стану, згідно з (1.69),

$$\Delta p_x = +\frac{h}{2l} - \left(-\frac{h}{2l}\right) = \frac{h}{l}. \quad (1.72)$$

Добуток Δx на Δp_x дає

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = h. \quad (1.73)$$

Співвідношення (1.73) свідчить про те, що в мікросвіті неможливо одночасно точно визначити координату та імпульс мікрочастинки. Його називають *співвідношенням невизначеностей Гейзенберга*, воно є наслідком хвильових властивостей мікрочастинок. Для звичайного тіла у класичній механіці імпульс є функцією координат і може бути визначений точно одночасно з координатою тіла. У квантовій механіці згідно зі співвідношенням де Бройля імпульс залежить від значення λ і не є функцією координат. Для монохроматичної хвилі значення λ визначено точно і $\Delta p_x = 0$, але ця хвиля делокалізована в усьому просторі й $\Delta x = \infty$. Якщо зробити спробу зафіксувати координати, пропускаючи електрони крізь щілину, то можна зменшити значення Δx , однак при цьому пучок частинок унаслідок дифракції вже не буде монохроматичним і значення Δp_x збільшиться.

Для ілюстрації співвідношення невизначеностей розглянемо спробу визначити положення частинки за допомогою мікроскопа. Освітимо частинку, що знаходиться в точці О (див. рис. 1.3), пучком монохрома-

тичного світла, який паралельний осі x і має довжину хвилі λ . В об'єктив мікроскопа потрапляє розсіяне світло. Положення частинки в цьому разі згідно з формулою Релея визначається з точністю:

$$\Delta x \cong \frac{\lambda}{\sin \varepsilon},$$

де 2ε – апертура, кут під яким можна побачити об'єктив з точки розташування об'єкта.

Відзначимо, що ця неточність (Δx) виникає за рахунок дифракції в об'єктиві мікроскопа. Однак при кожному акті розсіювання змінюється імпульс фотона. Ця зміна передається частинці таким чином, що вона одержує імпульс, розкиданий у межах:

$$\Delta p_x \cong \frac{h}{\lambda} \sin \varepsilon$$

(як видно з рис. 1.3., проекція імпульсу на вісь x пропорційна $\sin \varepsilon$). Перемножуючи ці два вирази отримуємо співвідношення (1.73).

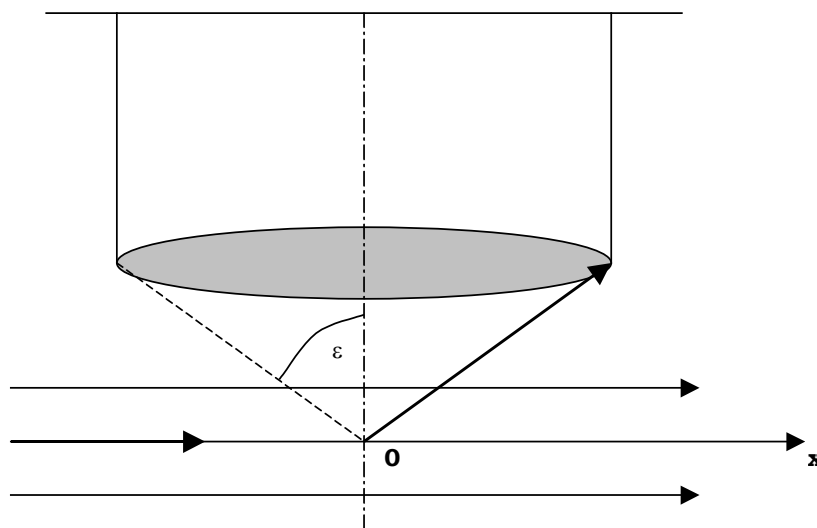


Рис. 1.3. Визначення координати частинки за допомогою мікроскопа

Для частинки в ямі потенціальна енергія $U = 0$, тому повна енергія (E) дорівнює кінетичній:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.74)$$

Після диференціювання виразу (1.74) маємо

$$dE = \frac{2pdp}{2m} = vdp = \frac{dpdx}{dt}, \text{ або } dEdt = dx dp. \quad (1.75)$$

Замінивши диференціали на кінцеві прирости, дістанемо

$$\Delta E \cdot \Delta t = \Delta x \cdot \Delta p_x = h. \quad (1.76)$$

Співвідношення (1.76) свідчить про те, що для стаціонарних систем, які існують тривалий час, $\Delta t \rightarrow \infty$ і $\Delta E \rightarrow 0$, тобто енергетичні рівні точно визначені. Для короткоживучих станів вимірювання енергії не може бути довшим, ніж тривалість існування відповідного стану (τ), отже,

$$\Delta E = \frac{h}{\tau}. \quad (1.77)$$

Формула (1.77) визначає так звану природну ширину спектральних ліній.

Формулу (1.73) виведено, беручи за основу модель частинки в ямі, але співвідношення Гейзенберга не обмежується цим окремим випадком, а має фундаментальний, об'єктивний характер і пов'язане зі специфікою руху мікрочастинок. Загальне обґрунтування співвідношення невизначеностей наведено в додатку В.

Розглянемо тепер співвідношення невизначеностей мовою операторів.

Послідовна дія двох операторів $\hat{\alpha}$ і $\hat{\beta}$ на функцію f може бути різною. Наприклад, якщо $\hat{\alpha} = 2 \cdot$, а $\hat{\beta} = 3 \cdot$ ($\cdot$ – знак множення), то $(2 \cdot 3 \cdot) f = 6f = (3 \cdot 2 \cdot) f$, або якщо $\hat{\alpha} = \sqrt{}$, а $\hat{\beta} = ()^2$, то $\sqrt{(f)^2} = f = (\sqrt{f})^2$. В обох випадках результати не залежать від послідовності дії операторів (їх називають *комутуючими*).

Розглянемо тепер послідовну дію операторів: $\hat{\alpha} = 9 \cdot$ і $\hat{\beta} = \sqrt{}$. $\hat{\alpha}\hat{\beta}f = 9\sqrt{f}$, але $\hat{\beta}\hat{\alpha}f = \sqrt{9f} = 3\sqrt{f}$. Отже, тут результат залежить від послідовності дії операторів (їх називають *некомутуючими*).

У квантовій механіці доводиться положення, що *точно визначити значення обох динамічних параметрів можна лише в тому випадку, якщо їхні оператори комутують*.

Знайдемо тепер вирази для операторів координати та імпульсу. Оператор координати $\hat{x}$, як і оператор потенціальної енергії $\hat{U}$, є оператором множення, тобто $\hat{x} = x \cdot$. Вираз для оператора імпульсу ($\hat{p}_x$) в одновимірному випадку можна знайти через оператор кінетичної енергії (1.56).

Для кінетичної енергії в декартових координатах маємо

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (1.78)$$

Відповідно для оператора $\hat{T}$ маємо

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m}. \quad (1.79)$$

Зіставляючи (1.79) і (1.56), маємо для оператора імпульсу (в одновимірному випадку)

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \text{ де } i = \sqrt{-1} \quad (1.80)$$

(аналогічно для $\hat{p}_y$ і $\hat{p}_z$).

Для послідовної дії операторів імпульсу та координати різних осей маємо

$$\begin{aligned} \hat{x}\hat{p}_y(\psi) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y}, \\ \hat{p}_y\hat{x}(\psi) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial y} = \hat{x}\hat{p}_y\psi, \end{aligned}$$

або $(\hat{x}\hat{p}_y - \hat{p}_y\hat{x})\psi = 0$.

Отже, оператори $\hat{x}$ та $\hat{p}_y$ комутують.

Для операторів імпульсу та координати однієї осі маємо

$$(\hat{x}\hat{p}_x)\psi = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x},$$

$$(\hat{p}_x\hat{x})\psi = x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\hbar\psi}{i}.$$

Віднімаючи від першого виразу другий, отримуємо

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi = -\frac{\hbar}{i}\psi = i\hbar\psi \neq 0. \quad (1.81)$$

Отже, оператори $\hat{x}$ та $\hat{p}_x$ не комутують, і одночасно координату та імпульс частинки в обраному напрямку точно визначити неможливо. Співвідношення типу (1.81) мають назву *переставних співвідношень Гейзенберга* і виражають на мові операторів співвідношення невизначеностей (1.73).

Співвідношення невизначеностей і хвильові властивості частинок дають змогу пояснити *тунельний ефект*, який виникає при проходженні мікрочастинки крізь потенціальний бар'єр (рис. 1.4).

Звичайна частинка не може подолати енергетичний бар'єр, якщо її енергія менша, ніж потенціальна енергія бар'єра. Мікрочастинка може долати енергетичний бар'єр навіть тоді, коли має енергію меншу, ніж його величина. Треба тільки, щоб товщина бар'єра не була занадто великою.



Рис. 1.4. Тунельний ефект

Для обґрунтування тунельного ефекту розглянемо модель, де потенціальний бар'єр має спрощену прямокутну форму, тобто вздовж нього потенціальна енергія $U = \text{const}$. Поведінка частинки перед ним така, що на потенціальний бар'єр набігає хвиля де Бройля:

$$\psi_1 = Ae^{i\omega_1 x}. \quad (1.82)$$

(Стоячі хвилі (1.60) можна зображати як суперпозицію двох хвиль, що біжать у протилежних напрямках: $Ae^{i\omega x}$ і $Ae^{-i\omega x}$; комплексний вигляд випливає з відомого співвідношення Ейлера – $e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi$).

Параметр (ω) пов'язаний з енергією (E) формулою (1.62), тобто

$$\omega_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (1.83)$$

Тут повна енергія дорівнює кінетичній, бо для вільної частинки $U = 0$. У середині бар'єра енергія дорівнює $(E - U)$ і

$$\omega_2 = \frac{\sqrt{2m(E - U)}}{\hbar}, \quad (1.84)$$

а хвильова функція:

$$\psi_2 = Be^{i\omega_2 x} = Be^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2m(E-U)}x}. \quad (1.85)$$

Оскільки $E < U$, то $\sqrt{E - U} = i\sqrt{U - E}$, і (1.85) набуває вигляду

$$\psi_2 = Be^{-\frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}x}. \quad (1.86)$$

Після проходження через бар'єр частинка знову стає вільною і описується хвилею де Бройля, але з іншим значенням амплітуди. Коефіцієнт проходження частинки крізь бар'єр (β) можна визначити як відношення ймовірності розташування електрона на виході з бар'єра до ймовірності його знаходження на вході в нього, тобто

$$\beta = \frac{|\psi_2^2|_{x=l}}{|\psi_2^2|_{x=0}}. \quad (1.87)$$

Згідно з формулою (1.86) при $x = 0$

$$(\psi_2)_{x=0} = B, \quad (1.88)$$

а якщо ширина бар'єра дорівнює (l), то на виході з нього при $x = l$ буде

$$(\psi_2)_l = B e^{-\frac{\sqrt{2m(U-E)}l}{\hbar}}. \quad (1.89)$$

Отже, коефіцієнт проходження (β) частинок скрізь бар'єр дорівнює

$$\beta = e^{-\frac{2\sqrt{2m(U-E)}l}{\hbar}}. \quad (1.90)$$

Для досить широкого бар'єра за великих l β прямує до нуля, при невеликих l імовірність проходження частинки крізь потенціальний бар'єр, висота якого більше енергії (кінетичної) частинки, не дорівнює нулю. Наприклад, при $l \cong \frac{\hbar}{2\sqrt{2m(U-E)}} \quad (a)$. $\beta = e^{-1}$, тобто ймовір-

ність проходження частинки через бар'єр реальна.

Формально для частинки всередині бар'єра кінетична енергія $T = E - U$ є від'ємною величиною, оскільки $E < U$. Цей “парадокс” розв'язується через співвідношення невизначеностей. Оскільки частинка локалізована всередині бар'єра, то $\Delta x \cong l$, а отже, і $\Delta p_x = \frac{\hbar}{l} \quad (b)$.

Це веде до невизначеності в кінетичній енергії на величину $\Delta T = \frac{\Delta p_x^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2ml^2} \quad (c)$. Якщо визначити l через умову (a), то неважко

пересвідчитися в тому, що невизначеність ΔT є більшою, ніж різниця $|U - E|$, тобто невизначеність кінетичної енергії більше тієї енергії, якої частинці не вистачає, щоб перестрибнути бар'єр. Нагадаємо, що тунельний ефект носить виключно квантовий характер,

бо при $\hbar \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow 0$. Тунельний ефект – поширене явище. З ним пов'язана холодна емісія електронів з металу, проходження окисно-відновних реакцій, α -розпад радіоактивних нуклідів та інші процеси.

Далі розглянемо коливальний і обертальний рухи.

§ 1.4. Квантування коливального та обертального руху

Для гармонічного осцилятора згідно з формулою (1.14) $U = \frac{fx^2}{2}$, де f виражається формулою (1.13). Отже, рівняння Шредінгера для гармонічного осцилятора має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{fx^2}{2} \psi = E\psi, \quad (1.91)$$

яке легко перетворити на таке:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{fx^2}{2} \right) \psi = 0. \quad (1.92)$$

Уведемо безрозмірний параметр

$$q = \frac{x}{x_0}, \quad (1.93)$$

де

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2\pi m\nu}}. \quad (1.94)$$

Тоді рівняння (1.92) набуває вигляду

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (\gamma - q^2) \psi = 0, \quad (1.95)$$

де

$$\gamma = \frac{2E}{h\nu}. \quad (1.96)$$

Розглянемо спочатку асимптотичний розв'язок рівняння (1.95) за великих значень q . Тоді вираз (1.95) має вигляд

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} - q^2\psi = 0. \quad (1.97)$$

Його розв'язком є функція $\psi_a = Ae^{-\frac{q^2}{2}} + Be^{+\frac{q^2}{2}}$, але оскільки ψ_a має бути кінцевою величиною, то $B = 0$, отже,

$$\psi_a = Ae^{-\frac{q^2}{2}}. \quad (1.98)$$

Точний розв'язок дається множенням ψ_a (експоненти) на поліном $f(q)$, тобто

$$\psi = Af(q)e^{-\frac{q^2}{2}}. \quad (1.99)$$

$f(q)$ є поліномом Ерміта (у вітчизняній літературі – Чебишова – Ерміта). Для цього полінома існує рекурентна формула, яка зв'язує його коефіцієнти a_i :

$$\frac{a_{i+2}}{a_i} = \frac{2i+1-\gamma}{(i+2)(i+1)} \quad (1.100)$$

Для того щоб, хвильова функція була кінцевою, цей поліном повинен містити кінцеву кількість членів. Обриваючи його на значенні $i = n$, маємо

$$\gamma = 2n+1, \quad (1.101)$$

звідки, ураховуючи (1.96), отримуємо

$$E = \frac{\gamma h\nu}{2} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu. \quad (1.102)$$

Отже, енергія гармонічного осцилятора квантується. Найнижчу енергію (E_0) має стан із $n = 0$ (основний стан):

$$E_0 = \frac{h\nu}{2}. \quad (1.103)$$

Стани з $n > 0$ є збудженими.

Значення поліномів Ерміта при малих n такі:

$$f_0(q) = 1; \quad f_1(q) = 2q; \quad f_2(q) = 4q^2 - 2.$$

Відповідно,

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(q) &= A_0 e^{-\frac{q^2}{2}} \\ \psi_1(q) &= A_1 (2q) e^{-\frac{q^2}{2}} \\ \psi_2(q) &= A_2 (4q^2 - 2) e^{-\frac{q^2}{2}} \end{aligned} \right\}. \quad (1.104)$$

Коефіцієнти A_0, A_1, A_2 визначаються з умов нормування (1.58).

Рівні енергії та хвильові функції гармонічного осцилятора наведено на рис. 1.5. Функція ψ_0 має нульове значення лише при $q = \pm\infty$ (відповідно, $x = \pm\infty$). Функція ψ_1 перетворюється на нуль при $q = 0$ ($x = 0$) (див. рис. 1.5), тобто ψ_1 має один вузол. Функція ψ_2 перетворюється на нуль за умови, що $q^2 - \frac{1}{2} = 0$, тобто при $q = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$, і, відповідно, має два вузли (див. рис. 1.5). Таким чином, кількість вузлів для хвильової функції гармонічного осцилятора дорівнює квантовому числу n .

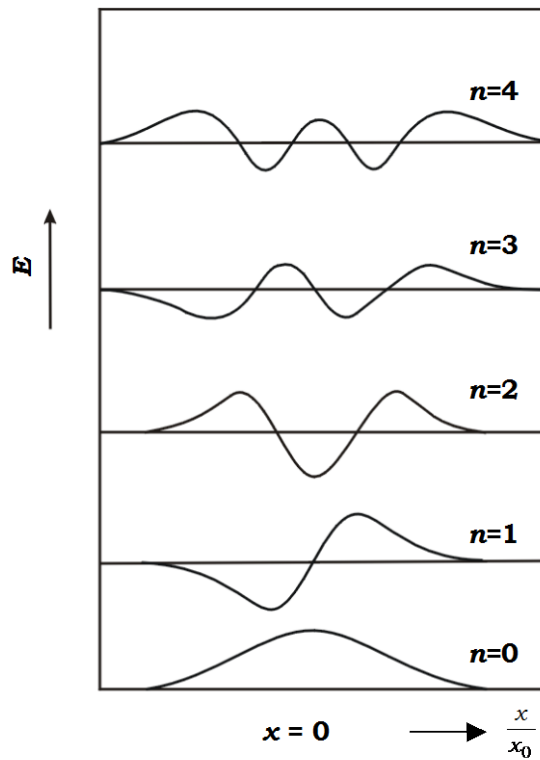


Рис. 1.5. Рівні енергії та хвильові функції гармонічного осцилятора

На рис. 1.6 наведено розподіл імовірності знаходження частинки (матеріальної точки, що коливається) при різних значеннях n . Для класичного гармонічного осцилятора максимальна ймовірність знайти частинку в “точках повороту”, де швидкість $v = 0$, і мінімальна при $x = 0$, де $v - \text{max}$. Чітко видно, що зі збільшенням квантового числа (n) квантово-механічна картина поступово наближається до класичної. В основному стані при $n = 0$ квантова механіка дає результат протилежний класичному, тобто максимальна ймовірність відповідає $x = 0$.

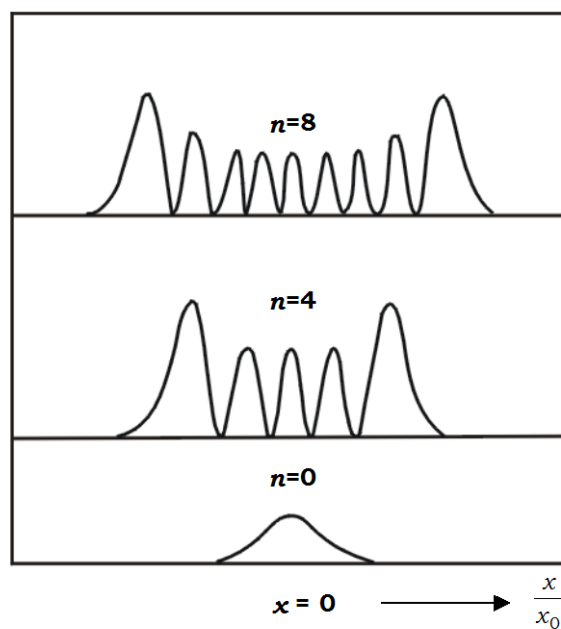


Рис. 1.6. Розподілення ймовірності знаходження матеріальної точки гармонічного осцилятора

Для обертального руху зручно від декартових координат (x, y, z) перейти до полярних (r, θ, φ) , які пов'язані з декартовими співвідношеннями (див. рис. 1.7):

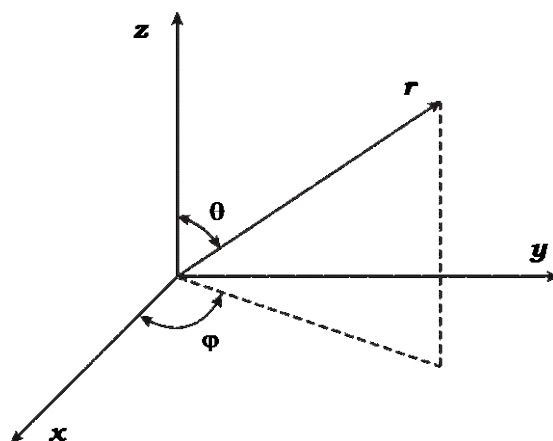


Рис. 1.7. Полярні координати

$$\left. \begin{aligned} z &= r \cos \theta \\ x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \right\}. \quad (1.105)$$

У полярних координатах лапласіан має такий вигляд:

$$\nabla^2 = \nabla_r^2 + \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \operatorname{ctg} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (1.106)$$

Розглянемо обертальний рух частинки в площині XOY уздовж кола сталого радіуса (r). При $r = \text{const}$ і $\theta = \frac{\pi}{2} = \text{const}$ похідні за r і θ дорівнюють нулеві, а $\sin \theta = 1$, що дає для лапласіана

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (1.107)$$

Рівняння Шредінгера для цього випадку має такий вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = E \Phi. \quad (1.108)$$

Як і для руху частинки в ямі тут $U = 0$.

Розв'язок рівняння (1.108) для хвильової функції (Φ) шукаємо в комплексному вигляді:

$$\Phi(\varphi) = A e^{im_l \varphi}, \quad (1.109)$$

де $i = \sqrt{-1}$.

Вимоги однозначності й безперервності хвильової функції накладають на $\Phi(\varphi)$ додаткові умови, а саме: зміна кута φ на 2π не повинна приводити до зміни $\Phi(\varphi)$, тобто $e^{2\pi i m_l} = 1$. Ці вимоги виконуються тоді, коли m_l – ціле (додатне або від'ємне) число, тобто

$$m_l = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots \quad (1.110)$$

Отже, стаціонарними є лише ті стани, для яких по довжині кола вкладається ціле число хвиль (рис. 1.8, а). Інакше виникають послаблення і затухання хвиль під час інтерференції з хвилями, які набігають при послідовному обертанні уздовж кола (рис 1.8, б)

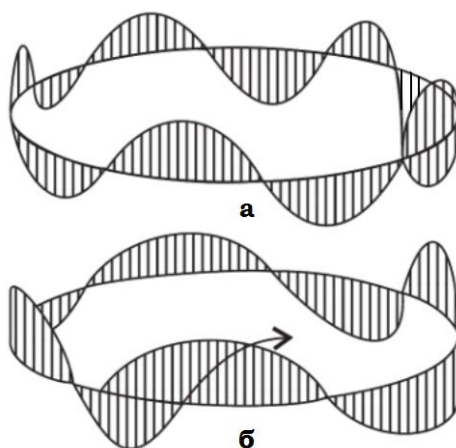


Рис. 1.8. Хвилі де Бройля для обертового руху.
Орбіталі: а – стаціонарна, б – нестаціонарна

Підстановка $\Phi(\varphi)$ у рівняння Шредінгера (1.108) з урахуванням дискретності m_l показує, що для обертового руху енергія також квантується:

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2mr^2}. \quad (1.111)$$

Формула (1.111) повністю відповідає формулі (1.64) для енергії частинки в одновимірній ямі, якщо врахувати, що матеріальна точка потрапляє в початкове положення, пройшовши в ямі $L = 2l$, а вздовж кола – $L = 2\pi r$.

Квантування енергії веде до квантування моменту кількості руху ($\vec{L}$). У загальному вигляді $\vec{L} = [\vec{r} \times \vec{p}]$, де $\vec{p}$ – вектор імпульсу, $\vec{r}$ – радіус-вектор. Коли частинка рухається по колу, кут між векторами $\vec{r}$ і $\vec{p}$ дорівнює $\pi/2$. Оскільки $\sin(\pi/2) = 1$, то $|\vec{L}| = |\vec{r}| |\vec{p}|$. Вектор $\vec{L}$ орієнтований перпендикулярно до площини обертання, тобто вздовж осі z (L_z). $E = p^2/2m$ і, відповідно,

$$|\vec{L}| = L_z = |\vec{r}| \cdot |\vec{p}| = r\sqrt{2mE} = m_l \hbar. \quad (1.112)$$

Розглянутий вище випадок відповідає плоскому ротатору.

Просторовий ротатор – це рух частинки по поверхні кулі зі сталим радіусом. Для опису її поведінки треба крім азимутального кута (φ) ввести полярний кут (θ). Рівняння Шредінгера при $r = \text{const}$ і введенні безрозмірної величини (β)

$$\beta = \frac{2mEr^2}{\hbar^2}, \quad (1.113)$$

набуває вигляду

$$\nabla_{\theta, \varphi}^2 \psi + \beta \psi = 0, \quad (1.114)$$

(лапласіан залежить тільки від значення кутів θ і φ , але не від значення r).

Розв'язок виразу (1.114) знаходять у вигляді добутку $\psi = G(\theta)\Phi(\varphi)$ двох функцій, кожна з яких залежить лише від однієї змінної – θ або φ . Якщо використати подібну хвильову функцію, то в рівнянні (1.114) змінні розділяються. Розв'язок для $\Phi(\varphi)$ є аналогічним розв'язку (1.109) для одновимірного випадку.

Потім визначають вигляд хвильової функції $G(\theta)$ і виявляється, що величина (β) квантується:

$$\beta = l(l+1), \quad (1.115)$$

де l – квантове число ($l = 0, 1, 2, 3, \dots$).

Видно, що чисельник виразу (1.113) є квадратом моменту кількості руху, отже, $\vec{L}$ квантується згідно з виразом (1.115), тобто

$$|L| = \sqrt{\beta\hbar} = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad (1.116)$$

Розв'язок $\Phi(\varphi)$ у випадку просторового ротатора описує поведінку проекції матеріальної точки на площину XOY і умова (1.112) відповідає квантуванню проекції на вісь z моменту кількості руху. Оскільки L_z не може бути більшою за $|\vec{L}|$, то виникає умова

$$|m_l| \leq l. \quad (1.117)$$

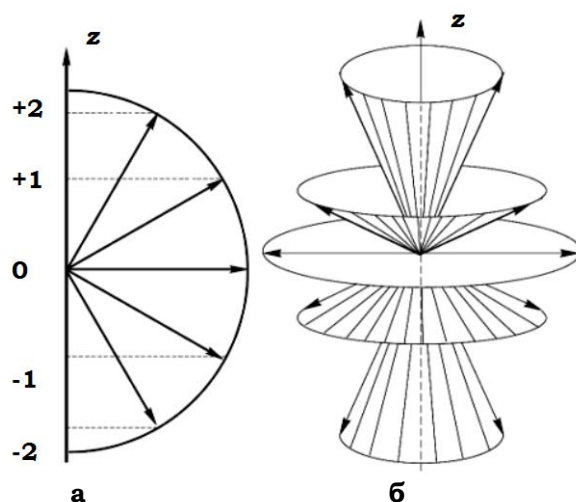


Рис. 1.9. Квантування моменту кількості руху:
а – вектор $\vec{L}$ і його проекції при $l = 2$; б – прецесія вектора $\vec{L}$

Якщо l , наприклад, дорівнює 2 (рис. 1.9), то m_l набуває значень $(-2), (-1), 0, 1, 2$, тобто $(2l+1)$ різних значень. Величина $|\vec{L}|$ у цьому випадку дорівнює $\sqrt{2 \cdot 3} \cong 2,45$ в одиницях $\hbar$. Значення $|\vec{L}|$ і L_z задають цілком визначене положення вектора $\vec{L}$ у просторі відносно полярної осі z . Отже, квантується не тільки абсолютне значення вектора $\vec{L}$ (квантове число l), а і його можлива орієнтація у просторі (квантове число m_l), тобто спостерігається *просторове квантування*.

На відміну від проекції L_z , проекції L_x та L_y не визначені, і набір можливих положень $\vec{L}$ задається конусами відповідного розхилу (див. рис. 1.9, б для випадку, коли $l = 2$). Неможливість одночасного точного визначення вектора $\vec{L}$ і всіх його проекцій (L_x, L_y, L_z) є ще одним виявом співвідношення невизначеностей.

Розглянемо цей аспект детальніше, використовуючи мову операторів. Вектори моменту кількості руху $\vec{L}$ та його складових $\vec{r}$ і $\vec{p}$ у декартових координатах такі:

$$\left. \begin{aligned} \vec{L} &= L_x \vec{i} + L_y \vec{j} + L_z \vec{k} \\ \vec{r} &= x \vec{i} + y \vec{j} + z \vec{k} \\ \vec{p} &= p_x \vec{i} + p_y \vec{j} + p_z \vec{k} \end{aligned} \right\}, \quad (1.118)$$

де $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ – одиничні вектори вздовж осей x, y і z ; p_x, p_y, p_z – компоненти (проекції на осі) імпульсу, (L_x, L_y, L_z) – компоненти моменту кількості руху.

Оскільки $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, то отримаємо

$$\left. \begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \right\}, \quad (1.119)$$

а

$$\vec{L} \cdot \vec{L} = L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2. \quad (1.120)$$

Знайдемо вирази для операторів $\hat{L}_z$ і $\hat{L}^2$. Оскільки $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$,

а $\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$, то для $\hat{L}_z$ маємо

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \quad (1.121)$$

Переводячи (1.121) з декартових координат у полярні, отримуємо

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (1.122)$$

Якщо подіяти оператором $\hat{L}_z$ на функцію $\Phi(\varphi)$, що дається формулою (1.109), то отримаємо

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = -i\hbar \frac{\partial \Phi(\varphi)}{\partial \varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} A e^{im_l \varphi} = -i^2 \hbar m_l A e^{im_l \varphi} = \hbar m_l \Phi(\varphi) = L_z \Phi(\varphi)$$

у повному узгодженні з формулою (1.112). Тобто $\Phi(\varphi)$ є власною функцією оператора $\hat{L}_z$, а $L_z = m_l \hbar$ є його власним значенням, яке квантується.

Для оператора $\hat{L}^2$ з формули (1.120) маємо

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2. \quad (1.123)$$

Підставляючи в (1.123) вирази для $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ та $\hat{L}_z$ (у формулі (1.119) замінюючи імпульси на їхні оператори) і переходячи з декартових координат у полярні, отримуємо

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\operatorname{ctg} \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2. \quad (1.124)$$

Власними значеннями оператора $\hat{L}^2$, як це видно з формули (1.116), є величини $l(l+1)\hbar^2$, а власною функцією є функція $\psi = G(\theta)\Phi(\varphi)$, вигляд якої розглядатиметься далі.

Неважко довести, що

$$\hat{L}^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}^2 = 0, \quad (1.125)$$

тобто оператори $\hat{L}^2$ та $\hat{L}_z$ комутують. Це означає, що можна одночасно визначити абсолютну величину вектора моменту кількості руху та його проекцію на вісь z .

Для операторів $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ та $\hat{L}_z$ отримуємо такі співвідношення:

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x &= i\hbar \hat{L}_z \\ \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y &= i\hbar \hat{L}_x \\ \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z &= i\hbar \hat{L}_y \end{aligned} \right\}. \quad (1.126)$$

Отже, оператори $\hat{L}_x, \hat{L}_y$ і $\hat{L}_z$ не комутують один з одним, а це означає, що можна точно визначити не більш ніж одну з проекцій моменту кількості руху. Наприклад, визначаємо точно $\hat{L}_z$, тоді $\hat{L}_x$ і $\hat{L}_y$ залишаються не визначеними.

Неможливість одночасного визначення вектора $\vec{L}$ та всіх його проекцій є наслідком співвідношення невизначеностей, ще одним його виявом.

Із формул (1.113) і (1.115) випливає, що

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad (1.127)$$

де I – момент інерції, тобто енергія просторового ротатора визначається тільки квантовим числом l і не залежить від значення m_l . Усі стани, зображені на рис. 1.9, з різними значеннями m_l мають однакову енергію. Наявність кількох (тут $2l + 1$) станів з однаковою енергією називається *виродженням*. У даному випадку виродження пов'язане з рівноцінністю всіх напрямків вектора $\vec{L}$ у просторі. Виродження можна зняти, якщо на систему подіяти якою-небудь зовнішньою силою, наприклад, постійним магнітним полем.

Рухаючись, електрон створює магнітний момент $\vec{\mu}$. Між механічним і магнітним моментами існує пропорційна залежність, коефіцієнт якої називається *гіромагнітним відношенням*:

$$\gamma = \frac{e}{2mc}, \quad (1.128)$$

де e – заряд електрона; m – його маса; c – швидкість світла.

Оскільки механічний момент квантується й одиницею його вимірювання є $\hbar$, то магнітний момент теж квантується:

$$\mu_B = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2mc}, \quad (1.129)$$

де μ_B – найменша універсальна одиниця магнітного моменту (магнетон Бора).

Для проекції магнітного моменту на вісь z із виразів (1.129) і (1.112) отримаємо

$$\mu_z = m_l \mu_B. \quad (1.130)$$

Візьмемо магнітне поле напруженістю H , орієнтоване вздовж осі z . Тоді енергія взаємодії орбітального магнітного моменту з полем дорівнюватиме

$$E = H \mu_z = m_l \mu_B H \quad (1.131)$$

Отже, стани з різними значеннями m_l мають різну енергію, і тому магнітне поле “знімає” виродження. Відповідно до цього m_l називається *магнітним орбітальним квантовим* числом, а l – просто *орбітальним квантовим* числом. Слід відмітити, що експериментально визначаються саме магнітні властивості атома, у теорії ж насамперед важливі механічні властивості. Тісний зв’язок між магнітними і механічними властивостями атома є своєрідним “містком”, який поєднує теорію з експериментом.

Розділ 2

БУДОВА АТОМА

§ 2.1. Одноелектронна система – атом гідрогену

Одним із важливих завдань квантової теорії, що має пряме відношення до теорії хімічного зв'язку, є вивчення властивостей атомів. Атом гідрогену – найпростіший з усіх атомів і складається тільки з одного електрона та ядра.

Рівняння Шредінгера для атома гідрогену має такий вигляд:

$$\hat{H}\psi = [\hat{T} + \hat{U}]\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi. \quad (2.1)$$

Потенціальну енергію визначають за формулою (1.55). Рівняння (2.1) використовується не лише для атома Н, а й для інших гідрогеноподібних систем – He^+ , Li^{2+} тощо. У сферично-симетричному атомі зручно користуватися полярною системою координат: θ та φ – полярний та азимутальний кути, r – відстань від початку координат.

Хвильову функцію ψ , яка залежить від параметрів r , θ і φ , можна подати у вигляді добутку трьох функцій: $R(r)$, $G(\theta)$ і $\Phi(\varphi)$ кожна з яких залежить тільки від однієї змінної (r , θ або φ):

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot G(\theta) \cdot \Phi(\varphi). \quad (2.2)$$

Згідно з (1.106) лапласіан розділяється на дві частини:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \nabla_{\theta, \varphi}^2 + \nabla_r^2. \quad (2.3)$$

Перша частина цього виразу відповідає відцентровим силам при $r = \text{const}$. Рівняння Шредінгера для кутової частини хвильової функції $G(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$ атома гідрогену точно відповідає рівнянню (1.114) для просторового ротатора. Друга частина цього виразу відповідає оператору кінетичної енергії для радіального руху:

$$\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2. \quad (2.4)$$

Рівняння Шредінгера для радіальної частини після ділення на $\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)$, розділення змінних і врахування розв'язку для кутової частини має такий вигляд:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + R \left[\frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] = 0. \quad (2.5)$$

Крім повної (E) і потенціальної ($-Ze^2/r$) енергій, у рівнянні (2.5) враховується член $\frac{l(l+1)}{r^2}$, який зумовлений відцентровими силами.

При великих r зникають члени, які містять r у знаменнику, і це рівняння спрощується:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2} R = \lambda^2 R. \quad (2.6)$$

В атомі повна енергія E – від'ємна величина, тому параметр λ^2 – додатне число. Рівняння (2.6) має простий розв'язок:

$$R_0(r) = e^{-\lambda r}. \quad (2.7)$$

Експоненціально зростаючий розв'язок фізичного змісту не має, оскільки при $r \rightarrow \infty$ $R(r) \rightarrow \infty$, тобто хвильова функція нескінченна. Повний розв'язок рівняння (2.5) є добутком $R_0(r)$ на поліном $f(\lambda r)$:

$$R(r) = f(\lambda r) e^{-\lambda r}. \quad (2.8)$$

Вимоги скінченності хвильової функції $R(r)$ накладають певні умови на поліном $f(\lambda r)$ і приводять до співвідношення

$$l + n_r + 1 = \frac{\alpha}{\lambda}, \quad (2.9)$$

де $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$, а

$$\alpha = \frac{mZe^2}{\hbar^2}. \quad (2.10)$$

Увівши квантове число $n = l + n_r + 1$, дістанемо

$$n = \frac{\alpha}{\lambda}. \quad (2.11)$$

n набуває значення $1, 2, 3, \dots$ (при $l = 0$ та $n_r = 0$ $n = 1$).

З рівнянь (2.6), (2.10) і (2.11) можна одержати вираз для повної енергії гідрогеноподібного атома:

$$E = -\frac{\lambda^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2mn^2} = -\frac{Z^2 e^4 m}{2n^2 \hbar^2}. \quad (2.12)$$

Величина

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (2.13)$$

має розмірність довжини й називається “*борівським радіусом*”, оскільки точно відповідає радіусу найменшої за енергією орбіти в атомі гідрогену згідно з теорією Бора. Якщо величину a_0 ввести у формулу (2.12), то вона набуде такого вигляду:

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2} \frac{e^2}{a_0}. \quad (2.14)$$

Для параметра α , згідно з виразами (2.10) і (2.13), маємо

$$\alpha = \frac{Z}{a_0}. \quad (2.15)$$

Рівняння (2.14) має зовсім простий вигляд, якщо енергію вимірювати в атомних одиницях енергії (а.о.е.) ($1 \text{ а.о.е.} = e^2 / a_0 = 27,2094 \text{ еВ} = 4,3592 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$):

$$E = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (2.16)$$

Борівський радіус також належить до атомних одиниць – це атомна одиниця довжини ($a_0 = 5,2917 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 52,9167 \text{ пм}$), відповідно, атомна одиниця заряду – заряд електрона ($|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$).

Квантове число n називається *головним квантовим числом*. Воно, як це видно з формули (2.16), визначає енергетичні рівні в гідрогеноподібних атомах. Найменше можливе значення n дорівнює одиниці, йому відповідає основний стан гідрогеноподібного атома. Енергія цього стану в атомних одиницях дорівнює

$$E_0 = -\frac{Z^2}{2}. \quad (2.17)$$

E_0 – це енергія, яку треба витратити, щоб видалити електрон із системи (атома) у нескінченність. Цю енергію можна визначити експериментально. Чисельно вона дорівнює *енергії іонізації* системи.

Експериментальні й теоретичні значення енергії іонізації гідрогеноподібних систем добре узгоджуються між собою. Енергія іонізації іона He^+ (54,4 еВ) у чотири рази більша ($Z = 2$), ніж атома гідрогену H (13,6 еВ), для якого ($Z = 1$) тощо.

Енергія гідрогеноподібних систем залежить тільки від n ; значення l та m_l на неї не впливають. Стани з однаковими n , але різними l та m_l мають однакову енергію, тобто вони є *виродженими*. Оскільки $n = l + n_r + 1$ і мінімальне значення $n_r = 0$, то максимально можливе значення l дорівнює $(n - 1)$. При кожному l квантове число m_l , згідно із співвідношенням (1.117), набуває значень від $(-l)$ до $(+l)$, усього $(2l + 1)$.

Ступінь виродження (g) енергетичних рівнів у атомі гідрогену дорівнює:

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = n^2. \quad (2.18)$$

Отже, рівень при $n = 1$ невироджений, при $n = 2$ – чотирикратно вироджений і т. д. Таким чином, дискретність енергетичних рівнів атома гідрогену й поява цілих квантових чисел виникає природно як наслідок розв'язку рівняння Шредінгера з урахуванням вимог скінченності та однозначності хвильових функцій. Згідно з умовою частот Бора

$$\Delta E = E_i - E_j = h\nu, \quad (2.19)$$

тобто дискретність значень E_i (E_j) в атомі гідрогену приводить до того (рис. 2.1), що частоти ν випромінених (поглинутих) атомом фотонів виявляються точно визначеними, відповідно, спектр атомарного гідрогену – лінійчастий (рис. 2.2), що повністю узгоджується з експериментом.

Радіальна частина $R(r)$ повної хвильової функції, згідно з рівнянням (2.8), визначається як добуток експоненти на поліном. Згідно з формулою (2.11), параметр λ залежить від головного квантового числа n . Поліном $f(\lambda r)$, крім того, залежить від орбітального квантового числа l .

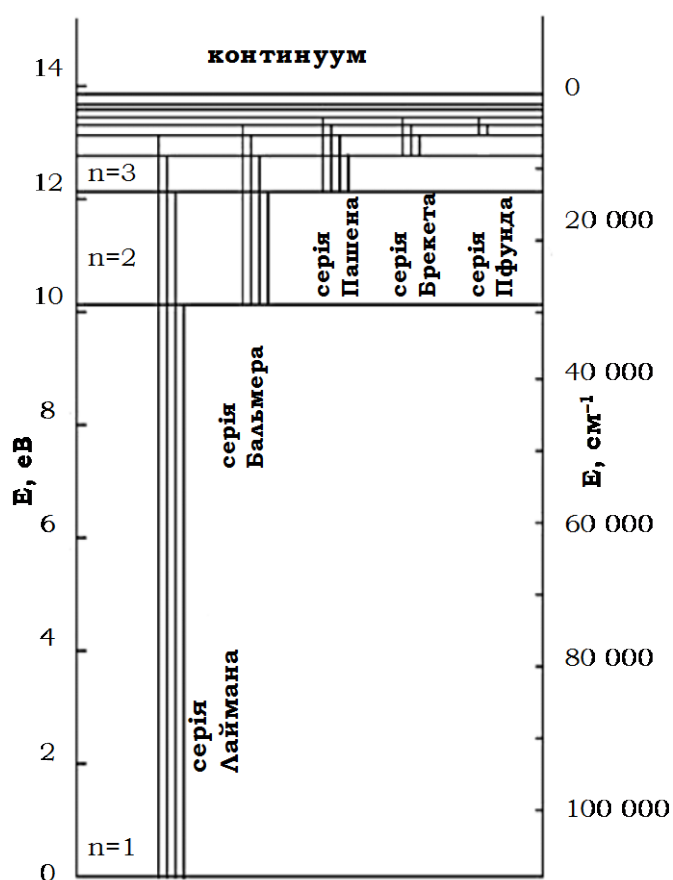


Рис. 2.1. Енергетичні рівні й походження спектра атома гідрогену

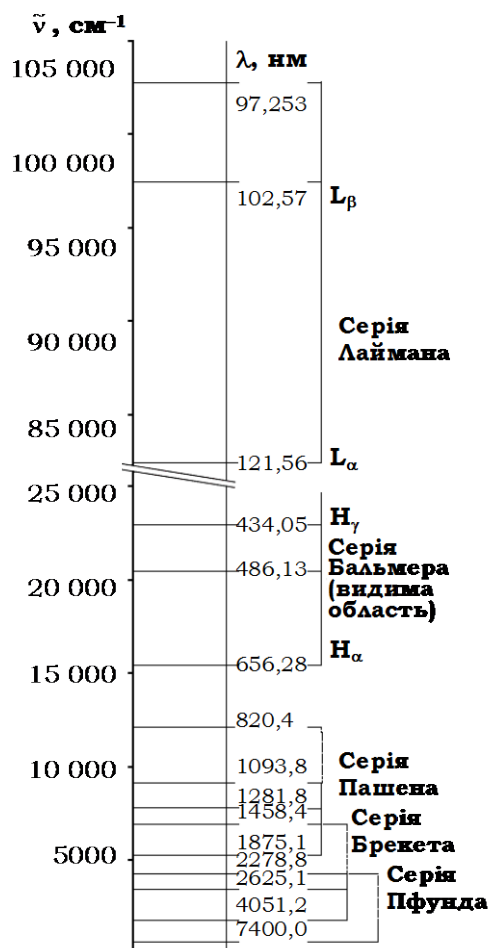


Рис. 2.2. Спектр атома гідрогену

Отже, радіальна частина повної хвильової функції залежить від квантових чисел n та l і має такий вигляд:

$$R_{nl} = B e^{-\frac{\alpha r}{n}} f_{nl}, \quad (2.20)$$

де стала B визначається в кожному конкретному випадку з умов нормування:

$$\int_0^\infty |R_{nl}|^2 r^2 dr = 1. \quad (2.21)$$

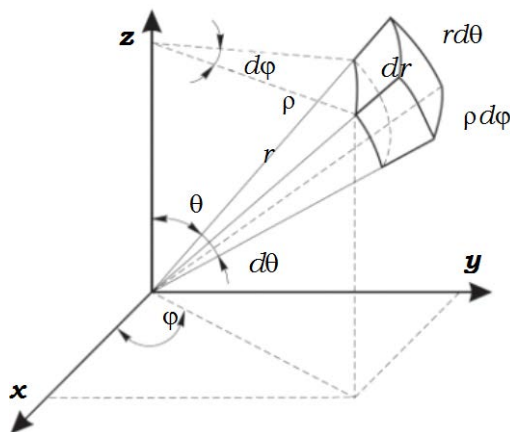


Рис. 2.3. Елемент об'єму у сферичних координатах

Множник $r^2 dr$ – це радіальна частина повного елемента об'єму у сферичних координатах, який дорівнює добутку множників: dr , $r d\theta$ та $r \sin\theta d\phi$, тобто

$$dV = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi. \quad (2.22)$$

Наочно це можна побачити на рис. 2.3.

Квантове число l зазвичай позначають відповідною літерою латинського алфавіту. Хвильова функція при $l = 0$ називається s -функцією, при $l = 1$ p -функцією, $l = 2$ – d -функцією, $l = 3$ – f -функцією, $l = 4$ – g -функцією і т. д. Походження цих позначень має історичний характер і властиве для спектроскопії.

Значення $R(r)$ наведені в таблиці 2.1 для головних квантових чисел: $n = 1, 2, 3$. Графічно радіальні хвильові функції $R(r)$ для $n = 1, 2, 3$ зображено на рис. 2.4.

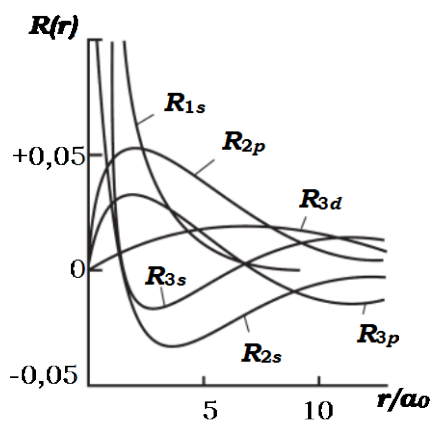


Рис. 2.4. Радіальні хвильові функції атома гідрогену

Таблиця 2.1. Радіальні хвильові функції гідрогеноподібного атома (R_{nl})

n	l	Позначення орбіталі	$R_{nl}(r)$
1	0	1s	$2\alpha^{3/2}e^{-\alpha r}$
2	0	2s	$\frac{1}{\sqrt{2}}\alpha^{3/2}\left(1-\frac{\alpha r}{2}\right)e^{-\alpha r/2}$
2	1	2p	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\alpha^{3/2}(\alpha r)e^{-\alpha r/2}$
3	0	3s	$\frac{2}{3\sqrt{3}}\alpha^{3/2}\left[1-\frac{2}{3}(\alpha r)+\frac{2}{27}(\alpha r)^2\right]e^{-\alpha r/3}$
3	1	3p	$\frac{8}{27\sqrt{6}}\alpha^{3/2}\left[(\alpha r)-\frac{(\alpha r)^2}{6}\right]e^{-\alpha r/3}$
3	2	3d	$\frac{4}{81\sqrt{30}}\alpha^{3/2}(\alpha r)^2e^{-\alpha r/3}$

Згідно зі статистичною інтерпретацією хвильової функції ймовірність знаходження електрона на відстані r від ядра в елементі об'єму dV пропорційна $|R_{nl}|^2$. Якщо напрямком, в якому шукається електрон, довільний, то кутову частину у виразі (2.22) для елемента об'єму можна проінтегрувати, що дає 4π . Отже, ймовірність знаходження електрона на відстані від r до $(r + dr)$, тобто у сферичному зазорі завтовшки (dr) і площею $4\pi r^2$, становить

$$w(r) = |R_{nl}|^2 4\pi r^2. \quad (2.23)$$

Функція $w(r)$ називається *функцією радіального розподілу*. Для основного стану гідрогеноподібного атома

$$w(r) = Br^2 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}. \quad (2.24)$$

Функція має максимум за умови $dw(r)/dr = 0$:

$$r_{\max} = \frac{a_0}{Z} = \frac{1}{\alpha}. \quad (2.25)$$

Для атома гідрогену $Z = 1$, тоді

$$r_{\max} = a_0 \quad (2.26)$$

Ймовірність знайти електрон максимальна на відстані a_0 від ядра, що відповідає першій борівській орбіті. Повний вигляд функції $w(r)$ для 1s-стану атома гідрогену наведено на рис. 2.5, з якого видно, що $w(r)$ не є нулем і на інших відстанях, які не дорівнюють борівському радіусу, тобто електрон “розмазаний” у просторі. Виходячи з цього, від уявлення про локалізовані орбіти борівського типу слід відмовитися, але оскільки місце найімовірнішого перебування електрона все ж таки відповідає орбітам Бора, користуються терміном *орбіталь*. Це поняття застосовують як синонім терміна *одноелектронна хвильова функція* з урахуванням того, що знання хвильових функцій дає інформацію про місцезнаходження електрона у просторі.

Функції $w(r)$ для орбіталей $2p$ та $3d$ мають, як і $1s$, по одному максимуму (див. рис. 2.5), їхні максимуми точно відповідають радіусам орбіт Бора для збуджених станів атома гідрогену: $r_{2p}^{\max} = 4a_0$; $r_{3d}^{\max} = 9a_0$.

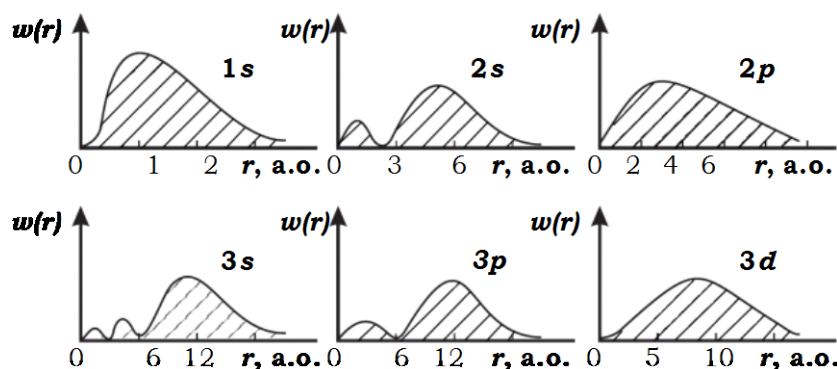


Рис. 2.5. Функції радіального розподілу (густина ймовірностей) в атомі гідрогену при значеннях головного квантового числа 1, 2, 3

Для орбіталей $2s$, $3s$, $3p$ (та деяких інших і з більшими квантовими числами) функції радіального розподілу мають складніший вигляд. Як видно з графіків, наведених на рис. 2.5, функції $w(r)$ для цих орбіталей мають додаткові максимуми при менших значеннях r . Висота максимумів зменшується з їхнім наближенням до ядра. Орбіталі, які мають подібні максимуми, називаються *проникними*. Для них частина “хмари ймовірності” розташована ближче до ядра на відміну від непроникних орбіталей, де “хмара ймовірності” міститься далеко від ядра.

Кількість максимумів на кривих радіального розподілу дорівнює $(n - l)$, наприклад, $3d$ -орбіталь має лише один максимум, $3p$ – два, $3s$ – три. При однаковому значенні n кількість максимумів збільшується зі зменшенням значення l , тобто збільшується проникність орбіталей. Найбільш проникними завжди є s -орбіталі ($l = 0$). Для проникних орбіталей функція радіального розподілу дорівнює нулю не тільки при $r = 0$ і $r = \infty$, а й при інших цілком визначених значеннях r . Аналогічно тому, як для хвильової функції електрона в ямі існували вузлові точки, так і для хвильової функції в атомі гідрогену є *вузлові поверхні*. Для радіальної хвильової функції вузлові поверхні – це концентричні сфери; їхня кількість на одиницю менша від повного числа максимумів і дорівнює $(n - l - 1)$.

Функція $w(r)$ описує радіальний розподіл імовірності знаходження електрона на різних відстанях від ядра, а помножена на заряд електрона – розподіл електронної густини у просторі. Виникає уяв-

лення про електронну “хмару”, яка розташовується навколо ядра в атомі. Подібна електронна “хмара” виникає внаслідок усереднення різноманітних рухів електрона в різних напрямках у просторі. “Перетворення” частинки (електрона) на “хмару” є наслідком її хвильових властивостей.

На розміри “радіуса” орбіталі істотно впливає заряд ядра (згідно з формулою (2.25)): при його збільшенні електронна “хмара” стискується. Наприклад, якщо в атомі гідрогену $r_{\max} = a_0 = 52,9$ пм, то для 1s-орбіталі атома урану $r_{\max} = 0,6$ пм.

Імовірнісний характер хвильової функції не дає змоги точно визначити фізичні величини, а визначає лише їх середні значення. Оскільки “точна відстань” електрона від ядра невідома (немає напівкласичних борівських орбіт), то потенціальну енергію електрона у гідрогеноподібному атомі можна визначити лише як середню величину:

$$\bar{U} = -Ze^2 \overline{\left(\frac{1}{r}\right)}, \quad (2.27)$$

де $\overline{\left(\frac{1}{r}\right)}$ – середнє значення величини, оберненої до відстані від електрона до ядра.

Згідно з теорією ймовірностей середні величини визначаються за формулою

$$\bar{x} = \frac{\int xf(x)dx}{\int f(x)dx}, \quad (2.28)$$

де $f(x)$ – густина ймовірності.

У квантовій механіці роль $f(x)$ виконує функція $|\psi|^2$. Оскільки хвильова функція ψ нормована, то за умовою (1.58) знаменник виразу (2.28) перетворюється на одиницю.

Для середнього значення потенціальної енергії гідрогеноподібного атома в основному стані дістанемо

$$\bar{U} = -Ze^2 \int |\psi_{1s}|^2 \frac{1}{r} dV = -Ze^2 \alpha = -\frac{Z^2 e^2}{a_0} = -Z^2 \text{ (a.o.e.)}. \quad (2.29)$$

Оператор $\hat{U}$ є оператором множення, і вирази $\int \hat{U}|\psi|^2 dV$ чи $\int \psi \hat{U} \psi dV$ для нього ідентичні. Відповідно, формула (2.28) для визначення $\hat{U}$ справедлива. У загальному випадку, з урахуванням комплексності ψ та складного характеру оператора, формула (2.28) потребує узагальнення. У квантовій механіці для визначення середніх величин користуються формулою

$$\bar{x} = \frac{\int \psi^* \hat{x} \psi dx}{\int \psi^* \psi dx} = \int \psi^* \hat{x} \psi dx \quad (2.30)$$

(ураховано, що хвильова функція нормована).

Середнє значення кінетичної енергії гідрогеноподібного атома в основному стані дорівнює

$$\bar{T} = \int \psi_{1s}^* \hat{T} \psi_{1s} dV = \frac{1}{2} \alpha^2 e^2 a_0 = + \frac{Z^2 e^2}{2a_0} = + \frac{Z^2}{2} \quad (\text{a.o.e.}). \quad (2.31)$$

Якщо порівняти формули (2.17), (2.29) і (2.31), то видно, що

$$|\bar{U}| = |2\bar{T}| = |2E| \quad (2.32)$$

та

$$E = \bar{T} + \bar{U} = + \frac{Z^2}{2} - Z^2 = - \frac{Z^2}{2} = -\bar{T}. \quad (2.33)$$

Рівняння (2.32) і (2.33) ілюструють так звану *теорему віріала*. Щодо системи, де силами притягання є кулонівські сили, ця теорема стверджує, що повна енергія стаціонарної системи становить половину потенціальної. Вона також протилежна за знаком і дорівнює за величиною кінетичній енергії цієї системи. Зазначимо, що теорема віріала виконується для середніх значень кінетичної, потенціальної і повної енергій. Подібне співвідношення між енергіями (E , U , T) виконується не тільки для атома гідрогену, а й для всіх стаціонарних систем (атом, молекула тощо).

Для s -станів кутова складова хвильової функції $G(\theta)\Phi(\varphi)$ є сталою величиною. Це означає, що залежність хвильової функції від кутів θ та φ відсутня, у s -стані електронна хмара має *сферичну симетрію*. Для s -стану не існує напівкласичної аналогії типу орбіт Бора, де елек-

трон обертається навколо ядра, перебуваючи в одній площині. При $l = 0$ $\vec{L} = 0$, тобто відсутній момент кількості руху, отже, електрон не здійснює орбітального руху, а тільки радіальний (до ядра й назад), причому в довільному напрямку. Усереднення радіального руху електрона й дає розмиту сферично-симетричну хмару ймовірності.

При розгляді радіальної складової для s -орбіталей (див. рис. 2.4) видно, що, на відміну від p -, d - та інших орбіталей, s -орбіталі єдині, для яких хвильова функція не дорівнює нулю при $r = 0$, тобто на ядрі. Виникає питання, чому ж електрон “не падає” на ядро, а s -стани стійкі, незважаючи на відсутність моменту кількості руху. Відповідь на це питання дає співвідношення невизначеностей, яке для радіального руху має такий вигляд:

$$\Delta r \cdot \Delta p_r \cong \hbar. \quad (2.34)$$

При спробі локалізувати електрон в області біля ядра, $\Delta r \rightarrow 0$ і Δp_r необмежено зростає, що приводить до збільшення невизначеності кінетичної енергії $\Delta T = \Delta p_r^2 / 2m$. ΔT повинно бути одного порядку з $\bar{T}$, тому необмежене зростання Δp_r неможливе, а отже, Δr не дорівнює нулю. Оцінити значення Δr можна без особливих труднощів. Якщо $|\Delta T| \cong |E_{1s}| \cong \left| \frac{e^2}{2a_0} \right|$ згідно з виразом (2.33), то з урахуванням рівняння (2.13)

$$\Delta p_r = \sqrt{2mE_{1s}} = \frac{\hbar}{a_0}. \quad (2.35)$$

Порівнявши вирази (2.34) і (2.35) дістанемо $\Delta r \cong a_0 \cong 5 \cdot 10^{-11} \text{ м}$, що на кілька порядків більше, ніж розміри ядра ($\cong 10^{-15} \text{ м}$).

Кутова складова хвильової функції, яка залежить від полярного кута, має вигляд

$$G_{l|m_l|}(\theta) = B \sin^{|m_l|} \theta P_{l|m_l|}(\cos \theta). \quad (2.36)$$

При $|m_l| = l$ поліном $P_{l|m_l|}(\cos \theta)$ перетворюється на одиницю і (2.36) спрощується:

$$G(\theta) = B \sin^{|m_l|} \theta = B \sin^l \theta. \quad (2.37)$$

Відповідні хвильові функції та нормувальні множники для p -, d - та f -станів розглянуто у вправі 7–2.

На відміну від s -стану, де $|G(\theta)|^2 = \text{const}$ для будь-яких кутів θ , імовірність $|G(\theta)|^2$ для p -, d -, f - та інших станів залежить від значення кутів θ . Знаючи значення $G(\theta)$, неважко обчислити $|G(\theta)|^2$ для різних значень кута θ . Результат зручно зобразити графічно так: від вертикальної осі z відраховується кут θ і від початку координат проводиться радіус-вектор, який дорівнює (або пропорційний) значенню $|G(\theta)|^2$. Потім кінці таких радіусів-векторів з'єднують плавною лінією. Побудовані таким чином графіки для s -, p -, d - та f -функцій наведено на рис. 2.6. Із графіків видно, що зі збільшенням значення l орбіталі стають усе більш сплюсненими.

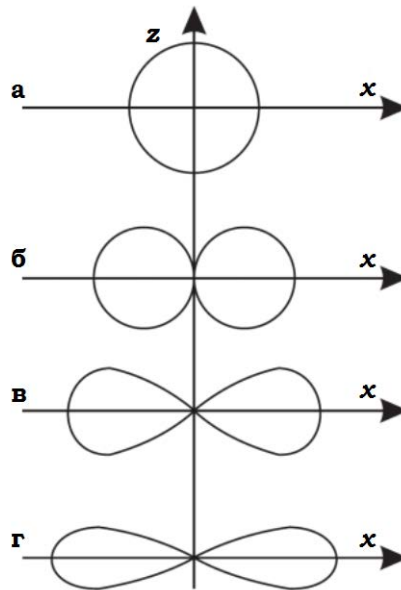


Рис. 2.6. Кутовий розподіл при $|m_l| = l$
для функцій: а – s ; б – p ; в – d ; г – f

Графічні зображення на рис. 2.6 не враховують залежності від кута φ ; це проекції повних кутових функцій $G(\theta)\Phi(\varphi)$ на площину XOZ (при $\varphi = 0$ $e^{im_l\varphi} = 1$). Для того, щоб була повна картина, треба одержані зображення обернути навколо осі z . Заміна m_l на $(-m_l)$ відповідає обертанню електрона навколо осі z у протилежному напрямку (заміна m_l на $(-m_l)$ – це перехід від L_z до $(-L_z)$).

“Розмитість” орбіталей за кутами θ пов’язана з невизначеністю положення вектора $\vec{L}$ відносно осей x та y (див. розділ 1.4). Можна вважати, що вона зумовлена прецесією плоскої орбіталі (тобто вектора $\vec{L}$) навколо осі z . Чим більше квантове число l , тим менший кут між вектором $\vec{L}$ і віссю z , менша прецесія та більш плоска орбіталь, що поступово перетворюється на орбіту – траєкторію планетарної моделі Бора – Резерфорда. Навпаки, чим менше значення l , тим більший кут конуса прецесії. Якщо б спробувати використати ці уявлення для s -орбіталей, то “прецесія” стала б такою, що “розхил” конуса сягнув би $\pi/2$, а це еквівалентно знищенню вектора $\vec{L}$, тобто залежність від кута θ зникає.

Розглянемо тепер детальніше повні хвильові кутові функції для p -орбіталей: Для $l=1$ і $m_l = \pm 1$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^{+1} &= B \sin \theta e^{+i\varphi} \\ \psi_1^{-1} &= B \sin \theta e^{-i\varphi} \end{aligned} \right\}. \quad (2.38)$$

Ці функції, як уже зазначалося, відповідають двом подібним торіодальним “тілам”, але з різним напрямком обертання електрона. Однак для задач хімічного зв’язку частіше використовують не ці функції, а їхні лінійні комбінації, що відповідають дійсним частинам ($\cos \varphi$ і $\sin \varphi$) розв’язку рівняння Шредінгера:

$$\left. \begin{aligned} p_x &= B \sin \theta \cos \varphi \\ p_y &= B \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \right\} \quad (2.39).$$

Функції p_x і p_y відповідають не визначеним магнітним квантовим числам, а лише їхнім лінійним комбінаціям.

На рис. 2.7 наведено графічні зображення орбіталей p_x і p_y , з яких видно, що ці функції витягнуті вздовж відповідних декартових осей. У полярних координатах $x = r \sin \theta \cos \varphi$, а $y = r \sin \theta \sin \varphi$, отже, p_x пропорційна x/r , а p_y пропорційна y/r .

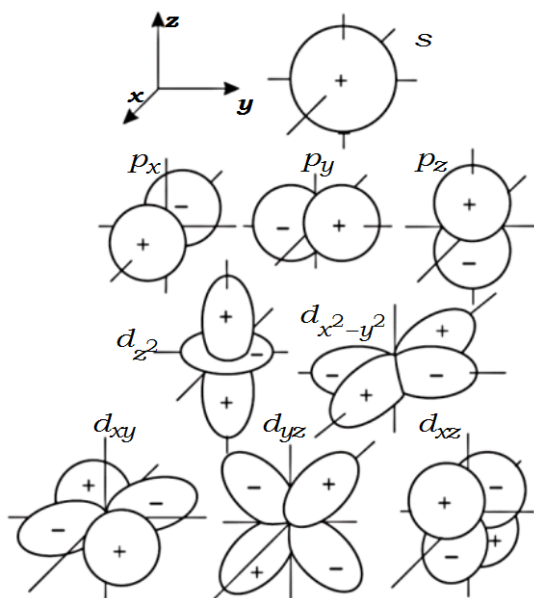


Рис. 2.7. Графічне зображення s-, p- і d-орбіталей

При $l = 0$ $m_l = 0$ $\Phi(\varphi) = 1$, $\sin^{|m_l|} \theta = 1$, а для $l = 1$ $P = \cos \theta$ і, згідно з виразом (2.36),

$$\psi_1^0 = B \cos \theta = p_z. \quad (2.40)$$

Оскільки $z = r \cos \theta$, то функція p_z пропорційна z/r . Вона орієнтована вздовж осі z і подібна до функцій p_x і p_y . Загальна кількість функцій, що відповідають даному значенню l , дорівнює $2l + 1$, тобто s-орбіталей – одна, p-орбіталей – три, d-орбіталей – п'ять і т. д. Функцію $Y_{lm}(\theta, \varphi) = G_{l|m_l|}(\theta)\Phi(\varphi)$ називають *сферичною гармонікою*, або повною кутовою складовою. Для значень $l = 0, 1$ і 2 їхні лінійні комбінації наведено в табл. 2.2.

Графічні зображення всіх s-, p- та d-орбіталей наведено на рис. 2.7.

Таблиця 2.2. Лінійні комбінації сферичних гармонік

Орбіталь	Координати	
	полярні	декартові
$\Psi_{00} = s$ $\Psi_{10} = p_z$	1 $\cos \theta$	1 z/r
$\Psi_{11} = \begin{cases} p_x \\ p_y \end{cases}$	$\sin \theta \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$	x/r y/r
$\Psi_{20} = d_{z^2}$	$3 \cos^2 \theta - 1$	$\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$
$\Psi_{21} = \begin{cases} d_{xz} \\ d_{yz} \end{cases}$	$\sin \theta \cos \theta \begin{cases} \cos \varphi \\ \sin \varphi \end{cases}$	xz/r^2 yz/r^2
$\Psi_{22} = \begin{cases} d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \end{cases}$	$\sin^2 \theta \begin{cases} \sin 2\varphi \\ \cos 2\varphi \end{cases}$	xy/r^2 $\frac{x^2 - y^2}{r^2}$

Функції p_x, p_y і p_z відрізняються лише орієнтацією у просторі; серед d -функцій вирізняється функція d_{z^2} , яка відмінна не тільки за орієнтацією, а й за формою. Проте ця відмінність уявна. Використовуючи тотожність $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, для функції d_{z^2} дістанемо

$$d_{z^2} = \frac{3z^2 - r^2}{r^2} = \frac{3z^2 - x^2 - y^2 - z^2}{r^2} = \frac{z^2 - x^2}{r^2} + \frac{z^2 - y^2}{r^2}. \quad (2.41)$$

Отже, орбіталь d_{z^2} є лінійною комбінацією функцій $d_{z^2-x^2}$ та $d_{z^2-y^2}$, які тотожні функції $d_{x^2-y^2}$ і решті d -орбіталей за формою. Користуватися набором із шести d -функцій ($d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2-x^2}, d_{z^2-y^2}$) не можна, тому що одна з трьох останніх орбіталей лінійно залежна й може бути виражена через дві інші.

З рис. 2.7 видно, що p - та d -орбіталі мають вузлові поверхні. Квантове число $|m_l|$ визначає кількість вузлових площин, які прохо-

дять вертикально через вісь z . Для p_x і d_{xz} – це площина ZOY , для p_y і d_{yz} – площина ZOX , для d_{xy} – площини ZOY та ZOX , а для $d_{x^2-y^2}$ – дві площини, які розділяють I і II (відповідно, III і IV) квадранти. Різниця $l - |m_l|$ визначає кількість вузлових поверхонь – конусів з вершиною на початку координат і віссю, яка збігається з віссю z . Для p_x, p_y, d_{xy} та $d_{x^2-y^2}$ кількість таких конусів дорівнює нулю. Функції p_z, d_{xz} і d_{yz} мають по одному такому “конусу” з розхилом $\pi/2$, тобто конуси перетворюються на площину XOZ . Для функції d_{z^2} різниця $l - |m_l| = 2$, тобто вузлових конусів два. При переході через них функція змінює знак (рис. 2.8).

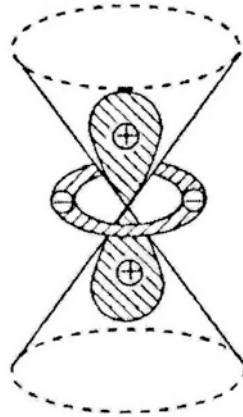


Рис. 2.8. Вузлові поверхні d_{z^2} -орбіталі

Загальна кількість вузлових поверхонь для кутової частини хвильової функції дорівнює квантовому числу l , тобто 0 для s -орбіталей, 1 – для p -орбіталей, 2 – для d -орбіталей і т. д.

У сферичних гармоніках не враховано залежність хвильової функції від відстані до ядра. Щоб одержати повну картину необхідно об'єднати кутову й радіальну частини хвильової функції:

$$\Psi_{nlm_l} = R_{nl} G_{lm_l} \Phi_{m_l}. \quad (2.42)$$

Вище йшлося, що кількість вузлових поверхонь (сфер) для радіальної частини хвильової функції становить $(n - l - 1)$. Для сферичних гармонік кількість вузлових поверхонь дорівнює l . Отже, повна кількість вузлових поверхонь – $(n - 1)$, тобто визначається лише головним квантовим числом. Слід зазначити, що для частинки в ямі (розділ 1.2) повна кількість вузлових поверхонь теж становить $(n - 1)$, причому як частинка в ямі, так і атом гідрогену в основному стані вузлових поверхонь не мають. Це стосується також гармонічного осцилятора (розділ 1.4), для якого в основному стані хвильова функція не має вузлових поверхонь, а кількість вузлових поверхонь дорівнює квантовому числу n (зазначимо, що в цьому випадку відлік енергетичних станів починається з $(n = 0)$).

Повна хвильова функція атома гідрогену залежить від трьох квантових чисел. Головне квантове число (n) задає власні значення енергії, повне число вузлових поверхонь, а також середню відстань електрона від ядра. Орбітальне квантове число (l) визначає власні значення моменту кількості руху та задає форму орбіталі. Магнітне орбітальне квантове число m_l визначає власні значення проекції моменту кількості руху (на вісь z) й задає просторову орієнтацію орбіталі.

Функції ψ_{nlm_l} не тільки нормовані, але й ортогональні (орто-нормовані). Вимогу ортогональності можна в даному разі записати таким чином:

$$\int \psi_{nlm_l}^* \psi_{n'l'm_l'} dV = 0 \quad (2.43).$$

за умови, що порушена хоча б одна з рівностей: $n = n'$; $l = l'$; $m_l = m_l'$.

Ортогональність двох хвильових функцій свідчить про те, що ці орбіталі або не перекриваються, наприклад, p_x та p_y (рис. 2.9, а), або перекривання відбувається так, що додатні внески цілком компенсують від'ємні, наприклад, при перекриванні s - і p_z - (див. рис. 2.9, б) або $1s$ - і $2s$ -орбіталей (див. рис. 2.9, в).

Повну хвильову функцію можна зобразити за допомогою контурних діаграм. На рис. 2.10 наведено контури $2 p_x$ -орбіталі в площині ZOX . Контурні лінії, для яких $\psi \rightarrow 0$ з одного боку, поступово сягають до $\pm\infty$ вздовж осі x , а з другого – концентруються поблизу вузлової поверхні (площини ZOY). Ще наочніше повні хвильові функції для $1s$, $2 p_x$ та $3 d_{xy}$ -орбіталей показано на рис. 2.11.

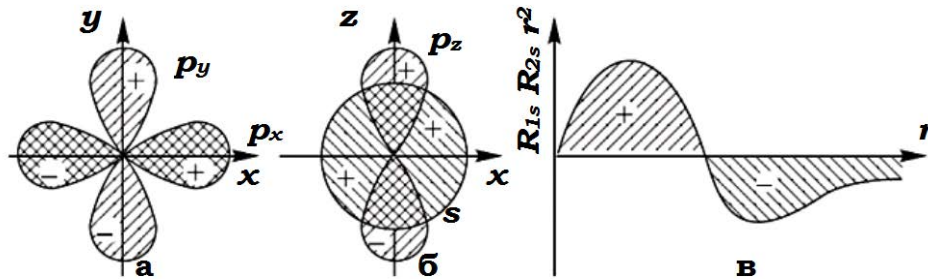


Рис. 2.9. Ортогональність орбіталей атома гідрогену:
а – p_x і p_y ; б – s і p_z ; в – $1s$ і $2s$

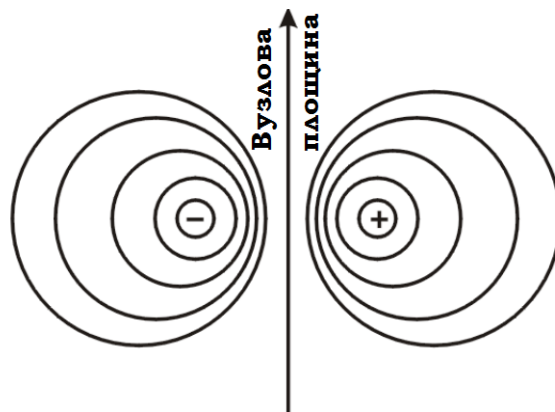


Рис. 2.10. Контурна діаграма $2p_x$ орбіталі

Детальне вивчення спектрів і магнітних властивостей атома гідрогену (а також інших атомів) дало змогу зробити висновок, що наведений опис властивостей атома гідрогену за допомогою хвильової функції, яка залежить від трьох квантових чисел (n, l, m_l), неповний. Найпереконливіше це підтверджують досліди О. Штерна та В. Герлаха з вивчення магнітних властивостей атомних пучків.

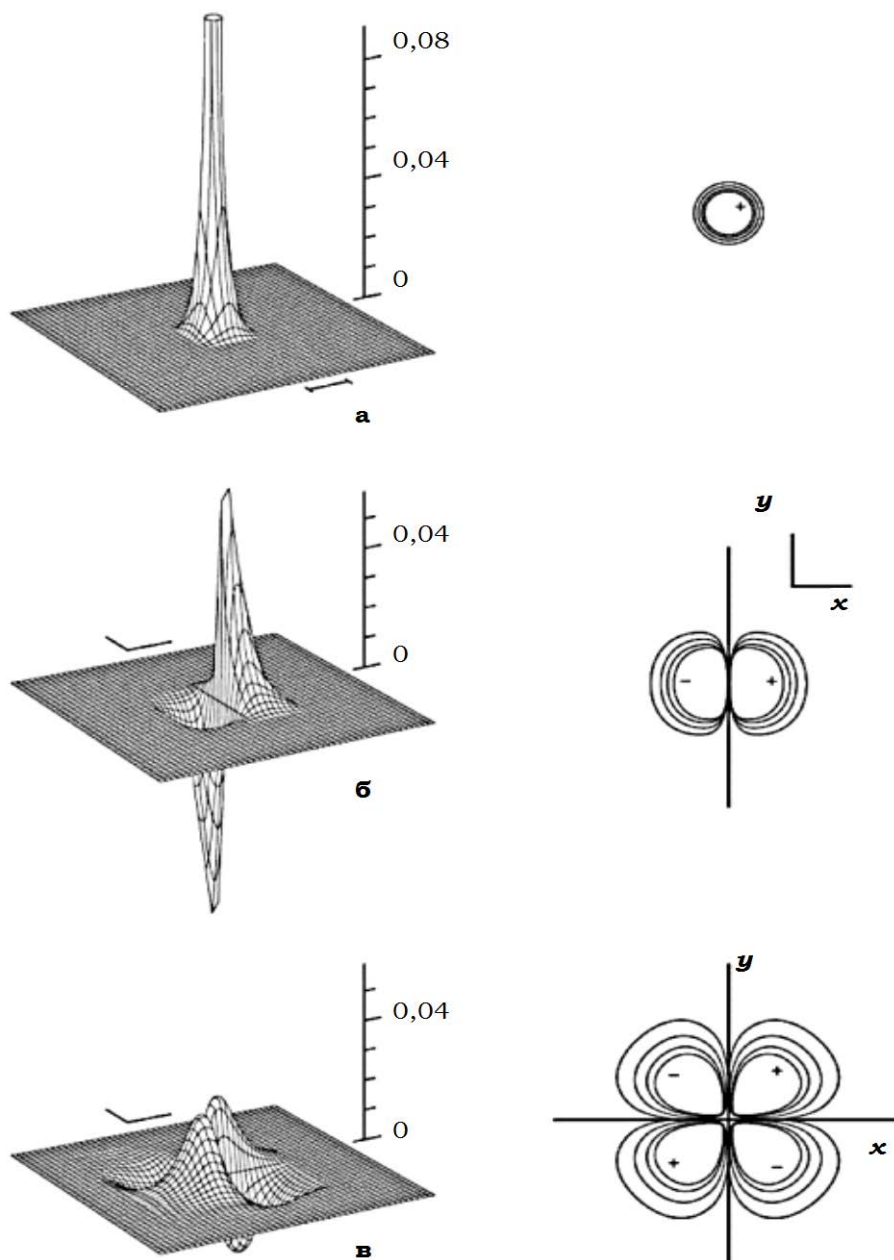


Рис. 2.11. Тривимірні графіки для повних хвильових функцій:
а – $1s$ -орбіталь; б – $2p_x$ -орбіталь; в – $3d_{xy}$ -орбіталь

Атом гідрогену в основному стані ($1s$) не повинен взаємодіяти з магнітним полем, тому що його орбітальний магнітний момент дорівнює нулю. Проте було встановлено, що при пропусканні пучка атомів крізь потужне неоднорідне магнітне поле він розділяється на два. Оскільки орбітальний момент відсутній, то магнітні властивості слід шукати в самому електроні. С. Гаудсміт і Дж. Юленбек зробили припущення, що електрон має свої власні магнітний і механічний моменти. Цю властивість електрона вони назвали *спіном* (від англ. “spin” – обертання, крутіння).

Для опису поведінки електрона, пов’язаної з його спіном, можна скористатися формалізмом, яким користувалися для орбітального моменту кількості руху й орбітального магнетизму. Згідно з формулою (1.116), орбітальний момент $|\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$. Тоді спіновий момент руху електрона дорівнюватиме:

$$|\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)}\hbar, \quad (2.44)$$

де s – спінове квантове число.

Проекція спіну (s) на визначений напрямок (вісь z) задається аналогічно виразу (1.112):

$$S_z = m_s \hbar, \quad (2.45)$$

де m_s – магнітне спінове квантове число.

Аналогічно орбітальному руху, де $|m_l| \leq l$, для спінового руху $|m_s| \leq s$ і набуває всіх значень від $(-s)$ до $(+s)$, тобто $(2s+1)$ значень.

Для окремого електрона в атомі гідрогену досліди О. Штерна й В. Герлаха дали $(2s+1)=2$, звідки $s=1/2$, а можливі значення m_s дорівнюють $(+1/2)$ і $(-1/2)$. Отже, на відміну від цілих орбітальних квантових чисел спінове квантове число має напівціле значення. Крок просторового квантування, однак, тут такий самий, як і в орбітальному русі ($\Delta m_l = 1$) і дорівнює одиниці: $\Delta m_s = +1/2 - (-1/2) = 1$.

П. Дірак обґрунтував гіпотезу спіну шляхом розв’язування релятивістського хвильового рівняння. У звичайному (нерелятивістському) рівнянні Шредінгера релятивістські ефекти не враховуються, а спінове квантове число вводиться штучно у вигляді експериментально обґрунтованої гіпотези.

Урахування спіну в доповнення до відомої хвильової функції ψ_{nlm_l} дає змогу повністю пояснити всі властивості атомних систем, зокрема атомні спектри. З урахуванням спіну з'являється додаткове спінове виродження, зокрема основний стан (1s) атома гідрогену виявляється виродженим. Це виродження знімається при накладанні зовнішнього магнітного поля, при цьому лінії у спектрі атома гідрогену стають дублетами.

§ 2.2. Двохелектронна система – атом гелію

Одержані в попередньому розділі результати щодо атома гідрогену є основою для вивчення багатоелектронних атомів. Розв'язати рівняння Шредінгера для багатоелектронних систем можливо лише приблизними методами (точне рішення неможливе, оскільки не можна розділити змінні). Одним із таких методів є *теорія збурень* (див. додаток С). Уперше вона виникла в небесній механіці при дослідженні динамічної задачі руху багатьох тіл. Щоб розв'язати подібну задачу, наприклад для системи Сонце – Земля – Марс, спочатку розглядають окремо рухи Сонце – Земля й Сонце – Марс і розв'язують відповідні задачі точно, а потім на одержані розв'язки накладають слабкішу збурювальну взаємодію Земля – Марс і розв'язують уже задачу для трьох тіл.

Аналогічний підхід можна застосувати й у квантовій механіці. Основні труднощі при вивченні багатоелектронних атомів виникають уже за наявності двох електронів, тобто в атомі гелію. Атом гелію – це найпростіша багатоелектронна система, тому для нього приблизні розрахунки можна довести до високого ступеня точності. Крім того, на атомі гелію можна проілюструвати ряд закономірностей, які стосуються всіх багатоелектронних систем.

Гамільтоніан для атома гелію має такий вигляд:

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \hat{h}_{1,2}, \quad (2.46)$$

де $\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$ – одночастинковий (одноелектронний) гамільтоніан; r – відстань від ядра до i -го електрона (i набуває значення 1 або 2); Z – заряд ядра; $\hat{h}_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$ – потенціальна енергія взаємодії електронів; $r_{1,2}$ – відстань між електронами.

У нульовому наближенні нехтують взаємодією між електронами, тобто відкидають у гамільтоніані член $\hat{h}_{1,2}$. Якщо взяти повну хвильову функцію (Ψ^0) у вигляді добутку одночастинкових ψ_1^0 та ψ_2^0 , то в рівнянні Шредінгера змінні легко розділити, і для енергії маємо в нульовому наближенні

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0. \quad (2.47)$$

Електрони еквівалентні, і для кожного з них задача подібна до задачі для гідрогеноподібної системи (іон He^+). Для основного стану згідно з рівнянням (2.17) маємо

$$E_1^0 = E_2^0 = -\frac{Z^2}{2}, \quad (2.48)$$

звідки

$$E^0 = -Z^2. \quad (2.49)$$

Урахування збурювальної дії $\hat{h}_{1,2}$ дає поправку ε (перше наближення):

$$\varepsilon = \int \Psi^0 \hat{h}_{1,2} \Psi^0 dV. \quad (2.50)$$

Оскільки $\Psi^0 = \psi_1^0 \cdot \psi_2^0$, то вираз (2.50) набуває такого вигляду:

$$\varepsilon = \int \frac{e |\psi_1^0|^2 \cdot e |\psi_2^0|^2}{r_{1,2}} dV. \quad (2.51)$$

Величини $|\psi_1^0|^2$ і $|\psi_2^0|^2$ – це густини ймовірностей знаходження першого та другого електронів, а добутки $e |\psi_1^0|^2$ та $e |\psi_2^0|^2$ – відповідні електронні густини. Отже, поправка (ε) для енергії має наочний фізичний зміст – це усереднене за всім об'ємом кулонівське відштовхування двох електронних хмар.

Інтеграл

$$K = \int \frac{|\psi_1^0|^2 \cdot |\psi_2^0|^2}{r_{1,2}} dV \quad (2.52)$$

називається *кулонівським*. В атомній системі одиниць значення ε у формулі (2.51) і K у (2.52) збігаються.

Для основного стану (1s) атома гелію гідрогеноподібна функція має такий вигляд (табл. 2.1):

$$\psi_{1s}^0 = N e^{-Zr/a_0} \quad (2.53),$$

де N – нормувальний множник.

Розрахувавши ε (див. додаток D) з використанням функцій (2.53), отримаємо (в атомних одиницях)

$$\varepsilon = K = \frac{5}{8} Z. \quad (2.54)$$

Енергія основного стану атома гелію

$$E = E^0 + \varepsilon = -Z^2 + \frac{5}{8} Z. \quad (2.55)$$

Для гелію $Z = 2$ і $E = -2,75$ а.о.е. Експериментальне значення E одержують як суму першої та другої енергій іонізації (для гелію $E_{\text{експ}} = -2,90$ а.о.е.).

Щоб поліпшити узгодження між теорією та експериментом, можна використати друге й наступні наближення теорії збурень, але це призводить до дуже громіздких обчислень. Інший шлях – це уточнення поправок першого наближення вдосконаленням хвильових функцій. Це можна зробити на основі *варіаційного принципу*. Якщо до хвильової функції ввести кілька параметрів (a, b, c тощо) та обчислювати за допомогою цієї функції $\psi(a, b, c, \dots)$ енергію системи, варіюючи ці параметри, то найближчим до дійсного значення енергії (E_d) є $E_{\min}$ – мінімальне з усіх одержаних значень енергії. Гранично $E_{\min} = E_d$, у решті випадків $E_{\min} > E_d$. Для знаходження параметрів $a, b, c, \dots$ використовують відомі умови визначення екстремуму:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial a} \right)_{b,c,\dots} = 0; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial b} \right)_{a,c,\dots} = 0 \text{ тощо} \quad (2.56)$$

Продемонструємо застосування варіаційного принципу на прикладі атома гідрогену, для якого відомий точний розв'язок. Для основного стану атома гідрогену застосуємо таку пробну хвильову функцію:

$$\psi_{1s}(c) = Ne^{-cr} \quad (2.57),$$

де c – невідомий параметр.

Заміняючи α на c у формулах (2.29) і (2.31), то для повної енергії маємо

$$E(c) = U(c) + T(c) = -Ze^2c + \frac{1}{2}c^2a_0e^2. \quad (2.58)$$

З умови $dE/dc = 0$ легко знайти:

$$c_{\min} = Z/a_0, \quad (2.59)$$

що повністю узгоджується з формулою (2.15). Отже, $\psi_{1s}(c) = Ne^{-Zr/a_0}$, що збігається з точним розв'язком для ψ_{1s} (див. табл. 2.1).

Маючи значення $c_{\min}$ знаходимо повну енергію:

$$E(c_{\min}) = -Ze^2 \frac{Z}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 a_0 e^2 = -\frac{Z^2}{2} \frac{e^2}{a_0} = -\frac{Z^2}{2} \text{ а.о.е.}, \quad (2.60)$$

що збігається з виразом (2.17) для енергії основного стану гідрогеноподібного атома. Оскільки a_0 – стала величина, то зміна c зводиться до варіювання Z у показнику хвильової функції.

Тепер застосуємо варіаційний принцип для атома гелію позначимо змінне значення Z через $\tilde{Z}$. Згідно з (2.60) для основного стану гідрогеноподібного атома маємо

$$E(\tilde{Z}) = -Z\tilde{Z} + \frac{(\tilde{Z})^2}{2} \text{ а.о.е.} \quad (2.61)$$

Для повної енергії основного стану атома гелію згідно з формулами (2.47), (2.55) і (2.61) маємо

$$E_{\text{He}}(\tilde{Z}) = 2E^0(\tilde{Z}) + \varepsilon(\tilde{Z}) = -2Z\tilde{Z} + \tilde{Z}^2 + \frac{5}{8}\tilde{Z}. \quad (2.62)$$

Варіюючи параметр $\tilde{Z}$, з умови мінімуму $dE(\tilde{Z})/d\tilde{Z} = 0$ знаходимо

$$\tilde{Z}_{\min} = Z - \frac{5}{16} = Z_{\text{ef}} \quad (2.63)$$

та

$$E_{\text{He}}(Z_{\text{ef}}) = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}. \quad (2.64)$$

При $Z = 2$ з формули (2.64) одержимо $E_{1s}(\text{He}) = -2,85$ а.о.е., що вже ближче до експериментального значення ($-2,90$ а.о.е.).

Варіаційний принцип дає результат, якому легко надати фізичної інтерпретації. Формула (2.63) показує, що внаслідок відштовхування кожний з електронів притягується до ядра слабкіше, інший електрон екранує його від ядра. Це видно з умовного зменшення заряду ядра гелію від реального $Z = 2$ до ефективного $Z_{\text{ef}} = 2 - 5/16 = 1,6875$.

Яким чином здійснюється екранування, якщо обидва електрони гелію еквівалентні й розташовані на подібних орбіталях? Це виникає наслідок розмитості електронної хмари. Її частина від одного електрона завжди екранує інший від ядра та навпаки. Електрони рухаються незалежно один від одного, тому в деякі моменти часу “перший” електрон може опинитися між ядром і “другим” електроном та екранувати його від ядра, а потім вони міняються ролями.

Величина

$$\sigma = Z - Z_{\text{ef}} \quad (2.65)$$

називається *константою екранування* (для гелію $\sigma = 5/16 = 0,3125$).

Якщо один електрон завжди розміщений на великій відстані від ядра, а другий – на близькій, то константа екранування другого електрона першим близька до одиниці. Це спостерігається, наприклад, в атомі літію. Два електрони на $1s$ -орбіталі розташовані набагато ближче до ядра, ніж третій електрон на $2s$ -орбіталі. Перші два досить ефективно екранують третій від ядра, тобто він рухається в полі приблизно однозарядного іона літію. Отже, дія одного електрона на інший полягає не тільки в кулонівському відштовхуванні між ними, а й у тому, що кожний із них впливає на взаємодію іншого з ядром та його кінетичну енергію. Слід відмітити, що найчут-

лівішою до зміни значення $\tilde{Z}$ (тобто до зміни вигляду хвильової функції) є саме кінетична енергія, тому що вона залежить від $\tilde{Z}$ квадратично (потенціальна – лінійно).

Удосконалення хвильової функції за допомогою варіаційного принципу приводить не тільки до поліпшення результату обчислення, а й дає результати, які відповідають теоремі віріалу. У нульовому наближенні теорема віріалу для атома гелію виконується так, як вона виконується для будь-якого гідрогеноподібного атома. У першому наближенні теорії збурень величина ϵ є поправкою до потенціальної енергії, тобто теорема віріалу порушується. При застосуванні варіаційного принципу

$$\bar{T} = +Z_{ef}^2 = \left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256} = -E \quad (2.66)$$

відповідно до виразу (2.64), тобто тепер теорема віріалу виконується.

Цей результат можна проілюструвати графічно. Графічне зображення $E_{\text{He}}(\tilde{Z})$ та її складових $\bar{T}(\tilde{Z})$ і $\bar{U}(\tilde{Z})$ наведено на рис. 2.12.

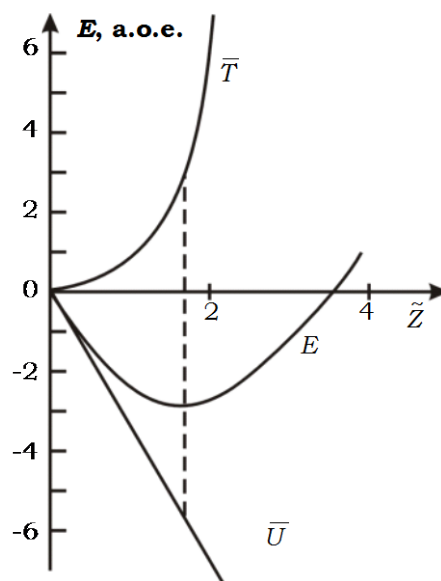


Рис. 2.12. Залежність повної (E), кінетичної ($\bar{T}$) і потенціальної ($\bar{U}$) енергій від параметра $\tilde{Z}$ в атомі гелію

Функція $E_{\text{He}}(\tilde{Z})$ проходить через мінімум, причому $E(Z_{\text{min}})$ найближче розміщена до справжнього значення енергії, що відповідає вимогам варіаційного принципу.

Незважаючи на деяку складність шляху (теорія збурень плюс варіаційний принцип) простота кінцевого результату

$$E = -(Z - \sigma)^2 \quad (2.67)$$

приводить до наочних уявлень екранування, тобто міжелектронне відштовхування виявляється в ослабленні взаємодії кожного електрона з ядром шляхом зменшення ефективного заряду ядра.

Варіаційний принцип можна застосувати у загальному вигляді. У хвильову функцію ніяких параметрів не вводять, а задають її у вигляді добутку одноелектронних хвильових функцій. Мінімізація енергії проводиться лише з одною додатковою умовою – вимогами нормування. Після виконання всіх операцій (див. додаток Е) одержимо таке рівняння:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi_i + V_i \psi_i = E_i \psi_i. \quad (2.68)$$

Рівняння (2.68) називається *рівнянням Хартрі*. Воно записане для i -го електрона, і розв'язавши його отримаємо значення енергії цього електрона. Роль потенціалу в цьому рівнянні виконує функція V_i :

$$V_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i < j} \int \frac{|\psi_j|^2 e^2}{r_{ij}} dV_j. \quad (2.69)$$

Перша частина потенціалу V_i – це кулонівська взаємодія $(-\frac{Ze^2}{r_i})$

даного (i -го) електрона з ядром. Інтеграл $(\int \frac{|\psi_j|^2 e^2}{r_{ij}} dV_j)$ – є потенціаль-

ною енергією взаємодії i -го електрона з j -м, усередненою за всіма координатами j -го електрона. Тобто i -й електрон рухається в ефективному полі, яке створюється j -м електроном (а також ядром – перша

частина V_i). Виходячи з фізичної ідеї ефективного середнього потенціалу, Д. Хартрі вивів це рівняння. Пізніше В. Фок довів, що воно впливає з узагальненого варіаційного принципу.

Щоб розв'язати рівняння Хартрі, скажімо, для першого електрона, треба знати V_1 , але для обчислення V_1 необхідно знати функцію ψ_2 . Її можна було б знайти з подібного рівняння для $i = 2$, але для цього необхідно знати потенціал V_2 і т. д. Для розв'язання рівняння потрібно застосувати метод послідовних наближень – ітерацій. Задаючи певне значення ψ_1 , обчислюють значення V_2 , потім E_2 та ψ_2 . За допомогою ψ_2 визначають V_1 та уточнюють ψ_1 і E_1 тощо. Кінцева функція є самоузгодженою, відповідно, метод Хартрі називається *методом самоузгодженого поля*, а процедура ітерації – самоузгодженням. Застосовуючи цей метод, отримуємо результати, які не залежать від вибору початкової функції. Якщо замість простих гідрогеноподібних функцій узяти кращі, екрановані, то самоузгодження потребує менше циклів. Розрахунки із самоузгодженням дають, однак, лише чисельні результати, які, на відміну від аналітичних, не можна використати в подальших розрахунках, наприклад, у розрахунках молекулярних систем.

Якщо брати повну хвильову функцію у вигляді добутку одноелектронних функцій, то за методом Хартрі отримуємо найкращий результат. Проте він ($E_X = -2,86$ а.о.е.) відрізняється від експериментального ($E_{\text{експ}} = -2,90$ а.о.е.) більш ніж на 1еВ (0,04 а.о.е.).

Із трактування фізичного змісту хвильової функції випливає, що ймовірність знаходження першого електрона пропорційна $|\psi_1^2|$, другого – $|\psi_2^2|$, першого та другого одночасно – $|\psi_1^2| |\psi_2^2|$. Отже, ймовірність для повної хвильової функції дорівнює добутку ймовірностей її складових. З теорії ймовірності відомо, що ймовірність складної події дорівнює добутку ймовірностей складових подій у тому випадку, коли останні незалежні. Тому, якщо повна хвильова функція (Ψ) задається у вигляді добутку одноелектронних функцій, то припускається, що рух кожного з електронів відбувається незалежно від іншого. Це припущення слушне й дає цілком задовільні результати.

Проте, якби рух електронів був *скорельований* так, щоб вони якомога рідше підходили близько один до одного, то це зменшило б кулонівське відштовхування між ними і знизило б енергію.

Кореляцію можна врахувати, якщо ввести у хвильову функцію члени, які містять відстань між електронами ($r_{1,2}$) в явному вигляді. Так, Е. Хіллераас обрав функцію в такому вигляді:

$$\Psi = \psi_1 \psi_2 (1 + ar_{1,2}) = e^{-\tilde{Z}(r_1+r_2)} (1 + ar_{1,2}). \quad (2.70)$$

Параметр $\tilde{Z}$ має той самий зміст, що й раніше, і враховує екранування, а параметр a – кореляцію (при $a = 0$ Ψ дорівнює добутку ψ_1 та ψ_2 і кореляції немає). Провівши обчислення, Е. Хіллераас отримав такі результати: $Z_{\text{ef}} = 1,849$, $a = 0,364$, $E = -2,891$ а.о.е., що відрізняється від експериментального значення лише на 0,3 %.

Корельована функція порівняно з некорельованою відображає зменшення ймовірності перебування електронів на близькій відстані один від одного, і навпаки, збільшує ймовірність перебування одного електрона подалі від іншого. Наслідком є зниження енергії системи, оскільки зменшується міжелектронне відштовхування. Азимутальна кореляція синхронізує рух взаємодіючих електронів таким чином, щоб вони знаходилися по різні боки від ядра. Радіальна кореляція враховується додаванням члена $b(r_1 - r_2)^2$ і враховує намагання електронів не знаходитися одночасно на одній і тій самій відстані від ядра. Урахування кореляції при кількох параметрах дає змогу обчислити енергію основного стану атома гелію з точністю, що узгоджується з експериментом і навіть ще кращою. Якщо для гелію, катіонів Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} та інших урахування кореляції дає змогу уточнити результати, то для аніона H^- (також гелієподібна система) воно є вирішальним. При обчисленні без уведення кореляції отримували від'ємні значення енергії іонізації, тому аніон H^- вважався нестійким. Урахування кореляції дало змогу Е. Хіллераасу одержати додатні значення енергії іонізації та довести, що аніон H^- є стабільною системою. В аніоні H^- заряд ядра дорівнює (+1), і взаємодія електронів з ядром набагато слабкіша порівняно з гелієм та гелієподібними катіонами. Тому в аніоні H^- зменшення міжелектронного відштовхування в результаті врахування кореляції руху електронів значне порівняно з іншими внесками в енергію. Отже, чим слабкіше зв'язані електрони, тим більшого значення набуває кореляція. Підкреслимо,

що саме кореляція і синхронізація руху електронів відіграють основну роль у так званих дисперсійних силах, на яких ґрунтується міжмолекулярна взаємодія (див. розділ 6.2).

Розглянемо тепер збуджений стан атома гелію, коли один з електронів перебуває у стані з $n = 2$ ($2s$ чи $2p$), а інший – в основному ($1s$) стані. У нульовому наближенні енергія атома гелію обчислюється за формулою (2.47), наприклад:

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{He}}^0(1s, 2s) &= E_{\text{He}}^0(1s) + E_{\text{He}}^0(2s) \\ E_{\text{He}}^0(1s, 2p) &= E_{\text{He}}^0(1s) + E_{\text{He}}^0(2p) \end{aligned} \right\}. \quad (2.71)$$

Для гідрогеноподібного атома $E(2s) = E(2p)$, тому в нульовому наближенні $E_{\text{He}}^0(2s) = E_{\text{He}}^0(2p)$, тобто рівні з однаковими значеннями n залишаються виродженими.

Розрахунок у першому наближенні теорії збурень, який ураховує міжелектронне відштовхування, дає для кулонівських інтегралів такі чисельні значення:

$$\left. \begin{aligned} K_{2s} &= \int \frac{|\psi_{1s}^2| |\psi_{2s}^2|}{r_{1,2}} dV = 0,420 \text{ а)} \\ K_{2p} &= \int \frac{|\psi_{1s}^2| |\psi_{2p}^2|}{r_{1,2}} dV = 0,486 \text{ б)} \end{aligned} \right\}. \quad (2.72)$$

Із цих результатів можна зробити такі висновки.

По-перше, значення K_{2s} і K_{2p} набагато менші, ніж K_{1s} ($K_{1s} = 1,25$) (див. вираз (2.54) при $Z = 2$), тобто кулонівське відштовхування між електронами істотно зменшується тоді, коли вони знаходяться на різних орбіталях ($1s$ та $2s$ або $2p$), а не на одній і тій самій (в основному стані обидва електрони розташовані на $1s$ -орбіталі).

По-друге, $K_{2s} < K_{2p}$, тому рівень E_{2s} знаходиться глибше, ніж E_{2p} (кулонівські інтеграли дають додатний внесок в енергію). Таким чином, збурення знімає виродження по l . В усіх багатоелектронних атомах енергія стає функцією не тільки головного квантового числа (n), а й орбітального (l), причому при однакових значеннях n нижчу енергію мають рівні з мінімальним значенням l (у розглянутому вище

випадку $E_{2s}(l=0) < E_{2p}(l=1)$ при $n=2$). Цей результат може бути роз'яснений за допомогою уявлень про екранування. Глибше розташовані електрони (тут $1s$) екранують зовнішні (тут $2s$ та $2p$) від ядра. Електрони, які містяться на більш проникних зовнішніх орбіталях ($2s$ проникніша, ніж $2p$), екрануються менше, ближче підходять до ядра й сильніше притягуються, що зумовлює зниження енергії. Проникність орбіталей залежить від значення квантового числа l : чим менше значення l , тим більша проникність (див. підрозд. 2.1). Це приводить до того, що зі зростанням l енергія також збільшується (при сталому головному квантовому числі n). В атомі гідрогену, де є лише один електрон, ефект екранування відсутній (немає міжелектронного відштовхування) і рівні з різними значеннями l мають однакову енергію. Першому збудженому стану ($n=2$) в атомі гідрогену відповідає один рівень, в атомі гелію внаслідок зняття виродження за квантовим числом l орбіталям $2s$ і $2p$ відповідають різні рівні енергії.

У результаті спектроскопічних досліджень було виявлено, що збуджені стани атома гелію ($1s2s$) і ($1s2p$) додатково розщеплюються кожен на два рівні. Аналогічна картина спостерігається й для вищих збуджених станів атома гелію. Для пояснення явища слід детальніше розглянути хвильові функції (також див. підрозд. 2.4 і вправу 34-2).

Для основного стану (без урахування кореляції) хвильова функція – це добуток $(1s)_1 \cdot (1s)_2$ (тут 1 і 2 – “номери” електронів; одноелектронні орбіталі позначені квантовими числами n та l). Перестановка електронів 1 і 2 місцями нічого не змінює, оскільки обидва електрони еквівалентні й містяться на тій самій орбіталі – $1s$.

Для конфігурації $1s2s$, крім функції $\Psi_I = (1s)_1 \cdot (2s)_2$ можна використати також функцію $\Psi_{II} = (1s)_2 \cdot (2s)_1$, де перший електрон перебуває у збудженому стані, а другий – в основному. У природі ніяких фізичних ознак, за допомогою яких можна було б відрізнити один електрон від іншого, не існує, усі вони тотожні. Тому функція Ψ_{II} має бути розв'язком рівняння Шредінгера, як і функція Ψ_I . Якщо деякі функції є розв'язками диференціального рівняння, то розв'язком також є їхня лінійна комбінація:

$$\Psi = C_I \Psi_I + C_{II} \Psi_{II}. \quad (2.73)$$

Коефіцієнти C_I і C_{II} відображають внески функцій Ψ_I і Ψ_{II} у повну хвильову функцію Ψ .

Використання теорії збурень (див. додаток С) дає такі рівняння для коефіцієнтів C_I і C_{II} :

$$\left. \begin{aligned} C_I (K - \varepsilon) + C_{II} A &= 0 \\ C_I A + C_{II} (K - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (2.74)$$

де

$$\left. \begin{aligned} K &= \int \Psi_I \hat{h}_{1,2} \Psi_I dV = \int \Psi_{II} \hat{h}_{1,2} \Psi_{II} dV \quad (a) \\ A &= \int \Psi_I \hat{h}_{1,2} \Psi_{II} dV = \int \Psi_{II} \hat{h}_{1,2} \Psi_I dV \quad (b) \end{aligned} \right\}, \quad (2.75)$$

ε – поправка першого порядку до енергії нульового наближення.

Рівняння (2.74) мають нетривіальні (відмінні від нуля) розв'язки для коефіцієнтів C_I і C_{II} лише тоді, коли відповідний детермінант дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} K - \varepsilon & A \\ A & K - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (2.76)$$

Розв'язавши його, отримаємо

$$\varepsilon_{A,S} = K \pm A. \quad (2.77)$$

(значення індексів A та S буде з'ясовано далі).

Розглянемо інтеграли K і A , які входять у формулу (2.77). Пам'ятаючи, що $\hat{h}_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$ і $e = 1$ в атомній системі одиниць і підставляючи вирази для Ψ_I (або Ψ_{II}) у формулу (2.75 а), одержимо

$$K = \int \frac{|(1s)_1|^2 |(2s)_2|^2}{r_{1,2}} dV = \int \frac{|(1s)_2|^2 |(2s)_1|^2}{r_{1,2}} dV. \quad (2.78)$$

Унаслідок еквівалентності 1- та 2-го електронів обидва інтеграли в рівнянні (2.78) тотожні. K – це відомий кулонівський інтеграл (див. вираз (2.72)). В атомах він завжди є додатною величиною, оскільки всі величини $|1s|^2 \cdot |2s|^2$, з яких він складається, додатні.

Підставляючи Ψ_I і Ψ_{II} у формулу (2.75, b), для A одержимо

$$A = \int \frac{(1s)_1 (2s)_2 (1s)_2 (2s)_1}{r_{1,2}} dV. \quad (2.79)$$

Цей інтеграл називається *обмінним*. У нього входять не квадрати хвильових функцій, а їхні добутки, які можуть бути як додатними, так і від'ємними. Обмінні інтеграли в атомах завжди додатні. Це можна пояснити, не обчислюючи A в кожному конкретному випадку. Відповідний вираз (2.79) обмінного інтеграла без значення $r_{1,2}$ у знаменнику дорівнює нулю внаслідок ортогональності $1s$ - та $2s$ -орбіталей. Ділянки з додатним перекриванням компенсують відповідні ділянки з від'ємним перекриванням. Легко дійти висновку, що внески в обмінний інтеграл тоді додатні, коли обидва електрони містяться у одній і тій самій ділянці (додатній чи від'ємній). Якщо електрони потрапляють у різні ділянки, то внески в обмінний інтеграл від'ємні. Тепер візьмемо до уваги, що коли електрони розташовані в різних ділянках, то відстань $r_{1,2}$ є великою, а коли в одній – малою. Тому від'ємні внески в інтеграл менші, ніж додатні, і обмінний інтеграл у цьому випадку – додатна величина. Повна енергія дорівнює

$$E = E^0 + \varepsilon_{A,S} = E^0 + K \pm A. \quad (2.80)$$

Оскільки $A > 0$, то рівень з енергією

$$E_A = E^0 + K - A \quad (2.81)$$

розташований нижче, а рівень

$$E_S = E^0 + K + A \quad (2.82)$$

– вище.

Підставляючи формулу (2.77) у вираз (2.74), можна знайти C_I та C_{II} , а отже, і хвильові функції, що відповідають енергіям E_A і E_S . З урахуванням ортогональності Ψ_I і Ψ_{II} і нормування Ψ маємо

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{II}), \quad (2.83)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I - \Psi_{II}). \quad (2.84)$$

Індекси хвильових функцій відповідають індексам енергій. Хвильова функція Ψ_S – симетрична, а функція Ψ_A – антисиметрична щодо перестановки першого й другого електронів місцями. За такої процедури $\Psi_I = (1s)_1 \cdot (2s)_2$ перетворюється на $\Psi_{II} = (1s)_2 \cdot (2s)_1$, тому симетрична функція Ψ_S залишається без змін, а антисиметрична функція Ψ_A – змінює знак на протилежний. У нульовому наближенні симетрична й антисиметрична хвильові функції відповідають виродженим станам.

Унаслідок ортогональності $1s$ - і $2s$ -орбіталей ортогональні й функції Ψ_I і Ψ_{II} . З урахуванням цього отримаємо

$$|\Psi_S|^2 = |\Psi_A|^2 = \frac{|\Psi_I|^2 + |\Psi_{II}|^2}{2}.$$

У нульовому наближенні ймовірності знаходження системи в симетричному або антисиметричному стані однакові. Цей особливий тип виродження, який раніше не зустрічався, називається *обмінним*. Подібне виродження є наслідком тотожності, нерозрізненості мікрочастинок (електронів) і можливе тільки в багатоелектронних системах.

Під дією збурення $(\hat{h}_{1,2})$ обмінне виродження знімається і симетрична та антисиметрична хвильові функції починають описувати стани з різною енергією. Зняття обмінного виродження зовсім не означає, що при цьому виникла можливість відрізнити електрони. Як показує наведений вище розрахунок енергії, антисиметричній функції Ψ_A відповідає нижчий рівень E_A , а Ψ_S – вищий рівень E_S .

Дійти висновку про те, що розв'язки рівняння Шредінгера мають бути симетричними або антисиметричними, можна й не розв'язуючи рівняння. Уявимо процес перестановки електронів місцями як дію деякого оператора перестановки $\hat{P}_{1,2}$ на хвильову функцію. Якщо електрони двічі поміняти місцями, то все повинно повернутися до початкового стану, тобто, якщо двічі подіяти оператором $\hat{P}_{1,2}$ на хвильову функцію Ψ , то одержимо тотожність:

$$(\hat{P}_{1,2})^2 \Psi = \Psi \quad (2.85).$$

Із рівняння (2.85) випливає, що $\hat{P}_{1,2} = \pm 1$, тобто при перестановці електронів хвильова функція або змінює знак (антисиметрична функція Ψ_A), або не змінює (симетрична функція Ψ_S).

Розглянемо властивості функцій Ψ_A і Ψ_S . Якщо обидва електрони розташувати на тій самій орбіталі, наприклад $1s$, то $\Psi_I = \Psi_{II} = (1s)_1 \cdot (1s)_2$ і симетрична функція при цьому є простим добутком $(1s)_1 \cdot (1s)_2$ одноелектронних хвильових функцій (з точністю до нормувального множника), а антисиметрична – нулем. Отже, тотожні стани неможливо описати за допомогою антисиметричної функції. Ця її властивість наочно виявляється, якщо написати її у вигляді визначника. Наприклад, для вихідних $1s$ - і $2s$ -орбіталей

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (2s)_1 \\ (1s)_2 & (2s)_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [(1s)_1 \cdot (2s)_2 - (1s)_2 \cdot (2s)_1], \quad (2.86)$$

що повністю узгоджується з виразом (2.84).

Якщо вихідні орбіталі тотожні ($1s$ та $1s$), то

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 & (1s)_1 \\ (1s)_2 & (1s)_2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.87)$$

(однією з основних властивостей визначника є рівність його нулю за наявності тотожних рядків або стовпчиків).

На даній стадії вивчення теорії хімічного зв'язку корисно з'ясувати поняття “орбіталь”. Раніше воно визначалося як синонім терміна “хвильова функція”. Для систем, які містять більше одного електрона, поняття орбіталь застосовується як синонім поняття *одноелектронна хвильова функція*. Наприклад, можна говорити про $1s$ - і $2s$ -орбіталі, але для функцій Ψ_A та Ψ_S можливі лише терміни: симетрична й антисиметрична хвильові функції.

§ 2.3. Принцип Паулі

Як було показано в підрозд. 2.1, урахування спіну електрона зумовлює додаткове виродження в атомах. В атомі гідрогену виродження дворазове відповідно до двох значень спінового магнітного квантового числа m_s одного електрона. Позначимо спіновий стан із $m_s = (+1/2)$ через α , а з $m_s = (-1/2)$ через β . Ці α і β назовемо *спіновими орбіталами*. Із них треба скласти повні спінові функції для двох електронів.

Якщо розташувати два електрони (1 і 2) на двох орбіталях (α та β), то всього матимемо чотири комбінації: $\alpha_1\alpha_2; \alpha_1\beta_2; \alpha_2\beta_1; \beta_1\beta_2$. Повні спінові функції, як і орбітальні, мають бути або симетричними, або антисиметричними відносно перестановки електронів. Функції $\alpha_1\alpha_2$ та $\beta_1\beta_2$ – симетричні внаслідок еквівалентності електронів 1 і 2 (аналогічно координатній функції $\Psi_S = (1s)_1(1s)_2$, яка описує основний стан гелію). Позначимо ці функції:

$$\left. \begin{aligned} S_S^{+1} &= \alpha_1\alpha_2 \\ S_S^{-1} &= \beta_1\beta_2 \end{aligned} \right\}. \quad (2.88)$$

Індекс справа зверху показує значення M_S – проекції сумарного спіну $\vec{S} = \sum \vec{L}_{s_i}$ для всього атома гелію. Йому відповідає повне спінове квантове число S . Спінові функції $\alpha_1\beta_2$ та $\alpha_2\beta_1$ не є ні симетричними, ні антисиметричними. Вони перетворюються одна на одну при перестановці електронів. З них необхідно створити лінійні комбінації: симетричну

$$S_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 + \alpha_2\beta_1) \quad (2.89)$$

та антисиметричну

$$S_A^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1), \quad (2.90)$$

де S_S^0 не змінює знак при перестановці електронів, а S_A^0 змінює його на протилежний.

В атомі гелію з високим ступенем точності можна вважати, що енергія не залежить від орієнтації спіну, тому всі чотири спінові функції відповідають однаковій енергії і є виродженими (зняття спінового виродження і так звана тонка структура спектрів розглядаються в розділі 2.4).

Експеримент, однак, показує, що в атомі гелію енергетичні рівні розщеплюються на дві категорії: “трикратно вироджені” та “однократно вироджені”, а власне однієї категорії чотирикратно виродженої не існує. Якщо придивитися до цих чотирьох спінових функцій, то неважко переконатися, що їх можна розділити на дві групи:

1) $S_S^{+1}; S_S^0; S_S^{-1}$ – для цих функцій повне спінове квантове число атома дорівнює 1, а його проекція M_S має відповідно три значення: +1, 0, -1 (через одиницю), ця група утворює триплет;

2) S_A^0 – антисиметрична спінова функція, для якої $S = 0$ та $M_S = 0$, це – синглет.

S_S і S_A функції зображено на рис. 2.13.

Згідно з експериментальними даними для всіх збуджених станів атома гелію триплети розташовані нижче, ніж синглети, тобто триплети відповідають станам, які описуються антисиметричною орбітальною хвильовою функцією, а синглети – станам із симетричною орбітальною функцією.

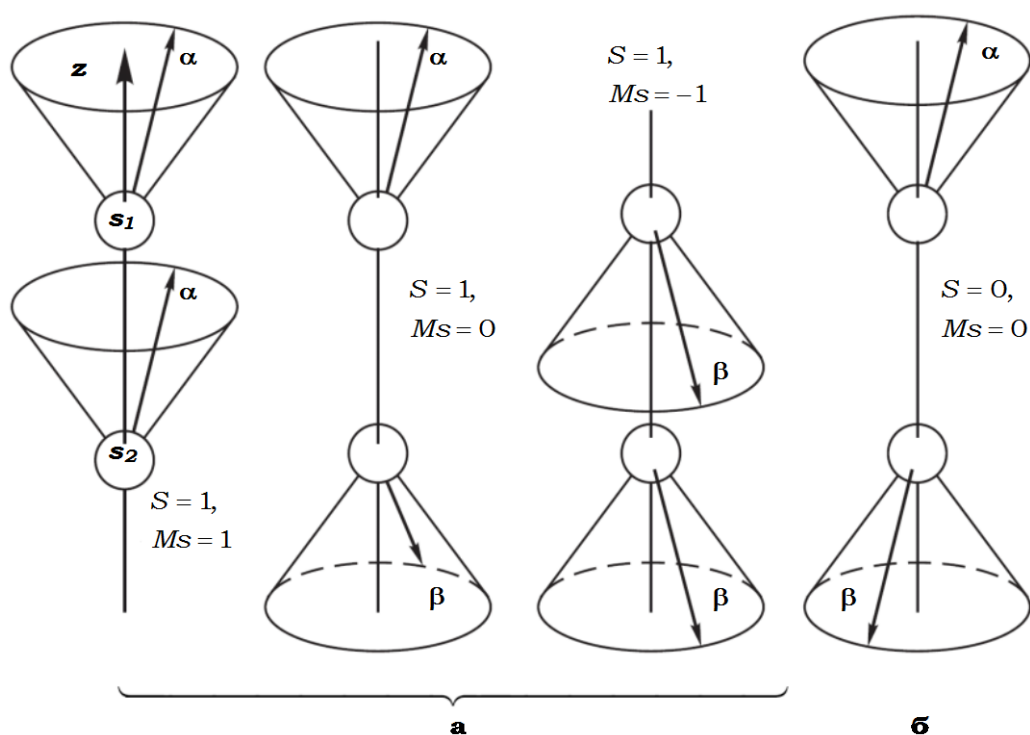


Рис. 2.13. Спінові функції: а – симетрична S_S ,
б – антисиметрична S_A

Отже, спостерігається така закономірність: симетричній орбітальній функції (Ψ_S) відповідає антисиметрична спінова (S_A), і навпаки, антисиметричній орбітальній (Ψ_A) відповідає симетрична спінова (S_S). При такому сполученні орбітальних і спінових функцій *повна хвильова функція атома*, яка дорівнює добутку орбітальної функції на спінову, *завжди є тільки антисиметричною*. Це твердження називається *принципом Паулі* на честь видатного швейцарського вченого В. Паулі, який установив його шляхом аналізу атомних спектрів.

Для збуджених станів атома гелію, які описуються симетричними та антисиметричними орбітальними хвильовими функціями, можливі як триплетні, так і синглетні спінові стани. В основному стані, який описується лише симетричною орбітальною функцією, спінова функція може бути тільки антисиметричною згідно з принципом Паулі. Тому основний стан гелію невироджений, синглетний.

Антисиметричні хвильові функції (Φ) слід записувати у вигляді детермінанта, наприклад, для основного стану атома гелію:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha_1 & (1s)_2 \alpha_2 \\ (1s)_1 \beta_1 & (1s)_2 \beta_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (1s)_1 (1s)_2 [\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2]. \quad (2.91)$$

Для збудженого стану ($1s2s$)

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \alpha_1 & (1s)_2 \alpha_2 \\ (2s)_1 \alpha_1 & (2s)_2 \alpha_2 \end{vmatrix} = S_S^{+1} \Psi_A, \quad (2.92)$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} (1s)_1 \beta_1 & (1s)_2 \beta_2 \\ (2s)_1 \beta_1 & (2s)_2 \beta_2 \end{vmatrix} = S_S^{-1} \Psi_A. \quad (2.93)$$

Щоб отримати функції $\Phi_3 = S_S^0 \cdot \Psi_A$ та $\Phi_4 = S_A^0 \cdot \Psi_S$, треба брати лінійні комбінації

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 + \Phi_6) \quad \text{та} \quad \Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_5 - \Phi_6) \quad (2.94)$$

з вихідних детермінантів, складених зі спінових і координатних орбіталей

(2.95)

(2.96)

Для системи з N електронів і N орбіталей повну хвильову функцію Φ можна було б скласти, розміщуючи перший електрон на першій орбіталі (ϕ_1), другий – на другій (ϕ_2) і т. д., а потім перемножити ці одноелектронні хвильові функції:

(2.97)

у вигляді детермінанта

(2.98)

В атомі гелію $N = 2$ і цей множник дорівнює $1/\sqrt{2}$.

мерувати так: 1 – $1s_0\alpha$; 2 – $1s_0\beta$; 3 – $2s_0\alpha$; 4 – $2s_0\beta$.

Квантове число l позначається відповідною літерою, а m_l індексом справа внизу біля цієї літери, α і β відповідають значенням спінового квантового числа m_s $(+1/2)$ та $(-1/2)$. Отже, кожна з одноелектронних орбіталей задається чотирма квантовими числами: n , l , m_l та m_s і відрізняється від іншої одноелектронної функції принаймні одним із чотирьох квантових чисел.

Для атома берилію повна хвильова функція має такий вигляд:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) & 1s_0\alpha(4) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) & 1s_0\beta(4) \\ 2s_0\alpha(1) & 2s_0\alpha(2) & 2s_0\alpha(3) & 2s_0\alpha(4) \\ 2s_0\beta(1) & 2s_0\beta(2) & 2s_0\beta(3) & 2s_0\beta(4) \end{vmatrix}. \quad (2.99)$$

Подивимось, що вийде, якщо кількість електронів перевищуватиме кількість орбіталей. Наприклад, спробуємо розташувати в атомі гелію три електрони, використовуючи тільки дві орбіталі – $1s_0\alpha$ і $1s_0\beta$. У цьому випадку два з трьох електронів потраплять на одну й ту саму орбіталь, скажімо, на $1s_0\beta$, і повна хвильова функція матиме такий вигляд:

$$\Phi = \begin{vmatrix} 1s_0\alpha(1) & 1s_0\alpha(2) & 1s_0\alpha(3) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) \\ 1s_0\beta(1) & 1s_0\beta(2) & 1s_0\beta(3) \end{vmatrix}. \quad (2.100)$$

У детермінанті (2.100) другий рядок дорівнює третьому, і тому цей визначник тотожно дорівнює нулю. Отже, кількість електронів в атомі не повинна перевищувати кількості орбіталей, і тому *в атомі не може бути двох і більше електронів із чотирма однаковими квантовими числами*. Останнє твердження є іншим (більш вузьким) формулюванням принципу Паулі, воно й було спочатку запропоновано В. Паулі та називалося *забороною Паулі*. Це твердження є дуже зручним при вивченні розподілу електронів в атомі, побудові періодичної системи елементів і має враховуватися також при вивченні системи атомних термів.

§ 2.4. Багатоелектронні атоми: електронні конфігурації, терми, хвильові функції. Періодична система елементів

При вивченні атома гелію було встановлено, що електронна конфігурація $1s2s$ (збуджений стан атома гелію) складається з двох енергетичних рівнів: синглету та триплету. Аналогічна картина спостерігається в усіх багатоелектронних атомах – кожній електронній конфігурації відповідає певний набір енергетичних рівнів – *термів*.

Розібратися у складній картині атомних термів можна за допомогою векторної моделі атома, використовуючи принципи просторового квантування. В одноелектронних атомах момент кількості руху дорівнює моменту кількості руху окремого електрона й визначається квантовим числом l , його проекція – m_l , а вектор спіну та його проекції – квантовими числами s і m_s .

Для характеристики орбітального й спінового моментів багатоелектронного атома та їхніх проекцій використовують аналогічні квантові числа: L і M_L – для орбітального квантування; S і M_S – для спінового.

Момент кількості руху для орбітального руху в атомі задає квантове число L , яке набуває значень: 0, 1, 2, 3,... M_L характеризує проекцію $\vec{L}$ на вісь z і набуває значень від $(-L)$ до $(+L)$ через одиницю.

Спіновий рух в атомі характеризує квантове число S , яке має або цілі (0, 1, 2, 3,...), або напівцілі ($1/2$, $3/2$, $5/2$...) значення через одиницю. Відповідно M_S змінюється від $(-S)$ до $(+S)$ через одиницю. Кількість значень M_L дорівнює $(2L+1)$, а M_S – $(2S+1)$. Кількість значень M_S називається *мультиплетністю* й позначається літерою M , тобто

$$M = 2S + 1. \quad (2.101)$$

Нехай $S = 0$, тоді $M = 1$ (синглет), а якщо $S = 1$, то $M = 3$ (триплет). Аналогічно тому, як для окремого електрона замість l застосовували відповідні літери, то й для позначення L послуговуються великими літерами:

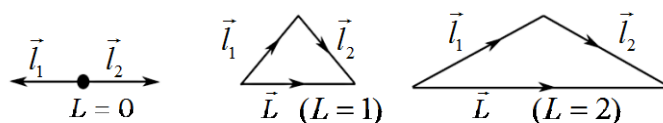
величина L	0	1	2	3	4	5
позначення –	S	P	D	F	G	H

Для атома гідрогену терм ототожнювався з енергетичним рівнем і визначався лише головним квантовим числом. При вивченні найпростішого багатоелектронного атома – гелію – було встановлено, що енергетичні рівні залежать від величини l (L) (для конфігурацій $1s2s$, $1s2p$, $L = l$ другого електрона, тому що перший ($1s$ -електрон) має $l = 0$) і різні для станів із різною мультиплетністю M (сумарним спіном). Для гелію (див. підрозд. 2.2) триплет має меншу енергію, ніж синглет (для конфігурації $1s2s$). Тому в багатоелектронних атомах *термом називається енергетичний рівень (або, точніше, група близько розташованих рівнів) із заданими значеннями L і S* . Ураховуючи позначення для L і S , терми називають так: 3P – триплет P , 1S – синглет S тощо.

Згідно з векторною моделлю атома, моменти кількості руху для окремих електронів ($\vec{l}_i$) сумуються та утворюють момент кількості руху атома: $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$. Це співвідношення використовується як для орбітального, так і для спінового руху. Отже, $\vec{L}$ визначається квантовим числом L , а $\vec{l}_i$, відповідно, числами l_i . Число $M_L = \sum m_l$, а $|M_L^{\max}| = L$. Для спінового руху $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$ визначається квантовим числом S , а $\vec{s}_i$ – квантовими числами s_i . Число $M_S = \sum m_s$, а $|M_S^{\max}| = S$.

Розглянемо, які терми можуть утворювати два p -електрони з різними головними квантовими числами, наприклад, конфігурація $2p^13p^1$ (такі електрони називаються *нееквівалентними*).

Для p -електронів $l_1 = l_2 = 1$ і $|\vec{l}_1| = |\vec{l}_2| = \sqrt{2}$ (в одиницях $\hbar$). При $L = 0$ $|\vec{L}| = 0$; при $L = 1$ $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} = \sqrt{1 \cdot 2} \cong 1,41$; при $L = 2$ $|\vec{L}| = \sqrt{2(2+1)} = \sqrt{6} \cong 2,45$.



Згідно з векторною схемою $\vec{L}$ утворюється з $\vec{l}_1$ та $\vec{l}_2$: Значенням $L = 0, 1, 2$ відповідають терми: S, P, D .

Аналогічно, якщо додати спіни двох електронів $s_1 = 1/2$; $s_2 = 1/2$, то для спіну атома отримаємо значення: $S = 0$ і 1 , відповідно, мультиплетність дорівнює 1 або 3 . Отже, кожний із наведених вище термів може бути синглетом або триплетом.

Повний набір термів для конфігурації $2p^1 3p^1$ такий:

$$^1S; ^3S; ^1P; ^3P; ^1D; ^3D.$$

Вивід системи термів можна робити через *мікростани*, кожен з яких задається квантовими числами m_l і m_s . Для m_s , як і раніше, застосовуємо позначки: α – $(+1/2)$; β – $(-1/2)$. Наприклад, мікростан для окремого електрона з $m_l = (-1)$ і $m_s = (+1/2)$ позначається як (-1α) . Для окремого електрона на p -орбіталі можливі мікростани 1α ; 0α ; (-1α) ; 1β ; 0β ; (-1β) , тобто всього шість мікростанів. Для кожного електрона можливе $(2l+1)$ -кратне виродження за l (для p -електронів – трикратне) і подвійне виродження за спіном. Комбінуючи шість мікростанів одного p -електрона з кожним із шести мікростанів іншого p -електрона, дістанемо $6 \cdot 6 = 36$ мікростанів (у конфігурації $2p^1 3p^1$ електрони нееквівалентні, отже, заборони на комбінування мікростанів немає).

Алгебраїчна сума m_l визначає M_L , а сума m_s – M_S . Так, для $(-1\alpha)1\alpha$ $M_L = -1+1=0$, а $M_S = +1/2+1/2=1$. У табл. 2.3 наведено всі 36 мікростанів для двох нееквівалентних p -електронів, згрупованих за M_L і M_S .

Таблиця 2.3. Мікростани для двох нееквівалентних p -електронів

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	$1\alpha 1\alpha$	$1\alpha 1\beta$ $1\beta 1\alpha$	$1\beta 1\beta$
1	$1\alpha 0\alpha$ $0\alpha 1\alpha$	$1\alpha 0\beta$ $0\beta 1\alpha$ $0\alpha 1\beta$ $1\beta 0\alpha$	$1\beta 0\beta$ $0\beta 1\beta$
0	$0\alpha 0\alpha$ $(1\alpha)(-1\alpha)$ $(-1\alpha)(1\alpha)$	$0\alpha 0\beta$ $0\beta 0\alpha$ $(-1\alpha)1\beta$ $1\beta(-1\alpha)$ $(-1\beta)1\alpha$ $1\alpha(-1\beta)$	$0\beta 0\beta$ $(-1\beta)1\beta$ $1\beta(-1\beta)$
-1	$0\alpha(-1\alpha)$ $(-1\alpha)0\alpha$	$(-1\alpha)0\beta$ $0\beta(-1\alpha)$ $0\alpha(-1\beta)$ $(-1\beta)0\alpha$	$(-1\beta)0\beta$ $0\beta(-1\beta)$
-2	$(-1\alpha)(-1\alpha)$	$(-1\alpha)(-1\beta)$ $(-1\beta)(-1\alpha)$	$(-1\beta)(-1\beta)$

Користуючись табл. 2.3, легко вивести систему термів для конфігурації $2p^1 3p^1$. Для цього потрібно зробити такі кроки. Спочатку шукаємо максимально можливе значення M_L , у даному випадку – $M_L^{\max} = 2$. Оскільки $M_L^{\max}$ не може бути більше ніж L , то мікростани з $M_L = 2$ відповідають терму D . Для даного значення L є стан з $M_S^{\max} = 1$, отже, $S = 1$ і $M = 3$ – маємо терм 3D . Йому відповідають 15 мікростанів. Відбираємо їх (M_L від $(+2)$ до (-2) , тобто з першого по п'ятий рядки; M_S від $(+1)$ до (-1) , тобто з першого по третій стовпці) по одному в кожній клітинці.

У клітинці з $M_L = 2$ та $M_S = 0$ ще залишається один мікростан, який відповідає терму 1D . У цього терму має бути п'ять мікростанів. Вони розташовані у стовпчику з $M_S = 0$ (M_L від $(+2)$ до (-2)). Після цього залишається $M_L^{\max} = 1$ при $M_S^{\max} = 1$, що дає терм 3P з дев'ятьма мікростанами. Із клітинки $M_L = 1$ і $M_S = 0$ уже відібрані три мікростани (по одному для термів 3D , 1D та 3P), проте в ній є ще один, який і входить до терму 1P . Тепер у рядку з $M_L = 0$ залишається лише чотири мікростани. Три з них утворюють 3S -терм. Останній мікростан, розташований у клітинці з $M_L = 0$ і $M_S = 0$, відповідає терму 1S , отже, отримаємо наведену вище систему термів, а саме:

$${}^1S; {}^3S; {}^1P; {}^3P; {}^1D; {}^3D.$$

Для D -термів виродження за L п'ятикратне: для P -термів – трикратне, терми S не вироджені. Відповідно, виродження за спіном у триплетних термів трикратне, синглети не вироджені. Виродження отриманих термів таке: ${}^1S - 1$; ${}^3S - 3$; ${}^1P - 3$; ${}^3P - 9$; ${}^1D - 5$; ${}^3D - 15$. Сумарна кількість мікростанів для конфігурації $2p^1 3p^1$ становить: $1 + 3 + 3 + 9 + 5 + 15 = 36$, що збігається з наведеною вище цифрою.

Розглянемо тепер конфігурацію $1s^1 2s^1$. Для неї є чотири мікростани: $0\alpha 0\alpha$, $0\alpha 0\beta$, $0\beta 0\alpha$ та $0\beta 0\beta$. Тут $\sum m_l = 0$ і терми лише S . Один із них – терм 3S , для якого $M_S^{\max} = 1$, $S = 1$ і $M = 3$. До нього належать мікростани $0\alpha 0\alpha$, $0\beta 0\beta$ і один із двох – $0\alpha 0\beta$ або $0\beta 0\alpha$. Другий

із цих двох останніх мікростанів дає терм 1S . Мікростани $0\alpha 0\alpha$ та $0\beta 0\beta$ відповідають наведеним у підрозд. 2.3 функціям (2.92) і (2.93), а мікростани $0\alpha 0\beta$ і $0\beta 0\alpha$ – функціям (2.94) (вправа 34-2).

Для нееквівалентних електронів схема виведення системи термів через мікростани складніша, ніж векторні уявлення, але для еквівалентних електронів вона є єдино можливою.

Еквівалентні електрони мають одне й те саме значення головного (n) та орбітального (l) квантових чисел, тому згідно з принципом (забороною) Паулі деякі мікростани для них не дозволені. Наприклад, для двох еквівалентних s -електронів забороненим є мікростан $0\alpha 0\alpha [1s_0\alpha(1); 1s_0\alpha(2)]$, тому що тут у обох $1s$ -електронів однакові спіни ($m_s = +1/2$) і, отже, однакові чотири квантових числа. Для нееквівалентних електронів мікростан $0\alpha 0\alpha$ можливий – заборона Паулі не порушується внаслідок різних значень головного квантового числа n ($1s_0\alpha$; $2s_0\alpha$). Із 36 комбінацій двох нееквівалентних p -електронів для еквівалентних залишаються тільки 15.

Зауважимо, що кількість можливих комбінацій скорочується не тільки через заборону Паулі, а й тому, що деякі з них тотожні внаслідок еквівалентності електронів, наприклад, $1\alpha 1\beta$ та $1\beta 1\alpha$.

Кількість різних комбінацій без повторів і перестановок дорівнює кількості сполучень з n елементів за m : $C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!}$, де m – кількість електронів; n – кількість мікростанів (число можливих комбінацій) для кожного електрона. Для двох p -електронів $m = 2$, $n = 6$ та $C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = 15$. Ці 15 мікростанів наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Мікростани для двох еквівалентних p -електронів

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		$1\alpha 1\beta$	
1	$1\alpha 0\alpha$	$1\alpha 0\beta$ $0\alpha 1\beta$	$1\beta 0\beta$
0	$(1\alpha)(-1\alpha)$	$0\alpha 0\beta$ $(-1\alpha)1\beta$ $(-1\beta)1\alpha$	$1\beta(-1\beta)$
-1	$0\alpha(-1\alpha)$	$(-1\alpha)0\beta$ $0\alpha(-1\beta)$	$(-1\beta)0\beta$
-2		$(-1\alpha)(-1\beta)$	

Вони відповідають 1D , 3P і 1S -термам п'яти-, дев'яти- та однократно виродженим. Ці терми входять до числа термів, які зустрічалися для нееквівалентних p -електронів.

Розглянемо будову p^6 -оболонки. У цьому випадку принципу Паулі відповідає тільки один мікростан: $1\alpha, 0\alpha, (-1\alpha), 1\beta, 0\beta, (-1\beta)$. Для нього $M_L = \sum m_l = 0$ та $M_S = \sum m_s = 0$, тобто одержимо невироджений терм 1S . Це справедливо для будь-яких замкнених оболонок: s^2, p^6, d^{10}, f^{14} . Задати стан для замкненої оболонки можна лише одним способом (при $m = n$ $C_n^m = 1$). Невиродженість цих оболонок спрощує атомні спектри, оскільки внутрішні електрони в атомах групуються, утворюючи замкнені оболонки, а отже, важливим для хімії стає лише вивчення зовнішніх електронів.

У системі термів для даної конфігурації терм із найменшою енергією називається *основним*. Його можна знайти, використовуючи *правила Гунда*:

Правило 1. У системі термів найменшу енергію має терм із максимальною мультиплетністю.

Правило 2. Якщо мультиплетність термів однакова, то найменшу енергію має терм із максимальним значенням L .

Результати, одержані для атома гелію, справді підтверджують, що для конфігурації $1s^1 2s^1$ гелію триплет має меншу енергію, ніж синглет.

Згідно з першим правилом Гунда, для конфігурації p^2 основний терм – 3P . Для конфігурації d^2 за допомогою першого правила знаходимо терми 3F і 3P , а згідно з другим – основний терм 3F . Для двох нееквівалентних p -електронів за допомогою першого правила знаходимо 3D , 3P та 3S -терми, а за допомогою другого – 3D -терм.

Правила Гунда дають можливість знайти основний терм, не виводячи всю систему термів. Для цього потрібно розташувати електрони на орбіталях так, щоб була максимальна можлива кількість неспарених електронів (максимальне значення M_S , отже, S та мультиплетність) і значення M_L , а отже, L .

Як приклад, розглянемо два еквівалентні p -електрони. Позначимо умовно орбіталі клітинками із значенням m_l . Розміщуємо на цих орбіталях два електрони так, щоб вони по одному займали клітинки з максимальними значеннями m_l . Два електрони з однаковими спінами неможливо розміщувати в одній клітинці внаслідок заборони Паулі.

Електрони позначаємо стрілками: вгору ($\uparrow$), якщо $m_s = +1/2$, і вниз ($\downarrow$), якщо $m_s = -1/2$:

$\uparrow$	$\uparrow$	
+1	0	-1
m_l		

$$\sum m_l = +1 + 0 = M_L^{\max}; L = 1; \text{ терм } P.$$

$$\sum m_s = +1/2 + 1/2 = 1 = M_S^{\max}; S = 1; M = 2 \cdot 1 + 1 = 3.$$

Отже, основним термом для двох еквівалентних p -електронів є 3P .

Для двох нееквівалентних p -електронів, наприклад конфігурації $2p^1 3p^1$, маємо

3p	$\uparrow$		
	+1	0	-1
	m_l		

2p	$\uparrow$		
	+1	0	-1
	m_l		

$$\sum m_l = +1 + 1 = 2 = M_L^{\max}; L = 2; \text{ терм } D.$$

$$\sum m_s = +1/2 + 1/2 = 1 = M_S^{\max}; S = 1; M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$$

Основний терм – 3D , що узгоджується з викладеним раніше.

Як було показано в підрозд. 2.2, розщеплення електронних конфігурацій на мультиплетні терми виникає, коли в гамільтоніан уведено

вираз $\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}$ (r_{ij} – відстань між i -м та j -м електронами), тобто внаслідок

міжелектронного відштовхування.

Спін електрона виявляє свій вплив тоді, коли це вимагає принцип Паулі – обмінне виродження існує для повної хвильової функції. Енергетичною взаємодією, пов'язаною з наявністю спіну в електрона, до цього часу нехтували. Урахування цієї взаємодії, яка називається *спін-орбітальною*, пояснює так звану тонку структуру атомних спектрів – мультиплетного розщеплення рівнів енергії на підрівні.

У багатоелектронних атомах сумарний спіновий момент $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$, а сумарний орбітальний – $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$. Величина мультиплетного розщеплення пропорційна скалярному добутку $\vec{L}$ та $\vec{S}$. Уведемо повний момент кількості руху всіх електронів $\vec{J}$:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (2.102)$$

Векторна рівність (2.102) зображена на рис. 2.14. Для скалярного добутку $\vec{L}\vec{S}$ одержимо

$$\vec{L}\vec{S} = \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2. \quad (2.103)$$

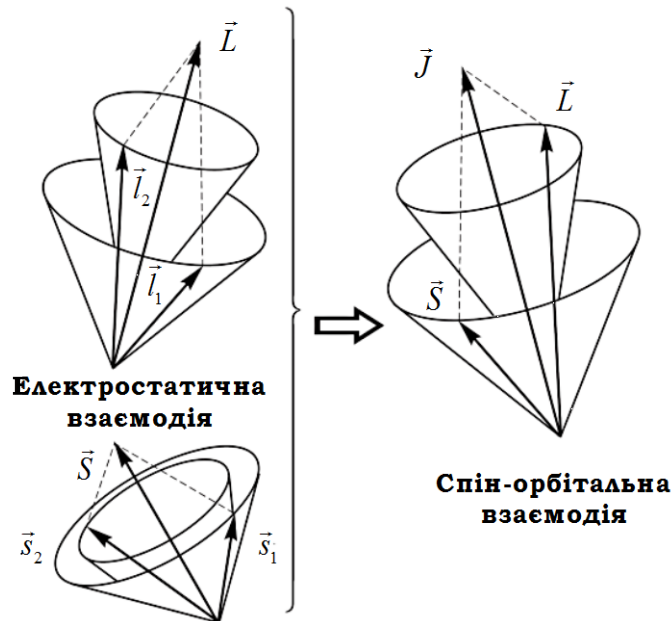


Рис. 2.14. $L - S$ зв'язок

Повний момент кількості руху залежить від квантового числа J :

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (2.104)$$

де J має цілі або напівцілі значення (через одиницю).

Квантове число M_J визначає проекцію $\vec{J}$ на обраний напрямок у просторі й має значення від $(-J)$ до $(+J)$, тобто всього $(2J+1)$ значень.

Унаслідок спін-орбітальної взаємодії кожний терм розщеплюється на ряд енергетичних рівнів з різними значеннями J . Для даного терму L і S визначені, отже $J_{\max} = |L+S|$, а $J_{\min} = |L-S|$, інші значення J розташовані між $J_{\min}$ та $J_{\max}$. При $S=0$ $J_{\max} = J_{\min} = L$, тобто синглетні терми не розщеплюються. При $L=0$ $J_{\max} = J_{\min} = S$, тобто S -терми також не розщеплюються.

Для електронної конфігурації p^2 розщеплюється тільки 3P -терм. Для нього $J_{\max} = 1+1=2$, $J_{\min} = 1-1=0$ і можливі три значення J : 0, 1 і 2, тобто 3P -терм розщеплюється на три енергетичні рівні: 3P_0 , 3P_1 та 3P_2 (скорочено ${}^3P_{0,1,2}$). Кількість можливих значень J дорівнює мультиплетності терму.

Порядок розташування рівнів з різними J у термі визначається *третьім правилом Гунда*: якщо оболонка заповнена менш ніж наполовину, то рівні розташовуються в порядку збільшення J ; якщо ж більш ніж наполовину, то навпаки.

Для 3P -терму p^2 -конфігурації порядок такий: 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 ; для аналогічного 3P -терму, але p^4 -конфігурації – порядок протилежний.

Рівень, який відповідає даному значенню J , вироджений $(2J+1)$ -кратно згідно з можливими значеннями M_J . Це виродження знімається при накладанні магнітного поля. Загальна кількість рівнів при цьому дорівнює повному ступеню виродження терму:

$$\sum_{J_{\min}}^{J_{\max}} (2J+1) = (2L+1) \cdot (2S+1).$$

Наприклад, для 3P -терму: $(2L + 1) = 3$; $(2S + 1) = M = 3$, і терм вироджений дев'ятикратно. Рівень 3P_0 – невироджений; 3P_1 – вироджений трикратно; 3P_2 – п'ятикратно, що дає в сумі 9. Схему розщеплення енергетичних рівнів для p^2 -конфігурації зображено на рис. 2.15.

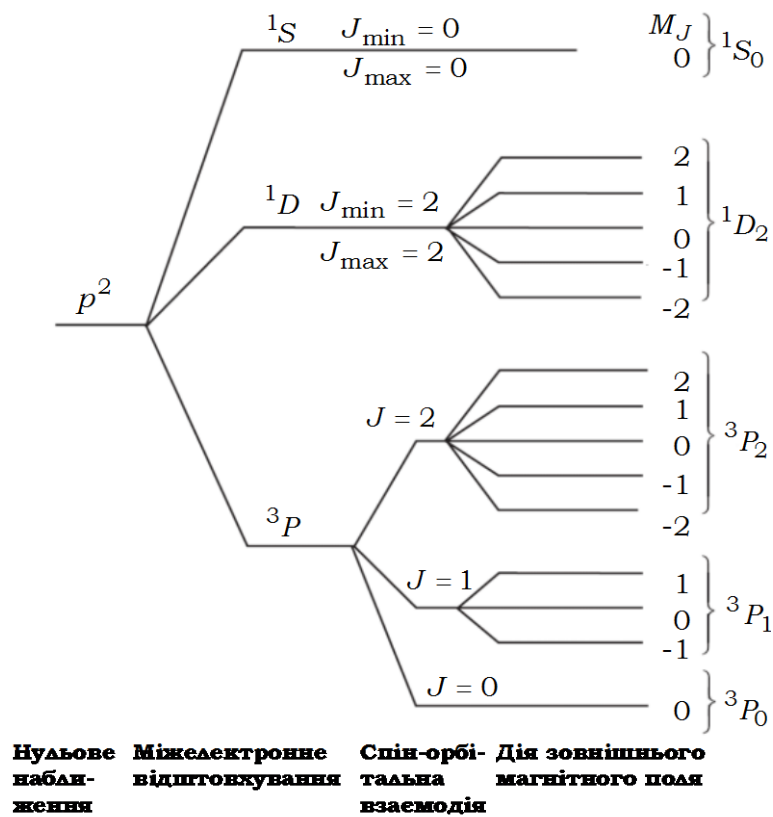


Рис. 2.15. Розщеплення енергетичних рівнів для p^2 -конфігурації

Система термів є дуже важливою для розшифрування спектрів. Як приклад на рис. 2.16 наведено діаграму енергетичних рівнів атома літію, для якого електронною конфігурацією є $1s^2 2s^1$. Оскільки $1s^2$ відповідає повністю заповненому рівню, то реалізується конфігурація s^1 , яка в основному стані має терм 2S . Саме з цього терму, як це видно з рис. 2.16, відбуваються електронні переходи на терми, що виникають із збуджених електронних станів.

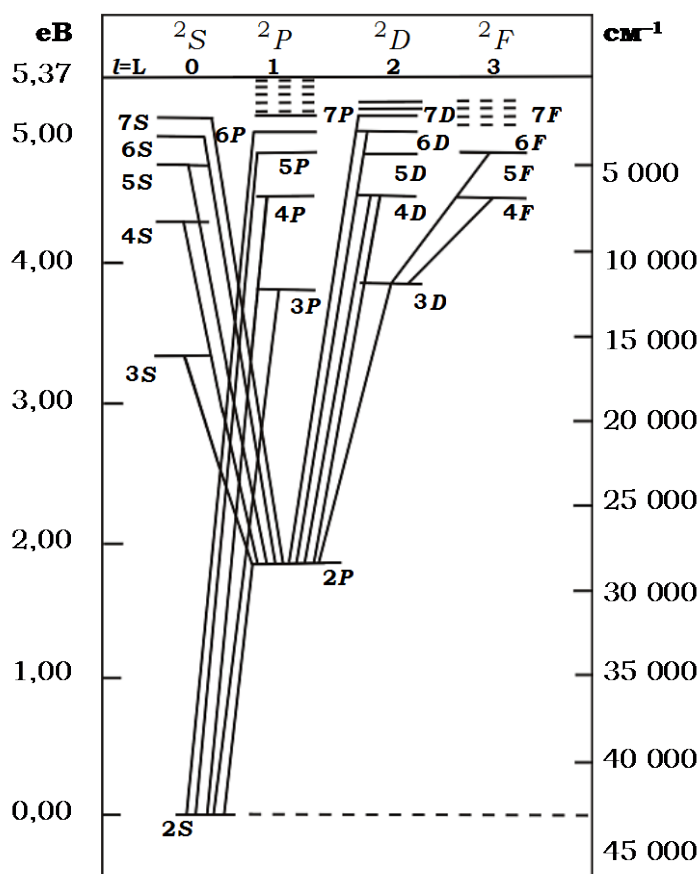


Рис. 2.16. Діаграма енергетичних рівнів атома літію з вказівкою переходів, які спостерігаються

З урахуванням спіно-орбітальної взаємодії та розщеплення рівнів, виникає тонка структура спектрів, яку зображено на рис. 2.17 на прикладі термів атому карбону (нагадуємо, що для конфігурації p^2 основним є терм 3P , а з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії – 3P_0).

Наявність системи термів разом із правилом частот Бора (див. формулу (2.19)) є необхідною, але недостатньою умовою інтерпретації лінійчастих атомних спектрів. Важливу роль відіграють *правила відбору*.

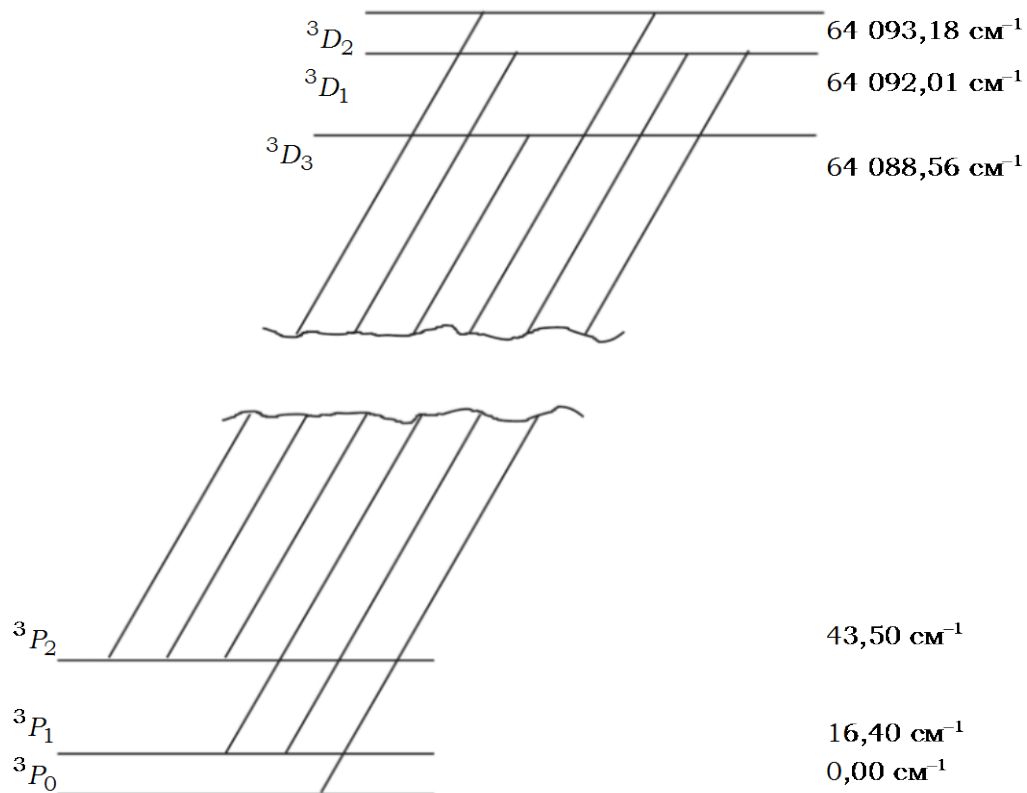


Рис. 2.17. Переходи з підрівнів основного стану 3P атома карбону на підрівні збудженого стану 3D

Для одноелектронних систем – атомних орбіталей правила відбору такі: на головне квантове число обмежень не має, орбітальне квантове число змінюється на одиницю:

$$\Delta l = \pm 1, \quad (2.105)$$

тобто можливі переходи між s - та p -рівнями, між p - та d -рівнями тощо, але переходи типу s - s чи p - p заборонені.

В атомі гідрогену (див. підрозд. 2.1 і схему на рис. 2.1) рівні з однаковими n були виродженими, наприклад, при $n = 2$ маємо $2s$ і $2p$ орбіталі, і перехід у серії Лаймана (див. рис. 2.1; 2.2) із рівня з $n = 1$ на рівень з $n = 2$ відбувається відповідно з $1s$ на $2p$ -орбіталь, тобто правило (2.105) тут виконується.

Кожен з атомів має центр інверсії, яким є його ядро. Орбіталь, що зберігає свій знак при інверсії, називається *парною*, або g -орбітальною, а та орбіталь, яка змінює знак, – *непарною*, або u -орбітальною (від нім. gerade – парний і ungerade – непарний). Так, s - і d -орбіталі є парними (g -орбіталі), а p – непарними (u -орбіталі). Для систем, які мають центр інверсії, Лапорт сформулював правило, згідно з яким переходи між орбіталями однакової парності заборонені, тобто можливі переходи типу $g \rightarrow u$ чи $u \rightarrow g$, а заборонені $g \rightarrow g$ або $u \rightarrow u$. Відзначимо, що для атомів умова (2.105) узгоджується з правилами Лапорта, наприклад, при дозволених за умовою (2.105) s - p чи p - d переходах парність змінюється.

Обґрунтуємо тепер ці правила. При поглинанні або випромінюванні фотонів найінтенсивнішими переходами в атомах і молекулах є ті, що відбуваються при взаємодії електричного дипольного моменту системи з електричною компонентою електромагнітного поля. В атомах перехід мусить супроводжуватися рухом електричного заряду, осциляцією диполя. Наприклад, перехід зі сферично-симетричної $1s$ -орбіталі на $2s$ -орбіталь, яка теж має сферичну симетрію, супроводжується сферично-симетричним перерозподілом заряду, і до нього не можна прив'язати якогось дипольного моменту. Тому цей перехід не може відбуватися за рахунок електричного дипольного механізму. З іншого боку, s - p -перехід можна ідентифікувати як дипольний, оскільки p -орбіталі розташовані вздовж відповідних осей декартових координат. Отже, дозvolені електричні дипольні переходи відбуваються лише зі зміною парності (наприклад, s - p чи p - d переходи (правило Лапорта)).

Неважко пересвідчитись у тому, що кутовий момент при цих переходах змінюється. Повний кутовий момент системи “атом плюс фотон” (який поглинається або випромінюється) має бути сталим, отже, зміна кутового моменту в атомі повинна компенсуватися наявністю кутового моменту у фотона, який дорівнює одиниці (в одиницях $\hbar$). Таким чином, зміна кутового моменту в атомі теж не може перевищувати одиницю згідно з правилом (2.104). Наприклад, перехід $s \rightarrow f$ правилами Лапорта не заборонений, це $g \rightarrow u$ перехід, але при цьому $\Delta l = 3$, і фотон не “витягує” таку зміну кутового моменту в атомі.

Наведені правила для одноелектронної системи можна поширити на багатоелектронні атоми. Для сумарного орбітального моменту атома маємо

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad (2.106)$$

де $\Delta L = L_i - L_j$. Якщо $L_i = L_j = 0$, то умова (2.106) виконується, але при цьому не виконується умова (2.105). Для повного моменту атома можливий варіант

$$\Delta L = 0 \text{ при } L_i = L_j \neq 0. \quad (2.107)$$

При цьому для окремих електронів умова (2.105) зберігається.

Для окремого електрона спі́н був константою ($s = 1/2$). Для атомів (про це йшлося вище) сумарний спі́н, який складається зі спінів окремих електронів, може бути різним і набувати цілих або напівцілих значень. Оскільки спі́н описує магнітну складову, а тут розглядається електричний диполь, то сумарний спі́н атома при цьому лишається сталим. Це відповідає умові

$$\Delta S = 0, \quad (2.108)$$

або, з урахуванням зв'язку між сумарним спіном і мультиплетністю (формула (2.101)),

$$M = \text{const}. \quad (2.109)$$

Отже, переходи між термами з різною мультиплетністю заборонені. Відзначимо, що умова (2.108) працює в припущенні, що спі́н-орбітальна взаємодія незначна, тобто в рамках L - S зв'язку.

Оскільки сумарний спін незмінний, то умову для сумарного орбітального моменту атома (2.106), (2.107) можна перенести на повний момент (орбітальний плюс спіновий) атома (див. формули (2.102)–(2.104)), звідки отримаємо

$$\Delta J = \pm 1; \quad (2.110)$$

$$\Delta J = 0 \text{ при } J_i = J_j \neq 0. \quad (2.111)$$

Наведені на рис. 2.16–2.17 енергетичні діаграми узгоджуються з правилами відбору.

Як уже йшлося, виникнення системи термів для даної електронної конфігурації зумовлене відштовхуванням між електронами (поява в гамільтоніані членів e^2/r_{ij}). При розрахунку енергетичних рівнів за допомогою теорії збурень (див. підрозд. 2.2) виникають кулонівські та обмінні інтеграли.

Частини цих інтегралів, які залежать від кутів, легко інтегруються й можуть бути затабульовані у вигляді числових коефіцієнтів, які залежать від значень квантових чисел l і m_l .

Обчислення радіальних інтегралів можна проводити за допомогою радіальних частин $R_{nl}(r)$ орбіталей гідрогеноподібного атома. Точніший за гідрогеноподібну функцію результат дає екранована хвильова функція, як це показано в підрозд. 2.2, при розрахунку енергії основного стану атома гелію. Ідеї екранування можна застосувати для побудови хвильових функцій будь-якого атома.

Дж. Слетер і К. Зінер запропонували прості правила для розрахунку константи екранування та обґрунтували їх за допомогою варіаційного методу.

Константа екранування (σ) включає такі складові частини:

1) для d - і f -орбіталей по 1,00 від кожного електрона з головним квантовим числом, меншим від даного;

2) для s - і p -орбіталей по 0,85 від кожного електрона з головним квантовим числом, на одиницю меншим від даного, і по 1,00 від усіх глибше розташованих електронів;

3) по 0,35 від кожного електрона з тим самим значенням n (для $1s$ по 0,30 – останній результат $\sigma = 0,3125$ одержано в підрозд. 2.2 варіаційним методом).

Електрони з орбіталей, зовнішніх щодо даної орбіталі, внесок у σ не роблять.

Визначення σ дає можливість обчислити $Z_{\text{еф.}} = Z^* = Z - \sigma$ згідно з формулою (2.65).

Вони також запропонували для одержання точніших результатів застосовувати замість головного квантового числа n ефективне число n^* . При $n = 1, 2$ та 3 $n^* = n$; при $n = 4$ $n^* = 3,7$; при $n = 5$ $n^* = 4$ і при $n = 6$ $n^* = 4,2$. Відмінність між значеннями n і n^* виникає внаслідок поляризації орбітальною зовнішнім електроном.

Відповідно до підрозд. 2.1, при $n > 1$ та $l < (n - 1)$ поліном $f_{nl}(r)$ містить більше, ніж один член і обчислення з такими багатовузловими функціями стають важкими. Дж. Слетер і К. Зінер показали, що в такому поліномі істотне значення має лише член з максимальним степенем відносно r . Спрощення функцій після відкидання нижчих членів полінома (там, де вони є) компенсується поліпшенням орбіталей – заміною Z на Z^* та n на n^* . Тоді орбіталі Слетера – Зінера мають такий вигляд:

$$R^*(r) = r^{n^*-1} e^{-\frac{Z^* r}{n^* a_0}}. \quad (2.112)$$

Значна перевага функцій Слетера – Зінера полягає в тому, що вони мають зручний для розрахунків аналітичний вигляд.

Енергію термів точніше можна обчислити, використовуючи метод самоузгодженого поля Хартрі (підрозд. 2.2). У цьому випадку хвильова функція виражається як добуток одноелектронних орбіталей.

Якщо при розрахунках використовується антисиметрична повна хвильова функція у вигляді детермінанта Слетера (2.98), то метод Хартрі розширюється й перетворюється на метод самоузгодженого поля з обміном Хартрі – Фока. Як перше наближення для самоузгоджених обчислень можна брати функції Слетера – Зінера.

Обчислення за методом Хартрі – Фока утворюють осциляції електронної густини, що дає певне уявлення про пошарове заповнення електронних оболонок в атомі. На рис. 2.18 наведено розподіл електронної густини для атома гелію та іона натрію за методом Хартрі – Фока, де чітко видно одну оболонку ($n = 1$) в атомі гелію та дві ($n = 1$ і $n = 2$) в іоні натрію. На цьому ж рисунку можна також побачити, що радіус внутрішньої оболонки зменшується зі збільшенням заряду ядра згідно з формулою (2.25).

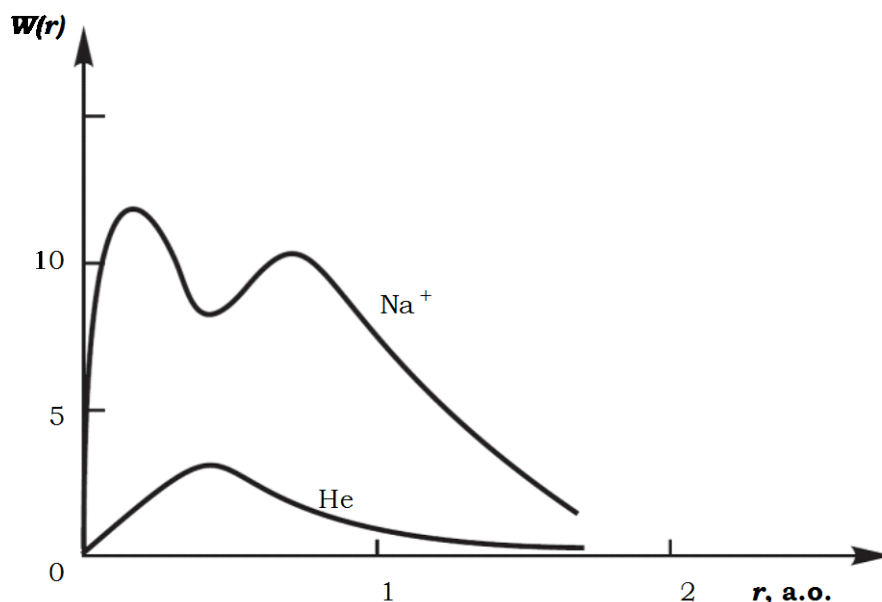


Рис. 2.18. Розподіл електронної густини за методом Хартрі – Фока

Пошарове заповнення оболонок в атомі відображає фізичну суть періодичного закону. У періодичній системі Менделєєва першорядне значення має поняття порядкового номера елемента (Z). Це поняття було застосовано фактично ще Менделєєвим, який у деяких місцях своєї таблиці відступив від розташування елементів у порядку збільшення атомної маси й надав більшого значення періодичності властивостей, насамперед хімічних. Подальші дослідження показали, що *номер елемента має глибокий фізичний зміст – це заряд ядра Z* .

Оскільки ядра складаються з позитивно заряджених протонів і незаряджених нейтронів, то заряд ядра дорівнює кількості протонів. Для багатьох елементів кількість нейтронів у ядрі приблизно дорівнює кількості протонів. Маса протона та нейтрона близькі, тому атомна маса (A) елементів (у вуглецевих одиницях) приблизно дорівнює подвійному заряду ядра: $A \cong 2Z$. Завдяки цьому розташування елементів у порядку збільшення атомної маси, як вважав Д. І. Менделєєв,

дає (за деякими винятками) практично такий самий результат, що й розташування в порядку збільшення заряду ядра. Оскільки атом – це електронейтральна частинка, то повна кількість електронів у атомі дорівнює Z , і періодичний закон насамперед проявляється в періодичності зміни структури електронних оболонок атомів.

При заповненні електронних оболонок у атомі треба враховувати два принципи. По-перше, кожен електрон намагається зайняти найнижчий вільний рівень енергії, по-друге, діє заборона Паулі – електрони на орбіталях повинні відрізнятися хоча б одним квантовим числом. Ці два принципи (заборона Паулі та вимога мінімуму енергії) є основою *“принципу побудови”*.

Якщо розташовувати електрони на гідрогеноподібних орбіталях, то заповнення проходило б по шарах, що відповідають значенням головного квантового числа – n . Максимальне виродження (див. підрозд. 2.1) за n дорівнює n^2 без урахування спіну, а з його урахуванням – $2n^2$. Отже, у першому шарі є можливість розташувати два електрони, у другому – вісім, у третьому – вісімнадцять і т. д. Певною мірою це відповідає дійсності. Спочатку заповнюється шар з $n = 1$, на $1s$ -орбіталі розташовуються послідовно два електрони – це гідроген ($1s^1$) і гелій ($1s^2$). Згідно з принципом Паулі, подальше заповнення цього шару не відбувається й електрони розташовуються в другому шарі, в якому є вісім елементів (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). У третьому шарі ця закономірність порушується. Він вміщує тільки вісім електронів у елементів (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar) замість очікуваних вісімнадцяти. У наступного за аргоном елемента – калію – уже починає заповнюватися четвертий шар.

Порушення *“ідеальної”* картини (на основі гідрогеноподібних орбіталей) викликано взаємодією електронів, яка знімає виродження за l . Рівні з різними орбітальними квантовими числами (при однакових n) мають у багатоелектронних атомах різну енергію, причому вища енергія відповідає більшим значенням l . Наприклад, для атома гелію доведено, що збуджений $2s$ -рівень має меншу енергію, ніж $2p$. Залежність енергії від квантового числа l приводить до того, що навіть у другому періоді, де *“ідеальна”* картина підтверджується, спочатку заповнюється електронами $2s$ -орбіталь (Li, Be), а тільки потім $2p$ -орбіталь (B, C, N, O, F, Ne).

Отже, у багатоелектронних атомах треба розглядати енергію як функцію двох квантових чисел: n і l . Заповнення електронних оболонок у атомах майже без винятків відповідає правилу “ $n + l, n$ ”, згідно з яким оболонки в них заповнюються електронами в порядку збільшення суми головного й орбітального квантових чисел, а при заданій сумі $(n + l)$ – у порядку збільшення n . Так, для суми $(n + l) = 7$ порядок такий: $4f, 5d, 6p, 7s$. Найчіткіше правило “ $n + l, n$ ” сформулював і розвинув у своїх працях В. М. Клечковський.

У разі близькості величин енергій електронних оболонок можливі деякі порушення закономірності їхнього заповнення. Так, можливі зміни в електронній структурі типу $nd^{q-1}(n+1)s^2 \rightarrow nd^q(n+1)s^1$ при $q = 5$ або 10 , тобто для заповнених повністю або наполовину оболонок, які мають підвищену енергетичну стабільність і, відповідно, нижчу енергію (атоми хрому, купруму тощо). Дуже близько розташовані за енергією $4f$ - і $5d$ - й особливо $5f$ - і $6d$ -оболонки, що приводить до порушення правила “ $n + l, n$ ”. На початку рядів лантановидів спочатку з'являється $5d$ -електрон в атомі лантану й лише потім заповнюється $4f$ -оболонка в наступних членів цієї групи. Аналогічна картина спостерігається для актиновидів.

Електронні конфігурації атомів позначаються відповідними орбіталами та кількістю електронів на них. Наприклад, електронна конфігурація гелію – $1s^2$, нітрогену – $1s^2 2s^2 2p^3$ тощо. Електронні конфігурації для внутрішніх електронів зазвичай замінюють на позначення відповідного атома інертного газу (нітроген – (He) $2s^2 2p^3$; ферум – (Ar) $3d^6 4s^2$; цезій – (Xe) $6s^1$ тощо).

Інформацію про найстійкішу електронну конфігурацію атома дає дослідження системи термів. Скажімо, для конфігурації $nd^5(n+1)s^1$ основним є терм 7S ; для $nd^4(n+1)s^2$ – терм 5D . Основний терм 7S характерний для хрому, а 5D – для вольфраму, отже, хром має електронну конфігурацію зовнішньої оболонки $3d^5 4s^1$, а вольфрам – $5d^4 6s^2$. Нікелю з електронною конфігурацією $3d^8 4s^2$ відповідає основний терм 3F , паладію з $4d^{10}$ – терм 1S , а платині з $5d^9 6s^1$ – 3D .

Виконання правила “ $n + l, n$ ” і винятки з нього проілюстровано в табл. 2.5.

Таблиця 2.5. Електронні конфігурації атомів і правило “ $n + l, n$ ”

Період	$n + l$	Орбіталь, яка заповнюється	Кількість електронів													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	1s	H	He												
2	2	2s	Li	Be												
	3	2p	B	C	N	O	F	Ne								
3	3	3s	Na	Mg												
	4	3p	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
4	4	4s	K	Ca												
	5	3d	Sc	Ti	V	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni	Cu*	Zn				
	5	4p	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
	5	5s	Rb	Sr												
5	6	4d	Y	Zr	Nb*	Mo*	Tc	Ru*	Rh*	Pd*	Ag*	Cd				
	6	5p	In	Sn	Sb	Te	I	Xe								
	6	6s	Cs	Ba												
6	7	4f	La*	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd*	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
	7	5d	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt*	Au*	Hg				
	7	6p	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn								
	7	7s	Fr	Ra												
	8	5f	Ac*	Th*	Pa*	U*	Np*	Pu	Am	Cm*	Bk*	Cf	Es	Fm	Md	No
7	8	6d	Lr	Ku	Ns											

* “Аномальні” електронні структури: Cr – $3d^5 4s^1$; Cu – $3d^{10} 4s^1$; Nb – $4d^4 5s^1$; Mo – $4d^5 5s^1$; Ru – $4d^7 5s^1$; Rh – $4d^8 5s^1$; Pd – $4d^{10}$; Ag – $4d^{10} 5s^1$; La – $5d^1 6s^2$; Gd – $4f^7 5d^1 6s^2$; Pt – $5d^9 6s^1$; Au – $5d^{10} 6s^1$; Ac – $6d^1 7s^2$; Th – $6d^2 7s^2$; Pa – $5f^2 6d^1 7s^2$; U – $5f^3 6d^1 7s^2$; Np – $5f^4 6d^1 7s^2$; Cm – $5f^7 6d^1 7s^2$; Bk – $4f^8 6d^1 7s^2$

§ 2.5. Електрофізичні властивості атома: поляризованість, енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність

Періодичний закон стосується не тільки хімічних, а й фізичних властивостей атомів. Скажімо, періодичність фізичних властивостей наочно ілюструється встановленою ще Л. Мейєром періодичною залежністю атомних об'ємів (V_0) при збільшенні атомної маси (заряду ядра) елементів (рис. 2.19).

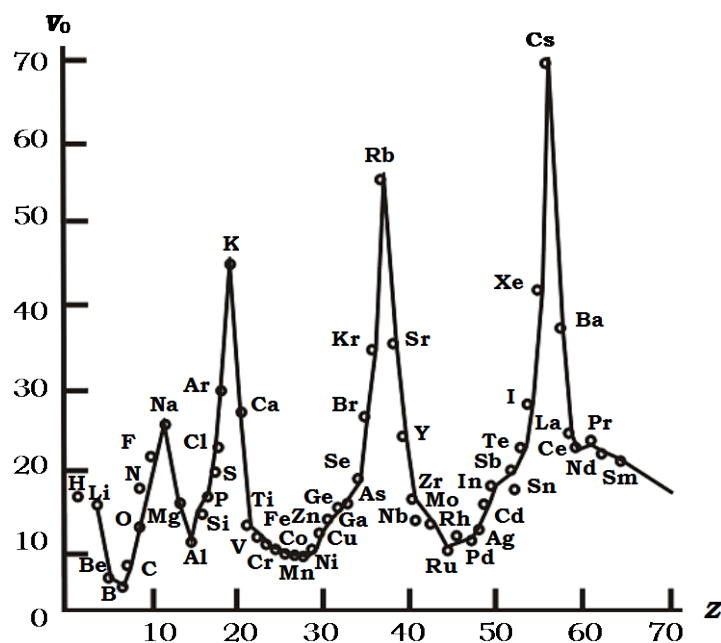


Рис. 2.19. Періодичність атомних об'ємів

Атомні об'єми та міжатомні відстані експериментально визначаються для атомів, об'єднаних у кристалічні ґратки. Вони повинні залежати від міцності зв'язку між атомами. Справді, мінімуми періодичної

залежності V_0 від Z (рис. 2.19) припадають на середину як коротких, так і довгих періодів, тобто на ті структури, в яких зв'язок найміцніший, і в ньому бере участь максимальна кількість електронів (див. розділ 6, де йдеться про хімічний зв'язок у конденсованих системах).

Проте міцність міжатомного зв'язку – це не єдиний фактор, який впливає на міжатомну відстань. Наведемо кілька прикладів. Ґратки берилію, фосфору, олова та неодиму мають майже однакову міцність, але їхні атомні радіуси – r_A (половина найкоротшої відстані між атомами в ґратках (розділ 6)) значно відрізняються: $r_{Be} = 0,11$ нм, $r_P = 0,13$ нм, $r_{Sn} = 0,16$ нм і $r_{Nd} = 0,18$ нм. Як бачимо, елементи на початку періодичної системи (Be, P) мають значно менші атомні радіуси, ніж елементи з великим атомним номером (Sn, Nd). Це дає змогу говорити про “розмір” атомів.

Інтуїтивне уявлення розміру для атомів потребує чіткого визначення. Для ізольованого атома природно вважати “розміром” відстань від ядра, на якій знаходиться максимум густини ймовірності для зовнішньої (чи зовнішніх) орбіталі. Якщо для цього скористатися орбіталями Слетера – Зінера (формула (2.112)), то для густини ймовірності отримаємо

$$w(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2 = A r^{2n^*} e^{-\frac{2Z^* r}{n^* a_0}}. \quad (2.113)$$

З умови $dw(r)/dr = 0$ при $r = r_{\max}$ знаходимо

$$\frac{r_{\max}}{a_0} = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \quad (2.114)$$

Формула (2.114) показує (в узгодженні з експериментом), що поширення забудова орбіталей, більш віддалених від ядра (зростання n^*), повинно приводити до збільшення розміру атомів. При русі вздовж періоду $n^* = \text{const}$, а Z^* зростає, що має зумовлювати зменшення $r_{\max}$ (але за інших однакових умов, насамперед це стосується валентного стану атома). Досить добре залежність $r_{\max}$ від Z^* ілюструється так званим “лантаноїдним стисненням”. На рис. 2.20 зображено залежність іонного радіуса (розділ 6) лантаноїдів за однакових значень ступеня окиснення (3^+) від порядкового номера, з якої видно, що “розмір” атомів лантаноїдів зменшується вздовж періоду (збільшення Z^*).

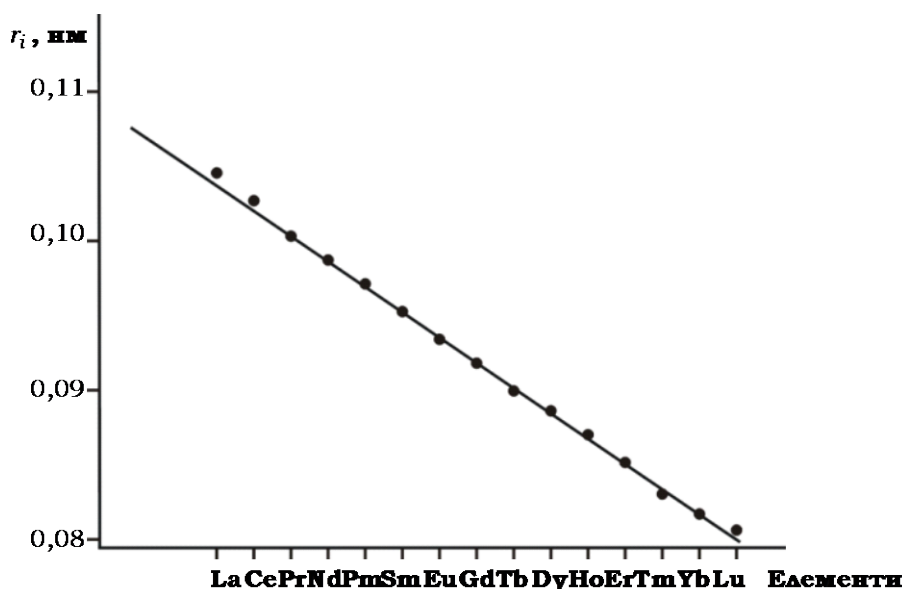


Рис. 2.20. “Лантаноїдне стиснення”

Від розмірів атомів залежить така їхня важлива властивість, як поляризованість, тобто здатність поляризуватися. Поляризованість (α) – це коефіцієнт пропорційності між наведеним дипольним моментом (μ) і напруженістю (F) електричного поля:

$$\mu = qx = \alpha F \quad (2.115)$$

де x – відстань між зарядами диполя; q – величина зарядів.

Із співвідношення розмірностей випливає, що поляризованість має розмірність об'єму:

$$|\alpha| = \frac{|\mu|}{|F|} = \frac{|\text{Заряд}| \cdot |\text{Довжина}|}{|\text{Заряд}| \cdot \frac{|\text{Довжина}|^2}{|\text{Довжина}|}} = |\text{Довжина}|^3$$

і повинна бути більшою для великих атомів. Якщо вважати, що негативний заряд, який дають Z електронів, розподілений рівномірно всередині сфери радіуса R , то, користуючись законами електростатики, неважко довести, що

$$\alpha = R^3 \quad (2.116)$$

Формула (2.116) приблизна, проте вона показує, що фактором, який визначає поляризованість, є розмір частинки. Якщо вважати, що $R = r_{\max}$ (див. (2.114)), то

$$\alpha = a_0^3 \frac{(n^*)^6}{(Z^*)^3} \quad (2.117)$$

Формула (2.117) дає змогу, користуючись дослідними даними про поляризованість атомів, оцінити ефективні заряди ядер і охарактеризувати ступінь екранування ядра.

Значення Z^* для інертних газів, оцінених за формулою (2.117) і зіставлених з величинами Z^* , які дають правила Слетера – Зінера, наведено в табл. 2.6.

Таблиця 2.6. Ефективні заряди ядер для атомів інертних газів

Елемент	Z^* (з даних за α)	Z^* (за Слетером – Зінером)	Елемент	Z^* (з даних за α)	Z^* (за Слетером – Зінером)
He	1,60	1,70	Kr	5,98	5,85
Ne	4,77	5,85			
Ar	5,80	5,85	Xe	11,96	11,05

Як уже зазначалося, Дж. Слетер і К. Зінер увели ефективне квантове число $n^* = n + a$, де a – від’ємний доданок, пов’язаний з урахуванням поляризації електронів остова зовнішніми електронами. Оскільки поляризованість збільшується з розміром атома та згідно з формулою (2.117) вона більша для більших значень n^* , то відповідно до визначень Слетера – Зінера, чим більше значення n , тим більша й різниця між n^* та n .

Важливою характеристикою атома є його *енергія іонізації*, тобто енергія, яку необхідно витратити, щоб відірвати електрон від атома (іона) і перевести його в нескінченність. При цьому вважається, що атом (іон) перебуває в основному стані (замість терміна “енергія іонізації” деякі автори вживають менш коректний термін “потенціал іонізації”; останній пропорційний енергії іонізації й чисельно дорівнює їй, якщо енергію вимірювати в електрон-вольтах, а потенціал

у вольтах). Приклади: енергія іонізації атома літію – це енергія процесу $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$, яка дорівнює 5,39 еВ; енергія іонізації іона Li^+ є енергією процесу $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^{2+} + e$, яка становить 75,26 еВ. Використовують такі терміни: перша енергія іонізації (I_1), друга (I_2) і т. д. (наприклад, для літію $I_1 = 5,39$ еВ, $I_2 = 75,62$ еВ тощо).

Для літію $I_2 \gg I_1$. Можна припустити, що збільшення енергії іонізації виникає внаслідок того, що другий електрон відривається не від нейтрального атома, а від позитивно зарядженого іона, і це зумовлює збільшення кулонівського притягання між частиною атома (іона), яка залишається, і тим електроном, що відривається. У тому, що цей фактор відіграє важливу роль, неважко переконатися, якщо розглянути кількісні дані для атома гелію. Енергія іонізації гідрогеноподібного іона He^+ згідно з формулою (2.17) дорівнює $\frac{Z^2}{2} = 2$ а.о.е. = 54,4 еВ = I_2 . Енергія основного стану атома гелію (підрозд. 2.1.) становить $(-2,90)$ а.о.е. = $(-78,88)$ еВ, звідки $I_1 = E_0(\text{He}^+) - E_0(\text{He}) = (-54,4) + 78,88 = 24,58$ еВ. Отже, $I_2 > I_1$, однак різниця між значеннями I_2 та I_1 для гелію не така велика, як для літію.

Для берилію $I_1 = 9,32$ еВ, $I_2 = 18,21$, $I_3 = 153,85$ еВ. Збільшення від I_1 до I_2 того самого порядку, що й для гелію, зумовлене збільшенням заряду ядра, проте значення I_3 значно більше, ніж I_1 та I_2 . Причина цього різкого зростання при переході від I_1 до I_2 у літію та від I_2 до I_3 у берилію пов'язана з переходом від іонізації 2s-електронів до іонізації більш глибоко розташованих 1s-електронів.

Значення енергій іонізації від першої до восьмої групи перших дев'яти елементів періодичної системи наведено в табл. 2.7. При переході від шару з $n = 2$ до шару з $n = 1$ завжди спостерігається різке збільшення відповідної (I_{N+1} , де N – номер групи) енергії іонізації. Отже, різке (на порядок і більше) зростання енергії іонізації свідчить про те, що має місце іонізація глибше розташованих внутрішніх електронів.

Таблиця 2.7. Енергії іонізації елементів 1- і 2-го періодів

Атомний номер	Елемент	Енергія іонізації, еВ							
		I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7	I_8
1	H	13,60							
2	He	24,58	54,40						
3	Li	5,39	75,62	122,42					
4	Be	9,32	18,21	153,85	217,66				
5	B	8,30	25,15	37,92	259,30	340,13			
6	C	11,26	24,38	47,86	64,48	391,99	489,84		
7	N	14,54	29,61	47,43	77,45	97,86	551,93	666,83	
8	O	13,61	35,15	54,93	77,39	113,87	138,08	739,11	871,12
9	F	17,42	34,98	62,65	87,23	114,21	157,12	185,14	953,60

За енергією іонізації електрони можна поділити на *внутрішні* та *зовнішні*. Енергії іонізації внутрішніх електронів дуже великі, тому вони не задіяні у процесах утворення хімічного зв'язку. У хімічній перебудові беруть участь лише зовнішні *валентні* електрони. Внутрішні електрони називаються електронами *остова*. Остов атома майже не змінюється при утворенні атомом хімічного зв'язку. У багатьох випадках остов має структуру заповнених електронних оболонок (благородних газів), тобто ns^2np^6 (для $n \geq 2$) чи $1s^2$ (для $n = 1$).

Найпростіше можна оцінити енергію іонізації для атомів лужних металів, які мають на зовнішній орбіталі лише один електрон. Енергія іонізації лужного металу дорівнює енергії електрона на зовнішній орбіталі з протилежним знаком. Після вилучення електрона залишається однозарядний іон. Тому енергію іонізації можна обчислювати за формулою (2.16), використовуючи ефективні Z^* і n^* та враховуючи, що $I = -E$, тобто

$$I = -E = \frac{(Z^*)^2}{2(n^*)^2}. \quad (2.118)$$

Невелике збільшення Z^* при переході від літію до натрію не компенсує різкого зниження I внаслідок збільшення n^* ; при русі далі вниз по ІА групі Z^* залишається сталим, а n^* збільшується. Отже, енергія іонізації лужних металів зменшується у групі зверху вниз.

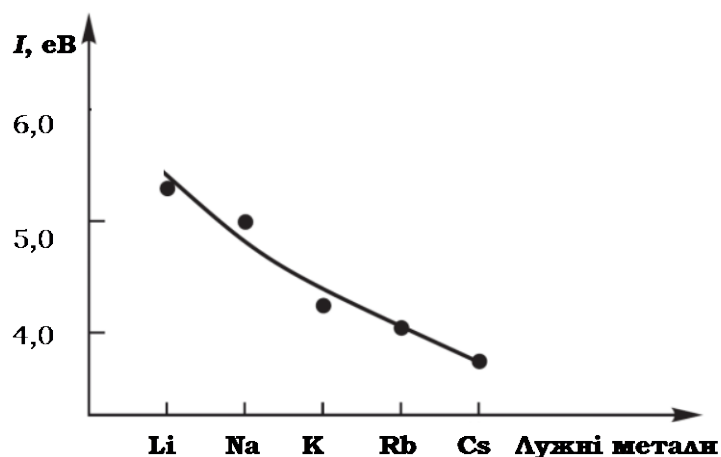


Рис. 2.21. Енергії іонізації лужних металів

Це можна побачити на рис. 2.21, де наведено експериментальні значення енергії іонізації атомів лужних металів. Зниження енергії іонізації елементів характерне й для інших груп періодичної системи при русі зверху вниз.

Розглянемо тепер, як змінюється енергія іонізації вздовж періоду. Формула (2.118) придатна тільки для розрахунку енергії іонізації елементів, у яких на зовнішній оболонці є лише один електрон. Якщо електронів кілька, то обчислення енергії іонізації здійснюється за формулою

$$I = \sum_{j=1}^k E_j - \sum_{i=1}^N E_i, \quad (2.119)$$

де N і k – відповідно кількість електронів у атомі та іоні (для першої енергії іонізації $k = N - 1$); E_i та E_j – енергія електрона в атомі (i) або іоні (j).

Оцінимо $E_i(E_j)$ за формулою типу (2.119). Для другого періоду $n^* = n = 2 = \text{const}$. Константа екранування кожного електрона в шарі дорівнює 0,35, отже,

$$Z_{\text{іона}}^* = Z_{\text{атома}}^* + 0,35. \quad (2.120)$$

При переході від літію до наступних елементів зміщення на одну клітинку праворуч збільшує заряд ядра на одиницю, а екранування додатковим електроном становить усього 0,35, тому вздовж періоду значення Z^* збільшується (ураховано, що $Z_{\text{Li}}^* = 1,3$):

$$Z_{\text{атома}}^* = Z_{\text{Li}}^* + (N - 1) \cdot (1 - 0,35) = 0,65 \cdot (N + 1). \quad (2.121)$$

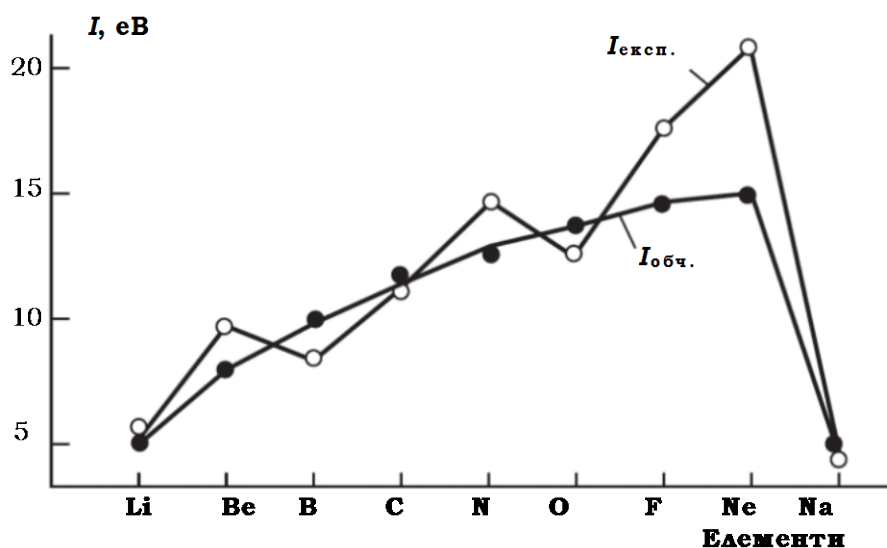


Рис. 2.22. Енергія іонізації елементів другого періоду

Використовуючи співвідношення (2.119)–(2.121) з урахуванням $n = 2$ та $k = N - 1$, одержимо просту формулу для обчислення I як функції тільки кількості електронів (див. вправу (16.2)):

$$I = 3,40 + 2,45N - 0,11N^2 \quad (2.122)$$

(у формулі (2.122) значення I наведено в електрон-вольтах).

Залежність першої енергії іонізації (обчислена за формулою (2.122) і за експериментальними даними) від порядкового номера для елементів другого періоду показано на рис. 2.22. Формула (2.122) добре відображає основну тенденцію зміни енергії іонізації вздовж періоду – поступове зростання від лужного металу до благородного газу внаслідок збільшення заряду ядра при недостатньо ефективному екрануванні електронами того самого шару та різке зменшення при переході до наступного періоду.

Такий підхід, однак, не враховує деяких ефектів, які виявляються при аналізі експериментальних енергій іонізації, зокрема функція Слетера – Зінера не враховує різниці між s - і p -орбіталями, а $2p$ -рівень лежить вище, ніж $2s$ -рівень. Тому при переході від берилію до бору енергія іонізації знижується (електрон легше відривається із $2p$ -рівня, ніж із $2s$ -рівня). Спостерігається, по суті, те саме, що й при переході від неону до натрію – зменшення енергії іонізації при переході від заповненої оболонки до наступної. У берилію саме заповнюється $2s$ -рівень, у бору починає заповнюватися $2p$ -рівень, тому існує відносний максимум енергії іонізації для берилію.

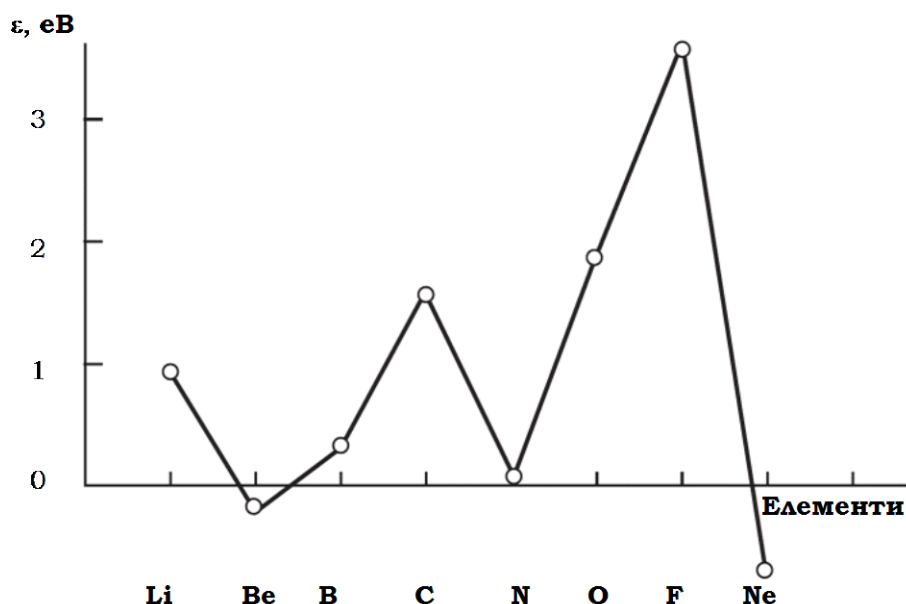


Рис. 2.23. Спорідненість до електрона елементів другого періоду

Відносний максимум енергії іонізації можна спостерігати й у нітрогену, електронною конфігурацією якого є $2s^2 2p^3$. У ній для кожного електрона зовнішнього шару є своя орбіталь, тобто $2p_x$, $2p_y$ або $2p_z$. При появі ще одного електрона він потрапляє на орбіталь, уже частково зайняту іншим електроном. Це приводить до сильнішого міжелектронного відштовхування, ніж тоді, коли всі електрони розміщені на різних орбіталях. Отже, енергія електронів зовнішнього шару в оксигену збільшується, відповідно, енергія іонізації зменшується. Доречно також відмітити, що в атомі нітрогену при розташуванні ($2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$) немає спарених електронів, і згідно з першим правилом Гунда це має зумовлювати появу в системі термів з низькою енергією.

Спорідненість атома до електрона (ϵ) визначається як енергія, що виділяється при приєднанні до атома електрона, або як енергія іонізації відповідного однозарядного аніона. При приєднанні електрона до атома утворюється аніон, який має електронну конфігурацію таку саму, як і наступний за порядком елемент (атом). Такі системи називаються *ізоелектронними*.

Залежність спорідненості до електрона вздовж періоду повторює залежність перших енергій іонізації з двома характерними рисами:

1) усе зміщене на одну клітинку ліворуч, наприклад спорідненість до електрона атома фтору, – це енергія іонізації аніона фтору, що ізоелектронний з атомом неону (фтор на одну клітинку міститься лівіше від неону);

2) відповідна ламана лінія розміщена нижче, оскільки за однієї й тієї самої електронної конфігурації заряд ядра відповідного аніона менший на одиницю, ніж у атома. Тому електрон легше відривається від аніона, ніж від атома. Це підтверджується наведеними на рис. 2.23 даними про спорідненість до електрона елементів другого періоду залежно від атомного номера (ламана повторює ламану для перших енергій іонізації, див. рис. 2.22).

Максимальні значення спорідненості до електрона мають галогени (у другому періоді фтор), оскільки аніони X^- ізоелектронні з інертними газами, в яких максимальні енергії іонізації. Мінімальні значення ϵ мають інертні газу, відповідні аніони ізоелектронні лужним металам, від яких електрон відривається найлегше. Значення ϵ для багатьох елементів близькі до нуля й навіть від'ємні, тобто утворення відповідного аніона є невигідним. Значні величини ϵ у галогенів і оксигену.

Суму I та ε Р. Маллікен запропонував вважати мірою *електронегативності* (χ) елемента, тобто

$$\chi = I + \varepsilon. \quad (2.123)$$

Атом з меншим значенням електронегативності має тенденцію до перенесення електронної густини в молекулі на більш електронегативний елемент (див. розділ 3).

Згідно з емпіричним підходом Л. Полінга, який базується на термохімічних даних, різниця електронегативностей визначається таким чином:

$$\chi_A - \chi_B = c\sqrt{\Delta}, \quad (2.124)$$

де

$$\Delta = 2D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB}), \quad (2.125)$$

D_{ij} – енергії зв'язків у відповідних молекулах.

Відзначимо, що співвідношення (2.124) дає змогу знаходити лише різницю електронегативностей. Л. Полінг узяв за початок відліку електронегативність найбільш електронегативного елемента – фтору, що дорівнює 4,0. Електронегативність інших елементів має значення менші за 4,0. Наприклад, для гідрогену – 2,1, хлору – 3,0, бромю – 2,8, йоду – 2,5. Близькість електронегативностей хлору та бромю приводить до малополярності молекули BrCl , те саме можна сказати про молекули IBr і HJ .

Між електронегативністю за Полінгом ($\chi_{\text{П}}$) і за Маллікеном ($\chi_{\text{М}}$) існує лінійний зв'язок

$$\chi_{\text{П}} = a\chi_{\text{М}} + b. \quad (2.126)$$

Л. Полінг вдало обрав початок відліку для своєї системи – константа (b) у рівнянні (2.126) близька до нуля. Коефіцієнт a становить 0,178. Дехто з авторів пропонує електронегативність за Маллікеном розраховувати не як суму, а як півсуму енергії іонізації та спорідненості до електрона, тоді значення константи a є вдвічі більшим.

Кожна шкала електронегативностей має свої переваги й недоліки. Шкала Маллікена – абсолютна, а шкала Полінга – відносна, однак цей її недолік несуттєвий, оскільки завжди мають справу саме з різницею електронегативностей елементів. Шкала Маллікена теоретично обґрунтована, Полінга – емпірична. Теоретична обґрунтованість дає змогу розвивати поняття електронегативності Маллікена, наприклад, здійснити перехід від електронегативності як властивості цілого атома до електронегативності окремих орбіталей даного атома. Емпіричний підхід Л. Полінга, що потребує інформації про енергії зв'язків, має свої переваги. Шкала Маллікена практично обмежена одновалентними елементами, проте це обмеження не стосується шкали Полінга. Він побудував свою шкалу, яка містить усі групи періодичної системи.

За Полінгом, розрахунок електронегативностей вимагає наявності ґрунтовних термохімічних даних. А. Л. Олред і Е. Рохов запропонували простіший спосіб оцінки електронегативностей:

$$\chi_a = Z^* e^2 / r_A^2, \quad (2.127)$$

де r_A – атомний радіус.

При цьому електронегативність визначається силами електростатичної взаємодії між електронами та екранованим ядром на відстані r_A . Якщо в рівнянні (2.127) увести відповідні числові коефіцієнти, то електронегативність за Олредом і Роховим можна зіставити зі шкалою Полінга:

$$\chi_{\Pi} = 0,359 \frac{Z^*}{r_A^2} + 0,744. \quad (2.128)$$

Прийняті значення електронегативностей для елементів періодичної системи (за винятком благородних газів) наведено в табл. 2.8. Із цих даних бачимо, що найбільш електронегативними елементами є фтор і кисень; найменш електронегативними – францій і цезій, тобто максимальні значення χ розташовані у правому верхньому куту періодичної системи, а мінімальні – у лівому нижньому.

Таблиця 2.8. Електронегативності елементів за Полінгом

H 2,10													
Li 0,97	Be 1,47	B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10							
Na 1,01	Mg 1,23	Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83							
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75				
Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74							
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35				
Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,72	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21							
Cs 0,86	Ba 0,97	La 1,08	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44				
Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pd 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,90							
Fr 0,86	Ra 0,97	Ac 1,00											
Ce 1,08	Pr 1,07	Nd 1,07	Pm 1,07	Sm 1,07	Eu 1,01	Gd 1,11	Tb 1,11	Dy 1,10	Ho 1,10	Er 1,11	Tm 1,11	Yb 1,06	Lu 1,14
Th 1,11		Pa 1,14		U 1,22		Nb 1,22		Pu 1,22					

Слід відмітити, що при різноманітних підходах до визначення електронегативності одержують взаємоузгоджені величини. Це свідчить про те, що електронегативність є об'єктивною характеристикою атома. Різниця електронегативностей визначає характер розподілу зарядів у молекулах, зокрема двоатомних, які розглядатимуться в наступному розділі.

Розділ 3

ДВОХАТОМНІ МОЛЕКУЛИ

§ 3.1. Двохатомні іонні молекули

Найпростіші серед молекул – двохатомні. Вони, як і атоми, у цілому є електронейтральними системами. Проте всередині цих систем можливий нерівномірний розподіл зарядів: на одному з атомів може концентруватися позитивний заряд, а на іншому – негативний. Протилежні за знаком і однакові за величиною заряди q_i , які розташовані на відстані (l) один від одного, створюють дипольний момент молекули:

$$\mu_i = q_i l. \quad (3.1)$$

Молекули з великим значенням дипольного моменту належать до іонних. Таку молекулу можна уявити собі як складену з двох іонів: катіона (K^+) та аніона (A^-). Кулонівську енергію (U) взаємодії цих іонів легко обчислити за формулою

$$U = \frac{q_{A^-} q_{K^+}}{r} = -\frac{Z_{A^-} Z_{K^+} e^2}{r} = -\frac{A}{r}, \quad (3.2)$$

де $q_{K^+} = +Z_{K^+} e$, $q_{A^-} = -Z_{A^-} e$ – відповідно заряди катіона та аніона; e – абсолютна величина заряду електрона; r – відстань між центрами іонів; A – стала, яка об'єднує величини, незалежні від r .

Залежність потенціальної енергії від відстані r зображена на рис. 3.1, крива I. Кулонівська взаємодія між різнойменно зарядженими іонами стягує іони до деякої відстані (r_0). Якщо вважати іони частинками, що не стискаються (кулями) і мають радіуси r_{K+} та r_{A-} , то легко переконатися, що $r_0 = r_{K+} + r_{A-}$. Енергія U_0 , яка виділяється при утворенні молекули з іонів, дорівнює

$$U_0 = -\frac{A}{r_0}. \quad (3.3)$$

Необхідна для обчислення U_0 рівноважна відстань r_0 між центрами іонів має визначатися безпосередньо з експерименту. Розрахунок U_0 дає відносно непогані результати, проте недоліки цієї простої моделі очевидні. В основному, це стосується припущення про абсолютно тверді іони. Насправді між іонами на коротких відстанях (при $r < r_0$) діють сили відштовхування. Ці сили насамперед зумовлені відштовхуванням між негативно зарядженими електронними хмарами іонів, а при малих відстанях також між'ядерним відштовхуванням.

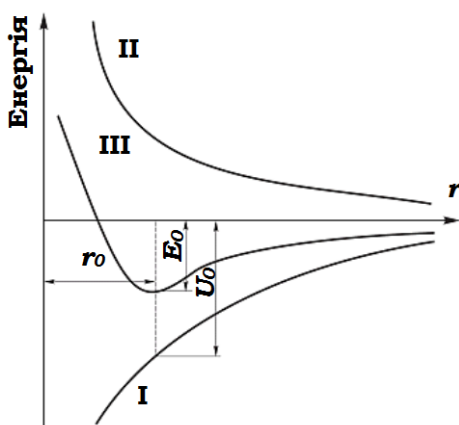


Рис. 3.1. Криві потенціальної енергії двохатомної іонної молекули:
I – притягання (закон Кулона); II – відштовхування; III – повна енергія

Крім того, діють так звані *сили Паулі*. Річ у тім, що при зближенні двох іонів із заповненими електронними оболонками принцип Паулі забороняє електронам розташовуватися на вже зайнятих орбіталях.

Електрони змушені займати орбітали з високими енергіями. Це приводить до різкого збільшення енергії системи й фіксується як відштовхування. Спільну дію всіх сил відштовхування виражають експоненціальною залежністю

$$V = Be^{\frac{-r}{\rho}}. \quad (3.4)$$

де V – потенціальна енергія відштовхування (крива II на рис. 3.1); B та ρ – сталі.

Для повної енергії E , яка враховує притягання та відштовхування, згідно з формулами (3.2) і (3.4), одержимо

$$E = U + V = -\frac{A}{r} + Be^{\frac{-r}{\rho}}. \quad (3.5)$$

Рівняння (3.5) описує потенціальну криву III з мінімумом (див. рис. 3.1), яка є сумою кривих притягання (крива I) і відштовхування (крива II). За допомогою виразу (3.5) можна теоретично обчислити не тільки значення E_0 , а й значення r_0 , яке відповідає мінімуму на кривій III.

З умови мінімуму $\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0$ маємо

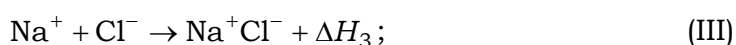
$$B = \frac{A\rho}{r_0^2} e^{\frac{r_0}{\rho}}, \quad (3.6)$$

звідки

$$E_0 = -\frac{A}{r_0} + Be^{\frac{-r_0}{\rho}} = -\frac{A}{r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right). \quad (3.7)$$

Отже, урахування сил відштовхування зменшує значення U_0 до E_0 в $\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$ разів. Досліди свідчать про те, що для багатьох іонних молекул ρ є приблизно сталою величиною, яка дорівнює 0,0345 нм. Оскільки $r_0 = 0,2-0,3$ нм, то $E_0 \cong (0,85-0,9)U_0$ (див. рис. 3.1). Величина E_0 дорівнює кільком електрон-вольтам.

Утворення іонної молекули з іонів є енергетично вигідним процесом, але спочатку треба, щоб ці іони утворилися з атомів. Розглянемо процес утворення іонної молекули з атомів за стадіями з урахуванням енергетичних внесків на прикладі натрій хлориду:



Тут ΔH – тепловий ефект (ентальпія) реакції між атомами натрію та хлору; $\Delta H_1 = I$ – енергія іонізації атома натрію; $\Delta H_2 = -\varepsilon$, ε – спорідненість до електрона атома хлору; $\Delta H_3 = E_0$. З рівнянь (I)–(IV) одержимо

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = I - \varepsilon + E_0. \quad (3.8)$$

Перебіг реакції (IV) утворення іонної молекули з атомів енергетично вигідний, якщо

$$\Delta H < 0, \quad (3.9)$$

тобто ця реакція повинна бути екзотермічною.

Вимозі (3.9) сприяють великі (за абсолютною величиною) значення E_0 , які завжди від’ємні, а також невелика різниця $(I - \varepsilon)$. Для цього треба підбирати пару атомів таким чином, щоб один із них мав малу енергію іонізації, а другий відносно велику спорідненість до електрона. Оскільки лужні метали (Me) мають малі енергії іонізації, а галогени (X) – велику спорідненість до електрона, то вони легко утворюють іонні молекули типу Me^+X^- . Зауважимо, що навіть за найсприятливіших умов різниця $(I - \varepsilon)$ все ж таки додатна величина і вирішальний внесок у ΔH дає велика від’ємна величина E_0 . Молекули типу Me^-X^+ не утворюються, оскільки для цього потрібна велика витрата енергії на відривання електрона від атома галогену ($I_{\text{гал}}$ велика), яка майже не компенсується при утворенні аніона Me^- (спорідненість до електрона лужного металу дуже мала).

Покажемо, що іонні молекули утворюються між атомами з великою різницею електронегативностей. Візьмемо за основу критерій (3.9).

Якщо з атомів А та В утворюється молекула A^+B^- , то

$$\Delta H' = I_A - \varepsilon_B + E_0', \quad (3.10)$$

а якщо молекула A^-B^+ , то

$$\Delta H'' = I_B - \varepsilon_A + E_0''. \quad (3.11)$$

Якщо вважати, що міжатомні відстані (r_o) у молекулах A^+B^- і A^-B^+ однакові, то, згідно з формулою (3.7), $E_0' = E_0''$, тому

$$\Delta H' - \Delta H'' = (I_A - \varepsilon_B) - (I_B - \varepsilon_A) = (I_A + \varepsilon_A) - (I_B + \varepsilon_B) = \chi_A - \chi_B \quad (3.12)$$

відповідно до формули (2.115) визначення електронегативності (за Маллікеном).

Якщо $\chi_A > \chi_B$, то $\Delta H' > \Delta H''$ і, отже, $\Delta H''$ – більш від'ємна величина, отже, згідно з критерієм (3.9) вигіднішим є утворення молекули A^-B^+ (тобто мінус на більш електронегативному елементі). При $\chi_A < \chi_B$, навпаки, більш вигідним є утворення молекули A^+B^- . Отже, різниця електронегативностей дає відповідь, чи можливе утворення іонної молекули. При $\chi_A \cong \chi_B$ $\Delta H' \cong \Delta H''$ і іонна молекула не утворюється.

У молекулах з малою різницею електронегативностей, а також у тих випадках, де утворюються багатозарядні іони, наприклад $Mg^{2+}O^{2-}$, $Al^{3+}N^{3-}$, іонний зв'язок існує тільки частково. Для таких молекул характерні, по-перше, низькі експериментальні значення дипольних моментів порівняно з розрахованими для іонних молекул; по-друге, розрахунки енергії іонного зв'язку (E_0) дають нижчі значення, ніж експериментальні. Такі відхилення значною мірою можна пояснити поляризацією іонів. На відстані r іон із зарядом q_i створює напруженість електричного поля.

$$F = \frac{q_i}{r^2}. \quad (3.13)$$

Кожний з іонів у дипольній молекулі може поляризувати інший. При цьому зміщуються заряди й наводиться новий диполь

$$\mu_{pol} = \alpha F, \quad (3.14)$$

де α – поляризованість іона.

Поляризовність визначає, як зміщуються електронні оболонки атома (іона) під дією електричного поля, і вона більшає для великих частинок, згідно з формулою (2.108) (підрозд. 2.5), яка для іонів набуває вигляду:

$$\alpha_i = r_i^3 \quad (3.15)$$

Великі пухкі частинки легше поляризуються. Розміри аніонів, як правило, більші, ніж нейтральних атомів, і значно більші, ніж катіонів. Тому поляризуються в основному аніони.

Величина напруженості F , яку створює іон, залежить від його заряду та розміру, згідно з формулою (3.13). Високу напруженість створюють іони невеликого розміру і з великим зарядом. Багатозарядні катіони утворюються легше, ніж багатозарядні аніони, і мають досить малі розміри, тому вони виявляють значну поляризуючу дію.

Дипольні моменти, які наводять катіон в аніоні та аніон у катіоні, напрямлені проти дипольного моменту всієї молекули й приводять до його зменшення. Згідно з формулами (3.1) і (3.14), сумарний дипольний момент (для однозарядних іонів) такий:

$$\mu = \mu_i - \mu_{pol}^{K+} - \mu_{pol}^{A-} = el - \alpha_{K+} F_{A-} - \alpha_{A-} F_{K+}. \quad (3.16)$$

Ураховуючи, що, згідно з (3.13), $F_i = q_i/l^2$ та формулу (3.15) для поляризованості іонів, а також те, що $l = r_{K+} + r_{A-}$, маємо

$$\mu = el \left[1 - \frac{r_{K+}^3 + r_{A-}^3}{(r_{K+} + r_{A-})^3} \right]. \quad (3.17)$$

При $r_{K+} \cong r_{A-}$ $\mu = 0,75el$. Для малого катіона й великого аніона, якщо поляризація істотна, формула (3.17) при $r_{A-} \gg r_{K+}$ дає $\mu \rightarrow 0$, тобто зникає основна характеристика іонної молекули – дипольний момент. Унаслідок поляризації частка негативного заряду зміщується до позитивного іона й полярність молекули зменшується. Це можна розглядати як зміщення пари електронів (“свого” та “захопленого”) від аніона до катіона.

У тому випадку, коли атоми однакові, наприклад у молекулах водню, хлору, кисню тощо, їхня електронегативність тотожно дорівнює одна одній і електронна пара має знаходитися “посередині”. Утворення ковалентного зв'язку за допомогою пари електронів було запропоновано ще Дж. Льюїсом. Проте якщо іонний (пара електронів локалі-

зована на одному з атомів) і полярний зв'язки (іонний зв'язок та поляризація) можна пояснити, виходячи із суто електростатичних уявлень, то електростатичне пояснення для гіпотези Льюїса про утворення ковалентного зв'язку через пару електронів непридатне. Обґрунтувати цю гіпотезу можна лише з урахуванням динаміки руху електронів на основі квантово-механічної теорії.

§ 3.2. Ковалентні й полярні двохатомні молекули – метод валентних зв'язків

Уперше квантовохімічний розгляд ковалентного зв'язку був зроблений В. Гайтлером та Ф. Лондоном для молекули водню – найпростішої з двохатомних молекул.

Розглянемо спочатку два ізольовані атоми гідрогену А і В з електронами 1 і 2 відповідно. Для кожного з цих атомів гамільтоніан має такий вигляд:

$$\hat{H}_{A1} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{r_{A1}}; \quad \hat{H}_{B2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{B2}}, \quad (3.18)$$

де r_{A1} і r_{B2} – відстані між ядром і електроном відповідно.

При зближенні атомів гідрогену в гамільтоніані з'являються члени $\left(-\frac{e^2}{r_{B1}}\right); \left(-\frac{e^2}{r_{A2}}\right); \left(+\frac{e^2}{r_{12}}\right); \left(+\frac{e^2}{r_{AB}}\right)$, які відповідають притяганням між електронами й “чужими” ядрами та відштовхуванню – міжелектронному та між'ядерному. Ці члени можна об'єднати та позначити їхню суму як $\hat{H}_{\text{int}}$ (interaction – взаємодія). Повний гамільтоніан молекули водню складається з $\hat{H}_{\text{int}}$ і суми $(\hat{H}_{A1} + \hat{H}_{B2})$.

Хвильова функція молекули водню може бути зображена як добуток одноелектронних хвильових функцій атомів:

$$\Psi_I = 1s_A(1) \cdot 1s_B(2). \quad (3.19)$$

Проте в силу нерозрізненості електронів повну хвильову функцію не можна однозначно записати як добуток одноелектронних функцій, а слід застосувати симетричну та антисиметричну лінійні комбінації (див. формули (2.83) і (2.84)):

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{II}) \quad (3.20)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I - \Psi_{II}), \quad (3.21)$$

де Ψ_I визначено формулою (3.19), а $\Psi_{II} = 1s_A(2) \cdot 1s_B(1)$.

У підрозділі 2.2 для атома гелію показано, що симетрична (Ψ_S) і антисиметрична (Ψ_A) функції описують стани з різною енергією, яка включає кулонівські й обмінні інтеграли.

Аналогічно виразам (2.81) і (2.82) одержимо:

$$E_S = Q + P, \quad (3.22)$$

$$E_A = Q - P. \quad (3.23)$$

За рівень відліку узято $2E_H^0$, тобто суму енергій двох ізольованих атомів гідрогену.

Згідно з різними складовими, які входять до $\hat{H}_{\text{int}}$, кулонівський та обмінний інтеграли молекули водню складаються з кількох частин.

Додатний внесок у Q і P дають кулонівський і обмінний двоелектронні інтеграли K і A , які відповідають за міжелектронне відштовхування (для K і A збережені їхні колишні позначення (див. підрозд. 2.2)):

$$K = \int \frac{[1s_A(1)]^2 \cdot [1s_B(2)]^2}{r_{1,2}} dV_1 dV_2, \quad (3.24)$$

$$A = \int \frac{1s_A(1) \cdot 1s_B(2) \cdot 1s_A(2) \cdot 1s_B(1)}{r_{1,2}} dV_1 dV_2. \quad (3.25)$$

Формули (3.24) і (3.25) схожі з формулами (2.78) і (2.79).

Притягання ядром одного атома електронної хмари, розташованої біля іншого атома, описується від'ємним за величиною *кулонівським одноелектронним інтегралом*, який входить до складу інтеграла Q :

$$C = -\int \frac{|1s_A|^2}{r_B} dV = -\int \frac{|1s_B|^2}{r_A} dV. \quad (3.26)$$

Зниження енергії забезпечує також від'ємний *одноелектронний резонансний інтеграл*, який входить до складу інтеграла P :

$$\beta = -\int \frac{1s_A \cdot 1s_B}{r_A} dV = -\int \frac{1s_A \cdot 1s_B}{r_B} dV. \quad (3.27)$$

Відзначимо, що про одноелектронні інтеграли C і β йтиметься в підрозд. 3.3 при розгляді молекулярного іона H_2^+ .

На малих відстанях між ядрами істотний додатний внесок дає між'ядерне відштовхування $+\frac{e^2}{r_{AB}}$ (або $\frac{1}{r_{AB}}$ в атомних одиницях), де r_{AB} – між'ядерна відстань. Величини K , C , A , β також залежать від значення r_{AB} і при $r_{AB} \rightarrow \infty$ прямують до нуля.

Додавання всіх внесків показує, що інтеграли Q і P – від'ємні величини. Проте додатний кулонівський інтеграл K , який характеризує міжелектронне відштовхування, значно більший, ніж обмінний інтеграл A взаємодії електронів (див. підрозд. 2.2). Це приводить до того, що сумарний обмінний інтеграл P є значно більшою від'ємною величиною, ніж інтеграл Q . У формулі (3.22) інтеграл Q дає лише близько 15 % від загального внеску в енергію утворення зв'язку при об'єднанні атомів гідрогену в молекулу.

Оскільки обмінний інтеграл P – від'ємна величина ($|P| \gg |Q|$), то для стану, який описується антисиметричною орбітальною функцією Ψ_A , характерне збільшення енергії й E_A – додатна величина, тобто в цьому випадку при зближенні атомів гідрогену молекула H_2 не утворюється.

Чому ж функція Ψ_S забезпечує утворення зв'язку, а функція Ψ_A ні? Для цього треба розглянути властивості функцій і згадати, що функція $|\Psi^2|$ виражає ймовірність знаходження електрона. Для симетричної хвильової функції (з точністю до нормувального множника) маємо:

$$|\Psi_S^2| = |\Psi_I^2| + |\Psi_{II}^2| + 2\Psi_I\Psi_{II}, \quad (3.28)$$

а для антисиметричної:

$$|\Psi_A^2| = |\Psi_I^2| + |\Psi_{II}^2| - 2\Psi_I\Psi_{II}. \quad (3.29)$$

Добуток $|\Psi_I\Psi_{II}| = |1s_A(1) \cdot 1s_B(2) \cdot 1s_A(2) \cdot 1s_B(1)|$ у функцію $|\Psi_S^2|$ входить зі знаком "+", а у функцію $|\Psi_A^2|$ із знаком "-". Цей добуток значний тільки в просторі між ядрами, де функції $1s_A$ і $1s_B$ значно перекриваються (поза цим простором або $1s_A$, або $1s_B$, або обидві ці атомні функції малі). Отже, густина ймовірності та, відповідно, електронна густина для стану, який описується симетричною функцією (Ψ_S), підвищена, а для описуваного антисиметричною функцією (Ψ_A) – знижена у просторі між ядрами.

На рис. 3.2 зображено криві однакової густини електронного заряду для станів, які описуються функціями Ψ_S (а) і Ψ_A (б). Для симетричного стану підвищена електронна густина між ядрами забезпечує зв'язок між атомами гідрогену, для антисиметричного стану густина в між'ядерному просторі дуже низька, тому молекула водню в цьому разі не утворюється.

Електронна густина у просторі між ядрами для антисиметричної функції зменшується настільки, що є місця, де вона взагалі дорівнює нулю. Нульове значення функції $|\Psi_A^2|$ припадає на площину, перпендикулярну до лінії зв'язку і розташовану на відстані $r_{AB}/2$ від кожного з ядер, тому ця площина вузлова. Отже, підтверджується згадане раніше положення про те, що хвильові функції з вузлами (тут функція Ψ_A) належать до станів з вищою енергією, ніж безвузлові (тут функція Ψ_S).

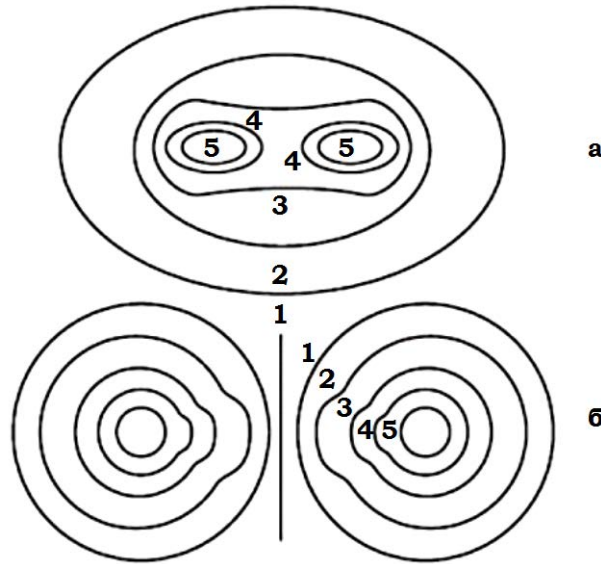


Рис. 3.2. Контурні діаграми електронної густини в молекулі водню для симетричної (а) та антисиметричної (б) хвильових функцій (більшому значенню електронної густини відповідає більша цифра)

Ψ_S і Ψ_A – це орбітальні хвильові функції. Повна хвильова функція повинна мати спінову частину. Згідно з принципом Паулі (див. підрозд. 2.3), симетричній орбітальній частині функції (Ψ_S) відповідає антисиметрична спінова (S_A), а антисиметричній орбітальній функції (Ψ_A) – симетрична спінова (S_S), причому стан S_A – синглетний:

$$S_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha 1 \beta 2 - \alpha 2 \beta 1),$$

а S_S – триплетний. Згідно з формулами (2.88)–(2.90),

$$S_S = \begin{cases} S_S^{+1} = \alpha 1 \alpha 2; \\ S_S^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha 1 \beta 2 + \beta 1 \alpha 2), \\ S_S^{-1} = \beta 1 \beta 2, \end{cases}$$

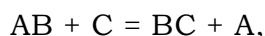
де α і β – спінові стани окремих електронів, які відповідають $m_s = +1/2$ та $m_s = -1/2$.

Отже, у молекули в стабільному стані спіни електронів, які з'єднують атоми в молекулу, спарені й сумарний спін (для стану S_A) дорівнює нулю. Це добре узгоджується з відомим експериментальним фактом відсутності парамагнетизму в більшості насичених двоатомних молекул.

Розрахунки Гайтлера – Лондона обґрунтували гіпотезу Льюїса про те, що ковалентний зв'язок утворює пара електронів і показали, що двоатомні молекули діамагнітні внаслідок спарювання електронів. Заснований В. Гайтлером і Ф. Лондоном та розвинутий потім Л. Полінгом і Дж. Слетером метод, в якому кожній валентній рисці відповідають два спарені електрони, назвали *методом валентних зв'язків* (ВЗ), або *локалізованих пар* (ЛП). На його основі вдається пояснити *насичуваність* хімічного зв'язку.

Насичуваність хімічного зв'язку було встановлено експериментально, проте цей факт важко піддавався теоретичному обґрунтуванню. Не випадково ще Дж. Дальтон, критикуючи позиції А. Авогадро, дивувався з приводу того, що якщо до одного атома гідрогену може приєднатися другий, то що заважає зробити це третьому, четвертому тощо.

Згідно з теорією валентних зв'язків міцний зв'язок утворюють електрони в синглетному спіновому стані, а в триплетному відбувається їхнє відштовхування. Третій атом С, який наближається до молекули АВ, не може мати спіну, який одночасно спарювався б з обома зв'язуючими електронами. Тому можлива тільки реакція обміну



а трьохатомна молекула АВС не утворюється. Слід зауважити, що власне спін енергетично не бере участі в утворенні зв'язку (спін-орбітальна взаємодія в легких атомах дуже мала й нею можна знехтувати, див. підрозд. 2.4).

Коли два атоми гідрогену зближуються, вони притягуються один до одного й утворюється стійка молекула водню. При цьому орбітальна хвильова функція симетрична, отже, згідно з принципом Паулі, спінова функція має бути антисиметричною. Саме орбітальна взаємодія орієнтує спіни так, щоб утворювалася спінова функція S_A , тобто спіни спарювалися. Спіни лише “виявляють” як саме зорієнтовані просторові орбіталі.

Припустимо, що при зіткненні атомів гідрогену їхні хвильові функції не встигають переорієнтуватися. Оскільки стан E_S за спіном невироджений, а E_A – вироджений тричі, то з кожних чоти-

р्यों зіткнень атомів гідрогену в середньому тільки в одному утворюється стабільна молекула водню, а в інших трьох зіткненнях атоми гідрогену молекул не утворюють.

Нехай тепер два електрони (перший і другий) знаходяться в молекулі АВ, а третій – в атомі С, розміщеному на деякій відстані від молекули АВ. При наближенні атома С до молекули АВ третій електрон починає взаємодіяти з першими двома. Розглядаючи кожний із двох зв'язуючих електронів окремо щодо третього, дійдемо того самого висновку, що й при аналізі поведінки двох електронів, які містилися в різних ізольованих атомах гідрогену, а саме: співвідношення внесків симетричного та антисиметричного орбітальних станів дорівнює 1 : 3. Тоді для енергії взаємодії третього електрона з першими двома можна записати:

$$\left. \begin{aligned} E_{1,3}^{AC} &= \frac{1}{4}(E_S)_{1,3}^{AC} + \frac{3}{4}(E_A)_{1,3}^{AC} \\ E_{2,3}^{BC} &= \frac{1}{4}(E_S)_{2,3}^{BC} + \frac{3}{4}(E_A)_{2,3}^{BC} \end{aligned} \right\}. \quad (3.30)$$

Якщо у формули (3.30) підставити вирази (3.22) і (3.23) для E_S та E_A через кулонівську (Q) й обмінну (P) енергії, то

$$\left. \begin{aligned} E_{1,3}^{AC} &= \frac{1}{4}Q_{1,3}^{AC} + \frac{1}{4}P_{1,3}^{AC} + \frac{3}{4}Q_{1,3}^{AC} - \frac{3}{4}P_{1,3}^{AC} = Q_{1,3}^{AC} - \frac{P_{1,3}^{AC}}{2} \\ E_{2,3}^{BC} &= Q_{2,3}^{BC} - \frac{P_{2,3}^{BC}}{2} \end{aligned} \right\}. \quad (3.31)$$

Оскільки обмінний інтеграл P значно перевищує кулонівський Q за абсолютною величиною і має від'ємний знак, то величини $E_{1,3}^{AC}$ і $E_{2,3}^{BC}$ у формулі (3.31) додатні. Тоді повна енергія системи (молекула АВ + атом С) є такою:

$$\begin{aligned} E &= E_{1,2}^{AB} + E_{1,3}^{AC} + E_{2,3}^{BC} = Q_{1,2}^{AB} + Q_{2,3}^{BC} + Q_{1,3}^{AC} + P_{1,2}^{AB} - \frac{P_{1,3}^{AC} + P_{2,3}^{BC}}{2} = \\ &= \sum Q_{ij} + \sum_{\substack{\text{Сума} \\ \text{за зв'язками}}} P_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\text{Сума за} \\ \text{неспареними} \\ \text{електронами}}} P_{ij}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Отже, з формул (3.31) і (3.32) випливає, що оскільки $E_{1,3}^{AC}$ та $E_{2,3}^{BC}$ – додатні величини, то енергія системи молекула АВ плюс атом С вища, ніж енергія ізольованої молекули АВ, яка становить $E_{1,2}^{AB} = Q_{1,2}^{AB} + P_{1,2}^{AB}$. Таким чином, на атом С при його наближенні до молекули АВ діють сили відштовхування, що не дає можливості утворитися молекулі АВС. Нemoжливiсть приєднання атома С до цього ж зв'язку в молекулі АВ виявляється як насичення ковалентного зв'язку.

Для випадку з іонними молекулами потенціальна крива виникала як сумарний результат дії сил кулонівського притягання та сил відштовхування (міжелектронне, між'ядерне, “сили Паулі”), і при цьому іони, які утворювали молекулу, мали свої характерні особливості. У ковалентній молекулі атоми А і В цю особливість втрачають унаслідок усуспільнення електронів.

При побудові потенціальної кривої $E_S(r_{AB})$ враховуються не тільки потенціальні взаємодії електронів і ядер один з одним, а й кінетична енергія електронів. Проте крива $E_S(r_{AB})$ відносно руху ядер є потенціальною. Отже, спочатку фіксується відстань (r_{AB}) між ядрами й розраховується квантово-механічна система, яка складається з електронів, що рухаються, та нерухомих ядер. Потім розраховану потенціальну криву для різних (фіксованих) значень (r_{AB}) використовують для опису руху ядер. Можливість цього підходу впливає з принципу (наближення) Борна – Оппенгеймера (додаток G). Наближення полягає в розділенні руху ядер і електронів, зважаючи на значну різницю їхньої маси. Через свою велику масу ядра рухаються настільки повільно, що кожне їхнє місцезнаходження можна розглядати як фіксоване з “точки зору електронів”. При такому повільному русі ядер електронна густина встигає швидко перерозподілитися, і ядра рухаються в потенціальному полі, яке утворюють електрони. Розглянемо тепер детальніше цю потенціальну криву.

Якщо обчислити величини E_S і E_A для різних значень (r_{AB}), то графік їхньої залежності від (r_{AB}) матиме такий вигляд (рис. 3.3):

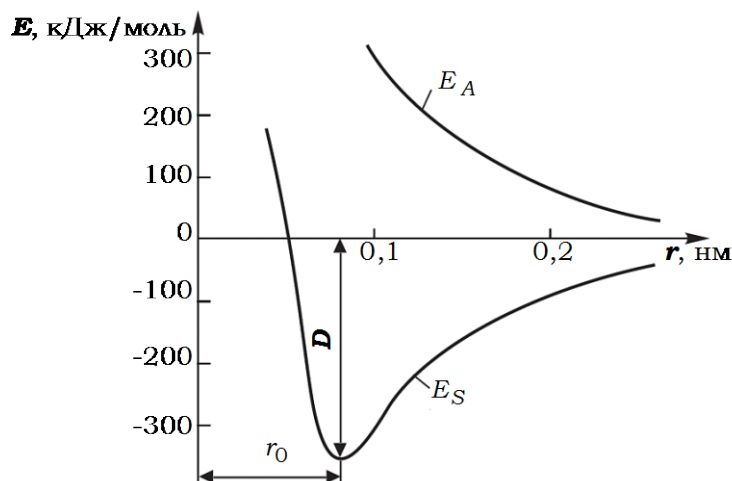


Рис. 3.3. Залежність енергії від між'ядерної відстані для симетричної (E_S) та антисиметричної E_A хвильових функцій

Для антисиметричного орбітального стану енергія E_A при зближенні атомів поступово збільшується і стабільна молекула не утворюється. Для симетричного орбітального стану після зниження енергії при зменшенні (r_{AB}) відбувається її зростання у зв'язку зі збільшенням між'ядерного відштовхування при (r_{AB}) $\rightarrow 0$. Мінімум енергії відповідає стійкому рівноважному стану молекули водню, при цьому $r_{AB} = r_0$, а $[-E_S(r_{AB}) = D]$, де D – енергія дисоціації молекули водню, тобто енергія, яку необхідно надати, щоб молекула водню розпалася на атоми; r_0 – рівноважна відстань між ядрами.

Точний теоретичний розрахунок потенціальної кривої навіть для такої простої молекули, як водень, важкий (уточнення розрахунку після вдосконалення методу ВЗ і використання інших методів буде наведено далі). Для складніших молекул теоретичні розрахунки проводити ще важче, тому потенціальні криві двохатомних молекул часто описують, використовуючи емпіричне рівняння Морзе:

$$E(r) = -2De^{-a(r-r_0)} + De^{-2a(r-r_0)}, \quad (3.33)$$

де a – емпіричний параметр (постійний для даної молекули); D і r_0 – характеристики точки мінімуму на кривій.

Функція Морзе при $r \rightarrow \infty$ прямує до нуля, а при $r = r_0$ до $(-D)$, тобто її вигляд відповідає потенціальній кривій для E_S .

Енергія дисоціації може бути знайдена термохімічним шляхом при вивченні реакції $A_2 \leftrightarrow 2A$. Рівноважні міжатомні відстані можуть бути визначені за допомогою рентгено- чи електронографії. Корисну інформацію дає також вивчення обертальних і коливальних молекулярних спектрів (див. підрозд. 4.5).

Потенціальні криві молекул корисно знати не тільки для порівняння теорії з експериментом, а й для розв'язування складніших задач, наприклад, побудови потенціальних поверхонь.

Розглянемо взаємодію атома з молекулою. Формула (3.32) для повної енергії системи молекула АВ плюс атом С справедлива в тому випадку, коли атом С розташований відносно далеко від молекули АВ. Для взаємодії між трьома атомами (А, В і С) за будь-яких відстаней між ними Дж. Лондон вивів рівняння:

$$E = Q_{AB} + Q_{AC} + Q_{BC} - \sqrt{\frac{(P_{AB} - P_{AC})^2 + (P_{AB} - P_{BC})^2 + (P_{BC} - P_{AC})^2}{2}}. \quad (3.34)$$

Можна довести, що формула (3.32) є окремим випадком формули Лондона (3.34), коли атом С розташований відносно далеко від молекули АВ (при цьому $P_{AB} \gg P_{BC}$ та P_{AC}).

Якщо інтеграли у формулі (3.34) розраховувати теоретично за методом Гайтлера – Лондона, то це приведе до неточних результатів (відзначимо, що безпосередні (не вдосконалені) розрахунки Гайтлера – Лондона дали лише 75 % експериментальної енергії дисоціації, а отже, занижені значення Q і P). Коректніші результати дає напівемпіричний підхід. Для кожної пари атомів (А–В, В–С та А–С), з одного боку, відома функція $E(r)$ (формула 3.33), а з іншого – відомо, що E розподіляється між Q і P . Розрахунки показали, що при різних відстанях між ядрами зберігається приблизно стала пропорція між Q і P , причому кулонівська енергія становить 15 % від повної енергії. Отже, можна визначити кулонівські та обмінні інтеграли для будь-яких пар атомів при довільних відстанях між цими атомами.

Проаналізуємо вираз (3.34). Неважко переконатися, що повна енергія системи із трьох атомів максимальна, якщо $P_{AB} \cong P_{BC} \cong P_{AC}$ (при цьому $E = Q$). Рівність обмінних інтегралів може реалізуватися, коли атоми А, В та С утворюють рівнобічний трикутник ($r_{AB} = r_{BC} = r_{AC}$).

Якщо один із трьох обмінних інтегралів, наприклад P_{AC} , значно менший, ніж два інші (P_{AB} та P_{BC}), то формулу (3.34) для повної енергії можна записати так:

$$E = Q_{AB} + Q_{AC} + Q_{BC} - \sqrt{P_{AB}^2 + P_{BC}^2 - P_{AB}P_{BC}}. \quad (3.35)$$

Корінь у формулі (3.35) не перетворюється на нуль навіть якщо $P_{AB} = P_{BC}$. Це виникає тоді, коли атом С підходить до молекули АВ по прямій, яка з'єднує атоми А і В, з боку одного з них, наприклад В. У цьому випадку атоми А і С завжди знаходяться далеко один від одного, а P_{AC} є маленькою величиною. У разі достатньо великої відстані атома С від молекули АВ $P_{AB} = P_{AB}^0 \gg P_{BC}$, де $P_{AB}^0 = P_{AB}(r_0)$ – обмінний інтеграл молекули АВ. При $r = r_0$ стан молекули АВ є рівноважним. Формула (3.35) при цьому перетворюється на формулу (3.22), тобто $E_{AB}^0 = Q_{AB}^0 + P_{AB}^0$. Аналогічно, коли відбулася реакція обміну $AB + C \rightarrow A + BC$, то $P_{BC} = P_{BC}^0 \gg P_{AB}$ і $E_{BC}^0 = Q_{BC}^0 + P_{BC}^0$.

У проміжному стані $r_{AB} = r_{BC}$ (обидві ці відстані більші, ніж рівноважні r_{AB}^0 та r_{BC}^0) і $P_{AB} \cong P_{BC} = P$. Оскільки міжатомні зв'язки в проміжному стані “надірвані”, то P за абсолютною величиною менше за P_{AB}^0 та P_{BC}^0 , отже, енергія в проміжному стані, згідно з формулою (3.35), має бути більшою. Атом при взаємодії з молекулою долає відштовхування, тобто потенціальний бар'єр. При взаємодії атома з молекулою за лінійною схемою відстань $r_{AC} = r_{AB} + r_{BC}$, тобто вона не є незалежною величиною. У цьому разі повна енергія залежить тільки від двох параметрів – r_{AB} та r_{BC} (від цих параметрів залежать як кулонівські, так і обмінні інтеграли).

Залежність $E = f(r_{AB}, r_{BC})$ можна зобразити графічно в тривимірному просторі у вигляді так званої поверхні потенціальної енергії. Щоб перенести це зображення на площину, можна скористатися методом ізоліній. Для цього плавними ізолініями з'єднують точки з однаковою енергією (аналогічно тому, як при побудові карт у географії ними з'єднують точки з однаковою висотою над рівнем моря) (рис. 3.4).

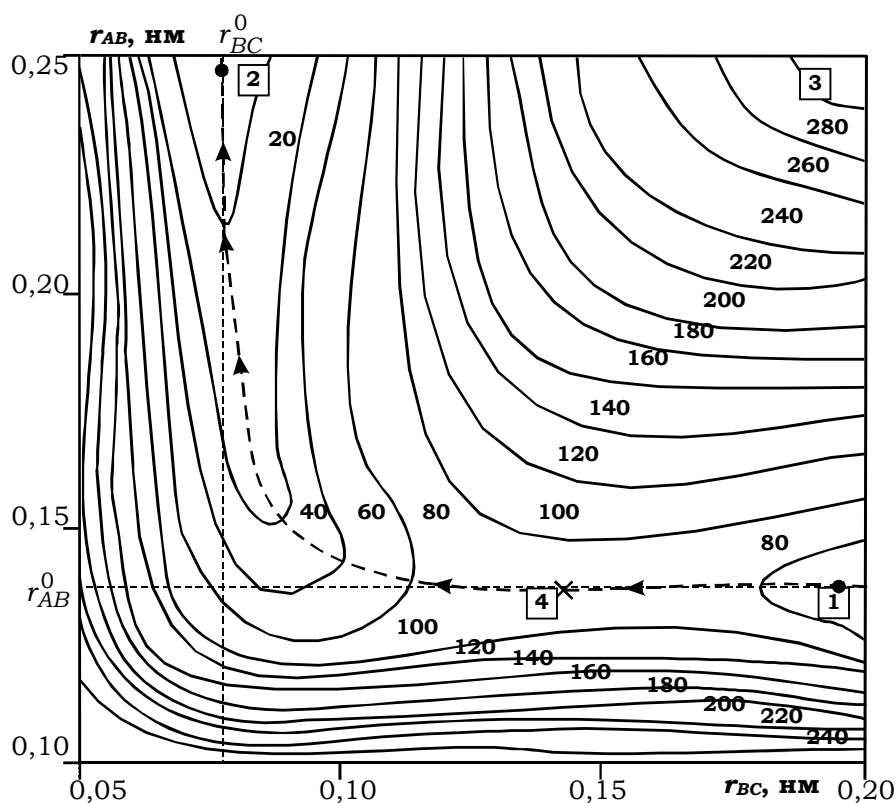


Рис. 3.4. Поверхня потенціальної енергії
для реакції $AB + C \rightarrow A + BC$

Реакцію обміну $AB + C \rightarrow A + BC$ на рис. 3.4 показано штриховою лінією, яка називається координатою реакції. При русі вздовж координати реакції (r_{AB}) збільшується від (r_{AB}^0) до ∞ , а (r_{BC}) зменшується від ∞ до (r_{BC}^0), унаслідок чого поступово відбувається перехід з однієї глибокої “лощини” крізь “сідловину” до іншої. Розріз потенціальної поверхні вздовж координати реакції виявляє наявність потенціального бар’єра за “профілем” реакції (рис. 3.5). Розрізи “лощин” при $r_{AB} \rightarrow \infty$ або при $r_{BC} \rightarrow \infty$ дають потенціальні криві для ізолюваних молекул AB та BC (див. рис. 3.3).

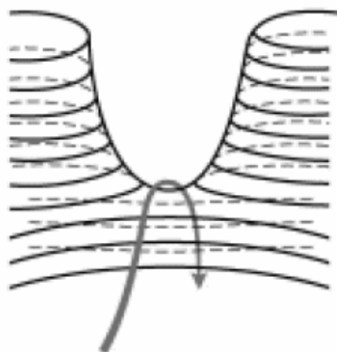


Рис. 3.5. Потенціальний бар'єр для реакції $AB + C \rightarrow A + BC$

Проведений розгляд справедливий для систем, в яких переважає ковалентний зв'язок, наприклад для реакції обміну $H_2 + D \rightarrow HD + H$, де D – атом дейтерію.

Гомоядерні молекули можуть бути тільки ковалентними, для гетероядерних усе залежить від різниці електронегативностей, зі збільшенням якої електронна пара поступово зміщується до електронегативного атома, і має місце поступовий перехід від ковалентного зв'язку до іонного. У підрозділі 3.1 поступовий перехід від іонних молекул до полярних був наслідком поляризації іонів. Тепер після з'ясування природи ковалентного зв'язку полярні молекули можна розглядати як проміжний випадок між суто ковалентними та іонними молекулами.

Хвильову функцію полярної молекули (Ψ) можна умовно розглядати як “суперпозицію” (накладання) іонної (Ψ_i) і ковалентної (Ψ_c) ортонормованих хвильових функцій:

$$\Psi = c_i \Psi_i + c_c \Psi_c. \quad (3.36)$$

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi \, dV}{\int |\Psi|^2 \, dV} = \frac{c_c^2 H_{cc} + c_i^2 H_{ii} + 2c_i c_c H_{ic}}{c_i^2 + c_c^2},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_i} \right)_{c_c} \cdot (c_i^2 + c_c^2) + 2c_i E = 2c_i H_{ii} + 2c_c H_{ic}$$

З умов мінімуму енергії системи $\left(\frac{\partial E}{\partial c_i}\right)_{c_c} = 0$, тоді маємо рівняння (a) (3.37). Аналогічно для c_c $\left(\frac{\partial E}{\partial c_c}\right)_{c_i} = 0$ – рівняння (b) (3.37).

$$\left. \begin{aligned} c_i(H_{ii} - E) + c_c H_{ic} &= 0 \quad (a) \\ c_i H_{ic} + c_c(H_{cc} - E) &= 0 \quad (b) \end{aligned} \right\}, \quad (3.37)$$

де

$H_{cc} = \int \Psi_c \hat{H} \Psi_c dV$; $H_{ii} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_i dV$; $H_{ic} = H_{ci} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_c dV = \int \Psi_c \hat{H} \Psi_i dV$. Рівняння (3.37) мають нетривіальні розв'язки, якщо дорівнює нулю такий детермінант:

$$\begin{vmatrix} H_{ii} - E & H_{ic} \\ H_{ic} & H_{cc} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3.38)$$

Розв'язуючи його, для E дістанемо

$$E_{1,2} = \frac{H_{ii} + H_{cc}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{ii} - H_{cc})^2}{4} + H_{ic}^2}. \quad (3.39)$$

Величини H_{ii} та H_{cc} – це з достатнім ступенем точності енергії іонного (E_i) і ковалентного (E_c) гіпотетичних станів. Вони відомі для довільних відстаней між атомами, якщо відомі потенціальні криві для іонного і ковалентного станів. Інтеграл $H_{ic} = \int \Psi_i \hat{H} \Psi_c dV$ – від'ємна величина, його поява пов'язана зі змішуванням іонного та ковалентного станів. Тут Ψ_c – симетрична зв'язуюча функція Гайтлера – Лондона (Ψ_s); Ψ_i – функція, в якій обидва електрони розташовані біля одного (більш електронегативного) атома. Наприклад, якщо атом В більш електронегативний, то $\Psi_i = \phi_B(1) \cdot \phi_B(2)$, де ϕ_B – відповідна атомна орбіталь.

Якщо інтеграл $E_{1,2} = H_m \pm H_{ic}$ дорівнює нулю, то згідно з виразом (3.39) $E_1 = H_{ii} = E_i$ та $E_2 = H_{cc} = E_c$ і кожен із станів (іонний і ковалентний) існують окремо.

Якщо $H_{ic} \neq 0$, то кожний енергетичний рівень розщеплюється на два, які розташовані вище й нижче. У цьому випадку вживають термін “резонанс” станів (іонного й ковалентного), хоча аналогія між квантово-хімічним “резонансом” і класичним резонансом осциляторів стосується в обох випадках тільки розщеплення енергетичних рівнів.

Розглянемо кілька випадків.

Перший випадок. Молекула малополярна, наприклад, HI. Електронегативності атомів А та В майже однакові, $\chi_A \cong \chi_B$, тому перенесення електрона від А до В потребує витрати енергії ($I_A - \varepsilon_B$). При $\chi_A \cong \chi_B$ можна вважати, що $\varepsilon_A \cong \varepsilon_B$, отже, $I_A - \varepsilon_B \cong I_A - \varepsilon_A$. Спорідненість до електрона (ε_A) для даного атома (А) завжди набагато менша, ніж енергія іонізації (I_A), тому іонний стан молекули АВ (A^+B^-) повинен мати набагато вищу енергію, ніж ковалентний, тобто за будь-яких $P = 16|\chi_A - \chi_B| + 3,5|\chi_A - \chi_B|^2$ справедлива нерівність $E_i \gg E_c$ ($H_{ii} \gg H_{cc}$).

Для систем, які енергетично дуже відрізняються, енергія взаємодії незначна: $|H_{ic}| \ll |H_{ii} - H_{cc}| = E_i - E_c$. З урахуванням цієї нерівності формулу (3.39) для енергії основного стану можна записати так:

$$E_1 = E_c - \frac{H_{ic}^2}{E_i - E_c}. \quad (3.40)$$

Оскільки $|H_{ic}| \ll |E_i - E_c|$, то $|\chi_A - \chi_B|$, тобто “дійсна” крива розташується лише трохи нижче, ніж крива для ковалентного стану, вони практично збігатимуться. Для збудженого стану матимемо

$$E_2 = E_i + \frac{H_{ic}^2}{E_i - E_c}. \quad (3.41)$$

З урахуванням нерівності $|H_{ic}| \ll |E_i - E_c|$ з формули (3.41) одержимо $E_2 \cong E_i$. Отже, майже ковалентна молекула у збудженому стані перетворюється на іонну, і перехід електрона з рівня E_1 на рівень E_2

фактично еквівалентний переміщенню його з атома А на атом В. Підставляючи рівняння (3.40) і (3.41) у (3.37), одержимо значення коефіцієнтів c_i та c_c і переконаємося, що $c_i \ll c_c$.

Величина

$$P = \frac{|c_i^2|}{|c_i^2| + |c_c^2|} \cdot 100\% \quad (3.42)$$

називається *ступенем іонності зв'язку*. У даному випадку $P \cong 0$, тобто молекула АВ в основному стані практично ковалентна.

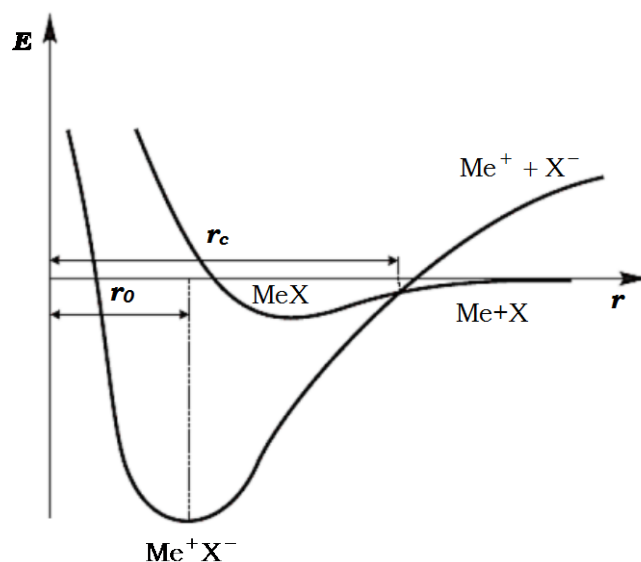


Рис. 3.6. Потенціальні криві для іонної Me^+X^- і ковалентної MeX молекул

Другий випадок. Молекула полярна, наприклад HCl, HF. Криві іонного та ковалентного станів при рівноважних відстанях підходять близько одна до одної або перетинаються. Тоді $E_c \cong E_i$ і, вважаючи $H_{ii} \cong H_{cc} \cong H_m$, з формули (3.39) визначимо:

$$E_{1,2} = H_m \pm H_{ic} \quad (3.43).$$

У цьому випадку інтеграл H_{ic} за абсолютною величиною значний, а оскільки за знаком $H_{ic} < 0$, то значення E_1 набагато менше, ніж H_m , тобто зменшення енергії внаслідок “резонансу” між іонним і ковалентним атомами велике.

Неважко довести, що при $E_c \cong E_i$, $c_i \cong c_c$ та $P \cong 50\%$, тобто цей зв'язок є проміжним між іонним і ковалентним.

Ступінь іонності змінюється симбатно зі значеннями різниці електронегативностей атомів. Емпіричне співвідношення між величинами P та $|\chi_A - \chi_B|$ таке:

$$P = 16|\chi_A - \chi_B| + 3,5|\chi_A - \chi_B|^2 \quad (3.44).$$

Симбатно із значеннями P та $|\chi_A - \chi_B|$ змінюється також дипольний момент μ . У неполярних молекул $\mu \cong 0$, у полярних він збільшується. Найбільші значення $P, \mu, |\chi_A - \chi_B|$ мають іонні молекули.

Третій випадок. Для іонних молекул, наприклад LiF, NaCl тощо, $E_i \ll E_c$ при рівноважних відстанях (рис. 3.6). Математично цей випадок аналогічний першому, слід тільки поміняти індекси “с” та “i” місцями. Тому для іонних молекул $c_i \gg c_c$ і величина P має значення, близьке до ста відсотків.

Перенесення електрона в рівноважному стані ($r = r_0$) виникає під дією випромінювання. При цьому (див. рис. 3.6) для іонної молекули, наприклад Na^+Cl^- , збудженою формою є ковалентна NaCl. Отже, електронне збудження супроводжується перенесенням заряду між атомами. Ця картина є дзеркальним відображенням першого випадку (для малополярних молекул).

§ 3.3. Двохатомні молекули – метод молекулярних орбіталей

Процеси електронного перенесення в молекулах краще описувати на базі методу *молекулярних орбіталей* (МО) – “місць” можливого (і реального) перебування електронів у молекулі. Цей метод був створений Ф. Гундом, Р. Маллікеном та іншими авторами. Атомна орбіталь (АО) була визначена як одноелектронна хвильова функція в атомі (див. розділ 2). Аналогічно МО визначається як одноелектронна хвильова функція в молекулі.

Основою для побудови атомних орбіталей був розв'язок рівняння Шредінгера для відповідної одноелектронної системи – гідрогеноподібного атома. Основою для побудови молекулярних орбіталей є розв'язання рівняння Шредінгера для найпростішої одноелектронної молекулярної системи – молекулярного іона H_2^+ .

Вважаючи, що, згідно з принципом Борна – Оппенгеймера, ядра (протони) можна розглядати як закріплені на місцях, запишемо гамільтоніан для найпростішої молекулярної системи – іона H_2^+ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}}. \quad (3.45)$$

Оскільки електрон однаковою мірою належить як атому А, так і атому В, то для того, щоб розв'язати рівняння Шредінгера слід узяти лінійну комбінацію АО функцій $1s_A$ і $1s_B$:

$$\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B \quad (3.46),$$

де ψ – молекулярна орбіталь; c_i – коефіцієнти розкладання МО на АО.

Навіть не розв'язуючи рівняння типу (3.37), легко показати, що мають існувати дві молекулярні орбіталі:

Симетрична

$$\psi_b = N(1s_A + 1s_B) \quad (3.47)$$

та антисиметрична

$$\psi_a = N(1s_A - 1s_B), \quad (3.48)$$

де N – нормувальний множник.

Справді, з умов симетрії маємо (атомні функції $1s_A$ і $1s_B$ нормовані, тому від квадратів хвильових функцій залишаються тільки квадрати коефіцієнтів):

$$|c_1|^2 = |c_2|^2. \quad (3.49)$$

Тоді $c_1 = c_2$ або $c_1 = -c_2$, що й приводить до виразів (3.47) і (3.48). Якщо за допомогою хвильової функції ψ_b знайти повну енергію, то

$$E_b = \int \psi_b \hat{H} \psi_b dV = E_H^0 + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{C + \beta}{1 + S}, \quad (3.50)$$

а для енергії зв'язування (утворення іона H_2^+ з атома гідрогену та іона H^+)

$$\Delta E_b = E - E_H^0 = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{C + \beta}{1 + S}. \quad (3.51)$$

Для функції ψ_a маємо

$$\Delta E_a = \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{C - \beta}{1 - S}. \quad (3.52)$$

Інтеграл

$$S = \int (1s_A)(1s_B) dV \quad (3.53)$$

називається *інтегралом перекривання*.

Одноелектронний кулонівський (C) і резонансний (β) інтеграли визначені формулами (3.26) і (3.27). Розглянемо їх докладніше.

Інтегралу C можна надати наочне тлумачення. Він відповідає притягання між точковим позитивним ядром ($+e$) одного з атомів, наприклад В, та електронною хмарию, яка описується $1s$ -орбітальною сусіднього атома А. Очевидно, що при досить великих відстанях між ядрами протон з нейтральним атомом не взаємодіє (слабкою поляризаційною взаємодією можна знехтувати), тобто притягання протона до електронної хмари сусіднього атома компенсується відштовхуванням між ядрами. Дійсно, залежність C від відстані між ядрами має такий вигляд:

$$C = -\frac{1}{r_{AB}} \left[1 - e^{-2r_{AB}} (1 + r_{AB}) \right]. \quad (3.54)$$

У формулі (3.54) і далі всі величини наведені в атомних одиницях, тобто енергія у (e^2/a_0) , а r_{AB} у частках a_0 .

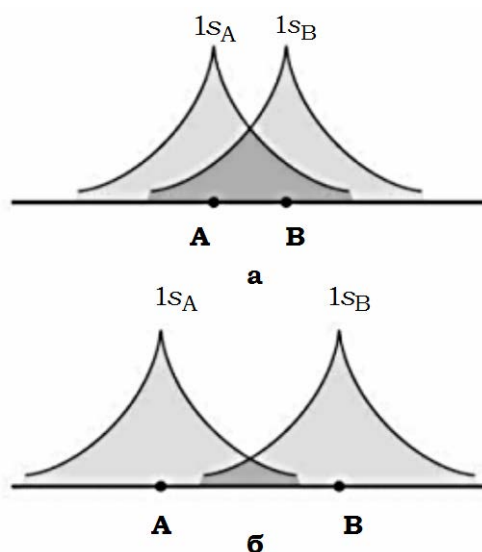


Рис. 3.7. Перекривання $1s$ -АО в іоні H_2^+ :

а – малі між'ядерні відстані;
б – великі між'ядерні відстані

Зі збільшенням r_{AB} експоненціальний член швидко наближається до нуля і $C \cong -\frac{1}{r_{AB}}$. При цьому між'ядерне відштовхування дорівнює

саме цій величині, але з протилежним знаком: $+\frac{1}{r_{AB}}$. Отже,

кулонівська енергія притягання та енергія між'ядерного відштовхування значною мірою компенсують одна одну, і зв'язок виникає головним чином завдяки "резонансній" енергії β , згідно з форму-

лою (3.51) (нагадаємо, що β – від’ємна величина). Резонансний інтеграл (див. рівняння (3.27)) визначається притяганням “заряду перекривання” $\left[(-e^2)1s_A \cdot 1s_B\right]$ позитивними ядрами остова. Очевидно, що його величина повинна суттєво залежати від перекривання атомних орбіталей $1s_A$ та $1s_B$.

При розгляді будови атомів зазначалося (див. розділ 2), що ортогональність хвильових функцій – це наслідок нульового (сумарного) перекривання. Для утворення хімічного зв’язку, навпаки, необхідне перекривання. У просторі між ядрами електронна густина при перекриванні атомних орбіталей збільшується, і саме цей негативний заряд притягує позитивні ядра, утворюючи стабільну систему.

Перекривання АО залежить від відстані між атомами. Для s -орбіталей воно значне при малих відстанях між атомами (рис. 3.7), при великих – воно мале для будь-яких атомних орбіталей. Відповідно, змінюється й інтеграл перекривання. При $r_{AB} \rightarrow \infty$ $S \rightarrow 0$, тому що хвильові функції кожного з атомів експоненціально зменшуються при віддаленні від свого ядра (див. розділ 2). При $r_{AB} \rightarrow 0$ $S \rightarrow 1$. Верхньою границею для інтеграла перекривання є одиниця, оскільки при накладанні атома А на атом В функції $1s_A$ та $1s_B$ збігаються, добуток $(1s_A \cdot 1s_B)$ стає рівним $|1s_A^2|$ або $|1s_B^2|$, що при нормуванні АО дорівнює одиниці. Кількісні розрахунки інтеграла перекривання між $1s$ -орбіталями атомів гідрогену це підтверджують. Значення $S_{1s_A, 1s_B}$ залежить від r_{AB} згідно з формулою

$$S_{1s_A, 1s_B} = e^{-r_{AB}} \left(1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3} \right). \quad (3.55)$$

Як бачимо, при $r_{AB} \rightarrow 0$ $S \rightarrow 1$. При $r_{AB} \rightarrow \infty$ член $e^{-r_{AB}}$ зменшується швидше, ніж збільшується багаточлен у дужках, отже, $S \rightarrow 0$.

Обчислення резонансного інтеграла показує, що інтеграл β залежить від відстані r_{AB} таким чином:

$$\beta = -e^{r_{AB}} (1 + r_{AB}). \quad (3.56)$$

Якщо порівняти формули (3.55) і (3.56), то можна дійти висновку, що між інтегралами β і S існує тісна залежність. Вона є природною, оскільки взаємодія нерухомих позитивно заряджених ядер із “зарядом перекривання” в основному визначається саме величиною цього заряду й тому має характеризуватися інтегралом перекривання.

Зауважимо, що наявність перекривання для утворення зв'язку між атомами має суттєве значення, проте інтеграл перекривання та енергія зв'язку не завжди змінюються симбатно із зміною між'ядерної відстані. У цьому можна переконатися на прикладі молекулярного іона H_2^+ . При $r_{AB} \rightarrow 0$ інтеграл перекривання збільшується, але якщо r_{AB} дуже малі, то внаслідок між'ядерного відштовхування зв'язок стає слабкішим, а повна енергія системи підвищується.

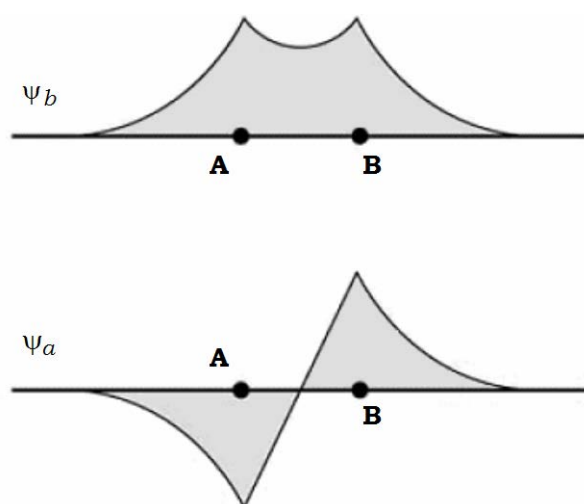


Рис. 3.8. Зв'язуюча (ψ_b) та антизв'язуюча (ψ_a) МО іона H_2^+

Для стану, який описується функцією ψ_a , внески від ядерного відштовхування та кулонівського інтеграла (C) також компенсують один одного, але резонансний інтеграл у вираз (3.52) для ΔE_a входить зі знаком мінус. Оскільки β – від'ємна величина, то енергія системи в цьому разі збільшується. Отже, зв'язок у стані, який описується

функцією ψ_a , не утворюється. Тому ця молекулярна орбіталь називається *антизв'язуючою* МО. Відповідно, молекулярна орбіталь ψ_b називається *зв'язуючою* МО (від англ. *antibonding* – антизв'язуючий (індекс “a”) і *bonding* – зв'язуючий (індекс “b”).

Розглядаючи функції ψ_b та ψ_a (див. формули (3.47), (3.48) і рис. 3.8) бачимо, що орбіталь ψ_a має вузлову площину саме посередині відстані між ядрами. При проходженні через неї функція ψ_a змінює знак на протилежний, отже, $|\psi_a^2|$ на половині відстані між ядрами дорівнює нулю. При $r = r_{AB}^0/2$ $1s_A = 1s_B$ і згідно з виразом (3.48) $\psi_a = 0$, тому електрон, який знаходиться на молекулярній орбіталі ψ_a , “уникає” простору між ядрами.

Порівняємо густину ймовірності для зв'язуючої та антизв'язуючої молекулярних орбіталей (функції ψ_b і ψ_a тут розглядаються без нормувального множника):

$$|\psi_b|^2 = |1s_A + 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 + 2(1s_A \cdot 1s_B), \quad (3.57)$$

$$|\psi_a|^2 = |1s_A - 1s_B|^2 = |1s_A|^2 + |1s_B|^2 - 2(1s_A \cdot 1s_B). \quad (3.58)$$

Добуток $(1s_A \cdot 1s_B)$ значно відрізняється від нуля там, де орбіталі $1s_A$ та $1s_B$ перекриваються, тобто в просторі між ядрами. Із формул (3.57) і (3.58) можна зробити висновок про те, що в просторі між ядрами ймовірність знайти електрон на МО порівняно із сумою ймовірностей для окремих атомів $|1s_A|^2$ та $|1s_B|^2$ для зв'язуючої орбіталі більша, а для антизв'язуючої, навпаки, менша.

Розгляд системи H_2^+ свідчить про те, що навіть один електрон, розташований на зв'язуючій молекулярній орбіталі, може досить міцно з'єднувати ядра одне з одним. Тому зв'язок у молекулярних утвореннях не обов'язково повинен бути двоелектронним, як це передбачалося методом валентних зв'язків. Можливість існування одноелектронних зв'язків також показує, що утворення хімічного зв'язку не є наслідком якогось “обміну” електронів між атомами, а зумовлене притяганням між ядрами та електронами (електроном), які містяться

в між'ядерному просторі. Зазначимо, що в кулонівську (Q) та обмінну (P) енергію, згідно з Гайтлером – Лондоном, внесок, що забезпечує хімічний зв'язок, роблять саме одноелектронні інтеграли C і β , які відповідають також за одноелектронний зв'язок у молекулярному іоні H_2^+ .

Перейдемо тепер до класифікації та позначення молекулярних орбіталей, причому будемо користуватися *наближенням* ЛКАО. Воно дуже зручне для якісних висновків, до того ж, як це показано на прикладі іона H_2^+ , на його базі й кількісні розрахунки можна довести до високого ступеня точності. Атомні орбіталі характеризуються (див. розділ 2) значеннями трьох квантових чисел – n , l і m_l (без урахування спіну). Гідрогеноподібні АО за відсутності зовнішнього магнітного поля $(2l + 1)$ -кратно вироджені. Якщо накласти магнітне поле вздовж обраної осі, наприклад осі z , то виродження знімається, проте не повністю. Орбіталі з $m_l = (+1)$ та (-1) , $(+2)$ та (-2) тощо, як і раніше, залишаються двічі виродженими. Наприклад, АО p_{+1} і p_{-1} або, відповідно, p_x і p_y ; d_{+1} і d_{-1} ; d_{+2} і d_{-2} або, відповідно, d_{xz} і d_{yz} ; d_{xy} і $d_{x^2-y^2}$. s -Орбіталі, для яких $m_l = 0$ тотожно, а також орбіталі p_0 (p_z); d_0 (d_{z^2}), витягнуті вздовж заданого напрямку (осі z), у цьому випадку не вироджені.

У двохатомній молекулі вже існує обраний напрямок – лінія зв'язку між атомами. Позначимо її як вісь z . В атомі квантове число m_l визначало проекцію моменту кількості руху на обрану вісь z . Аналогічно у двохатомній молекулі використовують квантове число λ , яке визначає проекцію моменту кількості руху на вісь – лінію, яка з'єднує ядра. Стани з однаковими значеннями λ двічі вироджені (за винятком, коли $\lambda = 0$) аналогічно розглянутому вище випадку з атомними орбіталями. Замість числових значень λ використовують грецькі літери: $0 - \sigma$; $1 - \pi$; $2 - \delta$ тощо.

Квантове число λ молекулярної орбіталі відповідає квантовому числу m_l для атомної орбіталі. Тому з s -атомних орбіталей можна утворювати тільки σ -молекулярні орбіталі (σ -МО); з p -атомних орбіталей – σ - та π -молекулярні орбіталі (π -МО); з d -атомних орбіталей відповідно, σ -, π - та δ -молекулярні орбіталі (δ -МО). Легко встанови-

ти відповідність між грецькою назвою максимально можливого значення λ для даної молекулярної орбіталі та латинською назвою відповідної атомної орбіталі.

У молекулярному іоні H_2^+ є атомні орбіталі тільки типу $1s$, тому молекулярні орбіталі в основному стані H_2^+ – це молекулярні орбіталі σ -типу. На рис. 3.9 зображені зв'язуюча та антизв'язуюча молекулярні σ -орбіталі іона H_2^+ . Обидві молекулярні орбіталі мають циліндричну симетрію відносно осі z , проте їхня поведінка щодо вузлової площини (перпендикулярної до лінії зв'язку на однаковій відстані між ядрами) різна. Зв'язуюча σ -МО не змінює знака при відображенні у вузловій площині, а антизв'язуюча змінює.

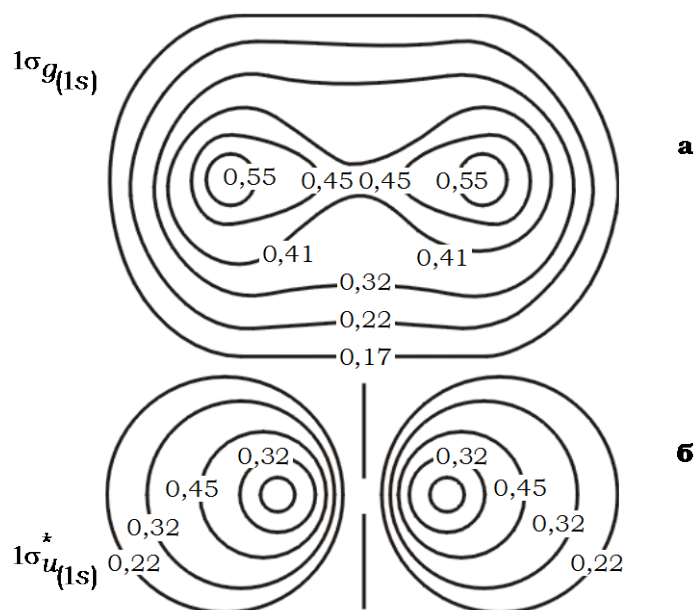


Рис. 3.9. МО σ -типу, які утворюються s -АО:
а – зв'язуюча; б – антизв'язуюча

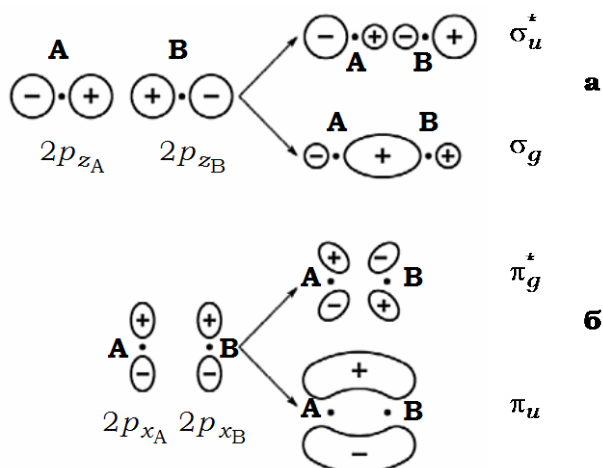


Рис. 3.10. МО, які утворюються p -АО:
а – σ -типу; б – π -типу

Зв'язуючі МО далі будемо позначати відповідною грецькою буквою, наприклад, σ -МО, а антизв'язуючі – σ^* -МО. У позначеннях МО вказується також їхня поведінка відносно центра інверсії (точки перетину вузлової площини з лінією зв'язку). Орбіталь, яка зберігає свій знак при інверсії, позначається індексом “ g ”, а та, що змінює знак, – індексом “ u ” (від нім. *gerade* – парний та *ungerade* – непарний). Для основного стану іона H_2^+ зв'язуюча орбіталь – це σ_g -орбіталь; антизв'язуюча молекулярна орбіталь – σ_u^* -орбіталь.

Молекулярні орбіталі, утворені p -АО, можуть бути як σ -, так і π -типу. p_z -орбіталі утворюють σ_g - та σ_u^* -МО (рис. 3.10, а), а p_x - і p_y -орбіталі утворюють π_u - та π_g^* -МО (див. рис. 3.10, б), π -молекулярні орбіталі двічі вироджені, інакше кажучи, кожна π -МО (як зв'язуюча, так і антизв'язуюча) складається з двох молекулярних орбіталей (π_x і π_y), які мають однакову енергію. На відміну від σ -МО зв'язуюча π -МО має u -характер, а антизв'язуюча – g -характер, що добре видно на рис. 3.10. З d -АО утворюються зв'язки σ -, π - та δ -типу (рис. 3.11).

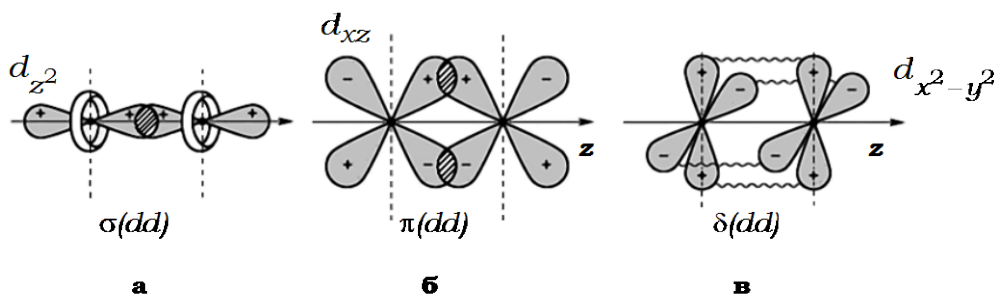


Рис. 3.11. МО, які утворюються з 2-х однотипних d -АО:
а – σ -типу; б – π -типу; в – δ -типу (зображені тільки зв'язуючі МО)

Квантове число l у позначення молекулярних орбіталей не входить. Проте оскільки МО утворюється з АО (за схемою ЛКАО), то вказують головне й орбітальне квантові числа тих АО, з яких воно утворюється. Так, з атомних $1s$ -орбіталей утворені $\sigma_g 1s$ - та $\sigma_u^* 1s$ -молекулярні орбіталі в іоні H_2^+ .

Кількість утворених МО дорівнює кількості АО, з яких складаються молекулярні орбіталі. Наприклад, для іона H_2^+ дві МО – $\sigma_g 1s$ і $\sigma_u^* 1s$ – утворюються з двох АО, а саме: $1s_A$ та $1s_B$ (рис. 3.12, а).

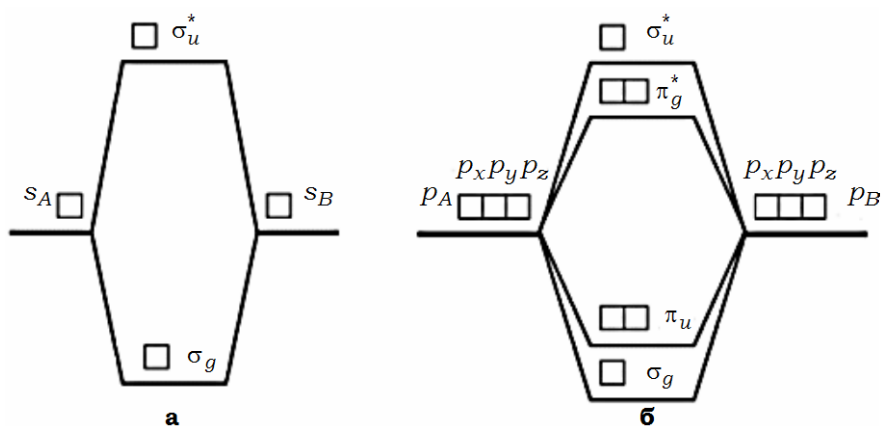


Рис. 3.12. Схеми МО для s -АО (а) і для p -АО (б)

Для p -АО із шести атомних орбіталей – $p_{z_A}; p_{x_A}; p_{y_A}; p_{z_B}; p_{x_B}; p_{y_B}$ – утворюється шість МО – $\sigma_{g_z}; \sigma_{u_z}^*; \pi_{u_x}; \pi_{u_y}; \pi_{g_x}^*; \pi_{g_y}^*$ (рис. 3.12, б). На цьому рисунку показано, що розщеплення енергії більше для σ -МО, ніж для π -МО. Це пов'язано з більшим перекриванням p -АО тоді, коли вони утворюють зв'язок σ -типу порівняно з перекриванням π -типу.

Залежність інтегралів перекривання $S_{2p_\sigma 2p_\sigma}$ та $S_{2p_\pi 2p_\pi}$ від міжатомної відстані зображено на рис. 3.13. $S_{2p_\sigma 2p_\sigma} > S_{2p_\pi 2p_\pi}$ за винятком малих r_{AB} ($< 0,1$ нм). $S_{2p_\pi 2p_\pi}$ при $r_{AB} \rightarrow 0$ прямує до одиниці, як і інтеграл $S_{1s_A 1s_B}$ (див. формулу (3.55)), але $S_{2p_\sigma 2p_\sigma}$ при $r_{AB} \rightarrow 0$ прямує до (-1) . Це виникає внаслідок того, що при суміщенні точок А і В (див. рис. 3.10) $2p_x$ ($2p_y$) функції накладаються одна на одну з однаковими знаками (як функції $1s$ в іоні H_2^+), а $2p_z$ функції – з різними знаками.

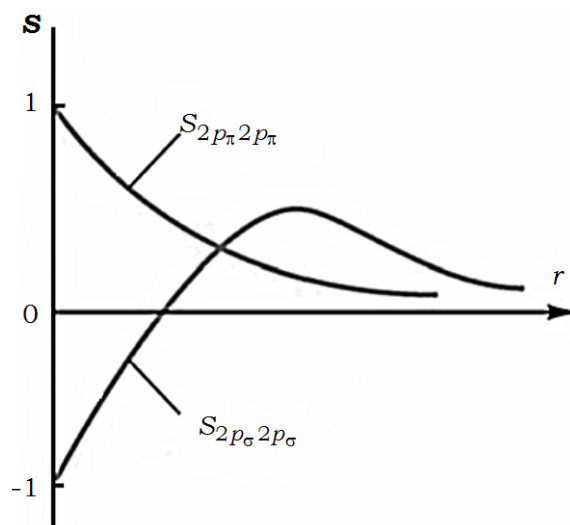


Рис. 3.13. Залежність інтегралів перекривання $S_{2p_\sigma 2p_\sigma}$ і $S_{2p_\pi 2p_\pi}$ від міжатомної відстані

Одноелектронне наближення в атомах дало змогу знайти принцип побудови електронних оболонок атомів і пояснити структуру періодичної системи елементів. Так само одноелектронне наближення в молекулах – метод МО – можна взяти за основу для побудови електронних конфігурацій у молекулах. Принцип будови для молекул ґрун-

тується на тих самих основах, що й для атомів, а саме: енергетичний критерій плюс принцип Паулі. Електрони намагаються зайняти МО з мінімальною енергією, але заборона Паулі не дає змоги розташуватися на одній невиродженій МО більше ніж двом електронам (з різними значеннями магнітного спінового квантового числа).

Розглянемо перший період системи Менделєєва. Дві $1s$ -МО утворюють σ_g - та σ_u^* -МО. Перший електрон розташовується на σ_g -орбіталі з утворенням досить стійкого іона H_2^+ . Електронна конфігурація $H_2^+ - (\sigma_g 1s)^1$. Наступний електрон розміщується на тій самій орбіталі $\sigma_g 1s$ і утворюється міцна молекула водню з конфігурацією $(\sigma_g 1s)^2$.

При подальшому збільшенні кількості електронів решта змушені займати вже антизв'язуючу орбіталь σ_u^* . Принцип насичуваності в методі МО зумовлений неможливістю через заборону Паулі розміщуватися всім електронам тільки на зв'язуючій орбіталі.

Електронна конфігурація іона $H_2^- (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^1$. В іоні H_2^- на два зв'язуючих електрони припадає один антизв'язуючий, отже, різниця між кількістю зв'язуючих і антизв'язуючих електронів дорівнює одиниці. Проте зв'язок у іоні H_2^- набагато слабкіший, ніж одноелектронний зв'язок у іоні H_2^+ . Це є наслідком загального правила: розташування електрона на антизв'язуючій орбіталі набагато сильніше дестабілізує зв'язок, ніж розташування електрона на зв'язуючій МО зміцнює його. Пояснити це можна, якщо розглянути формули (3.51) та (3.52). Внесок від резонансного інтеграла β , який несе основну "відповідальність" за утворення зв'язку, у зв'язуючу орбіталь у $\phi = (1 + S)/(1 - S)$ разів менший, ніж у антизв'язуючу. Проілюструємо це на прикладі. В іоні H_2^+ для рівноважної міжатомної відстані інтеграл перекривання (S) дорівнює 0,59, отже, $\phi = 3,9$.

Конфігурації $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$ відповідала б молекула гелію He_2 . Проте у цьому випадку кількість електронів на зв'язуючій та антизв'язуючій МО однакова. Отже, при повному узгодженні з експериментальними даними молекула гелію не утворюється. Іон He_2^+ – відносно стійка система. Порівняно з молекулою He_2 у нього не вистачає одного антизв'язуючого електрона, і це добре стабілізує систему та сприяє зміцненню зв'язку.

Молекула Li_2 – перша в ряду гомоядерних молекул другого періоду. Перекривання між $1s$ -орбіталями в літію дуже мале, тому розщеплення $1s$ -АО на зв'язуючі та антизв'язуючі практично не виникає. У зв'язку з цим для літію та інших елементів другого періоду внутрішні $1s$ -електрони не розглядатимуться, оскільки вони не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку.

Електронною конфігурацією молекули літію є $(\sigma_g 2s)^2$. Обидва електрони розташовані на зв'язуючій орбіталі, тому Li_2 – стабільна молекула. Проте міцність зв'язку молекули літію набагато менша, ніж молекули водню. Це пов'язано із збільшенням головного квантового числа. $2s$ -електрон літію розташований далі від ядра і притягується ним слабкіше (енергія іонізації атома літію значно менша, ніж гідрогену). Аналогічно спарені $2s$ -електрони літію слабкіше притягуються позитивними іонами остова молекули літію, ніж $1s$ -електрони гідрогену протонами. Збільшення розміру атома (як наслідок збільшення головного квантового числа) приводить до збільшення міжатомної відстані та менш ефективного перекривання. Як уже зазначалося, слабкий зв'язок відповідає невеликому перекриванню.

Молекула берилію має електронну конфігурацію $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$, тому ця молекула дуже нестабільна.

Електронна конфігурація молекули бору – $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$. Оскільки рівень π_u -орбіталі двічі вироджений, то обидва електрони на цій МО неспарені, отже, молекула бору в повному узгодженні з експериментом є парамагнітною. Якщо дотримуватися схеми МО, зображеної на рис. 3.12, то електронна конфігурація молекули бору мала б мати такий вигляд: $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p_z)^2$, але рівень $\pi_u 2p$ може бути нижчим, ніж $(\sigma_g 2p_z)$. Причиною зміщення орбіталі $(\sigma_g 2p_z)$ вгору є її взаємодія (відштовхування) з $\sigma_g 2s$ -орбітальною. $\pi_u 2p$ - та $\sigma_g 2s$ -МО мають різну симетрію й тому не взаємодіють (згідно з правилом неперетину).

Взаємодія $\sigma_g 2s$ - і $\sigma_g 2p_z$ -МО, які мають однакову симетрію, описується детермінантом

$$\begin{vmatrix} E(\sigma_g 2s) - E & H_{sz} \\ H_{sz} & E(\sigma_g 2p_z) - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3.59)$$

Зазвичай $E(\sigma_g 2s) \ll E(\sigma_g 2p_z)$. Ця ситуація математично аналогічна описаній вище взаємодії між іонним і ковалентним станами в полярній молекулі. Аналогічно формулам (3.40) і (3.41) дістанемо

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E(\sigma_g 2s) - \frac{H_{sz}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)} \\ E_2 &= E(\sigma_g 2p_z) + \frac{H_{sz}^2}{E(\sigma_g 2p_z) - E(\sigma_g 2s)} \end{aligned} \right\}, \quad (3.60)$$

тобто енергія рівня $\sigma_g 2s$ зменшується, а $\sigma_g 2p_z$ – збільшується (див. рис. 3.14).

У молекулі вуглецю π_u -МО заповнюється повністю, електронна конфігурація молекули $C_2 - (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$.

У молекулі азоту заповнюються $\pi_u 2p$ - та $\sigma_g 2p_z$ -орбіталі, отже, всі зв'язуючі орбіталі, створені з p -АО, зайняті, а всі антизв'язуючі вакантні. Тому молекула азоту – одна з найміцніших. Енергія дисоціації молекули азоту – 945 кДж/моль, тобто майже 10 еВ на 1 молекулу.

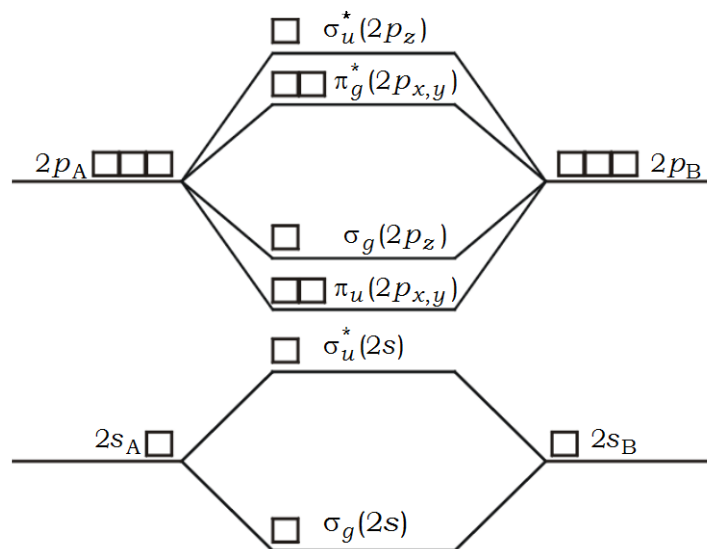


Рис. 3.14. Схема МО для елементів другого періоду

У наступних молекулах електрони потрапляють на антизв'язуючі МО та дестабілізують зв'язок. У молекулі кисню (конфігурація $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^2$) зв'язок значно слабкіший, ніж у азоту; у фтору (конфігурація $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p)^4$) ще слабкіший, а молекула неону, для якої кількість зв'язуючих електронів дорівнює кількості антизв'язуючих, нестійка й не утворюється.

Слід відзначити, що якщо зв'язок у іонах N_2^+ і C_2^+ слабкіший, ніж у відповідних молекулах азоту й вуглецю (електрон забирається із зв'язуючої орбіталі), то зв'язок в іонах O_2^+ і F_2^+ , навпаки, міцніший, ніж у відповідних молекулах кисню та фтору, тому що тут електрон відщеплюється з антизв'язуючої орбіталі.

Отже, мірою міцності зв'язку в молекулах має бути різниця між кількістю зв'язуючих (n) та антизв'язуючих (m) електронів.

Ця закономірність ілюструється даними, наведеними в табл. 3.1 для двохатомних молекул другого періоду, починаючи з бору, тобто розглядаються лише $2p$ -орбіталі. $2s$ -Орбіталі можна не враховувати через те, що загальний внесок зв'язуючих $\sigma_g 2s$ і антизв'язуючих $\sigma_u^* 2s$ молекулярних орбіталей дорівнює нулю.

Величина $(n - m)/2$ називається *порядком зв'язку* (пара електронів відповідає поодинокому зв'язку).

Розглянувши дані, наведені в табл. 3.1, бачимо чітку відповідність між порядком зв'язку та енергією дисоціації відповідної молекули або іона. Ця кореляція, однак, наближена. Одна з основних причин відхилення – більш інтенсивна дестабілізація молекул антизв'язуючими електронами, ніж стабілізація зв'язуючими. Це приводить до того, що за однакових значень $(n - m)/2$

$$\begin{aligned} E_{\text{дис.}}(B_2) &> E_{\text{дис.}}(F_2); & E_{\text{дис.}}(C_2) &> E_{\text{дис.}}(O_2); \\ E_{\text{дис.}}(C_2^+) &> E_{\text{дис.}}(F_2^+); & E_{\text{дис.}}(N_2^+) &> E_{\text{дис.}}(O_2^+). \end{aligned}$$

Оскільки

$$E_{\text{дис.}}(X_2^+) = E_{\text{дис.}}(X_2) + I_{\text{ат.}} - I_{\text{мол.}}$$

і зменшення енергії дисоціації двохатомної частинки відповідає відщепленню зв'язуючого електрона, а збільшення – антизв'язуючого, то за величиною $\Delta I = I_{\text{ат.}} - I_{\text{мол.}}$ можна зробити висновок про те, якою є вища зайнята орбіталь – зв'язуючою чи антизв'язуючою.

Таблиця 3.1. Електронні конфігурації та енергії зв'язку
двохатомних молекул елементів другого періоду

Молекула або іон	Кількість зв'язуючих електронів, n	Кількість антизв'язуючих електронів, m	$\frac{n - m}{2}$	Енергія дисоціації, кДж/моль	Міжатомна відстань, нм
B ₂	2	0	1,0	263	0,159
C ₂ ⁺	3	0	1,5	531	–
C ₂	4	0	2,0	602	0,124
C ₂ ⁻	5	0	2,5	784	–
N ₂ ⁺	5	0	2,5	842	0,112
N ₂	6	0	3,0	940	0,110
O ₂ ⁺	6	1	2,5	644	0,112
O ₂	6	2	2,0	497	0,121
O ₂ ⁻	6	3	1,5	394	0,133
F ₂ ⁺	6	3	1,5	318	0,133
F ₂	6	4	1,0	163	0,142
F ₂ ⁻	6	5	0,5	117	–
Ne ₂ ⁺	6	5	0,5	67	–
Ne ₂	6	6	0	***	***

*** – молекула не утворюється

Так, для молекул водню та азоту $\Delta I < 0$, отже, з молекули відщеплюється зв'язуючий електрон; навпаки, для молекул кисню та фтору $\Delta I > 0$ і відщеплюється антизв'язуючий електрон.

Підтвердженням істинності схеми молекулярних орбіталей було пояснення на її основі парамагнетизму бору й особливо поширеного у природі кисню. З позицій методу валентних зв'язків це було незрозуміло, бо, згідно з цим методом, утворення зв'язку супроводжується спарюванням електронів.

Поступове заповнення зв'язуючих МО електронами приводить до збільшення енергії дисоціації ($C_2^+ \rightarrow C_2 \rightarrow C_2^-$; див. табл. 3.1), і навпаки, заповнення антизв'язуючих МО електронами дестабілізує зв'язок, наприклад, $O_2^+ \rightarrow O_2 \rightarrow O_2^-$ та $F_2^+ \rightarrow F_2 \rightarrow F_2^-$.

У гомоядерних молекул рівноважна міжатомна відстань (табл. 3.1) зменшується в ряду від бору до азоту (збільшення кількості зв'язуючих електронів) і збільшується в ряду від азоту до фтору (збільшення кількості антизв'язуючих електронів).

Перейдемо тепер до гетероатомних молекул. У них атоми А і В різні, і коефіцієнти розкладання МО на АО – c_A та c_B – не можна визначити з умов симетрії, а необхідно безпосередньо застосовувати варіаційний принцип для молекулярної орбіталі:

$$\Psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B, \quad (3.61)$$

де φ_A та φ_B – атомні орбіталі.

З умов $\left(\frac{\partial E}{\partial c_A}\right)_{c_B} = 0$ і $\left(\frac{\partial E}{\partial c_B}\right)_{c_A} = 0$ знайдемо (аналогічно тому, як це було зроблено вище, див. рівняння (3.37)):

$$\left. \begin{aligned} c_A (H_{AA} - E) + c_B H_{AB} &= 0; \\ c_A H_{AB} + c_B (H_{BB} - E) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.62)$$

Якщо E_A та E_B – енергетичні рівні відповідних атомів, то можна вважати, що $H_{AA} \cong E_A$ та $H_{BB} \cong E_B$, тому що кулонівський інтеграл S і вираз для між'ядерного відштовхування e^2/r_{AB} значною мірою компенсують один одного в інтегралі H_{AA} (H_{BB}). Позначаючи $H_{AB} = \beta_{AB}$, одержимо детермінант

$$\begin{vmatrix} E_A - E & \beta_{AB} \\ \beta_{AB} & E_B - E \end{vmatrix} = 0. \quad (3.63)$$

Розкривши детермінант, матимемо

$$E_{1,2} = \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_B - E_A}{2}\right)^2 + \beta_{AB}^2}. \quad (3.64)$$

Зв'язуючій МО відповідає менша енергія, тобто зі знаком мінус. При $E_A = E_B$ формула (3.64) дає:

$$E_{1,2} = E_A \pm \beta_{AB}, \quad (3.65)$$

При $|E_B - E_A| \gg |\beta_{AB}|$

$$E_1 = E_A - \frac{\beta_{AB}^2}{|E_B - E_A|}, \quad (3.66)$$

$$E_2 = E_B + \frac{\beta_{AB}^2}{|E_B - E_A|}. \quad (3.67)$$

Схему МО для цього випадку зображено на рис. 3.15. Зв'язуюча МО з енергією E_1 близька до АО атома А, а антизв'язуюча з енергією E_2 – до АО атома В. Отже, розташування двох електронів на зв'язуючій МО еквівалентне переходу електронної пари до атома А – це випадок іонної (полярної) молекули.

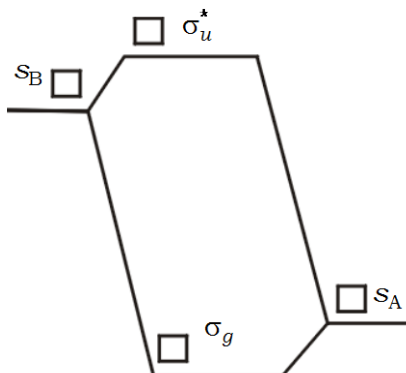


Рис. 3.15. Схема МО для гетероядерних двоатомних молекул

Коефіцієнти c_A та c_B (точніше, їхні квадрати) характеризують внески відповідних АО в дану МО. Для зв'язуючої МО

$$\frac{c_B^2}{c_A^2} = \frac{(E_A - E_1)^2}{\beta_{AB}^2} = \frac{\beta_{AB}^4}{\beta_{AB}^2 (E_B - E_A)^2} = \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_A)^2}. \quad (3.68)$$

Оскільки виконується умова $|E_B - E_A| \gg |\beta_{AB}|$, то $c_A \gg c_B$, тобто орбіталь атома А дає основний внесок у зв'язуючу МО.

Знаючи коефіцієнти c_A та c_B , можна оцінити заряди q на атомах:

$$q_r = N_r - \left(\sum_i g_i c_{ir}^2 \right), \quad (3.69)$$

де N_r – кількість електронів на атомі r до участі його в утворенні зв'язку; i – номер МО; g_i – кількість електронів на даній МО ($g_i = 0, 1$ чи 2); c_{ir} – коефіцієнт ЛКАО (i -та МО атома r).

У молекули LiH і подібних до неї ($N_A = N_B = 1$) зайнята лише одна молекулярна орбіталь ($g_i = 2$), тому $q_A = 1 - 2c_A^2$, а $q_B = 1 - 2c_B^2$. При $c_A \rightarrow 1$ і $c_B \rightarrow 0$ ($c_A^2 + c_B^2 = 1$ з умов нормування) $q_A \rightarrow (-1)$, а $q_B \rightarrow (+1)$, що характерно для іонної чи дуже полярної молекули.

Для антизв'язуючої орбіталі полярної молекули маємо

$$\frac{|c_B^*|^2}{|c_A^*|^2} = \frac{\beta_{AB}^2}{(E_B - E_2)^2} = \frac{(E_B - E_A)^2}{\beta_{AB}^2}. \quad (3.70)$$

За умовою $|E_B - E_A| \gg |\beta_{AB}|$ і $|c_B^*| \gg |c_A^*|$. Отже, якщо обидва електрони розмістити на антизв'язуючій орбіталі, то молекула змінює свою полярність, наприклад, $\text{Li}^{+\delta}\text{H}^{-\delta} \rightarrow \text{Li}^{-\delta}\text{H}^{+\delta}$, де δ близька до одиниці.

Оскільки, як правило, збуджується один електрон, то цікаво розглянути молекулу, в якій один електрон міститься на зв'язуючій, а інший – на антизв'язуючій МО. Оцінимо для цього випадку заряди на атомах А і В за формулою (3.69):

$$q_A = 1 - |c_A|^2 - |c_A^*|^2;$$

$$q_B = 1 - |c_B|^2 - |c_B^*|^2.$$

Унаслідок нормування АО $|c_A|^2 + |c_A^*|^2 = 1$ і $|c_B|^2 + |c_B^*|^2 = 1$, тому $q_A \cong q_B \cong 0$.

Схема МО, зображена на рис. 3.15, ілюструє цей висновок: кожний електрон знаходиться на МО, яка розташована біля свого атома. Отже, збуджений стан іонної молекули відповідає неполярній частинці, що відповідає результатам методу ВЗ. Згідно з методом МО, можна передбачити зміну полярності при подальшому збудженні молекули. Щоб одержати цей результат у методі ВЗ, необхідно його передбачити заздалегідь і ввести додаткову іонну структуру.

З одержаних вище співвідношень бачимо, що полярність молекули визначається в основному різницею енергій ($E_B - E_A$) вихідних атомів. Навіть якщо H_{AB} є малою величиною (для ковалентних молекул це відповідає відсутності зв'язку) і $E_1 \cong E_A$, а $E_2 \cong E_B$, то може утво-

рюватися відносно міцна іонна молекула, тому що електрон переходить з АО атома В на МО з низькою енергією $E_1 \cong E_A$. Це дає вигаш у енергії $\sim (E_B - E_A)$ (для ковалентних молекул цей ефект неможливий, через те що $E_A \cong E_B$).

Оскільки $E_B \cong I_B$, а $E_A \cong I_A$, то $|\Delta E| \cong |\Delta I| = |I_A - I_B|$, де I_A та I_B – енергії іонізації відповідних атомів. Величина ΔI близька до $\Delta \chi$ (різниці електронегативностей), тому що основний внесок у χ робить саме енергія іонізації (див. підрозд. 2.5). Отже, метод МО приводить до відомого висновку про те, що полярність зв'язку зумовлена різницею електронегативностей атомів, які його утворюють.

В електронних конфігураціях гетероядерних молекул відсутні індекси “ g ” і “ u ”, оскільки в гетероатомних молекулах немає центра інверсії. Інші позначення повністю зберігаються. Якщо не звертати уваги на індекси “ g ” і “ u ”, то серед гетероядерних молекул можна знайти такі, які мають таку саму електронну конфігурацію, що й відповідна гомоядерна молекула. Їх називають *ізоелектронними*.

Ізоелектронні молекули й молекулярні іони, утворені з атомів елементів другого періоду, та електронні конфігурації, що їм відповідають, такі:

- 1) $(\pi_{2p})^4 - C_2, BN, BeO, LiF, CN^+, BO^+$;
- 2) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^1 - N_2^+, CN, CO^+, BO, BF^+, BeF$;
- 3) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 - N_2, CO, BF, CN^-, NO^+$;
- 4) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^1 - NO, O_2^+, CF$;
- 5) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^2 - O_2, NF, FO^+$;
- 6) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^3 - OF, F_2^+, O_2^-$;
- 7) $(\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p}^*)^4 - F_2, OF^-$.

Ізоелектронні молекули близькі за міцністю зв'язку: у них різниця між кількістю зв'язуючих і антизв'язуючих електронів однакова.

Наприклад, енергії дисоціації молекул першої серії дорівнюють, кДж/моль: C_2 – 598; BN – 389; BeO – 443; LiF – 573. Хоча ці молекули значно відрізняються за полярністю (C_2 – ковалентна, LiF – майже чисто іонна), проте енергії їхньої дисоціації в межах даної серії дуже близькі. Найміцнішими є молекули третьої серії, вони мають найбільшу кількість зв'язуючих електронів. Енергія дисоціації частинок цієї серії становить, кДж/моль: N_2 – 940; CO – 1072; NO^+ – 1050; CN^- – 1000. Дана серія характеризується також близькістю інших властивостей. Так, міжатомні відстані частинок у ній такі, нм:

$$r_{N_2} = 0,110; r_{CO} = 0,113; r_{BF} = 0,126; r_{NO^+} = 0,106; r_{CN^-} = 0,115.$$

Дещо несподіваним явищем є подібність дипольних моментів для N_2 , CO та BF – вони близькі до нуля (для N_2 дипольний момент тожсно дорівнює нулю). Майже повна відсутність полярності в молекулах CO та BF на перший погляд незрозуміла, тому що різниця електронегативностей атомів оксигену та карбону і, особливо, фтору й бору, значна. Відповідно, внески (коефіцієнти c_{ir}) АО фтору та оксигену у зв'язуючий МО помітно перевищують внески для бору й карбону. Однак перенесення заряду в молекулах CO та BF не відбувається, оскільки зв'язуючі МО, які розташовані близько до більш електронегативних атомів (оксигену чи фтору), заповнюються, в основному, електрони з цих самих атомів. Справді, якщо шість зв'язуючих електронів конфігурації $(\pi 2p)^4 (\sigma 2p_z)^2$ у молекулі азоту беруться по три від його кожного атома, то в молекулі CO – чотири від атома оксигену й лише два від атома карбону, а в BF – п'ять від фтору й лише один від бору. Зв'язок, у якому один атом надає вільні орбіталі (карбон – одну, бор – дві), а другий відповідно електронні пари (оксиген – одну, фтор – дві), називається донорно-акцепторним (див. підрозд. 4.1). У молекулах CO та BF “компенсація” зумовлена тим, що донорами є більш електронегативні елементи. Якщо згадати, що в періоді (див. підрозд. 2.5) збільшується як енергія іонізації, так і кількість електронів на

зовнішній оболонці атома, то розглянуті молекули не слід вважати чимось екзотичним. Компенсація дуже наочно виявляється при розгляді формули (3.69) для визначення заряду атомів. В атомів оксигену та фтору великі значення як N_A , так і c_{iA} , а в атомів В і С, навпаки, значення N_B і c_{iB} – малі.

§ 3.4. Уточнені розрахунки, порівняння методів молекулярних орбіталей і валентних зв'язків

Кількісне обчислення енергії зв'язку в молекулярному іоні H_2^+ за формулою (3.51) з використанням значень для інтегралів β , C і S , наведених у формулах (3.54)–(3.56), дало занижені значення для ΔE_b .

Для атома гелію істотне поліпшення енергетичних розрахунків давало варіювання ефективного заряду $\tilde{Z}$ (зміна вигляду хвильової функції, див. підрозд. 2.2). Варіаційні розрахунки для іона H_2^+ складніші, ніж для гелію, тому що крім $\tilde{Z}$ необхідно враховувати зміну міжатомної відстані, щоб обчислити всю потенціальну криву й знайти $\Delta E_{\min}$ і $r_{AB} = r_{AB}^0$. Із проведених розрахунків отримано рівноважну міжатомну відстань, яка майже точно збігається з експериментальною $(r_{ексн})_0 = 0,106$ нм, та енергією зв'язку в іоні H_2^+ – 2,25 еВ порівняно з 1,77 еВ при $\tilde{Z} = 1 = \text{const}$. Значення $\tilde{Z}$ для рівноважної конфігурації іона H_2^+ дорівнює 1,24, тобто значно відрізняється від одиниці. Значення $\tilde{Z}$ міняється зі зміною міжатомної відстані від $\tilde{Z} = 2$ при $r_{AB} = 0$ до $\tilde{Z} = 1$ при $r_{AB} \rightarrow \infty$ (рис. 3.16).

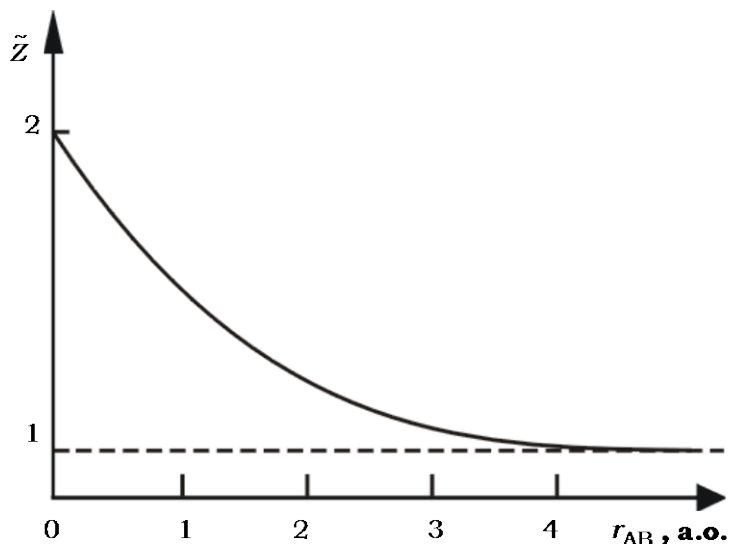


Рис. 3.16. Зміна ефективного заряду (параметра $\tilde{Z}$) із зміною між'ядерної відстані в іоні H_2^+

Крайні значення $\tilde{Z}$ можна було б передбачити без розрахунків. Справді, при $r_{AB} = 0$ система H_2^+ “перетворюється” на гідрогеноподібний іон He^+ , для якого $\tilde{Z} = 2$. При $r_{AB} \rightarrow \infty$ другий протон розташований на значній віддалі від першого й не впливає на атом гідрогену, тому $\tilde{Z} = 1$.

В атомі гелію $Z_{ef} = 27/16$ було меншим, ніж $Z_{\text{He}^+} = 2$. Це було наслідком міжелектронного відштовхування і трактувалося як екранування одного електрона іншим, тобто електрон рухався в слабкішому полі, ніж те, яке створювало неекрановане ядро атома. У системі H_2^+ картина протилежна: $Z_{ef} = 1,24$ більше, ніж $Z_{\text{H}} = 1$. Причиною цього є додаткове (порівняно з одним протоном) притягання електрона іншим ядром, тобто друге ядро посилює кулонівське поле, яке було створене першим.

Зміна вигляду хвильової функції іона H_2^+ пов'язана не тільки з варіюванням ефективного заряду, а й з поляризацією атома гідрогену протоном, який до нього наближається. Поляризація враховується розширенням набору АО та включенням у МО–ЛКАО крім s -АО p -орбіталей, орієнтованих уздовж лінії між'ядерного зв'язку. Поляри-

зація викликає додаткове зміщення електронної густини у простір між ядрами, її врахування приводить до зміцнення зв'язку, і енергія дисоціації $\text{H}_2^+ = \text{H} + \text{H}^+$ з її урахуванням дорівнює 2,71 еВ, що дуже близько до експериментального значення.

Усі ці уточнення проводились з огляду на те, що молекулярна орбіталь будується з атомних – це так зване наближення МО–ЛКАО (лінійна комбінація атомних орбіталей).

Для іона H_2^+ точне розв'язування рівняння Шредінгера для цієї одноелектронної задачі можна одержати шляхом введення еліптичних координат (див. рис. 3.17):

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{r_{AB}}; \quad v = \frac{r_A - r_B}{r_{AB}}; \quad \varphi, \quad (3.71)$$

де r_A та r_B – відстані від електрона до ядер; r_{AB} – відстань між ядрами А та В; φ – кут обертання навколо осі, що з'єднує ядра.

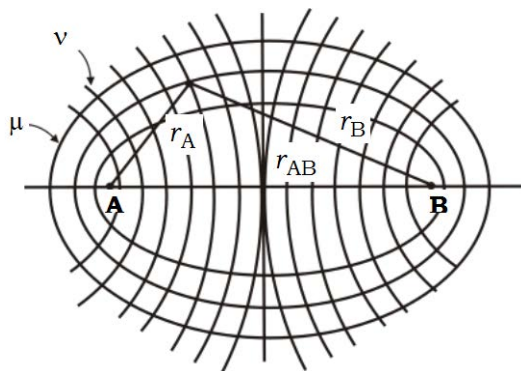


Рис. 3.17. Еліптичні координати

Уведення еліптичних координат (μ , v , φ) дає можливість розділити змінні (як це було зроблено для атома гідрогену, див. підрозд. 2.1), подаючи хвильову функцію (молекулярну орбіталь) у вигляді добутку:

$$\psi = M(\mu)N(v)\Phi(\varphi) \quad (3.72)$$

і мати точні значення енергії та хвильових функцій. Можливість одержання МО, єдиної для всієї системи (без розкладання її на АО), доводить фізичну реальність самої ідеї існування молекулярних орбіталей.

Зауважимо, що метод МО у варіанті ЛКАО є наближенням, але він гнучкий і універсальний. Так, для багатоатомних нелінійних молекул еліптичні координати неможливо застосувати.

Тепер порівняємо методи МО та ВЗ. Обидва вони є певним наближенням. Для якісного опису властивостей молекул метод МО має деякі переваги перед методом ВЗ. У першу чергу тому, що він є хорошою основою для опису електронних спектрів. Завдяки йому можна досліджувати як частинки з парним числом електронів зв'язку, так і з непарним, які незручні для опису методом ВЗ. За допомогою методу МО вивчаються як гомо-, так і гетероядерні молекули; метод ВЗ придатний в основному для вивчення властивостей ковалентних молекул, а для опису полярних молекул необхідна додаткова концепція резонансу.

Метод МО має, однак, і свої недоліки. Розрахунки за Гайтлером – Лондоном дають для енергії зв'язку в молекулі водню 3,14 еВ, а простий метод МО–ЛКАО – тільки 2,68 еВ (експериментальне значення $\Delta E_{H_2} = 4,747$ еВ), тобто метод МО дає гірший результат для ΔE_{H_2} , ніж метод ВЗ).

Метод МО в його простому варіанті може іноді привести й до якісно неправильних результатів. При збільшенні кількості електронів у молекулах насичуваність зв'язку відображається методом МО правильно, але при взаємодії між атомом і молекулою картина порушується. Розглянемо систему ($H_2 + H$) як конфігурацію H_3 , тобто коли атом гідрогену підходить до молекули водню з утворенням рівнобічного трикутника. Методом МО з трьох атомних орбіталей легко сконструювати три МО з енергіями:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_H + 2\beta \\ E_2 &= E_3 = E_H - \beta \end{aligned} \right\}. \quad (3.73)$$

де β – резонансний інтеграл між атомами гідрогену (для конфігурації рівнобічного трикутника всі β_{H-H} між собою однакові).

Повна енергія комплексу H_3 з трьома електронами така:

$$E_{H_3} = 2E_1 + E_2 = 3E_H + 3\beta \quad (3.74).$$

Енергія системи молекула H_2 плюс атом H у цьому наближенні буде

$$E_{H_2+H} = 2(E_H + \beta) + E_H = 3E_H + 2\beta \quad (3.75).$$

Величина β – від’ємна, отже $E_{\text{H}_3} < E_{\text{H}_2+\text{H}}$, тобто при утворенні комплексу H_3 з молекули H_2 та атома H енергія зменшується, що суперечить експерименту й методу ВЗ.

Для того, щоб при використанні методів МО та ВЗ результати були правильними, їх необхідно уточнювати.

У методі МО орбіталь $\sigma_g 1s = \psi_b$ може мати два електрони, тому просторова частина МО всієї молекули водню матиме такий вигляд:

$$\Psi_{\text{МО}}(1,2) = \psi_b(1)\psi_b(2). \quad (3.76)$$

Обчислюючи енергію зв’язку із застосуванням функції (3.76) отримуємо 2,70 еВ, що значно відрізняється від експерименту. Для поліпшення результатів можна скористатися підходами, які були використані при розрахунках енергії молекулярного іона гідрогену. Справді, варіювання ефективного заряду в методі МО дає набагато кращий результат $\Delta E_{\text{H}_2} = 3,49$ еВ при $Z_{\text{еф}} = 1,197$. Метод МО у розглянутому варіанті – це одноелектронне наближення. У його рамках найкращий результат дає метод самоузгодженого поля. Енергія зв’язку в молекулі H_2 , розрахована цим методом становить 3,62 еВ. Нагадаємо, що в простому варіанті методу МО в гамільтоніані (3.45) відсутній член, що відповідає за міжелектронне відштовхування, а в методі самоузгодженого поля це відштовхування враховано (у гамільтоніан уведено член $\sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}$).

Урахування варіювання ефективного заряду $\tilde{Z}$ і поляризації можна провести і в рамках методу ВЗ, що поліпшує результати, а саме: варіювання $\tilde{Z}$ дає для енергії зв’язку в молекулі водню 3,78 еВ при $Z_{\text{еф}} = 1,166$, а варіювання $\tilde{Z}$ плюс поляризація – 4,04 еВ порівняно з 3,14 еВ при використанні найпростішого варіанту методу Гайтлера – Лондона.

Величини $Z_{\text{еф}}$, розраховані за методами МО та ВЗ, близькі між собою і значно менші, ніж для іона H_2^+ . Зменшення $Z_{\text{еф}}$ у молекулі водню порівняно з іоном H_2^+ ураховує міжелектронне відштовхування зв’язуючих електронів. Верхньою межею для $\tilde{Z}$ в іоні H_2^+ є $Z_{\text{He}^+} = 2$, а для $\tilde{Z}$ у молекулі водню – $Z_{\text{еф}}$ атома гелію (якщо можна було б провести “злиття” ядер А та В у молекулі водню при $r_{\text{AB}} = 0$, то вона перетворилася б на атом гелію), що дорівнює 1,6875.

Хоча поліпшення хвильової функції дає кращі результати для обох методів, проте за методом МО енергія зв'язку на 0,3–0,4 еВ менша, ніж за методом ВЗ.

Зіставимо тепер хвильові функції методів МО та ВЗ. Якщо підставити у вираз (3.76) значення ψ_b з формули (3.47), то

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{МО}}(1,2) &= [1s_A(1) + 1s_B(1)] [1s_A(2) + 1s_B(2)] = \\ &= 1s_A(1) \cdot 1s_B(2) + 1s_A(2) \cdot 1s_B(1) + \\ &+ 1s_A(1) \cdot 1s_A(2) + 1s_B(1) \cdot 1s_B(2) = \Psi_c + \Psi_i.\end{aligned}\quad (3.77)$$

Перші два члени цієї функції (Ψ_c) повністю збігаються з відповідною функцією Гайтлера – Лондона (3.20), а два інші (Ψ_i) – це іонні стани: $H_A^- H_B^+$ і $H_A^+ H_B^-$. Отже, функція Гайтлера – Лондона відрізняється від повної хвильової функції методу МО відсутністю іонних станів. Останні можна врахувати в методі ВЗ (як це було зроблено для полярних молекул), а саме:

$$\Psi = c_k \Psi_c + c_i \Psi_i = N(\Psi_c + \lambda \Psi_i), \quad (3.78)$$

де $\lambda = c_i/c_c$; N – нормувальний множник.

Внесок іонних станів такий:

$$\varphi = \frac{c_i^2}{c_c^2 + c_i^2} = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2}. \quad (3.79)$$

Енергія зв'язку після розрахунків основного стану молекули водню згідно з функцією (3.78) та варіацією параметра λ становить 4,12 еВ. Це кращий результат, ніж дає функція Гайтлера – Лондона без урахування іонних станів (але з урахуванням поляризації та екранування).

Параметр λ невеликий, максимальне його значення, яке майже точно відповідає рівноважній відстані у молекулі водню, дорівнює 0,25 (див. рис. 3.18) (при $r \rightarrow \infty$ $\lambda \rightarrow \infty$). Внесок іонних станів (φ) при такому значенні λ згідно з формулою (3.79) дорівнює приблизно 0,06.

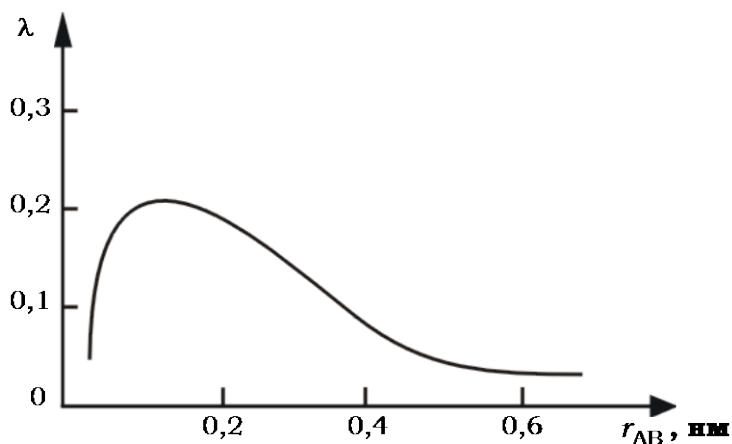


Рис. 3.18. Залежність параметра λ від між'ядерної відстані в молекулі водню

Функція МО (3.77), для якої $\lambda = 1$, дає неправильні результати, причому при $r \rightarrow \infty$ вона передбачає рівномірне розщеплення молекули водню як на атоми Н, так і на іони H^+ та H^- . Оскільки енергія іонізації атома гідрогену набагато більша, ніж його спорідненість до електрона, то енергія системи $\text{H}^+ + \text{H}^-$ – набагато вища, ніж для системи $\text{H} + \text{H}$.

Функція МО дає гірший результат, ніж функція Гайтлера – Лондона, тому що рух електронів на МО не скорельований – $|\Psi_{\text{МО}}^2| = |\psi_b(1)|^2 \cdot |\psi_b(2)|^2$, тобто електрони рухаються незалежно один від одного. У функції Гайтлера – Лондона $\Psi_c = 1s_A(1) \cdot 1s_B(2) + 1s_A(2) \cdot 1s_B(1)$ рух електронів не є незалежним, тобто коли перший електрон розташований біля ядра А, то другий – біля ядра В і навпаки. Електрони уникають один одного й це призводить до зниження енергії. Коли ж обидва електрони знаходяться біля одного ядра, міжелектронне відштовхування зростає і енергія збільшується. Зауважимо, що саме міжелектронне відштовхування є причиною високої енергії іонних станів.

Властивість електронів розташовуватися біля різних ядер називається *право-лівою* кореляцією. Урахування кореляції руху електронів дає для енергії зв'язку кращі результати за методом валентних зв'язків порівняно з методом МО, де кореляція не враховується. Право-ліва кореляція – це тенденція, а не закономірність. У методі ВЗ вимога до електронів (вони повинні знаходитися біля різних ядер)

надто сувора, тому запровадження іонної складової, яка певною мірою дає змогу обом електронам перебувати біля одного ядра, дає де-що кращі наслідки. Проте, як показують розрахунки, іонна складова дуже мала, тому функція МО, котра взагалі не враховує тенденцію електронів міститися біля різних ядер, дає гірші результати, ніж функція ВЗ, яка перетворює тенденцію в закономірність.

Для поліпшення результату в методі ВЗ, необхідно вийти за межі суто ковалентного зв'язку та врахувати іонну складову. Для подальшого поліпшення методу МО необхідно враховувати взаємодію різних МО – так звану *конфігураційну взаємодію*. Функція, яка її враховує, має такий вигляд:

$$\Psi = (\psi_b)_{1,2} + \kappa (\psi_a)_{1,2} = [1s_A(1) + 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) + 1s_B(2)] + \kappa [1s_A(1) - 1s_B(1)] \cdot [1s_A(2) - 1s_B(2)]. \quad (3.80)$$

Якщо розкрити дужки та звести подібні члени, то матимемо:

$$\Psi = (1 - \kappa) \psi_c + (1 + \kappa) \psi_i = N \left[\psi_c + \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \psi_i \right]. \quad (3.81)$$

При $\lambda = \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa}$ функція (3.81), котра враховує конфігураційну взаємодію, еквівалентна функції (3.78) методу ВЗ, який ураховує резонанс ковалентного та іонного станів, тобто якщо уточнити метод ВЗ додаванням іонних станів, а метод МО шляхом конфігураційної взаємодії, то результати обох методів збігаються.

Отримана величина 4,12 еВ для енергії зв'язку в молекулі водню (ВЗ з іонними членами чи МО з конфігураційною взаємодією) виявилася ще значно меншою, ніж експериментальна. Х.М. Джеймс і А.С. Кулідж крім право-лівої кореляції врахували також азимутальну і радіальну (див. підрозд. 2.2) і одержали результат 4,72 еВ, який лише на 0,027 еВ відрізняється від експериментального. В. Колос і К. Рутан провели ще досконаліші розрахунки й отримали для енергії зв'язку $D = 4,74$ еВ при $D_{\text{експ}} = 4,7466 \pm 0,0007$ еВ. Ще точніші обчислення зробили В. Колос і М. Волневич. Вони знайшли, що $D = 36117,4$ см⁻¹ (1 еВ = 8066,1 см⁻¹), тоді як у літературі наводилася експериментальна величина $D_{\text{експ}} = 36113,6 \pm 0,3$ см⁻¹. Виявилось, однак, що уточнення потребує саме $D_{\text{експ}}$. Точні вимірювання Г. Герцберга дали змогу встановити, що $D_{\text{експ}} = 36117,3 \pm 1,0$ см⁻¹, що добре узгоджується з теоретичною величиною. Отже, розрахунок енергії зв'язку можна довести до дуже високого ступеня точності.

Розділ 4

БАГАТОАТОМНІ МОЛЕКУЛИ

§ 4.1. Багатоатомні молекули – метод валентних зв'язків

Для характеристики зв'язку у двохатомних молекулах використовують такі параметри, як енергія, довжина, полярність зв'язку тощо, у багатоатомних – ситуація складніша. Так, у молекулі CO_2 хімічним зв'язком сполучені три атоми, вона має лінійну конфігурацію, причому атом С розташований посередині. Атоми кисню зв'язані з атомом карбону і практично не зв'язані один з одним, тому в молекулі CO_2 є два зв'язки карбон – кисень і немає зв'язку кисень – кисень. Отже, є можливість ділити багатоатомну молекулу на окремі фрагменти, в яких зв'язок здійснюється між сусідніми атомами.

Фрагментація багатоатомної молекули є припущенням, проте для багатьох молекул воно наближається до дійсності. Про сполуки, у яких зв'язки є багатоцентровими й де не завжди можна провести фрагментацію, ітиметься в наступному розділі. У цьому ж розділі розглядаються багатоатомні молекули, до яких можна застосувати наближення двоцентрових локалізованих зв'язків між атомами. Як і для двохатомних молекул, у цьому випадку окремі зв'язки можна описати деякими кількісними параметрами.

Проаналізуємо характеристики зв'язку між даною парою атомів (у фрагменті) при переході від одної багатоатомної молекули до іншої (табл. 4.1). З цієї таблиці видно, що в обраних фрагментах різних молекул практично зберігається сталість відстаней між атомами (довжина зв'язків).

Таблиця 4.1. Довжина деяких зв'язків у різних сполуках

Фрагмент X-Y	r_{X-Y} , нм	Сполука, яка містить зв'язок
N-H	0,1017 0,1016 0,1014 0,1010 0,1030	NH ₃ N ₂ H ₄ NH ₂ Cl NH ₂ OH-цис NH ₂ OH-транс
C=O	0,1162 0,1164 0,1174 0,1160 0,1166 0,1210	CO ₂ COS COF ₂ COFCl COCl ₂ H ₂ CO
C-Cl	0,1766 0,1750 0,1767 0,1770 0,1780 0,1770 0,1759 0,1746 0,1750	CCl ₄ CF ₃ Cl CHCl ₃ CH ₂ Cl ₂ CH ₃ Cl CHFCIB CH ₂ FCl COCl ₂ COFCl

Характерною величиною для даного зв'язку є його енергія. Гомологічний ряд насичених вуглеводнів – це добрий матеріал для перевірки сталості енергій зв'язків C-C та C-H. Ці енергії можна розрахувати за теплою утворення сполук (табл. 4.2). Як видно з табл. 4.2, енергії зв'язків C-C та C-H у деяких алканів практично сталі.

Таблиця 4.2. Енергії зв'язків С-С і С-Н

Зв'язок	Енергія, кДж/моль	Реакція
С-Н	430 ± 12 457 ± 12 442 ± 12 425 ± 4 443 ± 9 410 ± 4	$\text{CH}_2^\bullet \rightarrow \text{CH}^\bullet + \text{H}^\bullet$ $\text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{CH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet$ $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2^\bullet + \text{H}_2$ $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{H}^\bullet$ $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^\bullet + \text{H}^\bullet$ $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{H}^\bullet$
Середнє значення $\epsilon_{\text{C-H}}$	436 ± 10	
С-С	369 ± 8 353 ± 6 342 ± 8 357 ± 8 360 ± 6 347 ± 8 343 ± 8	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ $\text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ $n\text{-C}_5\text{H}_{12} \rightarrow n\text{-C}_4\text{H}_{10}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}^\bullet + \text{CH}_3^\bullet$ $n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet + n\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$
Середнє значення $\epsilon_{\text{C-C}}$	353 ± 8	

Розглянемо ще один приклад, який ілюструє можливість фрагментації в молекулах. Візьмемо три такі лінійні молекули: CO_2 , COS і CS_2 . У молекулі CO_2 $r_{\text{C=O}} = 0,1162$ нм, у COS – $0,1164$ нм. У молекулі CS_2 $r_{\text{C=S}} = 0,1553$ нм, а в COS – $0,1559$ нм. За реакцією $\text{CO}_2 + \text{CS}_2 = 2\text{COS}$ молекули розщеплюються й потім із них утворюються по два зв'язки: C=O і C=S . Якщо енергія цих зв'язків стала величиною, то ΔH^0 наведеної реакції не повинна значно відрізнятись від нуля. Термохімічні дані це підтверджують – $\Delta H^0 = 3,3$ кДж/моль.

У разі відсутності кратних зв'язків між кожною парою атомів у багатоатомних молекулах існує двоелектронний двоцентровий зв'язок, який, згідно з методом ВЗ, описується функцією

Гайтлера – Лондона (функцією зв'язку). Відповідно до методу ВЗ *валентність* атома – це кількість зв'язків, які він може утворювати, і визначається кількістю *неспарених* електронів.

Елементи першої та сьомої груп мають один неспарений електрон (конфігурації, відповідно, s^1 і s^2p^5), отже, вони одновалентні, елементи шостої групи (конфігурація s^2p^4 має два неспарені електрони) – двохвалентні; п'ятої групи (конфігурація s^2p^3 має три неспарені електрони) – трьохвалентні.

Якщо розглянути електронні конфігурації s^2p^2 , s^2p^1 та s^2 елементів (неперехідних) IV, III та II груп відповідно, то можна допустити, що елементи IV групи мають бути двовалентними, III – одновалентними, а II групи – нульвалентними (аналогічно гелію, який має конфігурацію $1s^2$). Валентність 2 зустрічається в елементів IV групи, а валентність 1 – III групи. Проте для цих груп більш характерні валентності 4 та 3.

Цей факт можна пояснити переходом атомів у *збуджений стан*: sp^3 – у елементів IV групи та sp^2 – для III групи. Чотири й, відповідно, три неспарені електрони дають шукані валентності 4 та 3. Витрата енергії на перехід електрона до збудженого стану компенсується утворенням двох додаткових зв'язків. Наприклад, енергія $2s \rightarrow 2p$ переходу в атомі карбону дорівнює 418 кДж/моль, а енергія двох C–H-зв'язків (див. табл. 4.2) становить 872 кДж/моль. З цієї самої причини елементи II групи не нуль-, а двовалентні (збудження $s^2-s^1p^1$ дає два неспарені електрони). Оскільки збудження в усіх випадках дає два додаткові неспарені електрони, то для багатьох елементів характерні валентні стани, що відрізняються саме на два, наприклад, Tl – 1 і 3; Sn, Pb – 2 та 4; As, P, Sb – 3 та 5; S, Se, Te – 2, 4, 6; Cl, Br, I – 1, 3, 5, 7.

При розпаровуванні електронів необхідна наявність відносно близько розташованої (за енергією) орбіталі. Щоб збільшити валентність оксигену чи фтору, необхідно перевести електрон із $2p$ -АО на $3s$ -АО, що енергетично невигідно й не компенсується енергією хімічних зв'язків, які утворюються, отже, ці елементи ніколи не виявляють валентності, більшої ніж 2 або 1. Проте для їхніх аналогів S і Cl (та інших халькогенів і галогенів) збудження пов'язане з переходом $np \rightarrow nd$, що потребує значно меншої енергії. Тому сульфур і хлор можуть реалізувати максимальну (а також проміжні) валентність, яка дорівнює кількості електронів у зовнішньому шарі (6 і 7). Відносно

близько розташовані вакантні d -орбіталі вміщують до п'яти неспарених електронів, що разом з одною s - і трьома p -орбіталями дає змогу розмістити шість електронів сульфуру та сім хлору. Така ж ситуація характерна й для елементів V групи: фосфор, а також арсен, стибій, бісмут мають валентності п'ять поряд із валентністю три, наприклад, відомі хлориди PCl_3 та PCl_5 , але сполука NCl_5 невідома. Наявність у елементів V–VII груп з $n \geq 3$ вакантних d -орбіталей з однаковим головним квантовим числом сприятлива для збудження валентності не тільки тому, що зі збільшенням n зменшується енергетична відстань $np \rightarrow nd$, а й унаслідок близькості радіальних розподілів np - та nd -орбіталей, що дає змогу їм ефективно перекриватися й залучає тим самим nd -орбіталі до зв'язку. Практична відсутність перекривання $3s$ -АО з $2s$ - і $2p$ -АО та велика енергетична відстань $2p \rightarrow 3s$ не дають можливості елементам другого періоду (нітрогену, кисню, фтору) мати більшу валентність.

Однократно іонізовані нітроген (N^+) і кисень (O^+) мають відповідно конфігурації $2sp^3$ та $2s^2p^3$ і можуть виявляти валентності 4 та 3, наприклад, в іонах NH_4^+ і H_3O^+ . Особливо слід зупинитися на “п'ятивалентності” нітрогену. Усі молекули, в яких нітроген “п'ятивалентний” – N_2O_5 , HNO_3 тощо, мають великі дипольні моменти, тобто п'яти ковалентних зв'язків нітроген не утворює (вище вже відмічалося, що сполука NCl_5 не існує).

У тому випадку, коли збудження електрона потребує великих витрат енергії, компенсувати це можна лише тоді, коли в утворенні зв'язку беруть участь сильно електронегативні атоми, що здатні захопити й міцно утримувати слабо зв'язаний електрон. З дуже електронегативними елементами (кисень, фтор) утворюють сполуки навіть благородні гази. Для них енергія збудження $np \rightarrow (n+1)s$ максимальна (як і енергія іонізації) серед елементів даного періоду, проте вона зменшується, як і для всіх елементів, із збільшенням n . Тому гелій, неон і аргон залишаються благородними, а криптон та, особливо, ксенон утворюють відносно стійкі сполуки: KrF_2 , XeF_2 , XeF_4 , XeOF_4 , XeF_6 . Слід зауважити, що у ксенону з'являється можливість збудження валентності за схемою $5p \rightarrow 4f$, що певно й відрізняє ксенон від інших благородних газів за можливістю утворювати хімічні зв'язки.

Валентність, що зумовлена кількістю локалізованих пар електронів, називається *ковалентністю*. Для іонного зв'язку можна ввести поняття *ступеня окиснення*. Кількість зовнішніх електронів, яку атом може віддати, дорівнює заряду катіона, що утворюється при іонізації,

і називається *позитивним ступенем окиснення*. Кількість електронів, яку він може прийняти, називається *негативним ступенем окиснення*. Позитивні ступені окиснення характерні для металів, наприклад: (+1) – для натрію, (+2) – для кальцію, (+3) – для алюмінію тощо. Негативні ступені окиснення зустрічаються в неметалів: (–1) – для фтору, хлору, (–2) – для кисню, (–3) – для нітрогену тощо.

Позитивний ступінь окиснення елемента часто збігається з номером (M) групи періодичної системи Менделєєва, де він розташований (і збігається з “валентністю за киснем”). Негативний ступінь окиснення часто дорівнює $(8 - M)$ (так звана “валентність за воднем”). Це поняття можна поширити на полярні молекули. При цьому більш електронегативному атому надається негативний заряд, що утворюється при локалізації на ньому всіх зв’язуючих електронних пар. Так, у H_2O ступінь окиснення кисню дорівнює (–2), водню (+1); у NH_3 : нітрогену – (–3), водню – (+1); у HNO_3 : кисню – (–2), водню – (+1), нітрогену – (+5). При обчисленні ступеня окиснення враховується, що молекула повинна бути електронейтральною системою.

Ковалентність і ступінь окиснення часто збігаються (за абсолютною величиною). Так, у HCl хлор і водень одновалентні й ступені окиснення дорівнюють відповідно (–1) та (+1); у H_2O водень одновалентний, кисень двовалентний, ступінь окиснення водню – (+1), кисню – (–2). Проте в пероксиді водню кисень двовалентний, а ступінь його окиснення (–1); у NH_4Cl нітроген утворює чотири ковалентні зв’язки, а ступінь його окиснення (–3). У нітратах і HNO_3 ступінь окиснення нітрогену становить (+5).

До зміни ступеня окиснення чутливими є енергії зв’язку основних електронів, які можна визначити методом РФЕС – рентгенофотоелектронної спектроскопії. У цьому методі речовина опромінюється високоенергетичними рентгенівськими квантами з енергією ($h\nu$). Енергія зв’язку ($E_{\text{зв}}$) відповідного (зокрема основного) електрона визначається із співвідношення:

$$E_{\text{зв}} = h\nu - E_{\text{кін}}, \quad (4.1)$$

де $E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія електрона, вибитого з певної атомної орбіталі.

Енергія зв’язку тим більша, чим більший позитивний ступінь окиснення елемента внаслідок певного дезекранування електронів остова, і навпаки, для негативних ступенів окиснення “хімічний зсув” є

від'ємною величиною. Це положення добре ілюструється даними для нітрогену, який знаходиться в різних валентних станах в комплексній сполуці $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ (рис. 4.1), а також даними для сполук ксенону (рис. 4.2).

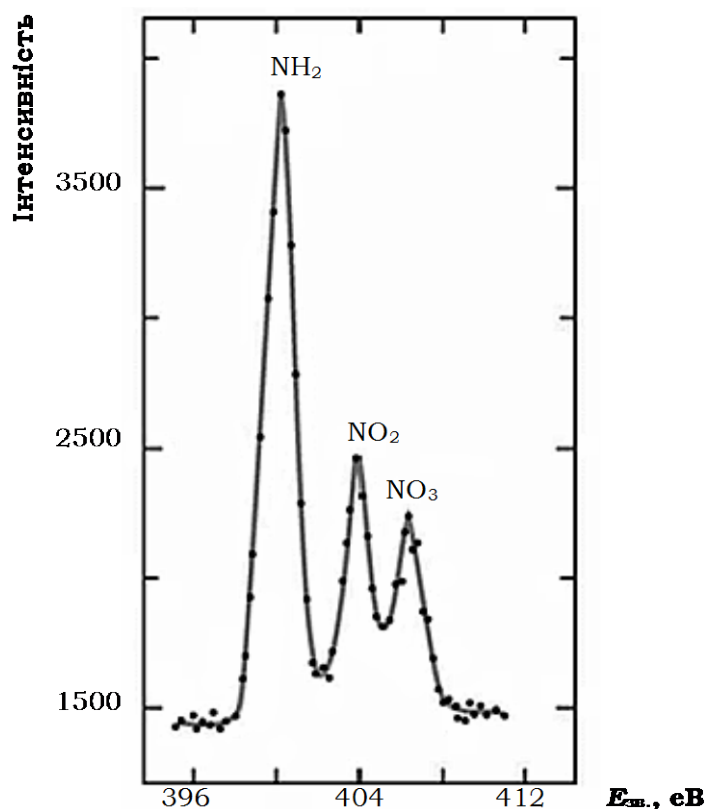


Рис. 4.1. Енергія зв'язку 1s електронів нітрогену у $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$

Звичайно, залежність (E_{3g}) від ступеня окиснення є лише відображенням залежності енергії зв'язку орбитальних електронів від реального заряду на атомах. Ця залежність справді існує, її добре ілюструє рис. 4.3, де наведено залежність хімічного зсуву (ΔE_{3g}) для 2p-орбитальних електронів сульфору від ефективного заряду на атомі.

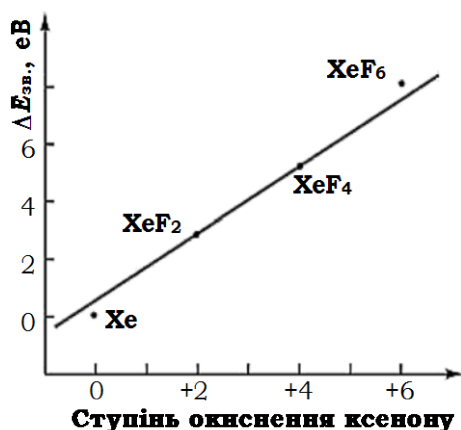


Рис. 4.2. Залежність відносних енергій зв'язку $3d_{5/2}$ -електронів оболонки ксенону від ступеня його окиснення

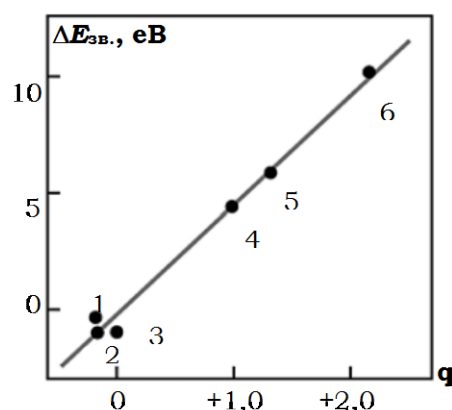
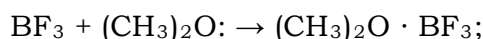


Рис. 4.3. Залежність зсуву лінії S_{2p} у різних сполуках сульфуру від ефективного заряду (q): 1 – H_2S ; 2 – CS_2 ; 3 – C_4H_4S ; 4 – SO_2 ; 5 – SO_2F_2 ; 6 – SF_6

Утворення двоелектронного двоцентрового зв'язку може відбуватися не тільки внаслідок спарення електронів сусідніх атомів, а й іншим шляхом, а саме: один з атомів надає пару електронів, а інший – вакантну орбіталь. Такий зв'язок називається *донорно-акцепторним*. Наприклад, атом нітрогену в молекулі аміаку має неподілену пару електронів і утворює донорно-акцепторний зв'язок з протоном, який має вакантну s -орбіталь:



Атом бору в конфігурації sp^2 має одну вакантну p -АО й утворює зв'язки з донорами електронних пар:



Особливий інтерес становлять донорно-акцепторні сполуки бору з нітрогеном, які імітують сполуки карбону. Сполука BF_3-NF_3 – аналог гексафторетану; $BH_3-N(CH_3)_3$ імітує тетраметилметан; $B_3N_3H_6$ має структуру бензену (шестичленне плоске кільце з атомів бору та нітрогену, які чергуються).

При утворенні донорно-акцепторного зв'язку пара електронів узагальнюється, цей тип зв'язку відрізняється від “чисто” ковалентного (точніше, полярного, якщо пара електронів зміщена до одного з атомів) тільки “походженням”. В іонах NH_4^+ та BH_4^- усі зв'язки N–H і B–H ковалентні та, відповідно, еквівалентні всі атоми гідрогену. Заряди в NH_4^+ та BH_4^- на будь-якому з атомів гідрогену не локалізуються. Донорно-акцепторний зв'язок малополярний, оскільки донори електронних пар – це електронегативні елементи кінця періодів, вакантні орбіталі, навпаки, мають більш електропозитивні елементи, що приводить до своєрідної компенсації (див. підрозд. 3.3, властивості молекул CO та BF), а саме: донор, який дає електронну пару (у результаті на ньому має виникнути позитивний заряд), відтягує її до себе внаслідок різниці в електронегативностях. Донорно-акцепторний зв'язок збільшує валентні можливості атомів, відіграє суттєву роль у координаційних сполуках (див. розділ 5).

Теорія хімічного зв'язку в багатоатомних молекулах повинна пояснювати не тільки валентні властивості атомів, а й геометричну конфігурацію молекул. Двохатомні молекули можуть бути лише лінійними. Для триатомних існує вибір – молекула може бути або лінійною, або зігнутою.

Розглянемо триатомні молекули типу H_2X , де X – O, S, Se. Вони мають зігнуту структуру з кутом між зв'язками, близьким до 90° . Це можна пояснити таким чином.

В елементах X з атомною конфігурацією s^2p^4 є по два неспарених електрони, які знаходяться на орбіталях: p_x і p_y (електрони на s та p_z -орбіталях спарені й не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку, це незв'язуючі електрони). Хмари ймовірності для p_x - і p_y -орбіталей витягнуті вздовж відповідних осей, це й зумовлює зігнуту конфігурацію молекул H_2X . Перекривання p_x -хмари з хмарию $1s$ -орбіталі атома гідрогену максимальне, якщо атом гідрогену розмістити на відповідній відстані на осі x , і дорівнює нулю, якщо розмістити його на осі y (в останньому випадку всі додатні внески повністю скомпенсовані від'ємними, рис. 4.4). Відповідно до перекривання змінюється й резонансний інтеграл, який визначає міцність зв'язку.

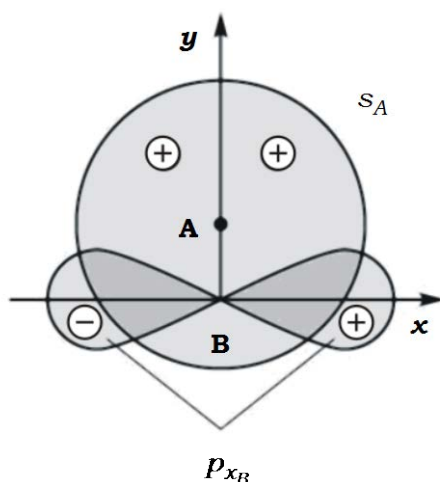


Рис. 4.4. Перекривання p_x -орбіталі з s -орбіталлю, розташованою на осі y

Урахування взаємодії між атомами гідрогену вносить поправку. Така “обмінна” взаємодія має характер відштовхування. Це приводить до збільшення кута H-X-H . У молекулі води відстань між атомами гідрогену мінімальна (із збільшенням головного квантового числа збільшується також протяжність p -орбіталей) і кут між зв’язками є максимальним – $104,5^\circ$. В інших молекулах H_2X кут H-X-H наближається до прямого; H-S-H – 92° ; H-Se-H – 91° ; H-Te-H – $90,25^\circ$. Додатковий внесок у відштовхування дають кулонівські сили. Молекула води полярна (різниця електронегативностей оксигену й гідрогену велика), і відштовхування між позитивно зарядженими атомами гідрогену досить значне. Інші молекули, навпаки, майже неполярні, і кулонівська взаємодія у них незначна. Слід відмітити, що в молекулах Me_2O , де Me – лужний метал, кулонівське відштовхування між катіонами таке велике, що ці молекули мають лінійну конфігурацію за мінімуму кулонівської взаємодії.

Елементи V групи мають електронну $s^2 p^3$ -конфігурацію. Три неспарені електрони повинні утворювати три взаємно перпендикулярні зв’язки. Дійсно, молекули YH_3 мають структуру піраміди з атомом Y у вершині та кутами між зв’язками, близькими до 90° : H-N-H – $107,8^\circ$; H-P-H – $93,5^\circ$; H-As-H – $91,8^\circ$; H-Sb-H – $91,3^\circ$. При переході від ніт-

рогену до стибію міжатомні відстані Н–У збільшуються, ступінь іонізації гідрогену зменшується і, відповідно, відхилення від валентного кута 90° зменшуються.

У розглянутих молекулах H_2X та YH_3 усі зв'язки між гідрогеном і центральним атомом для даної молекули еквівалентні (за довжиною, енергією, полярністю тощо). Ця еквівалентність є наслідком рівноцінності p -орбіталей (p_x, p_y, p_z) центрального атома.

У елементів II–IV періодів унаслідок збудження валентностей крім p -орбіталей в утворенні зв'язку беруть участь s -орбіталі. Хоч p - та s -АО мають різну форму, усі зв'язки в молекулах типу CH_4 , BH_3 та інших еквівалентні. Це має місце тому, що зв'язок утворюють не самі s - та p -орбіталі, а так звані *гібридні орбіталі*. Процес гібридизації атомних орбіталей зумовлює еквівалентність орбіталей, які беруть участь у формуванні зв'язку.

Розглянемо найпростіший випадок, коли відбувається гібридизація однієї s - та однієї p -АО. sp -Конфігурація реалізується з конфігурації s^2 при збудженні електрона з s -орбіталі на p -орбіталь.

Згідно з правилами Гунда, стабільніший терм має максимальний спін, тобто спінова частина його хвильової функції симетрична (S_s), отже, за принципом Паулі, орбітальна частина має бути антисиметричною:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} s(1) & p(1) \\ s(2) & p(2) \end{vmatrix}. \quad (4.2)$$

Додавши та віднявши стовпчики визначника, матимемо

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi(1) & \chi(1) \\ \chi(2) & \chi(2) \end{vmatrix}, \quad (4.3)$$

де

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p); \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p). \end{aligned} \right\}. \quad (4.4)$$

Функції χ_1 та χ_2 – ортонормовані (з урахуванням цього вони виводяться з s - і p -АО). Обидві ці функції відповідають однаковій енергії:

$$E_{1,2} = \frac{E_s + E_p}{2}. \quad (4.5)$$

Дійсно,

$$E_1 = \int \chi_1 \hat{H} \chi_1 dV = \frac{1}{2} \int (s + p) \hat{H} (s + p) dV = \frac{H_{ss} + H_{pp}}{2} = \frac{E_s + E_p}{2},$$

оскільки $H_{sp} = \int s \hat{H} p dV = 0$ внаслідок ортогональності s - і p -орбіталей одного атома. Аналогічно

$$E_2 = \int \chi_2 \hat{H} \chi_2 dV = \frac{H_{ss} + H_{pp}}{2} = \frac{E_s + E_p}{2}.$$

Гібридні χ_1 - та χ_2 -орбіталі зображені на рис. 4.5. Вони еквівалентні й відрізняються лише орієнтацією “лопатеї”. sp -Гібридизація добре пояснює будову молекул MX_2 , де X – галоген або водень, M – лужноземельний метал. Усі ці молекули лінійні, зв'язки $M-X$ у них еквівалентні. Орбіталі χ_1 - та χ_2 - мають максимальне значення вздовж лінії зв'язку й забезпечують ефективне перекривання з орбіталями атомів галогенів або водню (див. рис. 4.5).

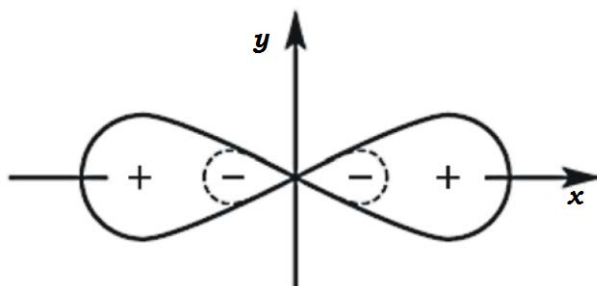


Рис. 4.5. sp -Гібридні орбіталі

Слід урахувати sp -гібридизацію й у двохатомних молекулах. Наприклад, при розгляді двохатомних молекул, утворюваних металами ІА та ІІА, урахування гібридизації сприяє зміцненню зв'язків у молекулах Me_2 (Me – лужний метал) порівняно з $s-s$ -зв'язком, а також дає стабільність молекулам M_2 (M – лужноземельний метал). Без урахування sp -гібридизації молекули M_2 взагалі не повинні були б існувати (аналогічно молекулі гелію). З позицій методу МО

sp -гібридизацію в молекулах Me_2 та M_2 можна тлумачити як розширення базису АО шляхом включення p -орбіталей.

Для пояснення геометрії 4- та 5-атомних молекул також використовуються уявлення про гібридизацію АО. Як і у випадку з sp -гібридними орбіталями sp^2 - та sp^3 -гібридні орбіталі одержують у вигляді лінійних комбінацій АО.

При sp^2 -гібридизації три атомні s -, p_x - і p_y -орбіталі утворюють три гібридні орбіталі:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x; \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y; \\ \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y\end{aligned}\quad (4.6)$$

Оскільки p_x - та p_y -АО лежать в одній площині, то й гібридні орбіталі розташовуються в цій площині (ХОУ). Орбіталь χ_1 орієнтована вздовж осі x . Неважко довести, що кут між χ_1 - і χ_2 -, а також між χ_2 - та χ_3 дорівнює 120° .

Отже, при sp^2 -гібридизації три гібридні орбіталі утворюють плоску фігуру з кутами 120° (рис. 4.6, а). Таку будову мають молекули BX_3 , AlX_3 , LaX_3 , де X – галоген. Нагадаємо, що електронна конфігурація атомів III групи у збудженому стані є sp^2 .

Унаслідок sp^3 -гібридизації утворюються чотири еквівалентні орбіталі з тетраедричною структурою і кутом між зв'язками $109^\circ 28'$:

$$\left\{\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{2}s + \frac{\sqrt{3}}{2}p_z; \\ \chi_2 &= \frac{1}{2}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z; \\ \chi_3 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z; \\ \chi_4 &= \frac{1}{2}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}p_z.\end{aligned}\right.\quad (4.7)$$

У цьому випадку орбіталь χ_1 зорієнтована вздовж осі z , орбіталь χ_2 розташована в площині XOZ (див. рис. 4.6, б).

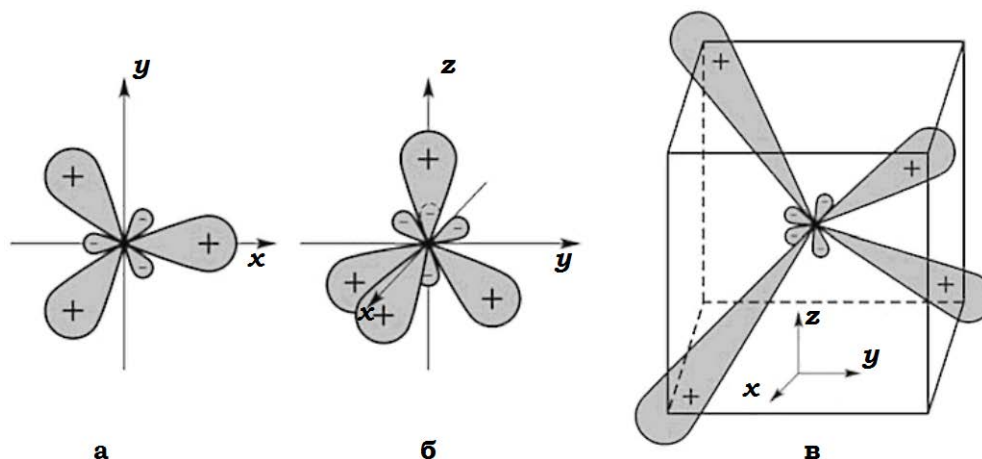


Рис. 4.6. а) sp^2 -, б) sp^3 - і в) sp^3 - (альтернативний варіант) гібридні орбіталі

Альтернативним є варіант, коли sp^3 -гібридні орбіталі зорієнтовані вздовж діагоналей квадрантів (див. рис. 4.6, в). У цьому варіанті в позначення гібридних орбіталей можна внести відповідні індекси, що позначають квадранти:

$$\left. \begin{aligned} \chi_{111} &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z); \\ \chi_{1\bar{1}\bar{1}} &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z); \\ \chi_{\bar{1}1\bar{1}} &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z); \\ \chi_{\bar{1}\bar{1}1} &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z). \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

Особливо важлива sp^3 -гібридизація для сполук карбону. Метан має структуру тетраедра, в інших алканах цей фрагмент повторюється. Наприклад, етан – це два тетраедри зі спільною вершиною. Зв'язки

$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ і $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ мають кут $109^\circ 28'$. У решти молекул парафінів кут, близький до тетраедричного, мають також зв'язки $\text{C}-\text{C}-\text{C}$. У циклопарафінах можливість змінювати орієнтацію менша. Наприклад, у молекулі циклопропану кут між зв'язками $\text{C}-\text{C}$ дорівнює 60° . Він відрізняється від тетраедричного, тому в цьому випадку перекривання sp^3 -орбіталей атомів карбону невелике, отже зв'язок $\text{C}-\text{C}$ слабкий. Тут можна говорити про кутову напругу зв'язків або про “зігнуті” зв'язки, які слабкіші за звичайні.

Іон NH_4^+ має структуру метану. Це свідчить про те, що чотири еквівалентні $\text{N}-\text{H}$ -зв'язки утворені sp^3 -гібридними орбіталями. Вважається, що sp^3 -гібридизація може відбуватися вже в молекулі аміаку, і протон приєднується до пари електронів, яка перебуває в sp^3 -гібридному стані. Так можна пояснити, чому кут $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ в аміаку дорівнює $107,8^\circ$ і він значно ближчий до тетраедричного, ніж до прямого. Аналогічне пояснення стосується й молекули води, яка має дві неподілені пари електронів. Кут $104,5^\circ$ у воді також більш наближений до тетраедричного, ніж до прямого. В електронній конфігурації інертного газу – s^2p^6 є чотири електронні пари. Вони можуть перебувати у стані sp^3 та “імітувати” метан. Якщо використати метод “об'єднаного” атома, то неважко побачити, що неон є “спільним” атомом для молекул HF , H_2O , NH_3 та CH_4 . При утворенні зв'язку електронна пара зміщується до атома гідрогену. У молекулі метану зміщуються всі чотири пари і зберігається тетраедрична симетрія. Згідно з правилом Р. Гілеспі відштовхування між неподіленими парами сильніші, ніж між тими, що беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. У молекулах води й аміаку на зв'язок з воднем потрібно, відповідно, дві або три пари, при цьому відштовхування між ними зменшується, кути між зв'язками $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ і $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ стають меншими, ніж тетраедричний.

У гідридах елементів V та VI груп періодичної системи електронні пари розташовані далеко одна від одної й відштовхування ще слабкіше. Крім того, із збільшенням головного квантового числа s - та p -орбіталі “розмазуються” у просторі, слабкіше перекриваються і менше піддаються гібридизації.

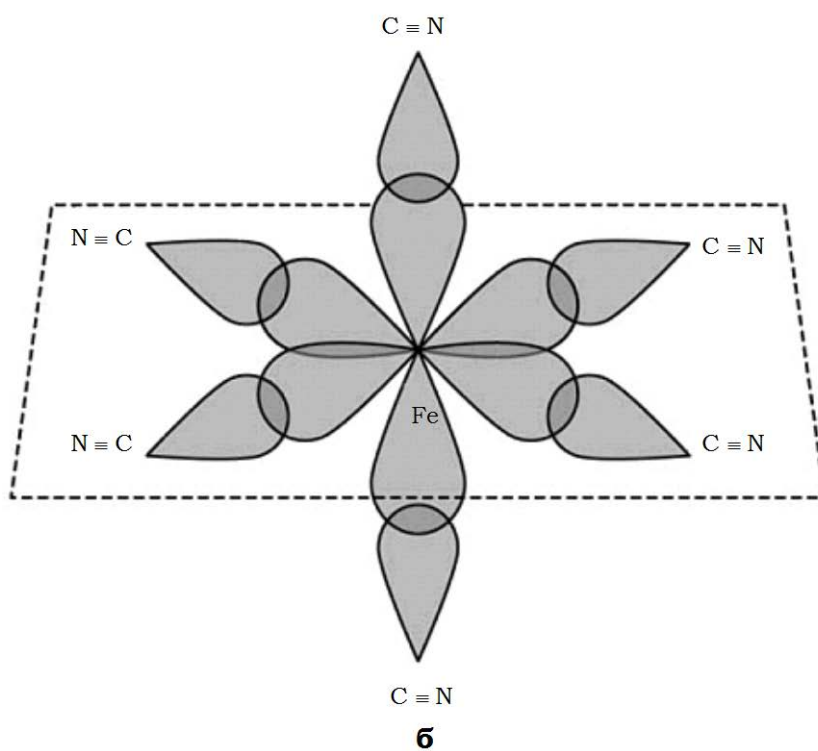
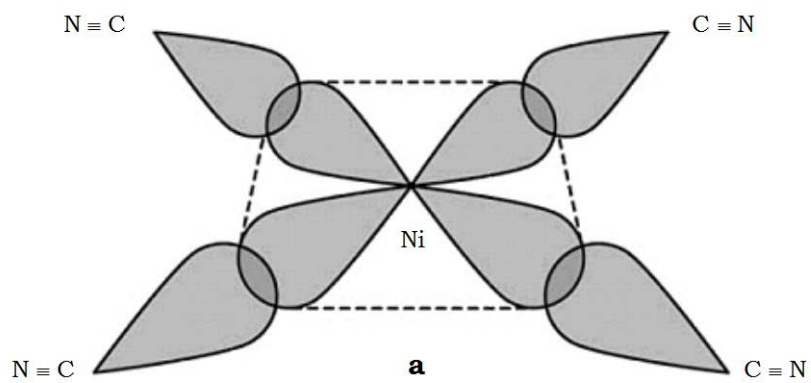


Рис. 4.7. dsp^2 -Гібридні орбіталі нікелю в $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (а)
і d^2sp^3 -гібридні орбіталі феруму у $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (б)

Таблиця 4.3. Типи гібридизації (σ -зв'язок)

Молекула	Конфігурація молекули	АО, що утворюють гібридні орбіталі
MX_2	Лінійна	$sp_z; d_{z^2} p$
MX_2	Зігнута	$p_z p_y; p_z d_{yz}; sp_y; sd_{yz}; d_{z^2} p_y; d_{z^2} d_{yz}$
MX_3	Трикутник	$sp_x p_y; d_{z^2} p_x p_y; sd_{x^2-y^2} d_{xy}; d_{z^2} d_{x^2-y^2} d_{xy}$
MX_3	Трикутна піраміда	$p_x p_y p_z; d_{x^2-y^2} d_{xy} p_z; d_{xz} d_{yz} p_z;$ $d_{z^2} p_x p_y; d_{z^2} d_{xz} d_{yz}; d_{z^2} d_{x^2-y^2} d_{xy};$ $sp_x p_y; sd_{xz} d_{yz}; sd_{x^2-y^2} d_{xy}$
MX_4	Тетраедр	$sp_x p_y p_z; sd_{xy} d_{xz} d_{yz}$
MX_4	Квадрат	$d_{x^2-y^2} sp_x p_y; d_{x^2-y^2} d_{z^2} p_x p_y$
MX_5	Тригональна біпіраміда	$d_{z^2} sp_x p_y p_z; d_{z^2} sd_{xy} d_{x^2-y^2} p_z$
MX_5	Тетрагональна піраміда	$d_{z^2} d_{x^2-y^2} sp_x p_y; d_{z^2} d_{x^2-y^2} p_z p_x p_y;$ $d_{z^2} d_{x^2-y^2} sd_{xz} d_{yz}; d_{z^2} d_{x^2-y^2} p_z d_{xz} d_{yz};$ $sd_{x^2-y^2} p_z p_x p_y; sp_z d_{x^2-y^2} d_{xz} d_{yz}$
MX_6	Октаедр	$d_{z^2} d_{x^2-y^2} sp_x p_y p_z$

Підключення до гібридизації d -орбіталей дає можливість для реалізації більш різноманітних структур. Наприклад, обмежуючись лише s - і p -АО, неможливо побудувати квадратні чи октаедричні гібридні орбіталі, характерні для комплексів перехідних металів (див. рис. 4.7). Типи гібридизації та АО, які утворюють відповідні гібридні орбіталі, включаючи s -, p - та d -орбіталі, наведено у табл. 4.3.

§ 4.2. Вчення про симетрію

Хімічний зв'язок у багатоатомних молекулах доцільно розглядати на основі вчення про симетрію. Для характеристики симетрії використовують її елементи та операції.

Елементи симетрії – це уявні точки, лінії або площини в тих об'єктах, що розглядаються. До елементів симетрії належать: площини, центр, осі тощо. Осі симетрії мають різний порядок, тобто кількість суміщень самого об'єкта із собою при повороті його навколо осі на 360° . Зустрічаються і складніші елементи симетрії – дзеркально-поворотні осі симетрії (суміщення самого об'єкта із собою при повороті на визначений кут навколо цієї осі та відображення у площині, яка перпендикулярна до осі повороту).

Операція симетрії – це дія над об'єктом, яка приводить його до суміщення із самим собою. До операцій симетрії належать: обертання (C_n), відображення у площині (σ) і невласне обертання (S_n), тобто обертання з одночасним відображенням у площині, перпендикулярній до осі обертання. Операцію (S_n) можна уявити як добуток двох операцій (добуток – це послідовне виконання кількох операцій симетрії, див. нижче):

$$S_n = C_n \cdot \sigma_h. \quad (4.9)$$

Між елементами та операціями симетрії існує зв'язок; операції обертання (C_n) припускають наявність осей симетрії, операції відображення (σ_h) пов'язані з наявністю площин симетрії, а операція (S_n) можлива при дзеркально-поворотних осях визначеного порядку.

Операції обертання C_n^m . Індекс n вказує на кількість суміщень самого об'єкта з собою при обертанні на 360° . Кут $360^\circ/n$ називають елементарним кутом обертання. Для C_2 він дорівнює 180° , для C_3 – 120° , C_4 – 90° і т. д. Індекс m указує кількість оборотів на елементарний кут: C_3^1 означає поворот на 120° ; C_3^2 – на 240° ; C_3^3 – на 360° . Отже, операція C_n^n тотожна з операцією спокою, яка позначається символом E .

Операції відображення σ доповнюються індексами h , v та d , тобто σ_h , σ_v , σ_d . Операція σ_h – це відображення в горизонтальній площині, тобто у площині, перпендикулярній до осі симетрії найвищого

порядку. Площини відображення для операції σ_v проходять через вісь симетрії вертикально. Операція σ_d – це відображення у вертикальних площинах симетрії, які проходять через бісектриси координатної площини XOY .

Операції невластного обертання S_n є “добутком” двох операцій симетрії: C_n та σ_h . Іноді вони мають спеціальні позначення. Так, операцію S_2 позначають буквою i та називають інверсією:

$$i = C_2 \cdot \sigma_h. \quad (4.10)$$

За наявності осі C_2 та перпендикулярної до неї площини в тілі можна виявити точку яка називається *центром інверсії*, або *центром симетрії*. Центр інверсії знаходиться посередині відрізків, які з'єднують еквівалентні точки фігури. У молекулі інверсія кожного атома через центр симетрії призводить до суміщення його з таким самим атомом.

Розглянемо ромбічну піраміду (симетрія C_{2v}). У неї є чотири операції симетрії: E – спокій, C_2 – обертання на 180° , σ_v' та σ_v'' – відображення у площинах (рис. 4.8). При всіх операціях на місці залишається висота піраміди, що проходить через точку “5” (загальна вимога – щоб за будь-якої операції залишалася незмінною хоча б одна точка).

Кількість операцій симетрії для даної фігури називається *числом симетрії*. Наприклад, молекула води (точкова група C_{2v}) має чотири операції симетрії: E , C_2 , σ_v' та σ_v'' , отже, число симетрії для неї дорівнює чотирьом. Молекула аміаку – тригональна піраміда (точкова група C_{3v}) має такі операції симетрії: E , C_3 , C_3^2 , σ_v' , σ_v'' , σ_v''' , отже, число симетрії для неї дорівнює шести.

Точкові групи симетрії поділяються на чотири типи:

1) ізотропні – сферичні (R_s), ікосаедричні (I та I_h), октаедричні (O та O_h) і тетраедричні (T , T_d та T_h);

2) дієдричні містять n взаємно перпендикулярних осей симетрії D_n , D_{nh} і D_{nd} ($n = 2, 3, 4, \dots, \infty$);

3) осьові мають тільки одну вісь симетрії порядку n : C_n , C_{nh} , C_{nv} ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$);

4) невласні осьові, або “альтернуючі”, S_n ($n = 1, 2, 3, \dots$), при $n = 1$ групи позначаються як C_s , при $n \geq 2$ як C_i ($S_2 = i$).

Кожну багатоатомну молекулу можна віднести до певної точкової групи. Приклади найпоширеніших точкових груп і молекул, які належать до них, наведено в табл. 4.4.

Таблиця 4.4. Точкові групи симетрії

Точкова група	Операції симетрії	Приклад
C_1	E	SiBrFClI;
C_2	E, C_2	H_2O_2
C_{2h}	E, C_2, σ_h	<i>транс</i> - $C_2H_2Cl_2$
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$	H_2O
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	NH_3
C_{4v}	$E, 2C_4, C_2, 4\sigma_v$	$[Cu(NH_3)_5]^{2+}$
$C_{\infty v}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v$	HCl
D_{2h}	$E, 3C_2, 2\sigma_v, \sigma_h$	N_2O_4 (плоска)
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	BCl_3 (плоска)
D_{4h}	$E, 2C_4, 4C_2, 4\sigma_v, \sigma_h$	$[PtCl_4]^{2-}$ (плоска)
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty C_2, \infty\sigma_v, \sigma_h$	N_2, CO_2
D_{2d}	$E, 3C_2, 2\sigma_d, S_4$	$CH_2=C=CH_2$
T_d	$E, 6S_4, 3C_2, 8C_3, 6\sigma_d$	CH_4
O_h	48 операцій	SF_6

Послідовне виконання кількох операцій симетрії називається їхнім *добутком*. З рис. 4.8, де наведено операції симетрії в точковій групі C_{2v} , видно, що $C_2 \cdot C_2 = E$; $\sigma'_v \cdot \sigma'_v = E$. Можна одержати ще кілька добутоків, наприклад $C_2 \cdot \sigma'_v = \sigma''_v$; $C_2 \cdot \sigma''_v = \sigma'_v$; $\sigma'_v \cdot \sigma''_v = C_2$.

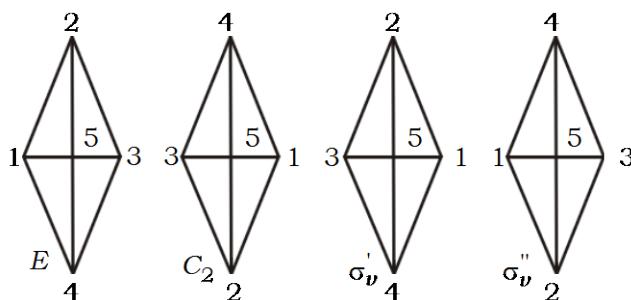


Рис. 4.8. Операції симетрії в точковій групі C_{2v}
(ромбічна піраміда вид зверху), точка “5” – вершина піраміди

Отже, добуток будь-яких двох операцій симетрії еквівалентний третій операції, яка характерна для даної точкової групи. У розглянутому випадку площини симетрії взаємно перпендикулярні, вісь симетрії розташована на перетині двох площин симетрії. Якщо добуток двох операцій симетрії не залежить від порядку їхнього виконання, то кажуть, що операції симетрії *комутують*, наприклад, $C_2 \cdot \sigma_v = \sigma_v \cdot C_2$. Проте якщо осі симетрії розташовані одна до одної під іншими, ніж 180° кутами, наприклад під кутом 120° у тригональній біпіраміді чи тригональній призмі, то багато операцій симетрії не комутують, отже, результат добутку залежить від порядку проведення операцій.

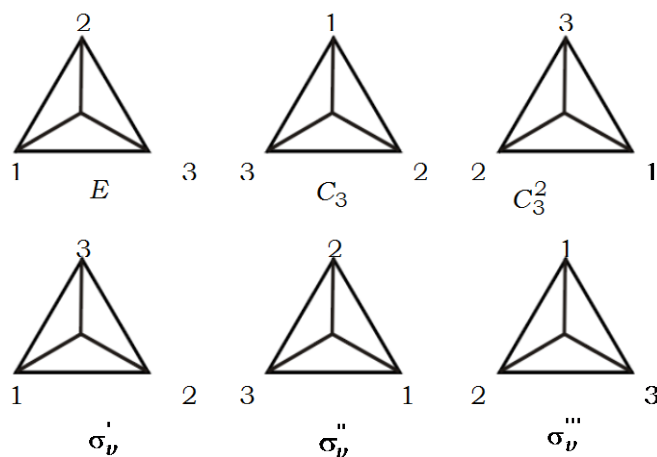


Рис. 4.9. Операції симетрії в точковій групі C_{3v}
(тригональна піраміда – вид зверху)

У тригональній піраміді (рис. 4.9), де площини симетрії розташовані під кутами 120° один до одного, результат залежить від порядку проведення операцій симетрії. Так, результат повороту на 120° (C_3) і наступного відображення у площині, що проходить через лівий нижній кут (σ_v'), еквівалентний відображенню у площині, яка проходить через вершину 2 (σ_v''). Якщо спочатку провести відображення у площині, що проходить через нижню ліву вершину (σ_v'), а потім повернути фігуру на 120° (C_3), то результат буде еквівалентним відображенню у площині, яка проходить через правий нижній кут (σ_v'''). Отже,

$$\sigma_v' \cdot C_3 = \sigma_v''; C_3 \cdot \sigma_v' = \sigma_v''; \sigma_v' \cdot C_3 \neq C_3 \cdot \sigma_v'.$$

Щоб кожного разу не робити послідовно певні операції на тій чи іншій фігурі, можна заздалегідь скласти таблицю множення операцій симетрії та з її допомогою швидко знаходити відповідний результат. Для точкової групи симетрії C_{2v} результат наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5. Таблиця множення для точкової групи C_{2v}

	E	C_2	σ_v'	σ_v''
E	E	C_2	σ_v'	σ_v''
C_2	C_2	E	σ_v''	σ_v'
σ_v'	σ_v'	σ_v'	E	C_2
σ_v''	σ_v''	σ_v''	C_2	E

Набір операцій симетрії для будь-якої точкової групи утворює множину, яка називається *групою*. Відповідний математичний апарат, а саме теоретико-груповий аналіз, можна застосувати для розв'язування багатьох задач теорії хімічного зв'язку.

Для того щоб множина була групою, необхідно щоб виконувалися такі вимоги:

1) Добуток будь-яких двох операцій, що входять у групу, також повинен бути операцією, яка належить до даної групи. У цьому, зокрема, можна пересвідчитися на прикладі операцій для точкової групи C_{2v} (операції E, C_2, σ_v' та σ_v''). Так, добуток C_2 на σ_v' дає операцію σ_v'' , яка також належить до групи C_{2v} .

2) Група повинна мати одиничну операцію – операцію спокою E . Добуток одиничної операції на іншу завжди комутативний, наприклад, $E \cdot C_2 = C_2 \cdot E = C_2$.

3) Має виконуватися закон асоціативності відносно добутку трьох операцій симетрії. Згідно з цим законом добуток результату множення перших двох операцій на третю повинен дорівнювати добутку першої операції на результат множення другої та третьої операцій. Наприклад, добуток $C_2 \cdot \sigma_v' \cdot \sigma_v''$ можна подати двояко: $(C_2 \cdot \sigma_v') \cdot \sigma_v''$ та $C_2 \cdot (\sigma_v' \cdot \sigma_v'')$. У першому випадку дістанемо (див. табл. 4.5): $(C_2 \cdot \sigma_v') \cdot \sigma_v'' = \sigma_v'' \cdot \sigma_v'' = E$; а в другому – $C_2 \cdot (\sigma_v' \cdot \sigma_v'') = C_2 \cdot C_2 = E$. З розглянутого прикладу видно, що результат множення однаковий як у першій, так і в другій послідовності. Закон асоціативності для операцій симетрії виконується без винятків.

4) Для кожної операції має бути зворотна операція. Добуток прямої та зворотної операцій залишає молекулу у вихідному положенні. У групі C_{2v} для операції C_2 зворотною операцією також є C_2 , для σ_v' – σ_v' тощо (див. табл. 4.5). У групі C_{3v} для операції C_3^2 зворотна операція – C_3^1 . У будь-якій точковій групі є операції симетрії, зворотні кожній із операцій, які існують у групі.

Дуже важливо встановити, як поведуть себе координати даної молекули, а також її атомні та молекулярні орбіталі при виконанні тих чи інших операцій симетрії. Ця проблема вирішується за допомогою *таблиць характерів*.

Як приклад розглянемо таблицю характерів для точкової групи C_{2v} (табл. 4.6). У стовпчиках таблиці наведено відповідні операції симетрії, а рядки містять характери незвідних зображень. Поведінку s -орбіталей, координати z (орбіталі p_z) та орбіталі d_{z^2} відносно центра

координат за дії операцій симетрії групи C_{2v} описує повносиметричне зображення A_1 . Ці орбіталі за будь-яких перетворень симетрії точкової групи C_{2v} є незмінними (усі характери дорівнюють +1). Орбіталь d_{xy} (див. рис. 2.7.) при перетвореннях симетрії групи C_{2v} має такі характери: 1, 1, -1, -1, тобто ідентичні характеристам зображення A_2 . Справді, при операції спокою (E) та обертанні навколо осі z на 180° (C_2) орбіталь d_{xy} АО залишається без змін. При відображенні у площинах XOZ і YOZ орбіталь d_{xy} змінює свій знак на протилежний. За такою самою процедурою відносять решту p - і d -орбіталей. Символами B позначають зображення, які змінюють свій знак при повороті навколо головної осі (у даному разі осі C_2).

Таблиця 4.6. Таблиця характерів групи C_{2v}

C_{2v}	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v'(xz)$	$\sigma_v''(yz)$	Координати або АО
A_1	1	1	1	1	z, z^2, s
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

Простежимо за поведінкою групи p_x -, p_y - та p_z -орбіталей за дії на них операцій симетрії точкової групи C_{2v} . У спокої всі вони залишаються на місці й характер зображення дорівнює трьом. При повороті навколо осі z на 180° (операція C_2) знак орбіталі p_z не змінюється, а орбіталі p_x і p_y змінюють знак на протилежний. Сума всіх цифр дорівнює: $+1 - 1 - 1 = -1$, отже, характер зображення за дії операції C_2 дорівнює (-1). При відображенні у площині XOZ знак змінює тільки орбіталь p_y , а при відображенні у площині YOZ – лише p_x , отже, характери зображень для операцій σ_v' та σ_v'' дорівнюють (+1).

Таким чином, для групи p -орбіталей одержуємо зображення Π з характеристиками 3, -1, +1, +1. У таблиці характерів точкової групи C_{2v} (див. табл. 4.6) такого зображення немає, проте його можна записати як суму простіших зображень.

Складне зображення має назву *звідного*, а прості зображення, які наведені в таблиці характерів, *незвідними*. Для зведення звідного зображення (Π) до суми незвідних (Γ_i) використовують формулу

$$\Pi = \sum_i a_i \Gamma_i, \quad (4.11)$$

де a_i – цілочисельні коефіцієнти, які знаходяться за формулою

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_{\Gamma_i} \chi_{\Pi i}. \quad (4.12)$$

Тут g – число симетрії; g_i – число операцій симетрії у класі i ; χ_{Γ_i} – характер незвідного зображення; $\chi_{\Pi i}$ – характер звідного зображення.

У наведеному прикладі число симетрії дорівнює 4, у кожному класі міститься лише одна операція симетрії й обчислення коефіцієнтів a_i дає

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1 \\ a_2 &= \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) \cdot 1] = 0 \\ a_3 &= \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1] = 1 \\ a_4 &= \frac{1}{4} [1 \cdot 1 \cdot 3 + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 \cdot (-1)] = 1 \end{aligned} \right\}. \quad (4.13)$$

Отже,

$$\Pi = A_1 + B_1 + B_2. \quad (4.14)$$

У справедливості цього результату неважко переконатися, якщо додати характери трьох незвідних зображень. З таблиці характерів 4.6 бачимо, що A_1 , B_1 і B_2 відповідають зображенням, за якими перетворюються координати x , y та z при всіх операціях симетрії групи C_{2v} .

Таблиця 4.7. Таблиця характеристик групи C_{3v}

C_{3v}	E	$2 C_3$	$3 \sigma_v$	Координати або АО
A_1	1	1	1	z, z^2, s
A_2	1	1	-1	-
E	2	-1	0	$(x, y); (xz, yz); (x^2-y^2, xy)$

У таблиці характеристик для точкової групи симетрії C_{3v} (табл. 4.7) операції симетрії згруповані за класами. Шість операцій поділено на три класи: спокій, дві операції обертання навколо осі третього порядку, три операції відображення у трьох вертикальних площинах. Серед незвідних зображень з'явилося двічі вироджене зображення E (не плутати з операцією спокою E). Справді, при обертанні на 120° координата x не просто змінює свій знак, а "зміщується" з координатою y . Незалежний розгляд поведінки орбіталей p_x і p_y або d_{xz} і d_{yz} неможливий.

Для високосиметричної точкової групи T_d наводимо таблицю характеристик (табл. 4.8). Молекули та іони, що мають симетрію T_d , такі: CH_4 , CCl_4 , $HgCl_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$ тощо. Зауважимо, що тут з'являється новий тип незвідних зображень – T (тричі вироджене). У цій таблиці, як і в попередніх, сума квадратів розмірностей зображень дорівнює числу симетрії, тобто $g = 1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24$.

Таблиця 4.8. Таблиця характеристик точкової групи T_d

T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$3 \sigma_d$	Координати або АО
A_1	1	1	1	1	1	s
A_2	1	1	1	-1	-1	-
E	2	-1	2	0	0	$z^2, x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	-
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z); (xz, yz, xy)$

Вчення про симетрію можна застосувати при виведенні гібридних орбіталей. Про гібридизацію та гібридні орбіталі досить докладно йшлося в підрозд. 4.1, тут розглянемо лише ті вимоги, які з погляду симетрії висуваються до атомних орбіталей, що утворюють гібридні орбіталі.

Для розв'язання цієї задачі необхідно встановити, якому зображенню має відповідати сукупність гібридних орбіталей. Звідне зображення потрібно звести до незвідних і визначити атомні орбіталі, які відповідають цим зображенням.

Розглянемо тригональну гібридизацію σ -типу. У цьому випадку три гібридні орбіталі розташовані під кутами 120° одна до одної. Для цієї фігури точкова група симетрії – D_{3h} (табл. 4.9).

Таблиця 4.9. Таблиця характеристик точкової групи D_{3h}

D_{3h}	E	$2 C_3^{(z)}$	$3 C_2$	σ_h	$2 S$	$3 \sigma_v$	Координати або АО
A_1'	1	1	1	1	1	1	z^2, s
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y); (x^2 - y^2, xy)$
E''	2	-1	0	-2	+1	0	(xz, yz)

Тепер необхідно послідовно провести всі операції симетрії та кожного разу визначати кількість зв'язків, які залишаються незмінними.

При операції спокою (E) усі три зв'язки залишаються на місці й характер зображення дорівнює трьом.

Під час обертання на 120° (операція C_3) жодний зв'язок не залишається на місці, отже, характер зображення дорівнює нулю.

Якщо кожний із зв'язків береться по черзі як вісь другого порядку, то при цьому на місці залишається тільки один зв'язок. Це означає, що характер зображення дорівнює одиниці.

При відображенні на площині σ -зв'язків останні не змінюють свій знак, отже, для операції σ_h характер зображення дорівнює трьом.

Операція S аналогічна операції C_3 і має нульовий характер, а операція σ_v аналогічна операції C_2 і має характер зображення, рівний одиниці.

У результаті проведених операцій одержимо таке зображення (Π) для тригональних гібридних орбіталей:

E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S$	$3\sigma_v$
3	0	1	3	0	1

За допомогою формул (4.11) і (4.12) зводимо це звідне зображення до незвідних. Тоді

$$\Pi = A_1' + E'. \quad (4.15)$$

Отже, тригонально гібридизовані орбіталі повинні включати одну із атомних орбіталей зображення A_1' (s чи d_{z^2}) і дві атомні орбіталі, які належать до зображення E' (p_x, p_y чи $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$). Звідси можна зробити висновок, що можливі чотири різні комбінації атомних орбіталей, які утворюють тригональні гібридні орбіталі:

$$s, p_x, p_y; \quad d_{z^2}, p_x, p_y; \quad s, d_{x^2-y^2}, d_{xy}; \quad d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}.$$

Ці варіанти наведено в табл. 4.3 (стор.189), а один із цих випадків (sp^2 -гібридизація) розглянуто детально у підрозд. 4.1.

Для остаточного відбору оптимальної комбінації орбіталей необхідно застосовувати енергетичні критерії. Так можна встановити комбінації АО для різних типів гібридизації (див. табл. 4.3).

§ 4.3. Молекулярні орбіталі в молекулах AB_n

Хімічний зв'язок у різних молекулах типу AB_n можна розглянути з позицій молекулярних орбіталей. Використання вчення про симетрію дає змогу уніфікувати і спростити будову МО. При цьому використовується така загальна схема розгляду молекул типу AB_n :

1) вибір придатного за енергією базису атомних орбіталей центрального атома А;

- 2) класифікація за допомогою таблиць характеристик відібраних базисних АО за симетрією;
 - 3) складання придатних за енергією та симетрією лінійних комбінацій АО атомів В;
 - 4) виведення МО як лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО);
 - 5) приблизне розташування МО за величиною збільшення енергії;
 - 6) “заселення” МО валентними електронами.
- Як перший приклад розглянемо молекулу BeH_2 .

1. Електронна структура атома берилію $1s^2 2s^2 2p^0$. $1s$ -АО розташована дуже глибоко (внутрішня АО) і суттєвої участі в утворенні хімічного зв'язку не бере. $2s$ -АО належить до “придатних” за енергією орбіталей, тобто її енергія близька до енергії $1s$ -АО гідрогену. Вакантні $2p$ -АО атома берилію також можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку з атомами гідрогену. Атоми гідрогену мають єдину $1s$ -орбіталь, яка бере участь в утворенні хімічного зв'язку. Отже, як базисні АО для побудови МО BeH_2 вибрані $2s$ - та $2p$ -АО атома берилію та $1s$ -АО атома гідрогену.

2. Симетрія лінійної молекули BeH_2 – $D_{\infty h}$ (зазначимо, що до цієї самої групи симетрії належать усі двоатомні молекули типу A_2 ; відповідні позначення для МО вже були використані в підрозд. 3.3). Значення характеристик групи $D_{\infty h}$ наведено в табл. 4.10.

Таблиця 4.10. Таблиця характеристик групи $D_{\infty h}$

$D_{\infty h}$	E	...	$\infty \sigma_v$	i	...	∞C_2	Координати або АО
Σ_g^+	+1	...	+1	+1	...	+1	$x^2 + y^2 + z^2 (s)$
Σ_g^-	+1	...	-1	+1	...	-1	
Σ_u^+	+1	...	+1	-1	...	-1	z
Σ_u^-	+1	...	-1	-1	...	+1	
Π_g	+2	...	0	+2	...	0	$yz, xz;$
Π_u	+2	...	0	-2	...	0	x, y
Δ_g	+2	...	0	+2	...	0	$x^2 - y^2, xy$
Δ_u	+2	...	0	-2	...	0	

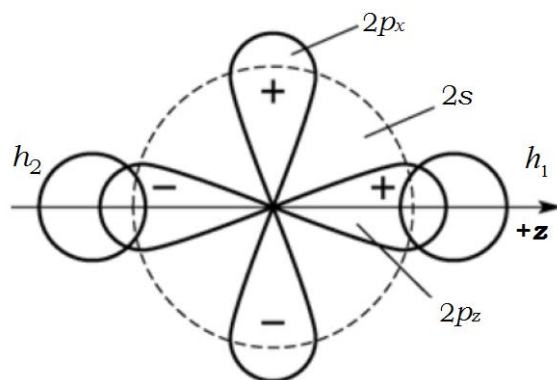


Рис. 4.10. Орбіталі атома берилію та гідрогену в молекулі BeH_2

Віднесення АО берилію за симетрією наведено на рис. 4.10. Орбіталі $2s$ і $2p_z$ належать до незвідних зображень Σ_g^+ і Σ_u^+ відповідно. Вісь z проходить через атом берилію та два атоми гідрогену. Орбіталі $2p_x$ і $2p_y$ належать до двічі виродженого незвідного зображення Π_u , див. табл. 4.10.

3. Лінійні комбінації з $1s$ -АО атомів гідрогену складаються так, щоб їхні знаки в лінійних комбінаціях збігалися зі знаками тих АО берилію, з якими вони перекриваються. Тоді для σ_g -МО слід використовувати (поряд із $2s$ -АО берилію) лінійну комбінацію $(1s' + 1s'')$ – скорочено $(h_1 + h_2)$, а для σ_u -МО (поряд із $2p_z$ -АО берилію) – лінійну комбінацію $(h_1 - h_2)$. Орбіталі типу π_u ($2p_x$ і $2p_y$ -АО берилію) з $1s$ -орбіталями атомів гідрогену дають нульове перекривання (область додатного перекривання компенсується областю від'ємного перекривання), отже, π_u орбіталі є незв'язуючими.

4. Лінійні комбінації АО для перелічених МО такі:

$$\begin{cases} 1\sigma_g = 2s + \lambda_1(h_1 + h_2) \\ 1\sigma_u = 2p_z + \lambda_2(h_1 - h_2) \\ 1\pi_u = \begin{cases} 2p_x \\ 2p_y \end{cases} \\ 2\sigma_g = 2s - \lambda_3(h_1 + h_2) \\ 2\sigma_u = 2p_z - \lambda_4(h_1 - h_2) \end{cases} \quad (4.16)$$

Наведені рівняння для МО не нормовані. Коефіцієнти λ для зв'язуючих МО більші за одиницю (електронна густина локалізована на атомах гідрогену), а для антизв'язуючих, навпаки, вони менші за одиницю.

5. Розташування МО за енергією приблизно відповідає схемі, зображеній на рис. 4.11.

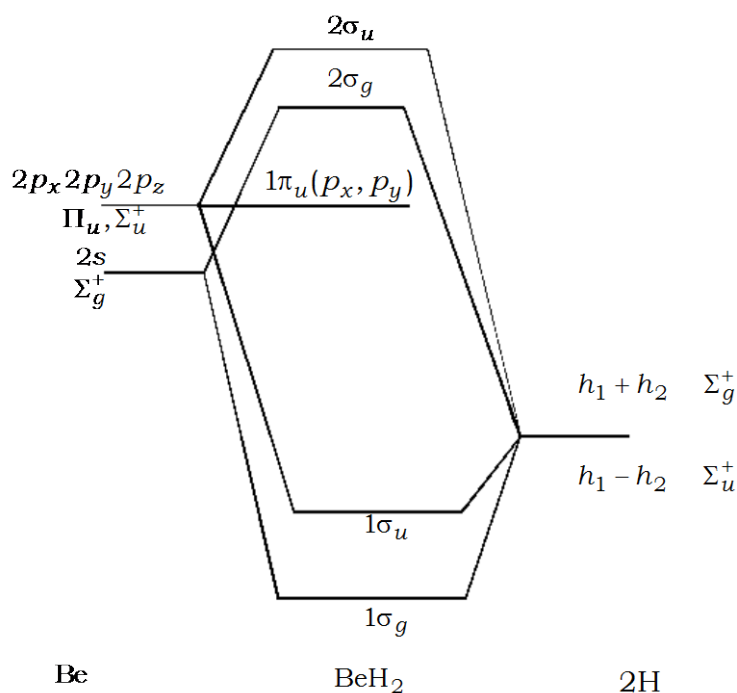


Рис. 4.11. Енергії МО BeH₂

6. Чотири валентні електрони (два від атома берилію та по одному від кожного атома гідрогену) займають дві нижні за енергією МО. Електронна структура молекули BeH₂ – $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$.

Електрони, які розташовані на МО, рухаються в полі ядерного остова всієї молекули, тобто молекулярні орбіталі належать усій молекулі, вони – багатоцентрові, у даному випадку МО σ_g і σ_u – трицентрові.

З наведеного на рис. 4.12 зображення МО можна побачити, що на зв'язуючій $1\sigma_g$ -МО немає вузлових площин, а на $1\sigma_u$ -МО вузлова площина припадає на центральний атом. На відміну від цього для антизв'язуючих МО вузлові площини (де функція змінює знак) перетинають саме лінію зв'язку.

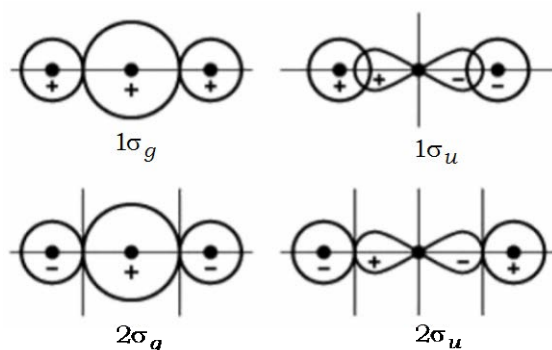


Рис. 4.12. Молекулярні орбіталі BeH_2

На перший погляд, метод МО, в якому кожна МО належить *усій молекулі*, не відповідає концепції про утворення локалізованих хімічних зв'язків між сусідніми атомами. Проте Дж. Е. Леннард-Джонс і Дж. Поппа показали, що уявлення про локалізовані двоцентрові зв'язки не є характерними тільки для методу ВЗ, а можуть бути виявлені також при використанні методу МО. Розглянемо це питання на прикладі молекули BeH_2 .

Повна хвильова функція молекули BeH_2 зображується детермінантом, який містить спин-орбіталі для чотирьох електронів. Величина детермінанта не змінюється, якщо додавати й віднімати його рядки (або стовпці). Якщо виконати ці процедури, то можна мати такі орбіталі (наводиться тільки орбітальна частина без спінових функцій):

$$\begin{cases} \chi_1 = N(1\sigma_g + 1\sigma_u) \\ \chi_2 = N(1\sigma_g - 1\sigma_u) \end{cases} \quad (4.17)$$

де N – нормувальний множник.

Ці молекулярні орбіталі називаються *еквівалентними*, або *локалізованими*. Якщо взяти для $1\sigma_g$ та $1\sigma_u$ конкретні вирази з формули (4.16) і підставити їх у (4.17), то одержимо (вважаючи, що $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$)

$$\begin{cases} \chi_1 = N[(2s + 2p_z) + \lambda h_1] \\ \chi_2 = N[(2s - 2p_z) + \lambda h_2] \end{cases} \quad (4.19)$$

Функції χ_1 та χ_2 – *еквівалентні*. При відображенні в перпендикулярній площині вони не зберігаються незмінними (з точністю до знака), як $1\sigma_g$ і $1\sigma_u$, а перетворюються при цьому одна на одну.

Еквівалентні МО добре передають локалізацію електронів на лінії зв'язку. При зіставленні методів МО та ВЗ, як це робилося для двоатомних молекул (див. підрозд. 3.4), із функціями Гайтлера – Лондона необхідно зіставляти локалізовані еквівалентні, а не делокалізовані багатоцентрові МО.

Якщо зіставити χ_1 і χ_2 -орбіталі з гібридними sp -орбіталями (4.4), то неважко пересвідчитися, що локалізовані еквівалентні МО відповідають лінійним комбінаціям гібридних sp -орбіталей берилію та $1s$ -АО атомів гідрогену. Гібридні sp -орбіталі також еквівалентні, вони відрізняються (див. рис. 4.5) тільки орієнтацією лопатей і перетворюються одна на одну при відображенні в площині, яка перпендикулярна до лінії зв'язку й проходить через центральний атом Ве.

Як ще один приклад застосування методу МО розглянемо молекулу води.

1. Електронна будова атома оксигену $1s^2 2s^2 2p^4$. $1s$ -АО розташована дуже глибоко і в утворенні МО суттєвої участі не бере. Придатні за енергією $2s$ - та $2p$ -АО; вакантна $3s$ -АО розташована дуже високо за величиною енергії й не бере участі в утворенні МО. Придатними за енергією орбіталями гідрогену є тільки $1s$ -орбіталі. Отже, як базис для будови МО води підходять $2s$ - і $2p$ -АО атома оксигену та $1s$ -АО атомів гідрогену, які далі позначені як h_1 та h_2 .

2. На рис. 4.13 показано, як розміщена молекула води на площині XOZ . У цьому випадку орбіталі s і p_z відповідають незвідному зображенню A_1 , p_x – незвідному зображенню B_1 , а p_y – незвідному зображенню B_2 (див. табл. 4.6. – таблицю характеристик групи C_{2v} , до якої належить молекула води).

3. Лінійні комбінації $1s$ -орбіталей атомів гідрогену складаються таким чином, щоб вони мали такі самі знаки, що й орбіталі атома оксигену, з якими вони перекриваються. Очевидно, що для a_1 орбіталі підходить лінійна комбінація $(h_1 + h_2)$ (обидві орбіталі перекриваються з орбітальною s , а також з додатною частиною p_z -орбіталі), а для b_1 -орбіталі – лінійна комбінація $(h_1 - h_2)$. b_2 -Орбіталь (p_y) перпендикулярна площині, в якій розміщена молекула води, і не перек-

ривається з $1s$ -орбіталями атомів гідрогену, отже, вона є незв'язуючою орбіталлю. Орбіталь $2s$ атома оксигену належить до незвідного зображення A_1 , тобто до того самого, що й p_z -орбіталь, і тому вона може комбінуватися з $(h_1 + h_2)$ ЛКАО гідрогену. При утворенні МО енергетичний рівень $2s$ -АО оксигену трохи знижується й орбіталь стає слабко зв'язуючою.

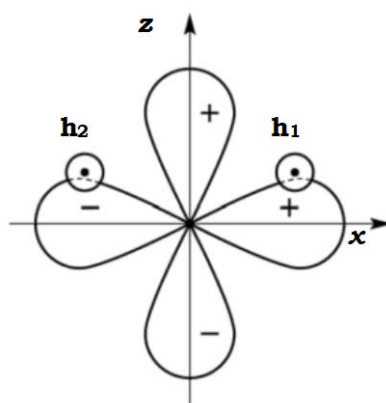
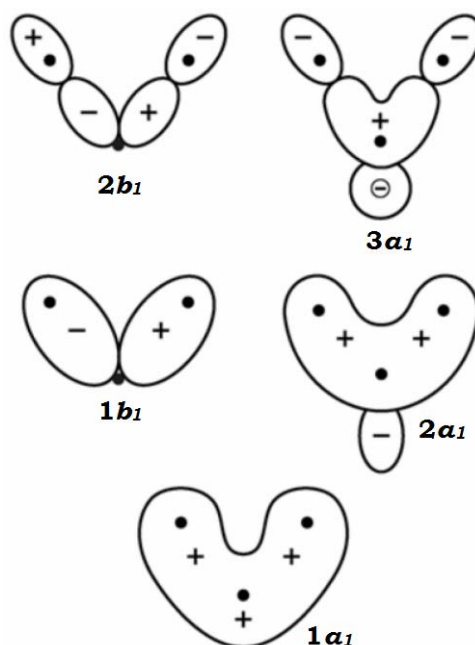


Рис. 4.13. Орбіталі атомів оксигену та гідрогену в молекулі H_2O

4. Запишемо МО у вигляді ЛКАО в порядку збільшення енергії:

$$\begin{cases} 1a_1 = 2s + \lambda_1(h_1 + h_2) \\ 1b_1 = 2p_x + \lambda_2(h_1 - h_2) \\ 2a_1 = 2p_z + \lambda_3(h_1 + h_2) \\ 1b_2 = 2p_y \\ 2b_1 = 2p_x - \lambda_4(h_1 - h_2) \\ 3a_1 = 2p_z - \lambda_5(h_1 + h_2) \end{cases} \quad (4.20)$$

Коефіцієнти λ_i , як правило, не дорівнюють одиниці, МО не нормовані.

Рис. 4.14. Молекулярні орбіталі H_2O

Зв'язуючі ($1a_1$, $2a_1$ і $1b_1$) та антизв'язуючі ($3a_1$ і $2b_1$) МО зображено на рис. 4.14. Усі МО – трицентрові. Для зв'язуючих МО на лінії зв'язку (ОН) МО не мають вузлів, навпаки, в антизв'язуючих МО зміна знака функції має місце на лініях зв'язку.

Зауважимо, що для води, як і для молекули BeH_2 , можна також із даних МО сконструювати двоцентрові еквівалентні орбіталі, які відповідають двоелектронним зв'язкам О–Н.

5. Точне розташування МО за рівнями енергії досить складна справа, вона вирішується після відповідних розрахунків. У першому наближенні можна вважати, що рівні зв'язуючої та антизв'язуючої орбіталей визначаються насамперед величиною інтегралів перекривання. Кут Н–О–Н дорівнює $\sim 105^\circ$, тобто перекривання $1s$ -АО атомів гідрогену значно більше з b_1 (p_x)-орбіталлю, ніж з a_1 (p_z)-орбіталлю (кут z -О–Н дорівнює $\sim 53^\circ$, кут x -О–Н становить $\sim 37^\circ$). Саме завдяки цьому орбіталь $1b_1$ розташована нижче, ніж орбіталь $2a_1$ (рис. 4.15).

Правильність виведення МО можна перевірити за допомогою такого правила: кількість МО має дорівнювати кількості базисних АО. Для конструювання МО молекули води було використано шість АО: чотири АО атома оксигену ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) і дві АО ($1s$) атомів гідрогену. У результаті одержали шість МО молекули води: $1a_1, 1b_1, 2a_1, 1b_2, 2b_1, 3a_1$.

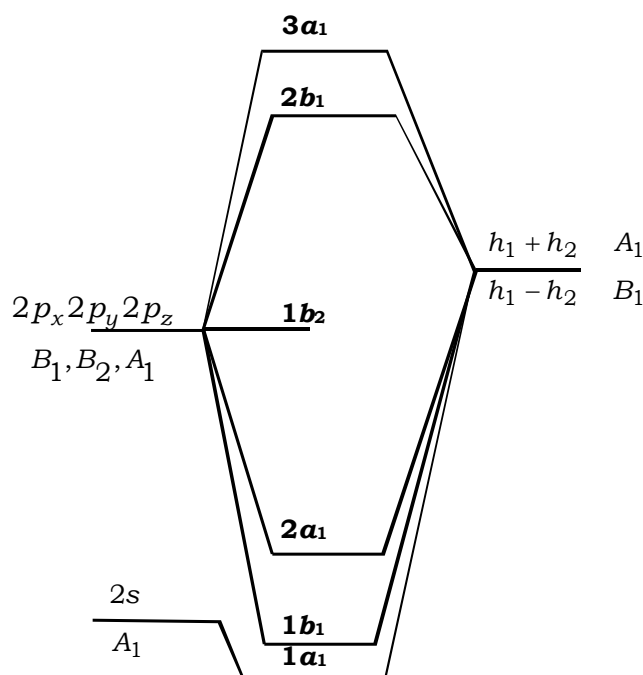


Рис. 4.15. Енергії МО H_2O

6. Загальна кількість валентних електронів дорівнює вісьмом (шість від атома оксигену та два від атомів гідрогену). Електрони заселяють нижні за енергією молекулярні орбіталі. Тоді електронна конфігурація молекули води матиме такий вигляд: $(1a_1)^2(1b_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2$. Найвищою зайнятою орбіталлю є незв'язуюча МО $1b_2$.

Отже, на прикладі молекул H_2O та BeH_2 можна пересвідчитися в тому, що хімічний зв'язок у трьохатомних молекулах можна описати або трицентровими МО, які охоплюють усі ядра молекули, або еквівалентними двоцентровими МО, локалізованими на зв'язках (аналогічно тому, як описує зв'язок метод ВЗ – двохеле-

ктронний, двоцентровий). Еквівалентні МО (а також метод ВЗ) добре узгоджуються з ідеєю фрагментації молекули, вони зручні для опису таких властивостей молекул, як довжина зв'язків, їхня енергія, полярність тощо. Багатоцентрові МО, що ґрунтуються на одноелектронному підході до всієї молекули, необхідні для опису властивостей молекул, пов'язаних із перенесенням електронів і належать до всієї молекули в цілому. Це енергія іонізації, спорідненість до електрона молекули, електронні переходи з основного стану у збуджений тощо.

§ 4.4. Багатоатомні молекули з кратними зв'язками

Розглянемо тепер молекули з *кратними зв'язками*. Найпростішими вуглеводневими молекулами з кратними зв'язками є молекули етину та етену. Енергія зв'язку карбон – карбон в етині близька до енергії зв'язку нітроген – нітроген у молекулі азоту й відповідає потрійному зв'язку; в етені зв'язок карбон – карбон подвійний, міцність його близька до міцності молекули кисню.

Молекула етену (етилену) – плоска, етину (ацетилену) – лінійна (рис. 4.16).

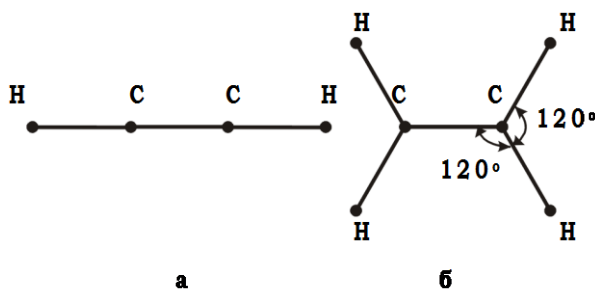


Рис. 4.16. Геометрія молекул:
а – етину; б – етену

Аналогічно двоатомним молекулам потрійний зв'язок в етині слід розглядати як комбінацію одного σ - та двох π -зв'язків, а подвійний в етені – як одного σ - та одного π -зв'язку. Будова й симетрія молекул C_2H_2 і C_2H_4 дають змогу утворювати такі зв'язки (рис. 4.17).

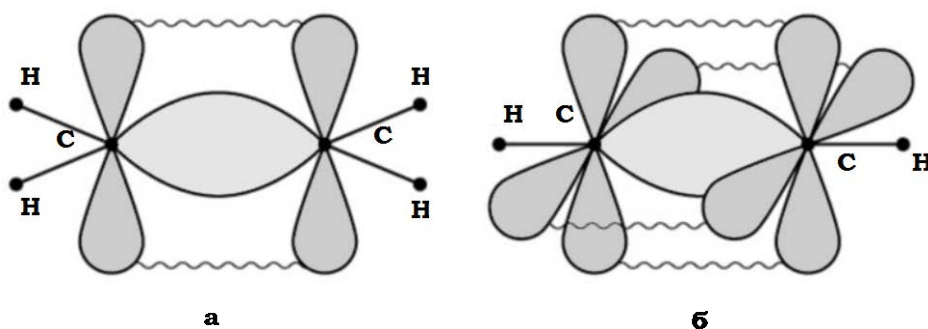


Рис. 4.17. Схема утворення σ - та π -зв'язків:
а – в етені; б – в етині

Нееквівалентними є σ - та π -орбіталі, але за допомогою концепції еквівалентних орбіталей можна побудувати $\sigma\pi^2$ - і $\sigma\pi$ -еквівалентні орбіталі. Їхні проекції на площину, перпендикулярну до лінії зв'язку, орієнтовані під кутом 180° для $\sigma\pi$ -еквівалентних орбіталей і під кутом 120° для $\sigma\pi^2$ -орбіталей, тобто вимальовується картина, аналогічна sp - та sp^2 -гібридним орбіталям. У молекулах етину та етену $\sigma\pi^2$ - і $\sigma\pi$ -еквівалентні орбіталі зігнуті (рис. 4.18).

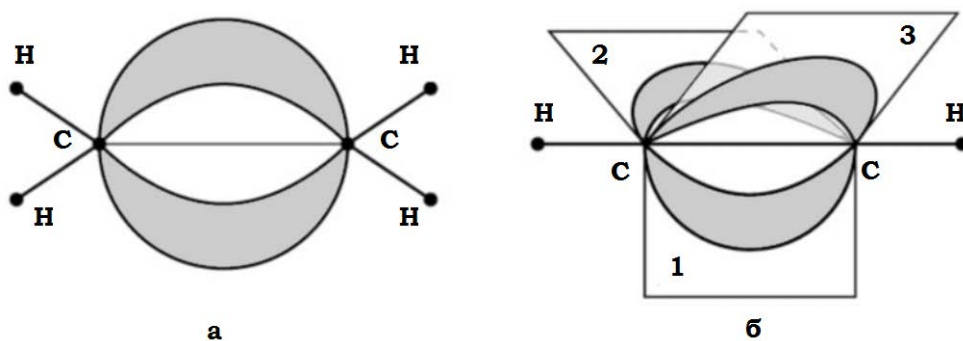


Рис. 4.18. Еквівалентні орбіталі:
а – в етені; б – в етині

Як уже зазначалося (підрозд. 4.1), етан за будовою – це два тетраедри, що мають загальну вершину. Уявлення про еквівалентні орбіталі в етині та етені добре відповідає “класичній” картині, згідно з якою для опису геометрії етину й етену, як і для етану, використовувалися ті самі два тетраедри, що з’єднуються основами (етин) або ребрами (етен). Властивості етену й етину можна вивчати за допомогою обох моделей.

σ -Зв’язок дає змогу обертатися навколо осі, яка з’єднує атоми, тому кутова орієнтація груп CH_3 в етані довільна. π -Електрони закріплюють зв’язок, роблять його “жорстким”. В етені, на відміну від етану, можливі *цис*- і *транс*-ізомери. Два еквівалентні зігнуті зв’язки також не дають можливості групам CH_2 в етені вільно обертатися.

Подвійний зв’язок $\text{C}=\text{C}$ в етені слабкіший, ніж сума двох зв’язків $\text{C}-\text{C}$ в етані. Це можна пояснити слабкістю π -зв’язку порівняно з σ -зв’язком (π -перекривання для даних міжатомних відстаней менше, ніж σ -перекривання). Модель еквівалентних зв’язків пояснює це напругою і зменшенням перекривання зв’язків, спрямованих під кутом один до одного.

Кратні зв’язки в етині міцніші, ніж в етені, тому що додатковий зв’язок скорочує міжатомну відстань, π -перекривання збільшується і, відповідно, міцніє π -зв’язок. σ -перекривання, навпаки, зменшується (див. підрозд. 3.3, рис. 3.13) і σ -зв’язок дещо слабше. У моделі еквівалентних зв’язків зменшення перекривання внаслідок орієнтації орбіталей під кутом компенсується збільшенням перекривання внаслідок скорочення міжатомної відстані.

Проте деякі факти дають змогу зробити вибір між моделями. По-перше, це геометрична конфігурація молекул. Розгляд етину в цьому випадку нічого не дає, оскільки обидві моделі передбачають лінійну структуру. Для молекули етену вони припускають плоску структуру, але з різними валентними кутами. Модель еквівалентних зв’язків має утворювати $\angle \text{HCH} = 109^\circ 28'$ (тетраедричний), $\angle \text{HCC} = 125^\circ 16'$. В іншій моделі σ -зв’язки утворюються sp^2 (s , p_x і p_y -АО)-гібридними орбіталями, отже, $\angle \text{HCH} = \angle \text{HCC} = 120^\circ$ (π -зв’язок здійснюється p_z -орбіталями, перпендикулярними до площини молекули). Експериментальні значення кутів $\text{HCH} = 117^\circ$ та $\text{HCC} = 121,5^\circ$ знаходяться в проміжку між значеннями, які передбачають обидві моделі, але значно ближче до 120° , тобто до моделі окремих σ - та π -зв’язків у молекулі етену.

Іншим фактом, який свідчить про недоцільність моделі еквівалентних зв’язків, є нееквівалентність зв’язків $\text{C}-\text{H}$ у молекулах етану, етену та етину. У моделі локалізованих еквівалентних орбіталей зв’язки $\text{C}-\text{H}$ в усіх сполуках – це σ -зв’язки з s -АО атомів гідрогену

та sp^3 -гібридних орбіталей атомів карбону. Проте міцність зв'язків C–H така (кДж/моль): в етані – 405, в етені – 435, в етині – 481, тобто збільшується від етану до етину. Це збільшення не можна пояснити в моделі еквівалентних зв'язків, але досить легко пояснюється в моделі σ – π -зв'язків, що пов'язано зі зміною типу гібридизації атома карбону. Міцність зв'язків C–H збільшується при переході від sp^3 - до sp^2 - та до sp -гібридизації. Це пов'язано з тим, що sp -гібридна орбіталь має максимальне значення інтеграла перекривання з $1s$ -АО атома гідрогену (рис. 4.19). Отже, при дослідженні кратних зв'язків слід надати перевагу моделі з σ - та π -орбіталями над моделлю еквівалентних зв'язків.

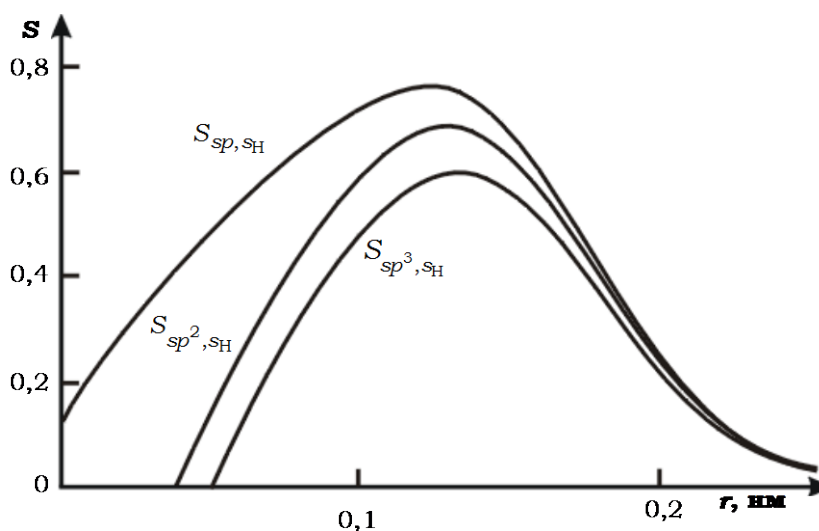


Рис. 4.19. Інтеграли перекривання для різних типів гібридних орбіталей за різних міжатомних відстаней

Розглянемо тепер молекулу CO_2 . Вона має лінійну геометричну структуру. Центральний атом карбону утворює по одному σ -зв'язку з атомами оксигену за участю sp -гібридних орбіталей (рис. 4.20), подвійний зв'язок утворюється за допомогою p -орбіталей, розташованих на взаємно перпендикулярних площинах.

Якщо замінити в молекулі CO_2 атоми оксигену на групи CH_2 , які ізоелектронні з атомами оксигену (неподілені електронні пари атома оксигену відповідають електронним парам зв'язків C–H груп CH_2), то отримуємо молекулу алену: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$. У цій молекулі атоми гідрогену груп CH_2 розташовані попарно у взаємно

перпендикулярних площинах (рис. 4.21), відповідно, у взаємно перпендикулярних площинах розташовані π -орбіталі, які утворюють подвійний зв'язок.

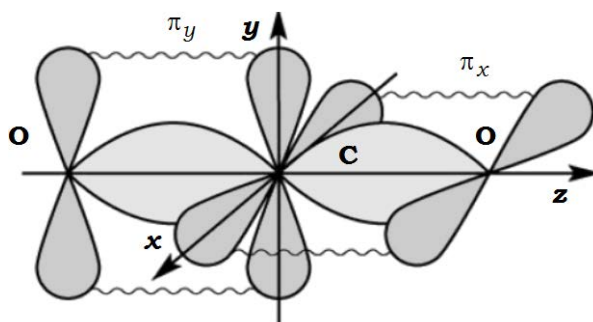


Рис. 4.20. Схема утворення σ - та π -зв'язків у молекулі CO_2

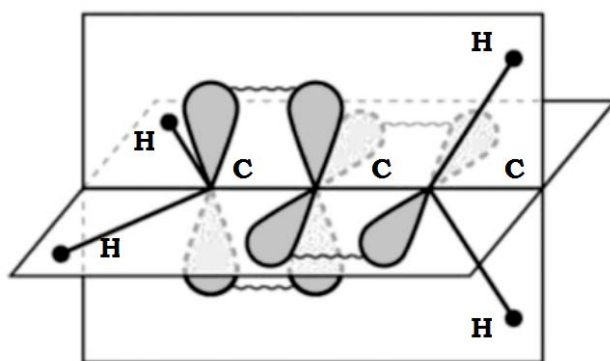


Рис. 4.21. Схема будови молекули алену

Розглянемо електронну будову молекули CO_2 детальніше. Як базис для побудови МО відбираємо $2s$ - та $2p$ -АО карбону (s , p_x , p_y , p_z) і $2p$ -АО кисню (p_x , p_y , p_z від кожного атома). Десять вихідних АО повинні перетворитися на десять МО. Розмістимо вісь z так, щоб вона проходила через усі атоми молекули CO_2 (рис. 4.22).

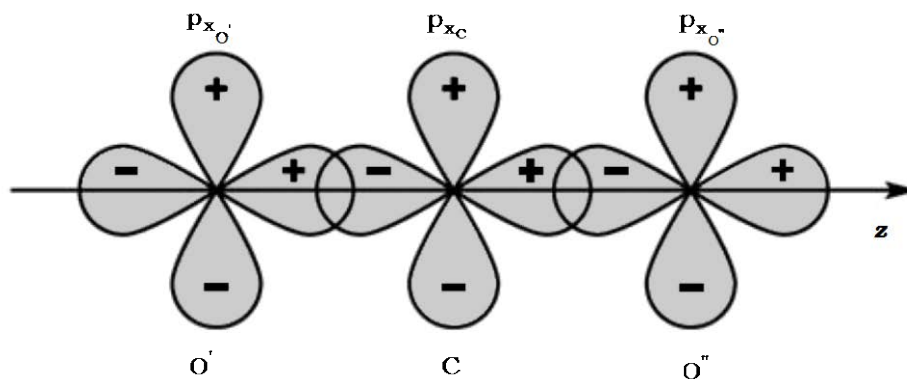


Рис. 4.22. p -АО карбону й оксигену в молекулі CO_2 (площина XOZ)

Віднесення АО карбону за симетрією:

$$2s - \sigma_g; 2p_z - \sigma_u, \underbrace{2p_x \quad 2p_y}_{\pi_u}$$

Згідно з прийнятою системою координат (рис. 4.22) лінійні комбінації АО атомів оксигену (O' та O'') такі:

$$\begin{cases} \sigma_g = (p_{z_{\text{O}'}} - p_{z_{\text{O}''}}) \\ \sigma_u = \left[- (p_{z_{\text{O}'}} + p_{z_{\text{O}''}}) \right] \end{cases},$$

$$\pi_u \left\{ \begin{matrix} (p_{x_{\text{O}'}} + p_{x_{\text{O}''}}) \\ (p_{y_{\text{O}'}} + p_{y_{\text{O}''}}) \end{matrix} \right\} \text{ двічі вироджена зв'язуюча орбіталь;}$$

$$\pi_g \left\{ \begin{matrix} (p_{x_{\text{O}'}} - p_{x_{\text{O}''}}) \\ (p_{y_{\text{O}'}} - p_{y_{\text{O}''}}) \end{matrix} \right\} \text{ двічі вироджена незв'язуюча орбіталь.}$$

Лінійні комбінації АО для МО молекули CO₂:

$$\begin{aligned}
 1\sigma_g \Psi_1 &= s_C + \lambda_1(p_{z_{O'}} - p_{z_{O''}}) \\
 1\sigma_u \Psi_2 &= p_{z_C} - \lambda_2(p_{z_{O'}} + p_{z_{O''}}) \\
 1\pi_u \begin{cases} \Psi_3 = p_{x_C} + \lambda_3(p_{x_{O'}} + p_{x_{O''}}) \\ \Psi_4 = p_{y_C} + \lambda_3(p_{y_{O'}} + p_{y_{O''}}) \end{cases} \\
 1\pi_g \begin{cases} \Psi_5 = p_{x_{O'}} - p_{x_{O''}} \\ \Psi_6 = p_{y_{O'}} - p_{y_{O''}} \end{cases} \\
 2\pi_u \begin{cases} \Psi_7 = p_{x_C} - \lambda_4(p_{x_{O'}} + p_{x_{O''}}) \\ \Psi_8 = p_{y_C} - \lambda_4(p_{y_{O'}} + p_{y_{O''}}) \end{cases} \\
 2\sigma_g \Psi_9 &= s_C - \lambda_5(p_{z_{O'}} - p_{z_{O''}}) \\
 2\sigma_u \Psi_{10} &= p_{z_C} + \lambda_6(p_{z_{O'}} + p_{z_{O''}})
 \end{aligned} \quad (4.21)$$

Наведені вище хвильові функції МО не нормовані. Для зв'язуючих МО ($1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $1\pi_u$) коефіцієнти λ більші за одиницю (зміщення електронної густини до атомів оксигену від атома карбону), для антизв'язуючих ($2\pi_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$) ці коефіцієнти менші за одиницю.

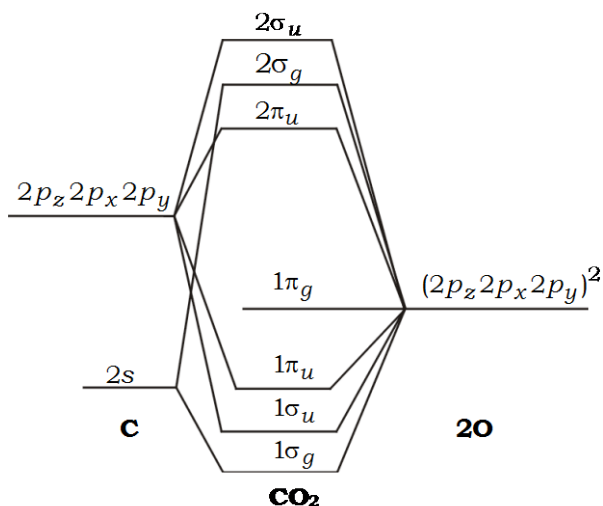


Рис. 4.23. Молекулярні орбіталі CO₂

Розташування МО молекули CO_2 за енергією наведено на рис. 4.23 (схематично). Дванадцять валентних електронів (чотири від атома карбону й по чотири від атомів оксигену) заповнюють молекулярні орбіталі таким чином: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$.

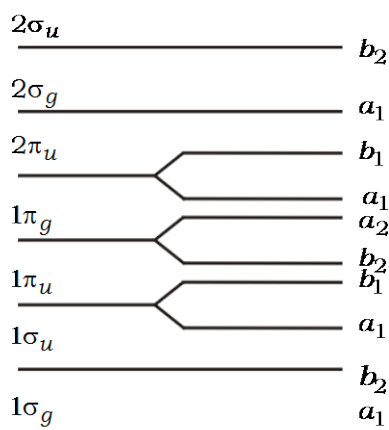


Рис. 4.24. Розщеплення МО молекули CO_2 при зниженні симетрії з $D_{\infty h}$ до C_{2v}

При згинанні молекули CO_2 її симетрія знижується від $D_{\infty h}$ до C_{2v} (див. підрозд. 4.3) і симетрія всіх МО змінюється за схемою

$$\begin{array}{cccccc}
 & & \overbrace{\pi_u} & & \overbrace{\pi_g} & \\
 \sigma_g & \sigma_u & \pi_{ux}\pi_{uy} & \pi_{gx}\pi_{gy} & & \\
 a_1 & b_2 & b_1 & a_1 & a_2 & b_2
 \end{array}$$

Звідси для зігнутої молекули CO_2 одержимо послідовність орбіталей, зображену на рис. 4.24. Порядок розташування орбіталей за енергією залежить від величини валентного кута. За невеликих відхилень кута від 180° порядок МО відповідає зображеному на рис. 4.24, а за значних – порядок змінюється.

Катіон нітронію NO_2^+ – частинка, ізоелектронна молекулі CO_2 , отже, вона лінійна й має симетрію $D_{\infty h}$. Проте молекула NO_2 вже зігнута (загальна кількість зовнішніх електронів – 13), електронна конфігурація NO_2 – $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^2(1a_2)^2(3a_1)^1$, кут між зв'язками О–N–О дорівнює 134° . Ще більше зігнута частинка NO_2^- (14 зовнішніх електронів), тут кут між зв'язками О–N–О дорівнює 115° .

§ 4.5. Спектри молекул

Лінійчасті спектри атомів зумовлені переходами електронів між термами із значною різницею в енергіях, отже, вони реалізуються в основному в ультрафіолетовій області електромагнітних хвиль. У молекулах, крім електронних переходів, можливі переходи між коливальними та обертальними рівнями. У першому наближенні електронний, коливальний і обертальний рух існують незалежно один від одного, причому

$$E_{ел} \gg E_{кол} \gg E_{об}. \quad (4.22)$$

Відзначимо, що розділення руху електронів і ядер базується на наближенні Борна – Оппенгеймера (див. підрозд. 2.2 та дод. G).

Нерівність (4.22) приводить до наступної нерівності в частотах поглинутих (випромінених) фотонів:

$$\nu_{ел} \gg \nu_{кол} \gg \nu_{об} \quad (4.23)$$

Суттєво зауважити, що оскільки $\nu_{ел} \gg \nu_{кол} \gg \nu_{об}$, повна система смуг у спектрі може охоплювати області спектра від далекої ультрафіолетової до далекої інфрачервоної (аж до мікрохвильової). Схематично це зображено на рис. 4.25. Вертикальна лінія на схемі показує перехід між електронно збудженим станом B , коли коливальне квантове число $n_v = 1$, а обертальне $i = 8$, і основним електронним станом A з $n_v = 0$ та $i = 7$.

В електронних спектрах переходи між коливальними та обертальними рівнями зумовлюють тонку структуру спектрів, отже, на відміну від лінійчастих атомних електронних спектрів молекулярні електронні спектри є “смугастими”.

Безпосередньо переходи між коливальними рівнями відповідають випромінюванню (поглинанню) фотонів в інфрачервоній області (скорочено, ІЧ-спектри), а між обертальними – у мікрохвильовій (або в далекій інфрачервоній) області. Саме з обертального руху й почнемо розгляд молекулярних спектрів.

При обертанні частинки (молекули) випромінювання (поглинання) електромагнітних хвиль відбувається лише тоді, коли вона є дипольною. Отже, в обертальних спектрах активні лінійні молекули типу

HCl, HCN тощо, які мають симетрію $C_{\infty v}$, але не гомоядерні молекули типу H_2 , N_2 тощо, які мають симетрію $D_{\infty h}$. Також активні молекули типу “симетрична дзига” – це NH_3 , CH_3Cl тощо, які мають симетрію C_n або C_{nv} , але не активні високосиметричні молекули типу “сферична дзига” – це CH_4 , SF_6 тощо, які не мають дипольного моменту (симетрія T_d , O_h).

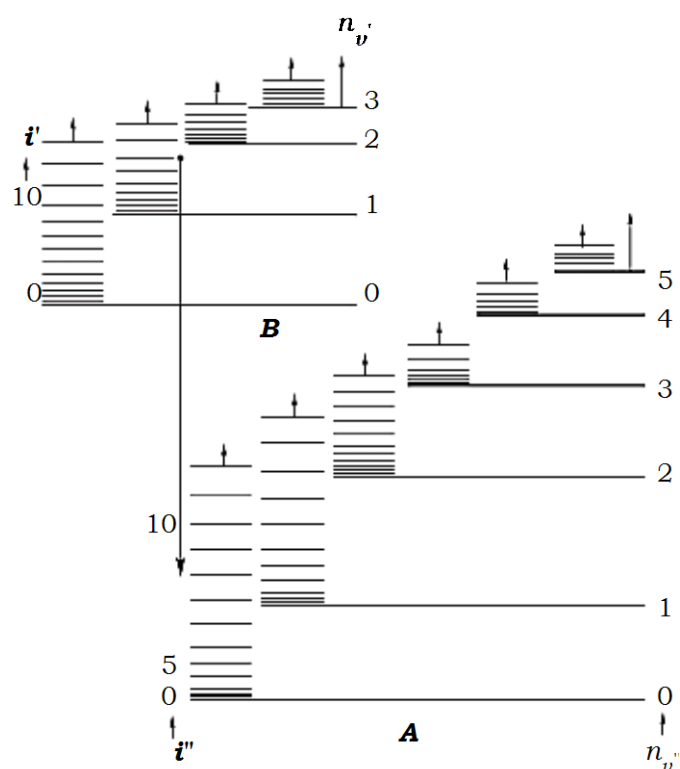


Рис. 4.25. Електронні, коливальні та обертальні терми (n_v – коливальне квантове число; i – обертальне)

Для енергії обертального руху лінійних молекул можна скористатися формулою для просторового ротатора (1.127) такого вигляду:

$$E_i = \frac{i(i+1)\hbar^2}{2I}, \quad (4.24)$$

де i – оберতальне квантове число, а $I = \sum_i m_i r_i^2$ – момент інерції, який для двохатомної молекули АВ має вигляд:

$$I = \mu l^2, \quad (4.25)$$

де l – між'ядерна відстань у молекулі АВ, μ – приведена маса:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}. \quad (4.26)$$

Відзначимо, що тут $I = I_x = I_y$, а $I_z = 0$, якщо z – вісь, що з'єднує ядра.

Для оберতального руху можна скористатися правилами відбору для кутового моменту (див. підрозд. 2.4, формула (2.105)), які тут мають вигляд

$$\Delta i = \pm 1. \quad (4.27)$$

Лінії в оберতальних спектрах прийнято характеризувати у зворотних сантиметрах, тобто через хвильові числа (k):

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{\Delta E}{hc}. \quad (4.28)$$

Отже, рівняння (4.24) зручно написати у вигляді

$$\frac{E_i}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 I_c} i(i+1) = B i(i+1). \quad (4.29)$$

Величина

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (4.30)$$

називається оберতальною сталою.

Для переходу з квантового рівня (i) на рівень ($i+1$) маємо

$$k = \frac{\Delta E}{hc} = B[(i+2)(i+1) - (i+1)i] = 2B(i+1), \quad (4.31)$$

де i – квантове число нижнього рівня, яке набуває значень 0, 1, 2, 3, ... і т. д.

Отже, обертальний спектр в моделі жорсткого ротатора складається з еквідистантних (розташованих на однаковій відстані) ліній, інтервали між якими дорівнюють $2B$.

Дані мікрохвильового спектра для молекули HF наведено в табл. 4.11.

Через константу B можна обчислити момент інерції молекули (I), а через нього, згідно з формулою (4.25), – між'ядерну відстань (l). Відповідні дані наведено в останньому стовпчику табл. 4.11.

Серед багатоатомних молекул розглянемо молекули типу “симетричної дзиги” (NH_3 , CH_3Cl тощо), які мають дипольний момент. Для таких молекул $I_x = I_y = I$, у той же час $I_z \neq I \neq 0$ (можна також використати символіку $I_x = I_y = I_{\perp}$, а $I_z = I_{\parallel}$, де позначки “ $\perp$ ” і “ $\parallel$ ” характеризують відношення до головної осі симетрії (z)).

Таблиця 4.11. Дані мікрохвильового спектра HF

Початок переходу (i)	k , см^{-1}	Δk , см^{-1}	B	$l_{\text{HF}}(\text{нм})$
0	47,08			
		41,11	20,56	0,0929
1	82,19			
		40,96	20,48	0,0931
2	123,15			
		40,85	20,43	0,0932
3	164,00			
		40,62	20,31	0,0935
4	204,62			
		40,31	20,16	0,0938
5	244,93			

У цьому випадку для обертальної енергії маємо вираз:

$$E_{ik} = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} i(i+1) + \frac{K^2 \hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_{\parallel}} - \frac{1}{I_{\perp}} \right). \quad (4.32)$$

Квантове число (K) набуває значень $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm i$, воно ідентичне квантовому числу m_l в атомі й характеризує проекцію кутового моменту на вісь z .

Правило відбору (4.27) для квантового числа (i) зберігається, а для квантового числа (K) воно таке:

$$\Delta K = 0. \quad (4.33)$$

Це правило виникає за рахунок того, що сталий дипольний момент “симетричної дзиги” зорієнтований уздовж головної осі симетрії (z) ($I_z = I_{II}$). Обертання навколо осі z не приводить до зміни дипольного моменту, отже, при цьому молекула не взаємодіє з електромагнітним випромінюванням. Зміна дипольного моменту відбувається лише тоді, коли молекула “перекидається” через осі (x та y), які перпендикулярні головній осі z .

Отже, для молекул типу “симетричної дзиги” з урахуванням (4.33) для хвильового числа ($k = \frac{1}{\lambda}$) маємо таку саму залежність (4.31), як і для лінійної молекули, тобто еквідистантні відстані, і через сталу B можемо можливість знайти $I_{\perp} = I_x = I_y$, але не маємо можливості визначити $I_{II} = I_z$.

Переходимо далі до коливальних спектрів. Спочатку розглянемо двохатомні молекули. Візьмемо потенціальну криву у вигляді потенціалу Морзе (див. підрозд. 3.2, формула (3.33)). Якщо відраховувати енергію від точки мінімуму $E(r_0) = -D$, то маємо

$$U(r) = E(r) + D = D \left[1 - 2e^{-a(r-r_0)} + e^{-2a(r-r_0)} \right] = D \left[1 - e^{-a(r-r_0)} \right]^2. \quad (4.34)$$

За невеликих відхилень r від r_0 , розкладаючи експоненту в ряд за степенями $(r - r_0)$, маємо

$$U(r) \cong D \left[1 - 1 + a(r - r_0) \right]^2 = Da^2 (r - r_0)^2. \quad (4.35)$$

Позначивши відхилення від рівноважного стану (дна потенціальної ями) через $x = r - r_0$, маємо

$$U(x) = Da^2 x^2. \quad (4.36)$$

Рівняння (4.36) збігається з рівнянням (1.14) для потенціальної енергії гармонічного осцилятора, якщо покласти

$$f = 2Da^2, \quad (4.37)$$

де f – квазіпружна стала, визначена рівняннями (1.8) і (1.13). Зауважимо, що при застосуванні формули (1.13) для молекули як маса матеріальної точки фігурує приведена маса (μ), котра визначена формулою (4.26), тобто

$$f = 4\pi^2\nu^2\mu \quad (4.38).$$

Якщо у формулі (4.26) покласти $m_B \ll m_A$, то отримуємо $\mu \cong m_B$, тобто “матеріальною точкою” гармонічного осцилятора, яка коливається, стає атом (ядро) з малою масою, а важкий атом практично не зміщується відносно центра тяжіння молекули.

Як показано в підрозд. 1.4, для гармонічного осцилятора повна енергія квантується (див. формулу (1.102)).

Правило відбору для коливальних спектрів таке:

$$\Delta n_v = \pm 1. \quad (4.39)$$

Це правило, як і попередні (2.105), (4.27), ґрунтується на принципі збереження кутового моменту системи молекула – фотон.

Ураховуючи формулу (1.102) для квантування енергії гармонічного осцилятора, легко пересвідчитися в тому, що в його коливальному спектрі представлена лише одна частота (ν), яка і є частотою коливань осцилятора. Для типових двохатомних молекул коливальне випромінювання відповідає інфрачервоній області електромагнітного спектра, наприклад, для HCl $\lambda = 3,3 \cdot 10^{-6}$ м, а $k = 2990$ см⁻¹ (ієрархію електромагнітного випромінювання див. у табл. 1.1). Отже, коливальна спектроскопія – це ІЧ-спектроскопія.

Важливо відзначити, що в гомоядерних молекул зміна відстані між атомами при коливанні не приводить до зміни дипольного моменту, отже, молекули типу N₂, H₂, Cl₂ тощо в ІЧ-спектрах не активні.

Якщо при розв'язку рівняння Шредінгера для осцилятора для потенціальної енергії брати не квадратичну залежність (4.36), а функцію Морзе (4.34), то він стає ангармонічним і для його енергії маємо вираз:

$$E = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) h\nu - \left(n_v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e h\nu. \quad (4.40)$$

У цьому рівнянні перший член відповідає гармонічному осцилятору, а другий враховує ангармонічність, причому стала ангармонічності (x_e) дорівнює

$$x_e = \frac{h\nu}{4D}. \quad (4.41)$$

Для ангармонічних коливань

$$\Delta E = h\nu [1 - 2x_e (n + 1)]. \quad (4.42)$$

Інформація з ІЧ-спектрів дає можливість визначити квазіпружну сталу (f) (рівняння (4.38)), енергію дисоціації молекули (D) (рівняння (4.41)), а також параметр “ α ” функції Морзе (рівняння (4.37)).

Ураховуючи ієрархію спектрів, наведену в нерівності (4.23), у коливальних спектрах виникає тонка структура, зумовлена збудженням оберտального руху під час коливального переходу за рахунок зміни моменту інерції молекули під час коливання.

Для розгляду коливально-обертального спектра вважаємо, що енергія молекули, яка одночасно коливається та обертається має такий вигляд:

$$E_{n_v, i} = \left(n_v + \frac{1}{2} \right) h\nu + Bi(i + 1) \quad (4.43)$$

(рівняння (4.43) є першим наближенням; для детальнішого розгляду можна врахувати поправки на ангармонічність і залежність обертальної сталої B від коливального стану молекули).

Згідно з правилами відбору (4.27) і (4.39), при $\Delta n_v = 1$ можливі два варіанти для Δi , а саме:

1) $\Delta i = -1$, тоді виникають лінії при частотах $h\nu - 2B$, $h\nu - 4B$ тощо, це так звана P -гілка у коливально-обертальному спектрі; або

2) $\Delta i = +1$, з частотами $h\nu + 2B$, $h\nu + 4B$ тощо, це так звана R-гілка (рис. 4.26).

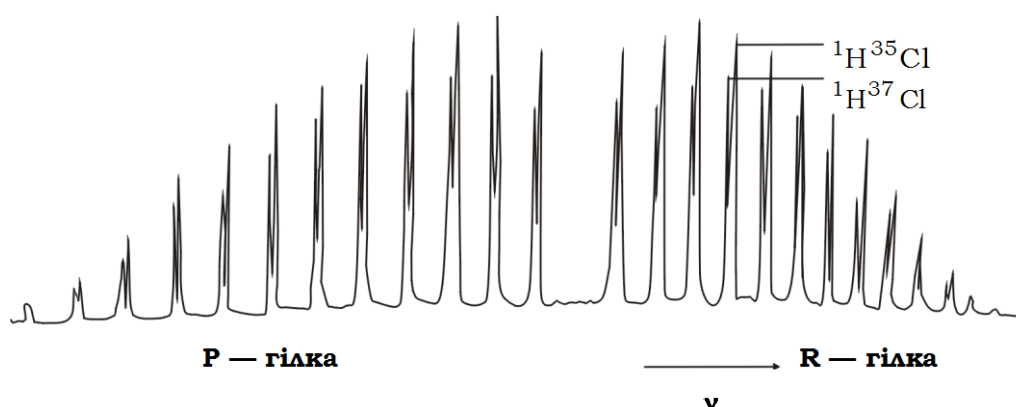
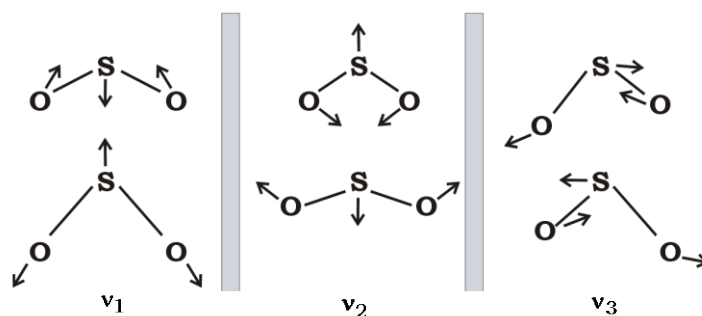


Рис. 4.26. Коливально-обертальний спектр молекули HCl

Відстань між *P*- та *R*-гілками (а також тонка структура самих гілок) коливального переходу дає значення оберальної сталої B , що можна зіставити з даними мікрохвильового, чисто оберального спектра.

Багатоатомні молекули, які містять N атомів, мають $3N$ ступенів свободи. З них три витрачаються на поступальний рух, три – на обертальний для нелінійних молекул і дві – на обертальний рух для лінійних молекул (для цих молекул момент інерції вздовж лінії зв'язку дорівнює нулю). Отже, для нелінійної молекули існує $(3N - 6)$ коливальних ступенів свободи, так званих нормальних коливань, а для лінійної – $(3N - 5)$.

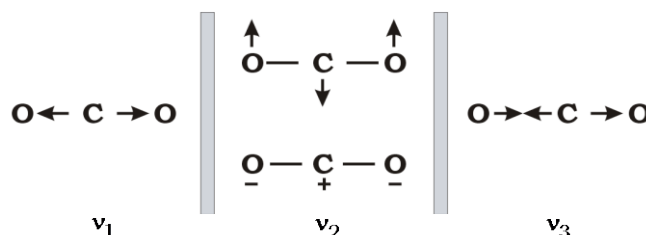
Розглянемо конкретні приклади для невеличких молекул. SO_2 є нелінійною молекулою, отже, має три коливальні ступеня свободи. Ці коливання зображено на рис. 4.27.

**Рис. 4.27.** Основні коливання молекули SO_2

Коливання з частотою ν_1 є симетричним валентним (уздовж лінії зв'язку) коливанням, ν_2 – симетричне деформаційне коливання, а ν_3 – асиметричне валентне коливання. Як правило, деформаційні коливання мають меншу частоту, ніж валентні, а серед валентних більшу має асиметричне. Ці частоти (хвильові числа) представлені в ІЧ-спектрі SO_2 :

$$\kappa_3 = 1361 \text{ см}^{-1} > \kappa_1 = 1151 \text{ см}^{-1} \gg \kappa_2 = 519 \text{ см}^{-1}.$$

Для лінійної молекули CO_2 існують чотири коливальні ступеня свободи. У цьому випадку (рис. 4.28), крім симетричного (ν_1) та антисиметричного (ν_3) валентного коливань існують два однакові деформаційні коливання з частотою (ν_2), які розташовані у взаємперпендикулярних площинах.

**Рис. 4.28.** Основні коливання молекули CO_2

Симетричне валентне коливання (ν_1) не викликає зміни дипольного моменту, отже, воно не активне в ІЧ-спектрі. Антисиметричне валентне коливання (ν_3) та обидва деформаційні (ν_2) змінюють дипольний момент, тобто вони в ІЧ-спектрі активні.

Перейдемо до аналізу електронних спектрів молекул. В атомі кожній електронній конфігурації відповідає своя система термів. Експериментальне вивчення термів дає можливість установити електронну конфігурацію системи. При обговоренні проблеми молекулярних термів спочатку розглянемо найпростішу молекулу – водню.

Електронна конфігурація молекули водню – $(\sigma_g 1s)^2$, а відповідного іона H_2^+ – $(\sigma_g 1s)^1$. Розглянемо цю молекулу в збудженому стані, коли один з електронів перейшов на антизв'язуючу $\sigma_u^* 1s$ МО, тобто у стані $(\sigma_g 1s)^1(\sigma_u^* 1s)^1$. Якщо пронумерувати електрони (1 і 2), то внаслідок тожності електронів не можна віддати перевагу конфігурації $(\sigma_g)_1(\sigma_u^*)_2$ чи конфігурації $(\sigma_g)_2(\sigma_u^*)_1$, тому слід користуватися їхніми лінійними комбінаціями:

$$\Psi_S = (\sigma_g)_1(\sigma_u^*)_2 + (\sigma_g)_2(\sigma_u^*)_1;$$

$$\Psi_A = (\sigma_g)_1(\sigma_u^*)_2 - (\sigma_g)_2(\sigma_u^*)_1.$$

Зауважимо, що ця ситуація аналогічна розглянутій у підрозд. 2.2 для збуджених станів атома гелію. Як і для атома гелію, симетричній орбітальній частині (Ψ_S) відповідає антисиметрична спінова (S_A), і цей стан є синглетним. Стан, який описується орбітальною антисиметричною функцією, триплетний із симетричною спіноювою функцією (S_S). За допомогою наближення ЛКАО для σ_g та σ_u^* (підрозд. 2.3) з'ясуємо, що таке функції Ψ_A і Ψ_S .

Для функції Ψ_A дістанемо

$$\begin{aligned}\Psi_A &= \frac{1}{2} \{ [1s_A(1) + 1s_B(1)][1s_A(2) - 1s_B(2)] - \\ &\quad - [1s_A(2) + 1s_B(2)][1s_A(1) - 1s_B(1)] \} = \\ &= 1s_A(2) \cdot 1s_B(1) - 1s_A(1) \cdot 2s_B(2).\end{aligned}$$

Функція Ψ_A – це антисиметрична функція Гайтлера – Лондона відповідно до формули (3.21). Вона (див. підрозд. 3.2) описує нестійкий (стосовно утворення зв'язку Н–Н) триплетний стан з високою енергією. Згідно з методом МО подібний стан теж не повинен бути стійким, оскільки електрон на антизв'язуючій орбіталі значно більше дестабілізує систему, ніж зміцнює її на зв'язуючій.

Для функції Ψ_S отримуємо:

$$\Psi_S = 1s_A(1) \cdot 1s_A(2) - 1s_B(1) \cdot 1s_B(2).$$

Функція Ψ_S – це суперпозиція іонних станів $1s_A(1)1s_A(2) - H_A^-H_B^+$ (обидва електрони біля атома А) і $1s_B(1)1s_B(2) - H_A^+H_B^-$ (обидва електрони біля атома В). Зауважимо, що стани $H_A^+H_B^-$ і $H_A^-H_B^+$ не можуть виникнути поодинокі, інакше молекула водню була б полярною. В обох іонних станах електрони спарені, тобто ці стани синглетні.

На рис. 4.29 крива 1 відповідає основному стану молекули водню, крива 2 – збудженому, який описується функцією Ψ_A , крива 3 – збудженому стану, котрий описується функцією Ψ_S , а крива 4 – іону H_2^+ (іонізованій молекулі водню). Крива 3 розташована між кривими 2 і 4. Енергетична відстань між кривими 1 і 2 дорівнює подвоєному обмінному інтегралу $2P = 2 \cdot 0.85 \cdot E_{\text{дис}H_2} \cong 8 \text{ еВ}$, а між кривими 1 і 3 – $I_H - \epsilon_H = 13,6 - 0,75 = 12,35 \text{ еВ}$. Нарешті, енергетична відстань між кривими 1 і 4 дорівнює енергії іонізації молекули водню $I(H_2) = 15,43 \text{ еВ}$ (енергії іонізації атома та молекули водню зв'язані співвідношенням $I(H_2) + D(H_2^+) = I(H) + D(H_2)$).

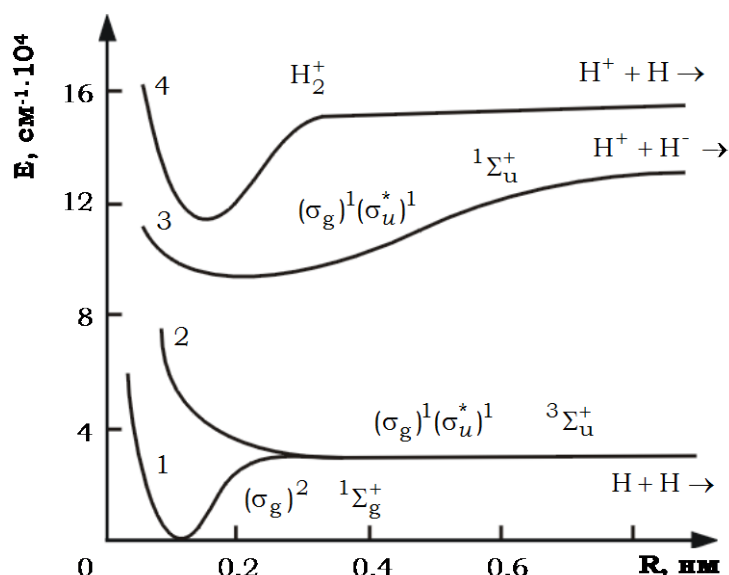


Рис. 4.29. Енергетичні рівні основного та збуджених станів молекули водню за різних між'ядерних відстаней

Для визначення молекулярних термів незручно кожного разу визначати хвильові функції, як це було зроблено для молекули водню, а можна скористатися символікою, аналогічною тій, що була використана при позначенні атомних термів.

Як для атомів, так і для легких молекул спин-орбітальна взаємодія значно слабкіша, ніж міжелектронна. Отже, загальний спин (S) у молекулі, як і в атомі, знаходять шляхом додавання спінів окремих електронів і позначають мультиплетністю терма (M). Для молекул більш, ніж для атомів, характерні стани зі спареними спінами – синглетні терми. Повністю заповнені оболонки відповідають невиродженим станам. Для позначення молекулярних термів лінійних молекул використовують великі грецькі літери $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$, що відповідають значенням $0, 1, 2, 3, \dots$ квантового числа Λ , яке визначає проекцію орбітального моменту всієї молекули на лінію зв'язку. Для одноелектронних систем $\Lambda = |\lambda|$ окремої орбіталі. Отже, σ -орбіталь утворює Σ -терм, π -орбіталь – Π -терм, δ -орбіталь – Δ -терм тощо.

Для багатоелектронних систем $\Lambda = |\sum \lambda_i|$. Для σ -орбіталей $\lambda = 0$, тому вони утворюють виключно Σ -терми. Комбінації σ -орбіталей з π -, δ - та іншими орбіталями утворюють, відповідно, терми Π , Δ тощо. Електрони на двох нееквівалентних π -орбіталях можуть утворювати $\Lambda = 0$ і $\Lambda = 2$ та, відповідно, терми Σ і Δ . Для двох електронів спінові квантові числа S дорівнюють 0 або 1, тому можливі синглетні й триплетні терми. Отже, система термів для двох електронів на нееквівалентних π -орбіталях є такою: $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, $^3\Delta$, $^1\Delta$.

Парність термів (g - або u -характер) визначається кількістю непарних електронів, тобто електронів, які розташовані на непарних σ_u , π_u -орбіталях. Якщо кількість цих електронів парна, то терми мають g -характер, якщо непарна, то u -характер. Усі терми даної електронної конфігурації або парні (g), або непарні (u).

Терми з $\Lambda \neq 0$, як і одноелектронні стани з $\lambda \neq 0$, двічі вироджені відповідно до двох значень $\sum \lambda_i$. Виродження Σ -термів залежить від їхнього "походження". Σ -Терми, утворені електронами на σ -орбіталях, невироджені, оскільки будь-яка комбінація нулів (чисел λ) дає тільки нуль. Навпаки, Σ -терми, утворені електронами на π -орбіталях, двічі вироджені. Це виродження, однак, відразу знімається обертанням молекули навколо осі, яка з'єднує ядра, і утворює терми Σ^+ та Σ^- з різною енергією. Знаки плюс і мінус характеризують симетрію терму (симетричний чи антисиметричний) щодо площини, яка проходить через згадану вище вісь. Отже, для двох електронів на нееквівалентних π -орбіталях терми такі: $^3\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Delta$, $^1\Delta$.

Якщо π -орбіталі еквівалентні, то для виведення системи термів, як і для атомів, необхідно розглянути всі можливі мікростани. Для двох електронів на еквівалентних π -орбіталях можливі такі три терми: $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$. Вони є також серед термів для двох електронів на нееквівалентних орбіталях. Тут, як і для атомних термів, спостерігається скорочення кількості термів при переході від нееквівалентних орбіталей до еквівалентних унаслідок заборони Паулі й тотожності електронів.

Основні стани всіх двохатомних гомоядерних молекул із заповненими оболонками описуються термом $^1\Sigma_g^+$. Такий терм мають молекули водню, літію, азоту, фтору. Молекули бору і кисню мають

по два неспарених електрони на еквівалентних π -орбіталях і система термів для них наведена вище. Згідно з першим правилом Гунда основний терм має найбільшу мультиплетність – це терм $^3\Sigma_g^-$. Кількість електронів парна (два) і, незважаючи на те, що у бору електрони на π_u -орбіталях, а в кисню – на π_g^* , терми в обох випадках мають g -характер.

Цікавою молекулярною системою є синглетний кисень. Для перетворення звичайного (триплетного) кисню в синглетний шляхом опромінювання світлом необхідно витратити 92 кДж/моль (перехід у $^1\Delta_g$ -стан) (для переходу в розташований ще вище $^1\Sigma_g^+$ -стан необхідно 155 кДж/моль). Згідно з другим правилом Гунда (див. підрозд. 2.4) із двох збуджених станів молекули кисню – $^1\Delta_g$ та $^1\Sigma_g^+$ – нижче розташований терм $^1\Delta_g$ (більше значення Λ). Синглетний кисень можна добути й хімічним шляхом, діючи хлором чи гіпохлоритною кислотою на пероксид водню. Синглетний кисень фотохімічно активний (характеризується фосфоресценцією) і легко окиснює багато різних сполук з ненасиченими зв'язками, наприклад бутадієн.

В іоні O_2^+ є один неспарений електрон на π -орбіталі, основний терм у нього $^2\Pi_g$; в іоні N_2^+ неспарений електрон розташований на σ_g -орбіталі, його термом є $^2\Sigma_g^+$; в іоні He_2^+ неспарений електрон міститься на σ_u^* -орбіталі, основний його терм – $^2\Sigma_u^+$.

Спектральні дані повністю підтверджують висновки, одержані при розгляді електронних конфігурацій. Особливо слід підкреслити, що основний стан для кисню $^3\Sigma_g^-$ згідно зі спектральними даними легко трактується на основі методу МО (як і парамагнетизм молекули кисню) на відміну від методу ВЗ.

Довгий час точилася дискусія, яка конфігурація для молекули C_2 та який терм є основним. Терм $^1\Sigma_g^+$ відповідає конфігурації $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$, а конфігурації $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^3 (\sigma_g 2p_z)^1$ – терм $^3\Pi_u$. Оскільки два електрона на π -орбіталі спарені, то конфігурація $\sigma\pi^3$ еквівалентна конфігурації $\sigma\pi$. Для електрона на

σ -орбіталі $\lambda = 0$, тому $\Lambda = |\lambda|_{\pi\text{-орбіталі}} = 1$, отже, це терм Π . Два неспарені електрони утворюють синглет і триплет, тобто терми $^3\Pi$ та $^1\Pi$. Згідно з першим правилом Гунда основним термом є $^3\Pi$. Кількість неспарених електронів на π_u -орбіталі дорівнює трьом, тому терм має u -характер. Отже, маємо терм $^3\Pi_u$. Хоча збудження $\pi_u 2p \rightarrow \sigma_g 2p_z$ потребує затрати енергії, це компенсується енергетичним виграшем внаслідок розпарування електронів, тобто енергія термів $^3\Pi_u$ і $^1\Sigma_g^+$ майже однакова. Сучасні дослідження спектральних даних довели, що основним для молекули C_2 є терм $^1\Sigma_g^+$ і, відповідно, конфігурація $(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$.

Розглянемо тепер, які терми відповідають збудженим станам молекули водню (див. рис. 4.29). Основному стану з конфігурацією $(\sigma_g)^2$ (крива 1) відповідає терм $^1\Sigma_g^+$, збудженому $(\sigma_g)^1(\sigma_u^*)^1$ – терми $^3\Sigma_u^+$ та $^1\Sigma_u^+$. Вони мають u -характер, оскільки кількість u -електронів для них непарна. Терм $^3\Sigma_u^+$ відповідає збудженому стану за Гайтлером – Лондоном з неспареними спінами (крива 2), а терм $^1\Sigma_u^+$ – іонним станам зі скомпенсованими спінами (крива 3).

Переходи електронів у молекулах, як і в атомах, відбуваються не з будь-якого рівня на будь-який інший, а підлягають правилам відбору. Такі правила, розглянуті в підрозд. 2.4 для атомів, зберігаються і для молекул – це правило Лапорта для систем, які мають центр інверсії, збереження спіну (мультиплетності) тощо.

Однак у молекулі (на відміну від атома) слід ураховувати також взаємне розташування та рух ядер, а тому необхідні додаткові умови, які формулюються як *принцип Франка – Кондона*. Згідно з цим принципом електронні переходи з максимальною інтенсивністю зображуються вертикальними лініями між відповідними потенціальними кривими, скажімо, основного та одного зі збуджених станів. Цей принцип можна обґрунтувати так. Відносна повільність руху ядер порівняно з рухом електронів дає змогу розмежувати їхній рух (див. дод. G). Вважаючи, що ядра перебуває у стані спокою, можна зобразити швидкий електронний перехід вертикальною лінією з точ-

ки на одній потенціальній кривій до точки на іншій кривій. Саме на потенціальних кривих розташовані точки, в яких ядра знаходяться в стані спокою перш ніж змінити напрямок і почати рухатися в протилежному напрямку. Ці точки називаються *точками повороту*. У них ядра перебувають відносно тривалий час, і це збільшує ймовірність переходу електрона саме з точок повороту. Квантово-механічний розгляд осцилятора підтвердив цю картину. Максимуми хвильової функції та максимальна ймовірність місцезнаходження ядра припадають на точки повороту, за винятком найнижчих коливальних рівнів. Для основного стану максимум припадає на половину відстані між крайніми положеннями ядер, тому вертикальна лінія виходить із середини горизонтальної прямої даного коливального рівня.

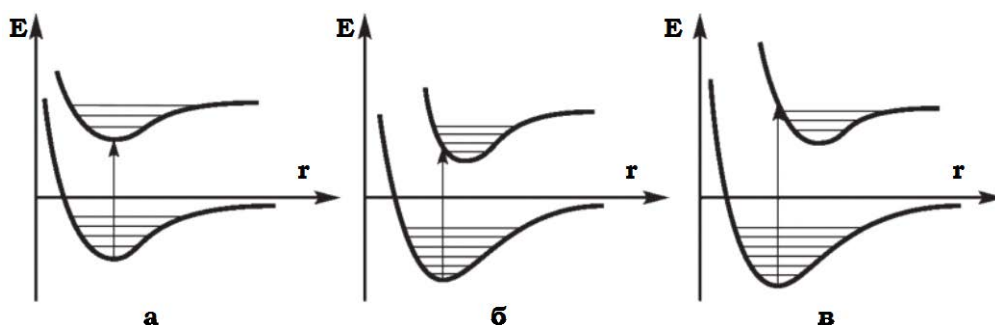


Рис. 4.30. Електронні переходи у двохатомних молекулах:
а – з основного коливального стану в основний;
б – з основного в коливально-збуджений; в – фотодисоціація

При розгляді електронних переходів можна виділити три характерні випадки:

- 1) потенціальна крива електронно-збудженого стану розташована точно над кривою основного стану, і при електронному переході між цими станами коливальні рівні не збуджуються (рис. 4.30, а);
- 2) при електронному переході виникає коливально-збуджена молекула (рис. 4.30, б);
- 3) після збудження енергія молекули більша, ніж енергія зв'язку, що відповідає фотодисоціації (див. рис. 4.30, в).

§ 4.6. Статистичні розрахунки фізико-хімічних властивостей на основі спектральних даних

Для будь-якої системи існує набір енергетичних рівнів, а саме: $\varepsilon_0; \varepsilon_1; \varepsilon_2; \varepsilon_3; \dots \varepsilon_i; \dots$ тощо. Рівень з найнижчою енергією (ε_0) називається *основним*. Для однокомпонентних систем можна взяти енергію основного стану за нуль відліку, тобто $\varepsilon_0 = 0$. Кількість частинок на певному рівні (ε_i) позначимо через N_i . Систему вважаємо закритою, тобто виконується умова

$$\sum_i N_i = N = \text{const}, \quad (4.44)$$

де N – повне число частинок (стала величина).

При абсолютному нулі заселений лише основний рівень. Зі збільшенням температури поступово починають заповнюватися збуджені стани з більшою енергією згідно з *розподілом Больцмана*:

$$N_i = B e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (4.45)$$

Тут $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – стала Больцмана ($k = \frac{R}{N_A}$, де R – універсальна газова стала; N_A – стала Авогадро).

Константу B можна виразити через кількість частинок в основному стані. Якщо $\varepsilon_i = \varepsilon_0 = 0$, тоді $e^{-\varepsilon_0/kT} = 1$ і $N_i = N_0 = B$, отже,

$$N_i = N_0 e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (4.46)$$

Інший спосіб вираження B – це використання умов нормування (4.44), згідно з якими

$$N = \sum_i N_i = B \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = BQ, \text{ звідки } B = \frac{N}{Q}, \text{ і}$$

$$N_i = \frac{N}{Q} e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (4.47)$$

Величина

$$Q = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} . \quad (4.48)$$

називається *сумою станів*, або *статистичною сумою*. Формули (4.47) і (4.48) правильні, коли стани невинроджені. Для винроджених станів

$$Q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} . \quad (4.49)$$

і, відповідно,

$$N_i = \frac{N}{Q} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} . \quad (4.50)$$

Величина g_i характеризує ступінь винродження i -го стану й має назву *статистична вага*. Винроджені стани відрізняються не енергією, а якоюсь іншою характеристикою. Наприклад, в атомі орбіталі можуть мати різну форму, але однакову енергію. Через статистичну суму можна виразити основні термодинамічні функції.

Для внутрішньої енергії маємо (у розрахунку на 1 моль)

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V , \quad (4.51)$$

для ентропії –

$$S = R \ln Q + \frac{U}{T} = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V , \quad (4.52)$$

для вільної енергії Гельмгольца –

$$A = -RT \ln Q . \quad (4.53)$$

Інші термодинамічні функції та параметри системи розглядатимуться далі для конкретних статистичних сум і видів руху. Почнемо з поступального руху.

Для одномірного поступального руху енергія квантується і задається формулою (1.64). Індекс сумування відповідно до наведених вище формул позначений через “ i ”, отже, формула (1.64) набуває вигляду:

$$\varepsilon_i = \frac{h^2 i^2}{8ml^2} , \quad (4.54)$$

де i набуває значень 0, 1, 2, 3, ...

Згідно з формулою (4.48)

$$Q_{\text{пост}} = \sum_i e^{-\frac{h^2 i^2}{8ml^2 kT}}. \quad (4.55)$$

Для поступального руху енергетичні рівні розташовані дуже близько один до одного й утворюють квазібезперервний спектр. Оцінка для різниці енергій сусідніх станів $\Delta \epsilon_i \cong \frac{h^2}{8ml^2}$ дає, коли $l = 10^{-7}$ м та $m = 10^{-26}$ кг, $\Delta \epsilon \cong 5,5 \cdot 10^{-28}$ Дж. Водночас $kT = 4,14 \cdot 10^{-21}$ Дж (при 300 К). Отже, маємо $\Delta \epsilon \ll kT$. Для квазібезперервного спектра суму (4.55) можна замінити інтегралом, тоді отримаємо

$$Q_{\text{пост}} = \int_0^\infty e^{-\frac{h^2 i^2}{8ml^2 kT}} di. \quad (4.56)$$

Табличний інтеграл $\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-1/2}$, тому з (4.56) маємо

$$Q_{\text{пост}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{h^2}{8ml^2 kT} \right)^{-1/2} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} l. \quad (4.57)$$

Рух у кожному з напрямків – x , y і z незалежний, отже, для кожного з напрямків матимемо той самий результат, а для тривимірного простору

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} l^3 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} v, \quad (4.58)$$

де v – об'єм, що припадає у просторі на одну частинку.

Результат (4.58) був би правильним, якби кожна частинка рухалася в межах своєї частки простору, однак для газу доступний весь об'єм ємності, в якій він міститься, а отже, частинки обмінюються “комірками” одна з одною. Розглянемо це спочатку на прикладі двох частинок. Позначимо частину статистичної суми, що не залежить від об'єму, літерою q , тобто

$$Q_{\text{пост}} = q \cdot v. \quad (4.59)$$

Для двох частинок об'єм системи $V = 2v$ і для всієї системи

$$Q_{\text{сист}} = Q_1 Q_2 = (q2v)(q2v) = (q2v)^2.$$

З іншого боку, через нерозрізненість частинок невідомо, яка з них займає “свій” об'єм, а яка “чужий”, тобто результат потрібно поділити на кількість перестановок із двох частинок – 2!.

У загальному випадку для системи N частинок

$$Q_{\text{сист}} = \frac{(qvN)^N}{N!} \cong \frac{(qvN)^N}{\left(\frac{N}{e}\right)^N} = (qve)^N,$$

ураховуючи, що загальний об'єм системи $V = Nv$, а також формулу Стірлінга для $N!$.

У розрахунку на одну частинку

$$Q_{\text{ном}} = q \cdot v \cdot e = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot e \cdot v. \quad (4.60)$$

Отже якщо врахувати можливість для кожної частинки рухатися по всьому об'єму, то одержаний результат для $Q_{\text{ном}}$ (4.58) треба збільшити в e разів. Зауважимо, що в деяких випадках слід користуватися все ж таки формулою (4.58), наприклад, при застосуванні статистичного підходу для опису елементарного акта хімічної реакції (теорія перехідного стану в хімічній кінетиці), де частинка розглядається саме у своїй “комірці” простору.

Знайдемо тепер внутрішню енергію, зумовлену поступальним рухом. Згідно з формулами (4.60) і (4.52) маємо

$$U = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\ln(aT^{3/2}) \right]_V = RT^2 \frac{3}{2} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} RT, \quad (4.61)$$

де a – температурно незалежна частина статистичної суми. Відповідно, молярна теплоємність при постійному об'ємі становить

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R. \quad (4.62)$$

Для вільної енергії Гельмгольца маємо

$$A = -RT \ln \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e\nu \right], \quad (4.63)$$

звідки можемо знайти тиск ідеального газу, зумовлений поступальним рухом:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = RT \frac{\partial}{\partial V} \ln(bV)_T = \frac{RT}{V}, \quad (4.64)$$

де b – частина статистичної суми, яка не залежить від об'єму (до неї входить також $\frac{1}{N}$, оскільки $V = \nu \cdot N$).

Отже, для ідеального газу внутрішня енергія залежить лише від температури, згідно із законом, установленим емпірично Джоулем. Тиск газу підпорядковується рівнянню Менделєєва – Клапейрона. Якщо виразити RT з рівняння (4.61) і підставити його в (4.64), одержимо

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}, \quad (4.65)$$

з чого випливає, що тиск – це густина кінетичної енергії (в одиниці об'єму простору).

У формулі (4.60) об'єм ν можна замінити на тиск:

$$\nu = \frac{V}{N} = \frac{RT}{pN} = \frac{kT}{p}. \quad (4.66)$$

Отже,

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e \frac{kT}{p} \quad (4.67)$$

(у стандартному стані $p = 1$ атм.).

Для ентропії поступального руху, згідно з формулами (4.52) і (4.67), маємо:

$$\begin{aligned} S = R \ln \left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3} \right] + \frac{3}{2} R \ln T + R + R \ln k + \\ + R \ln T - R \ln p + \frac{3}{2} \frac{RT}{T} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p + S_y. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Відповідно до класичного виразу для ентропії маємо

$$S = C_p \ln T - R \ln p + S_y. \quad (4.69)$$

Рівняння (4.69) повністю відповідає рівнянню (4.68), оскільки при цьому $C_V = \frac{3}{2}R$ згідно з (4.62), а $C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R$. У класичному випадку константу інтегрування S_y знаходять за допомогою термохімічних даних і постулату Планка. Статистична термодинаміка дає можливість теоретично обчислити S_y і, відповідно, абсолютні ентропії. Крім фундаментальних констант R, h, k, π в S_y входить маса частинки. Виділивши залежність ентропії від маси й підставивши числові значення констант, рівняння (4.68) можна записати так:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + \frac{3}{2}R \ln M - 9,675, \quad (4.70)$$

де S – ентропія, Дж/(моль·К); p – тиск, атм.; $M = m \cdot N_A$ – молярна маса частинки, N_A – число Авогадро.

Співвідношення (4.70) має назву *формули Закура – Тетроде*. Воно дозволяє обчислювати з високою точністю абсолютні ентропії одноатомних газів (для яких немає внесків обертового й коливального рухів). Стандартні абсолютні ентропії S_{298}^0 окремих одноатомних газів наведено в табл. 4.12.

Таблиця 4.12. Стандартні атомні ентропії одноатомних газів

Елемент	S_{298}^0 , Дж/(Моль·К)		$\Delta S = S_{експ}^0 - S_{обч}^0$	$R \ln g_0$
	експериментальна	обчислена		
He	127,0	125,9	1,1	0
Ne	146,3	146,0	0,3	0
Ar	153,8	154,6	– 0,8	0
Na	155,5	147,7	7,8	5,76
K	160,1	154,2	5,9	5,76
Hg	176,4	174,6	1,8	0

Для інертних газів і ртуті різниця між теоретично обчисленими та експериментально визначеними значеннями абсолютних ентропій знаходиться в межах похибки експерименту. Для лужних металів теорія дає занижені результати. Це означає, що в останньому випадку ще якийсь рух робить внесок до статистичної суми й, відповідно, до ентропії. Для атомів інертних газів і ртуті характерні заповнені електронні оболонки, а для лужних металів – незаповнені. Отже, на статистичну суму впливає електронна будова атомів. Розглянемо, який внесок до статистичної суми дає рух електронів.

Рівні енергії (терми) в атомах розташовані відносно далеко один від одного, і неважко довести, що в цьому випадку $\Delta\varepsilon \gg kT$. За таких умов уже другий після основного рівень дає дуже малий внесок у статистичну суму (він пропорційний $e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$, а якщо $\Delta\varepsilon \gg kT$ – це дуже мала величина). Вважаючи, що в основному стані $\varepsilon_0 = 0$, одержимо $Q_{el} \cong 1$, і відповідний внесок – $R \ln Q_{el}$ в ентропію дорівнює нулеві. Така ситуація існує тоді, коли основний рівень невироджений (вона реалізується в атомах інертних газів і ртуті). У загальному випадку основний стан може бути виродженим, тоді

$$Q_{el} = g_0, \quad (4.71)$$

де g_0 – ступінь виродження основного стану (див. формулу (4.49)).

Величину g_0 можна знайти, знаючи електронну конфігурацію атомів (див. підрозд. 2.4). Користуючись правилами Гунда, можна знайти основний терм безпосередньо з електронної конфігурації атома. У процесі виведення системи термів для деякої конфігурації атомів доцільно розглядати тільки зовнішні, не повністю заповнені оболонки. За рахунок спінорбітальної взаємодії спіновий і орбітальний моменти дають загальний момент атома, а саме: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Кожному значенню J відповідає $(2J+1)$ значень проекцій загального моменту на обраний напрям i , відповідно, ступінь виродження:

$$g_0 = 2J + 1. \quad (4.72)$$

За допомогою двох перших правил Гунда знаходимо основний терм; а третє його правило дає можливість знайти найнижчий рівень у цьому термі та ступінь його виродження.

Заповнені повністю оболонки мають $S = 0$ та $L = 0$, відповідний терм – 1S . Оскільки S і L дорівнюють нулеві, то $J = 0$.

Отже, для таких випадків, зокрема інертних газів, основний стан невироджений і $Q_{ел} = g_0 = 1$.

Знайдемо g_0 для атомів лужних металів. Електронна конфігурація атома лужного металу s^1 . Терм 2S . Оскільки $L = 0$, то $J = S = 1/2$ і $g_0 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. Внесок до ентропії за рахунок електронної складової для атомів лужних металів такий: $S = R \ln g_0 = R \ln 2 = 5,76$ Дж/моль·К. Саме ця величина й пояснює розходження між теорією та експериментом (табл. 4.12) при обчисленні абсолютної ентропії.

Для молекул за рахунок утворення хімічного зв'язку між атомами характерна взаємокомпенсація спінових і орбітальних моментів атомів, тобто для молекул найхарактернішим є невироджений терм $^1\Sigma$ ($g_0 = 1$). Такий терм мають молекули H_2 , N_2 , Cl_2 , CO , CO_2 та багато інших, проте зустрічаються молекули з неспареними електронами (ці молекули парамагнітні). Наприклад, NO має один неспарений π -електрон і, відповідно, терм $^2\Pi$ зі значеннями $J = 1/2$ і $3/2$; основний терм $^2\Pi_{1/2}$, ступінь його виродження $g_0 = 2$. Кисень O_2 має два неспарені π -електрони, але з протилежними значеннями λ_i (π^+ і π^-), отже, сумарний spin дорівнює одиниці, а сумарний орбітальний момент – нулю, відповідно, основний терм $^3\Sigma$ (тричі вироджений).

Для двохатомної молекули енергія обертового руху $E_i = i(i+1)\frac{\hbar^2}{2I}$ (див. формулу (4.24)), де i – обертальне квантове число; I – момент інерції. Кожен із рівнів $(2i+1)$ кратно вироджений, тому

$$Q_{об} = \sum_i (2i+1) e^{-\frac{i(i+1)\hbar^2}{2IkT}}.$$

Для обертового руху, як і для поступального, виконується умова $\Delta\varepsilon \ll kT$, отже, спектр енергій квазібезперервний, і від суми можна перейти до інтеграла

$$Q_{об} = \int_0^{\infty} (2i+1) e^{-\frac{i(i+1)\hbar^2}{2IkT}} di = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}.$$

Для одержання остаточного результату треба додати число симетрії σ , яке дорівнює одиниці для гетероядерних молекул (HCl; CO; HBr; NO тощо) і двом – для гомоядерних (N_2 , Cl_2 , O_2 , H_2 тощо).

Остаточний вираз для статистичної суми обертового руху двоатомної молекули такий:

$$Q_{об} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \quad (4.73).$$

Якщо вважати лінію, що зв'язує ядра, віссю z , то моменти інерції навколо осей x та y дорівнюють один одному, тобто $I_x = I_y = I$, а $I_z = 0$.

Для багатоатомної молекули

$$Q_{об} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{\sqrt{I_A I_B I_C} (kT)^{3/2}}{h^3}, \quad (4.74)$$

де I_A, I_B, I_C моменти інерції відносно так звані головних осей A, B, C .

Для несиметричних молекул $\sigma = 1$, для симетричних число симетрії істотно відрізняється від одиниці. Наприклад, для молекул метану й бензену σ дорівнює 12, етену – 4, аміаку – 3 тощо.

Якщо для коливального руху енергію відраховувати від основного рівня, то $\varepsilon_i = i\hbar\nu$, де ν – частота гармонічного осцилятора, $i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$. Отже, для статистичної суми коливального руху маємо:

$$Q_{кол} = \sum_i e^{-\frac{i\hbar\nu}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\nu}{kT}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}}}. \quad (4.75)$$

Проаналізуємо три варіанти.

1) $h\nu \gg kT$. Низькі температури, високі частоти. Тоді $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \ll 1$ і $Q_{\text{кол}} \cong 1$. Ця ситуація схожа з $Q_{\text{ел}}$ для невироджених станів – високо розташовані рівні при низьких температурах не збуджуються, усі частинки перебувають в основному стані.

2) $h\nu \ll kT$. Високі температури, низькі частоти. $e^{-\frac{h\nu}{kT}} \cong 1 - \frac{h\nu}{kT}$;

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - 1 + \frac{h\nu}{kT}} = \frac{kT}{h\nu} \gg 1, \text{ оскільки за умовою } kT \gg h\nu.$$

Це випадок, коли спектр коливальних енергій практично безперервний. Справді, якщо в (4.75) замінимо суму на інтеграл, то дістанемо

$$Q_{\text{кол}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{ih\nu}{kT}} di = \left(-\frac{kT}{h\nu} \right) e^{-\frac{ih\nu}{kT}} \Big|_0^{\infty} = \left(-\frac{kT}{h\nu} \right) (0 - 1) = \frac{kT}{h\nu}. \quad (4.76)$$

3) Якщо $h\nu \cong kT$, то обидва наближення $Q_{\text{кол}} = 1$ і $Q_{\text{кол}} = \frac{kT}{h\nu}$ недійсні й потрібно користуватися формулою (4.75).

Внутрішня енергія коливального руху для дискретного спектра, згідно з формулами (4.51) і (4.75), така:

$$U = \frac{R \frac{h\nu}{k}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{R\theta}{e^{\theta/T} - 1}. \quad (4.77)$$

Параметр $\theta = \frac{h\nu}{k}$, що має розмірність температури, називається *характеристичною температурою* (у формулі (4.77) k – константа Больцмана).

Для теплоємності маємо

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = R \frac{e^{\theta/T} \left(\frac{\theta}{T} \right)^2}{\left(e^{\theta/T} - 1 \right)^2}. \quad (4.78)$$

Легко переконатися, що теплоємність є функцією $\frac{\theta}{T}$. Формула (4.78) дає можливість затабулювати функції $C = f(\frac{\theta}{T})$ – це так звані функції Ейнштейна для гармонічного осцилятора.

Загальна теплоємність молекули знаходиться так. За наявності n атомів молекула має загальну кількість ступенів свободи – $3n$. З них три поступальні, два обертальні (для лінійних молекул) і $(3n - 5)$ коливальних; для нелінійних молекул – три обертальні та $(3n - 6)$ коливальних.

Наприклад, молекула H_2S нелінійна: дев'ять ступенів свободи складаються з трьох поступальних, трьох обертальних і трьох коливальних (для коливань уздовж S–H зв'язків хвильові числа $k_1 = 2611 \text{ см}^{-1}$ та $k_3 = 2684 \text{ см}^{-1}$, для деформаційного коливання $k_2 = 1290 \text{ см}^{-1}$). Кожний поступальний і обертальний ступені дають внески до теплоємності в розрахунку на 1 моль $\frac{R}{2}$. Для молекули H_2S це дає

$\frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R = 3R$. Характеристична температура пов'язана з хвильовим числом простим співвідношенням $\theta = 1,4324 k$, звідки маємо для молекули H_2S : $\theta_1 = 3740$, $\theta_2 = 1848$; $\theta_3 = 3845$. За стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$) $\frac{\theta_1}{T} = 12,55$; $\frac{\theta_2}{T} = 6,17$, $\frac{\theta_3}{T} = 12,90$. З формули (4.78) або, користуючись таблицями функцій Ейнштейна, маємо $C_1^{\text{кол}} = 0,010$; $C_2^{\text{кол}} = 0,690$; $C_3^{\text{кол}} = 0,007 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. Оскільки $C_p = C_v + R$, остаточно маємо $C_p = 3R + R + C_1^{\text{кол}} + C_2^{\text{кол}} + C_3^{\text{кол}} = 33,95 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$, що добре узгоджується з $C_p^{\text{експ}} = 34,06 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$.

За допомогою статистичної термодинаміки можна розглядати не лише властивості окремих речовин, а й хімічні рівноваги.

У загальному вигляді для обчислення K_p скористаємось формулою

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}. \quad (4.79)$$

де ΔG^0 – зміна вільної енергії Гіббса в стандартному стані для певної хімічної реакції.

$$\Delta G^0 = \Delta A^0 + \Delta \nu RT = \Delta A_0^0 - RT \Delta \ln Q + \Delta \nu RT = \Delta H_0^0 - RT \prod_i \ln Q_i^{\nu_i} + \Delta \nu RT,$$

де $\Delta \nu$ – різниця стехіометричних коефіцієнтів. Ураховано, що коли $T \rightarrow 0$, $\Delta G_0^0 = \Delta A_0^0 = \Delta H_0^0 = \Delta U_0^0$, отже,

$$K_p = \prod_i Q_i^{\nu_i} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} e^{-\Delta \nu} \quad (4.80),$$

де ΔH_0^0 – зміна стандартної ентальпії реакції при 0 К.

Наприклад, для реакції $\alpha A + \beta B \leftrightarrow \gamma C + \delta D$

$$\Delta \nu = \gamma + \delta - \alpha - \beta,$$

$$K_p = \frac{Q_C^\gamma Q_D^\delta}{Q_A^\alpha Q_B^\beta} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} e^{\alpha + \beta - \gamma - \delta}.$$

Як конкретний приклад розглянемо реакцію дисоціації йоду $I_2 \leftrightarrow 2I$ при 1274 К. Для молекули I_2 маємо з обертових спектрів

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_c} = 0,0373 \text{ см}^{-1}; \quad k_{\text{кол}} = 213,17 \text{ см}^{-1}; \quad \varepsilon_{\text{дис } I_2} = 148,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \Delta H_0^0.$$

Відносна молекулярна маса йоду 126,92.

$$1. K_p = \frac{Q_I^2}{Q_{I_2}} e^{-\frac{\Delta H_{0I_2}^0}{RT}} e^{-\Delta \nu} = \frac{Q_{\text{пост. I}}^2 \cdot Q_{\text{ел. I}}^2}{Q_{\text{пост. I}_2} \cdot Q_{\text{об. I}_2} \cdot Q_{\text{кол. I}_2} \cdot Q_{\text{ел. I}_2}} e^{-\frac{\Delta H_0^0}{RT}} e^{-\Delta \nu}.$$

$$2. \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{148300}{8,31 \cdot 1274}\right) = 8,25 \cdot 10^{-7}$$

$$3. \Delta \nu = 2 - 1 = 1.$$

$$4. \text{Шукаємо } Q_{\text{ел.}} = \frac{Q_{\text{ел. I}}^2}{Q_{\text{ел. I}_2}}, \quad Q_{\text{ел.}} = g_0.$$

Для знаходження $Q_{\text{ел. I}}$ шукаємо основний терм атома йоду. Конфігурація p^5 .

	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
m_l	+1	0	-1

$\Sigma m_l = 2 \times 1 + 2 \times 0 - 1 = 1 = M_L^{\max}$. Терм P .

$\Sigma m_s = 1/2$; $M = 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$. Отже, терм 2P , $J_{\max} = 3/2$, $J_{\min} = 1/2$.

За 3-м правилом Гунда основний терм $^2P_{3/2}$. Отже, $g_0 = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$.

Для знаходження $Q_{e\Lambda, I_2}$ шукаємо основний терм молекули йоду.

Терм $I_2 - ^1\Sigma$, отже, $(g_0)_{I_2} = 1$.

$$Q_{e\Lambda} = \frac{Q_{e\Lambda, I}^2}{Q_{e\Lambda, I_2}} = \frac{4^2}{1} = 16.$$

5. Шукаємо $Q_{\text{кол.}}$.

$$Q_{\text{кол.}, I_2} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}, \quad Q_{\text{кол.}} = 1 - e^{-\theta/T};$$

$$\theta = 1,4385 \cdot 213,17 = 306,65; \quad \frac{\theta}{T} = 0,204; \quad Q_{\text{кол.}} = 0,213.$$

6. Шукаємо $Q_{\text{об.}}$.

$$Q_{\text{об.}, I_2} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad \sigma = 2, \quad Q_{\text{об.}} = \frac{1}{Q_{\text{об.}, I_2}} = \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I k T} = \frac{2hBc}{kT}.$$

7. Шукаємо $Q_{\text{пост.}}$. Згідно з формулою (4.67) з урахуванням, що в стандартному стані $p = 1$ атм.

$$Q_{\text{пост.}, I} = \frac{(2\pi m_l k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e k T, \quad Q_{\text{пост.}, I_2} = \frac{(2\pi \cdot 2m_l \cdot k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e k T$$

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{(Q_{\text{пост.}, I})^2}{Q_{\text{пост.}, I_2}} = \frac{(2\pi m_l k T)^3 e^2 (k T)^2 h^3}{h^6 (2\pi 2m_l k T)^{3/2} e (k T)} = \frac{(\pi m_l k T)^{\frac{3}{2}} e (k T)}{h^3}.$$

$$8. Q_{\text{об.}} \cdot Q_{\text{пост.}} \cdot e^{-\Delta v} = 2hBc \left(\frac{\pi m_I kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

$$hBc = 6,624 \cdot 10^{-34} \cdot 0,0373 \cdot 10^2 \cdot 3 \cdot 10^8 = 7,408 \cdot 10^{-25} \text{ Дж}$$

$$\left(\frac{\pi m_I kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \left[\frac{3,14 \cdot 126,9 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1274}{(6,624 \cdot 10^{-34})^2} \right]^{\frac{3}{2}} = 4,31 \cdot 10^{33} \text{ м}^{-3}.$$

$$1 \text{ Дж/м}^3 = 1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па} = 0,987 \cdot 10^{-5} \cdot \text{атм};$$

9. Остаточно:

$$K_p = 8,25 \cdot 10^{-7} \cdot 16 \cdot 0,213 \cdot 2 \cdot 7,408 \cdot 10^{-25} \cdot 4,31 \cdot 10^{33} \cdot 0,987 \cdot 10^{-5} = 0,177 \text{ атм.}$$

Це значення розрахованої константи добре узгоджується з експериментальним значенням K_p , яке дорівнює 0,167 атм.

Розділ 5

БУДОВА СКЛАДНИХ МОЛЕКУЛ

§ 5.1. Органічні молекули з делокалізованими зв'язками

Переваги методу МО, його більш гнучкий підхід порівняно з методом ВЗ особливо чітко виявляються при розгляді сполук з делокалізованими зв'язками, описаними в цьому розділі.

У ненасичених вуглеводнях, які мають кілька подвійних зв'язків ($\text{>C}=\text{C}<$), останні можуть бути відділені один від одного більш ніж одним простим зв'язком ($-\text{C}-\text{C}-$), наприклад у 1,4-пентадієні ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$). У таких алкенах π -зв'язки локалізовані, їхні властивості майже не відрізняються від властивостей окремого подвійного зв'язку, скажімо, в етені.

Алкени, в яких прості та подвійні зв'язки чергуються, називаються *спряженими*. Найпростіший їхній представник – це 1,3-бутадієн ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Відмітимо, що існують також сполуки, в яких подвійні зв'язки розташовані один за одним – кумулени, найпростішим з них є ален (див. підрозд. 4.4).

Якщо спряжений вуглецевий ланцюг замкнути й утворити один чи декілька циклів, то одержимо сполуки, які називаються *ароматичними*. Найпростіший серед них бензен (C_6H_6). Ароматичні сполуки значно відрізняються від сполук з локалізованими π -зв'язками, наприклад, для етену та його аналогів характерні реакції приєднання внаслідок відносної нестійкості π -зв'язку, навпаки, для ароматичних сполук реакції приєднання не типові.

Розглянемо на прикладах бутадієну й бензену геометричні та енергетичні властивості спряжених і ароматичних сполук порівняно з “етеніподібними”. Спробуємо використати концепцію адитивності енергій зв'язків (див. підрозд. 4.1) для бутадієну та бензену. З термохімічних даних для сполук з локалізованими π -зв'язками можна визначити ΔH_{C-H}^{32} , ΔH_{C-C}^{32} і $\Delta H_{C=C}^{32}$ – теплоти згоряння, які припадають на відповідний зв'язок. У моделі окремих зв'язків теплота згоряння бутадієну така:

$$\Delta H_{but}^{32} = 6\Delta H_{C-H}^{32} + 2\Delta H_{C-C}^{32} + \Delta H_{C=C}^{32}. \quad (5.1)$$

Експериментальна теплота згоряння бутадієну на 14,7 кДж/моль менша, ніж обчислена за формулою (5.1). Відповідні розрахунки для бензену дають ще більшу різницю між експериментальною та обчисленою за моделлю окремих зв'язків теплотою згоряння, а саме 155 кДж/моль. Аналогічні результати одержують і при використанні термохімічних даних за теплотами гідрування. Добуті дані свідчать про те, що енергії реальних бутадієну й особливо бензену нижчі, ніж для сполук з локалізованими π -зв'язками.

Міжатомні відстані в молекулі бутадієну між атомами карбону такі (нм): $r_{1,2} = r_{3,4} = 0,135$; $r_{2,3} = 0,148$. У молекулі бензену відстань між усіма атомами карбону однакова і дорівнює 0,140 нм. Отже, модель з чергуванням простих і подвійних зв'язків для бензену непридатна.

За міжатомними відстанями можна оцінити порядки зв'язків між атомами карбону в бутадієні та бензені. Для етану ($r_{C-C} = 0,154$ нм) порядок зв'язку візьмемо за одиницю, для етену – два ($r_{C=C} = 0,134$ нм) і для етіну – три ($r_{C\equiv C} = 0,120$ нм). Побудуємо за цими даними графік залежності відстані зв'язків C–C від їхнього порядку (рис. 5.1), а потім за відомими відстанями в бензені та бутадієні оцінимо ві-

дповідні порядки цих зв'язків. Така оцінка дає для бутадієну: 1,95 – для зв'язків “1–2” та “3–4” і 1,35 – для зв'язку “2–3”, а для бензену 1,65 – для всіх зв'язків.

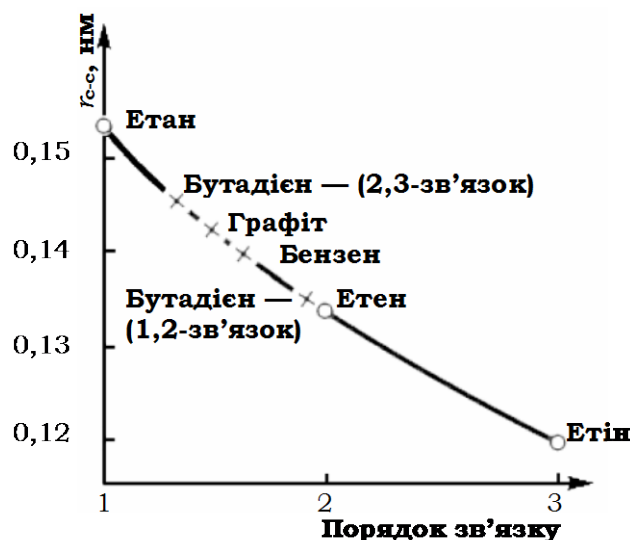


Рис. 5.1. Залежність міжатомної відстані C–C від порядку зв'язку

Отже, у бутадієні подвійний зв'язок дещо послаблений, а “простий” C–C значно зміцнений порівняно з неспряженими сполуками. У бензені зв'язки C–C міцніші за “полуторний”.

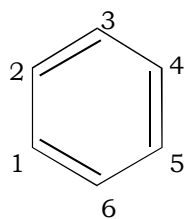
Спряжені й ароматичні сполуки мають плоску геометричну структуру. C–C та C–H σ -зв'язки в них утворюються, як і в етені, атомами карбону в sp^2 -гібридному стані. Усі кути зв'язків C–C–C у молекулах бензену й бутадієну дорівнюють 120° . Відповідно, молекула бензену – це плоский рівнобічний шестикутник, а бутадієн може мати *транс*- і *цис*-форми:



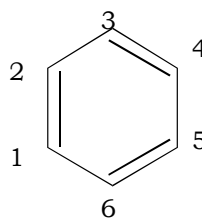
π -Зв'язки в цих сполуках утворюють p_z -орбіталі атомів карбону, якщо молекула лежить у площині XOY. Розташовані перпендикулярно до площини молекули p_z -АО всіх сусідніх атомів карбону можуть ефективно перекриватися – виникає спряження.

Перекивання між далеко розташованими p_z -АО практично відсутнє. Через появу проміжних груп $-\text{CH}_2-$, де карбон перебуває у стані sp^3 -гібридизації, виникає нелінійність молекули, що також порушує спряження.

Особливо чітко спряження відбувається в ароматичних сполуках. При спробі записати формулу бензену за допомогою валентних рисок ще класична органічна хімія наштовхнулася на суттєві труднощі. Наприклад, формулі (А) можна протиставити формулу (В) з іншим розташуванням “простих” та “подвійних” зв'язків:

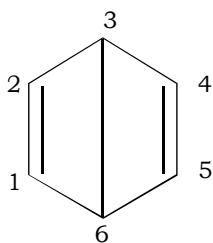


А

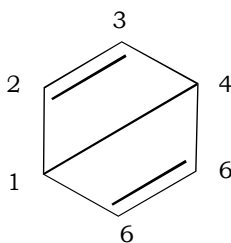


В

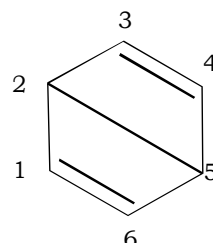
Тому ще Ф. А. Кекуле, який запропонував формулу бензену, вважав, що подвійний зв'язок у бензені осцилює шляхом динамічного співіснування обох форм: А та В. Усереднення форм А та В пояснює еквівалентність усіх зв'язків С–С у бензені, але вище вже було доведено, що С–С-зв'язок у молекулі бензену міцніше від “полуторного”. Це видно після розгляду як геометричних, так і енергетичних параметрів бензену (шість “полуторних” зв'язків за енергією були б еквівалентні сумі трьох подвійних і трьох простих зв'язків С–С). Крім того, Д. Дьюар довів, що для бензену крім двох структур Кекуле можна навести ще декілька структурних формул:



С



Д



Е

Труднощі класичної органічної хімії стали труднощами методу ВЗ, який замінив валентну риску на два спарені електрони. Для опису де-локалізованих систем краще підходить метод МО, оскільки молекулярні орбіталі багатоцентрові й описують поведінку електрона в полі ядерного остова всієї молекули.

Вивчення поліенів почнемо з етену в π -електронному наближенні методу МО. У цьому наближенні взаємодія двох однакових p_z -АО атомів карбону повністю аналогічна взаємодії двох $1s$ -АО атомів гідрогену (див. підрозд. 3.3).

Позначимо недіагональні елементи (інтеграли) $H_{AB} = H_{BA}$ через β та збережемо термін *резонансний* інтеграл (нагадаємо, що β – від’ємна величина). Діагональні елементи $H_{AA} = H_{BB}$ позначимо через α . До α входять власна енергія атомів (тут $2p$ -станів атомів карбону) і кулонівський інтеграл S , тому часто всю величину α називають *кулонівським* інтегралом. π -Перекивання зазвичай менше, ніж σ , і тому в першому наближенні можна знехтувати інтегралом перекивання.

Для енергії основного стану (зв’язуюча орбіталь) маємо

$$E_1 = \alpha + \beta, \quad (5.2)$$

а для збудженого (антизв’язуюча орбіталь) –

$$E_2 = \alpha - \beta. \quad (5.3)$$

Відповідні МО такі:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_A + p_B) - \text{зв'язуюча}, \quad (5.4)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_A - p_B) - \text{антизв'язуюча}. \quad (5.5)$$

Розрахунки в даному наближенні, яке називається *методом Гюккеля*, для складніших, ніж етен молекул, мають ще одне припущення – резонансні інтеграли враховуються лише між сусідніми атомами, тобто там, де є перекивання.

Для молекули бутадієну метод Гюккеля дає такий детермінант:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.6)$$

Уведемо позначення $x = (\alpha - E)/\beta$. Тоді визначник (5.6) набуває такого вигляду:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.7)$$

Розкривши детермінант і розв'язавши відповідні алгебраїчні рівняння, отримаємо

$$x_{1,2} = -\frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}, \quad x_{3,4} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}. \quad (5.8)$$

Відповідно, маємо чотири рівні енергії:

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + 1,618\beta \\ E_2 = \alpha + 0,618\beta \\ E_3 = \alpha - 0,618\beta \\ E_4 = \alpha - 1,618\beta \end{cases} \quad (5.9)$$

Рівні E_1 і E_2 – зв'язуючі ($E_i < \alpha$), а E_3 і E_4 – антизв'язуючі ($E_i > \alpha$).

Використовуючи величини E_i , можна знайти вирази для відповідних МО:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0,3717p_A + 0,6015p_B + 0,6015p_C + 0,3717p_D \\ \psi_2 &= 0,6015p_A + 0,3717p_B - 0,3717p_C - 0,6015p_D \\ \psi_3 &= 0,6015p_A - 0,3717p_B - 0,3717p_C + 0,6015p_D \\ \psi_4 &= 0,3717p_A - 0,6015p_B + 0,6015p_C - 0,3717p_D \end{aligned} \quad (5.10)$$

Молекулярні орбіталі ψ_1 – ψ_4 нормовані та взаємно ортогональні (рис. 5.2). ψ_1 -МО вузлів не має, це сильно зв'язуюча орбіталь. У ψ_2 -МО лише один вузол, вона зміцнює два крайні зв'язки, але дестабілізує центральний, тому ця МО зв'язує слабкіше, ніж ψ_1 -орбіталь. ψ_3 -МО має два вузли та діє протилежно, ніж ψ_2 -орбіталь; вона слабо антизв'язуюча. ψ_4 -МО має три вузли, вона дестабілізує всі зв'язки С–С. Це сильно антизв'язуюча орбіталь.

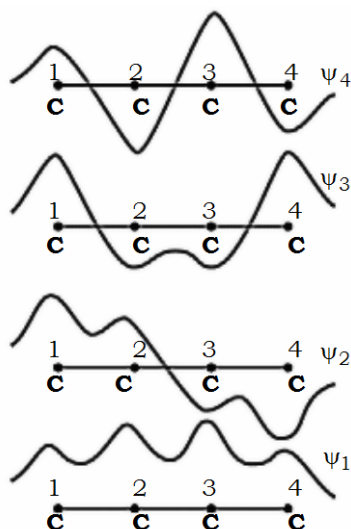


Рис. 5.2. π -Молекулярні орбіталі бутадієну

Подивимось, яка в бутадієні делокалізація електронів. Визначимо енергію делокалізації як різницю між повною енергією системи (у π -наближенні), розрахованою за методом МО, та сумарною енергією всіх локалізованих π -зв'язків. У бутадієні чотири π -електрони розташовані на двох зв'язуючих (ψ_1 та ψ_2) МО і повна енергія системи дорівнює

$$E = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta. \quad (5.11)$$

У наближенні локалізованих зв'язків енергія бутадієну дорівнює подвійній енергії етену, тобто, згідно з формулою (5.2), $4\alpha + 4\beta$. Отже, енергія делокалізації становить $0,472\beta$, інакше кажучи, делокалізація π -електронів у молекулі бутадієну викликає зниження енергії (β -від'ємна величина).

Неможливість використати наближення локалізованих зв'язків для опису бутадієну наочно виявляється при спробі сконструювати еквівалентні орбіталі. У молекулі бутадієну ψ_1 -МО симетрична,

а ψ_2 -МО – антисиметрична (щодо площини, яка проходить через середину зв'язку між другим і третім атомами у *цис*-бутадієні або до центру інверсії в *транс*-бутадієні). Спробуємо скомбінувати з ψ_1 і ψ_2 дві еквівалентні локалізовані орбіталі:

$$\begin{cases} \chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2) \\ \chi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2) \end{cases} \quad (5.12)$$

Підстановка виразів для ψ_1 та ψ_2 із формули (5.10) у (5.12) дає:

$$\begin{aligned} \chi_A &= 0,6882(p_A + p_B) + 0,1625(p_C - p_D) \\ \chi_B &= 0,6882(p_C + p_D) - 0,1625(p_A - p_B) \end{aligned} \quad (5.13)$$

За повної локалізації одного з π -зв'язків між атомами A та B і другого – між атомами C і D коефіцієнти при $(p_A + p_B)$ для χ_A та при $(p_C + p_D)$ у χ_B дорівнювали б одиниці, а при $(p_C - p_D)$ у χ_A і при $(p_A - p_B)$ у χ_B дорівнювали б нулю. Це не відповідає дійсності, тому що π -зв'язки не повністю локалізовані на відповідних зв'язках С–С, хоча деяка локалізація існує.

Для полієну з n -атомами карбону детермінант має такий вигляд:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.14)$$

Його розв'язок можна записати в загальному вигляді:

$$x_i = -2 \cos \left(\frac{\pi \cdot i}{n+1} \right). \quad (5.15)$$

або

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{\pi \cdot i}{n+1}\right). \quad (5.16)$$

Для коефіцієнтів МО справедлива така формула:

$$c_{ir} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \sin\left(\frac{ir\pi}{n+1}\right), \quad (5.17)$$

де i – номер МО; r – номер АО.

Формули (5.2)–(5.5) для етену та (5.9), (5.10) для бутадієну є окремими випадками формул (5.16) і (5.17) відповідно при $n = 2$ і $n = 4$.

Зміна енергії при збудженні електрона ($\pi \rightarrow \pi^*$ перехід із вищої зайнятої орбіталі на нижню вакантну), згідно з формулами (5.15) і (5.16), дорівнює:

$$\Delta E_{i,i+1} = \beta \Delta x_{i,i+1} = -4\beta \sin\left[\frac{\pi}{2(n+1)}\right]. \quad (5.18)$$

При виведенні формули (5.18) ураховано, що $i = n/2$ (розглядаються лише полієни з парним n , непарному n відповідають радикали).

Величина $\Delta x_{i,i+1}$ залежить, як це видно з формули (5.18), тільки від величини n . Якщо для переходу $\Delta E_{i,i+1}$ узяти відповідні хвильові числа ($k = 1/\lambda$) для етену ($n = 2$), бутадієну ($n = 4$), гексатрієну ($n = 6$) та октатрієну ($n = 8$), то, згідно з формулою (5.18), графік залежності k від $\Delta x_{i,i+1}$ має вигляд прямої лінії, з тангенса кута нахилу якої можна визначити величину резонансного інтеграла β (рис. 5.3). Отже, із збільшенням довжини вуглецевого ланцюга (збільшення n) смуга поглинання в електронних спектрах полієнів зміщується в довгохвильову ділянку спектра. Цей результат можна також одержати при розгляді полієнів, виходячи з моделі вільних електронів.

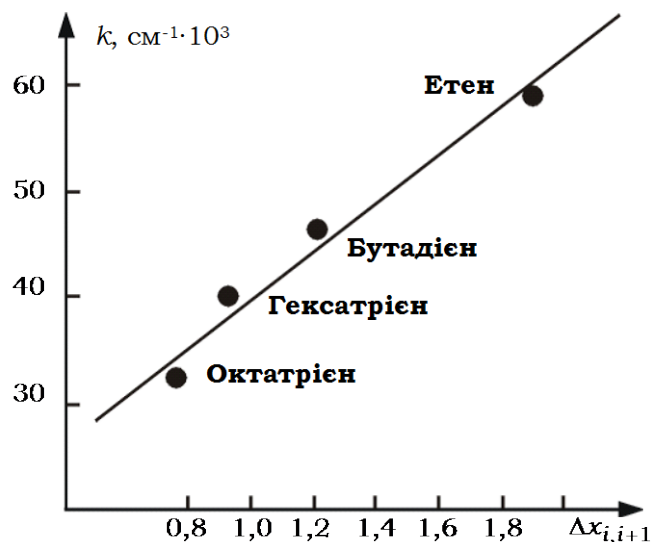


Рис. 5.3. Залежність хвильового числа k від $\Delta x_{i,i+1}$

Для делокалізованих π -електронів можна застосувати модель вільних електронів (див. розд. 1), якщо вважати полієн одномірною потенціальною “ямою” з довжиною $L = (n + 1)l$, де l – довжина зв’язку С–С, n – кількість атомів карбону в ланцюгу полієну. Згідно з формулою (1.16) енергія частинки в ямі така:

$$E_i = \frac{i^2 h^2}{8ml^2(n+1)^2}. \quad (5.19)$$

Для $\Delta E_{i,i+1}$ при $i = n/2$ дістанемо

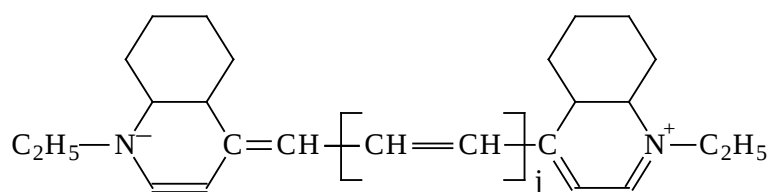
$$\Delta E_{i,i+1} = \frac{h^2(2i+1)}{8ml^2(n+1)^2} = \frac{h^2}{8ml^2(n+1)} = \frac{h^2}{8mLL}. \quad (5.20)$$

З формули (5.20) видно, що $\Delta E_{i,i+1}$ зменшується з подовженням ланцюга полієну – L . Перевага формули (5.20) порівняно з формулою (5.18) полягає в тому, що (5.20) не має емпіричних параметрів, наприклад таких, як β .

Для довжини хвилі поглинутого світла з формули (5.20) маємо

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{i,i+1}} = \frac{8mclL}{h}. \quad (5.21)$$

Для карбоціанінових барвників



довжина хвилі поглинутого світла при $j = 0$ $\lambda = 590$ нм, при $j = 1$ $\lambda = 710$ нм, при $j = 2$ $\lambda = 820$ нм і при $j = 3$ $\lambda = 930$ нм. Відповідно, $\Delta\lambda_{01} = 120$ нм; $\Delta\lambda_{12} = 110$ нм, $\Delta\lambda_{23} = 110$ нм.

За формулою (5.21), вважаючи, що $\Delta L = 2l$ (довжина групи $-\text{CH} = \text{CH}-$),

$$\Delta\lambda = \frac{16mcl^2}{h}. \quad (5.22)$$

При $l = 0,139$ нм з формули (5.22) дістанемо $\Delta\lambda = 127,4$ нм, що добре узгоджується з наведеними вище експериментальними даними, незважаючи на дуже наближений характер моделі вільних електронів.

Згідно з моделлю електрона в ямі можна знайти хвильові функції за формулою (1.65):

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi i x}{L}. \quad (5.23)$$

У бутадієні i має значення 1, 2, 3, 4. Відповідні хвильові функції зображено на рис. 5.4. з якого видно, що ці функції в загальних рисах збігаються з МО, знайденими за методом Гюккеля (рис. 5.2).

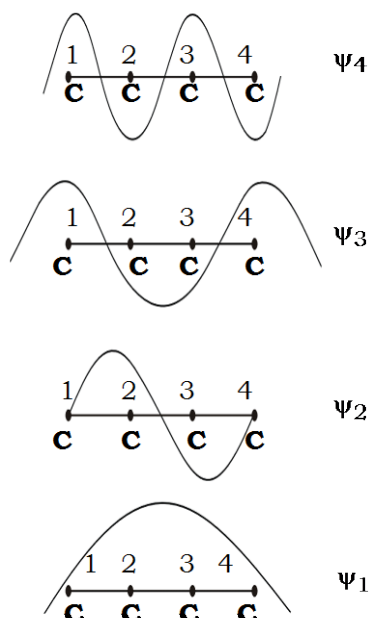


Рис. 5.4. Хвильові функції бутадієну згідно з моделлю вільних електронів

Для найпростішої ароматичної сполуки – бензену детермінант має такий вигляд:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad (5.24)$$

Розкриваючи детермінант і розв'язуючи відповідні рівняння, запишемо:

$$x_{1,6} = \pm 2; \quad x_{2,3,4,5} = \pm 1, \quad (5.25)$$

звідки

$$E_1 = \alpha + 2\beta; \quad E_{2,3} = \alpha + \beta; \quad E_{4,5} = \alpha - \beta; \quad E_6 = \alpha - 2\beta. \quad (5.26)$$

Рівні E_1 та E_6 не вироджені, а $E_{2,3}$ та $E_{4,5}$ – двічі вироджені.

Для відповідних ортонормованих МО дістанемо

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}}(p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6) \\ \psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6) \\ \psi_3 = \frac{1}{2}(p_2 + p_3 - p_5 - p_6) \\ \psi_4 = \frac{1}{2}(p_2 - p_3 + p_5 - p_6) \\ \psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2p_1 - p_2 - p_3 + 2p_4 - p_5 - p_6) \\ \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6) \end{array} \right. . \quad (5.27)$$

В основному стані шість π -електронів займають першу, другу та третю МО. Сумарна енергія бензену $2E_1 + 4E_{2,3} = 6\alpha + 8\beta$, що на 2β відрізняється від енергії $6\alpha + 6\beta$, розрахованої в наближенні локалізованих π -зв'язків. Енергія делокалізації (2β) бензену більша, ніж у бутадієну ($0,472\,2\beta$), що повністю узгоджується з експериментальними даними.

Для бензену та інших циклічних одноядерних полієнів можна одержати загальний розв'язок для детермінанта n -го порядку:

$$E_i = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi i}{n}\right). \quad (5.28)$$

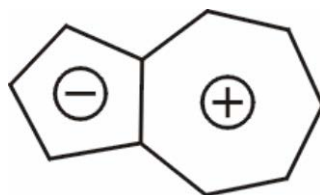
При $n = 6$ формула (5.22) дає наведені вище значення E_i для бензену.

При $n = 4$ (циклобутадієн) $E_1 = \alpha + 2\beta$; $E_{2,3} = \alpha$; $E_4 = \alpha - 2\beta$. Загальна кількість π -електронів чотири: два розташовані на зв'язуючій орбіталі з енергією ($E_1 = \alpha + 2\beta$), а два – на незв'язуючій двічі виродженій орбіталі з енергією α .

Якщо $n = 8$ (циклооктатетраєн), то $E_1 = \alpha + 2\beta$; $E_{2,3} = \alpha + 1,414\beta$; $E_{4,5} = \alpha$; $E_{6,7} = \alpha - 1,414\beta$; $E_8 = \alpha - 2\beta$. З восьми π -електронів шість займають три зв'язуючі орбіталі (першу, другу та третю), а останні два розміщуються, як і в циклобутадієні, на незв'язуючих.

Лише в бензені всі електрони розташовані тільки на зв'язуючих орбіталях, що забезпечує високу стабільність молекули бензену. Е. Гюккель, аналізуючи формулу (5.22), дійшов висновку, що стабільними мають бути циклічні полієни з $n = 4m + 2$, де m – ціле число. Відповідно до правила Гюккеля (правила ароматичності), циклобутадієн є нестійкою молекулою; справді, ця сполука у вільному стані не синтезована. Циклооктатетраєн існує, але має неплоску структуру й не має ароматичного характеру – це типова сполука з локалізованими π -зв'язками.

Крім бензену, по шість π -електронів мають також аніон $C_5H_5^-$ – (циклопентадієніл-іон) і катіон $C_7H_7^+$ (цикло-гептатрієніл-(тропілій)-іон). Ці іони стійкі, їхня комбінація дає молекулу азулену,



яка має досить великий дипольний момент.

Правило Гюккеля отримано в π -електронному наближенні. Стійкість бензену пов'язана також із його геометричною конфігурацією: σ -остов найстабільніший, коли кути зв'язків C–C–C дорівнюють 120° (sp^2 -гібридизація), в інших випадках, наприклад для циклобутадієну, зв'язки згинаються, виникає напруга й енергія молекули зростає.

Важливими характеристиками органічних молекул є *порядки зв'язку* та *індекси вільної валентності*.

Порядок π -зв'язку (p_{rs}) між атомами r і s розраховують за формулою

$$p_{rs} = \sum_{i=1}^n g_i c_{ir} c_{is}, \quad (5.29)$$

де i – номер МО; c_{ir} (c_{is}) – коефіцієнти розкладання МО за базовими АО; $g_i = 0, 1$ або 2 – кількість електронів на i -тій МО.

Для етену $p_{1,2} = 2 \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$. Для бутадієну (c_{is} згідно з формулою (5.10)), порядки p_{rs} дорівнюють

$$p_{1,2} = 2 \cdot 0,3717 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,3717 = 0,894 = p_{3,4};$$

$$p_{2,3} = 2 \cdot 0,6015 \cdot 0,6015 + 2 \cdot 0,3717 \cdot (-0,3717) = 0,447.$$

Повний порядок (P) зв'язку ($\sigma + \pi$) знаходять додаванням одиниці до π -порядку (порядок σ -зв'язку вважається рівним одиниці).

Для бутадієну зв'язки 1, 2 та 3, 4 майже подвійні ($p_{1,2} = p_{3,4} = 1,894$), а зв'язок 2, 3 набагато міцніший від простого ($p_{2,3} = 1,447$). Ці величини добре узгоджуються з порядками цих зв'язків (1,95 та 1,35 відповідно), які були одержані за допомогою калібрувального графіка для довжин зв'язків (рис. 5.1). Для бензену, згідно з формулою (5.29), для всіх зв'язків запишемо: $p_{1,2} = p_{2,3} = p_{3,4} = p_{4,5} = p_{5,6} = p_{1,6} = 0,667$. Повний порядок зв'язку $P = 1,667$. Це добре узгоджується з цифрою 1,65, яку можна знайти для бензену з калібрувального графіка (рис. 5.1).

Сума порядків усіх σ - та π -зв'язків ($\sum p_{rs}$) даного атома визначає його валентну насиченість. Різниця між максимально можливою насиченістю атома та $\sum p_{rs}$ називається *індексом вільної валентності* (F_r) і характеризує валентну ненасиченість атома карбону.

Максимально можлива валентна насиченість реалізується для центрального атома карбону в молекулі триметиленметану – $C(CH_2)_3$. У цій сполуці взаємодіють чотири p_z -орбіталі карбону (рис. 5.5), які утворюють одну зв'язуючу МО з $E_1 = \alpha + \beta\sqrt{3}$, одну антизв'язуючу з $E_4 = \alpha - \beta\sqrt{3}$ та дві незв'язуючі МО з $E_{2,3} = \alpha$. Розрахунки дають для порядків π -зв'язків центрального атома з крайніми $p_{1,2} = p_{1,3} = p_{1,4} = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Крім π -зв'язків центральний атом з'єднаний з крайніми трьома σ -зв'язками, отже, для повного порядку кожного зв'язку одержимо $\left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$, а для сумарного зв'язку центрального атома з трьома крайніми –

$$3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 3 + \sqrt{3} = 4,732$$

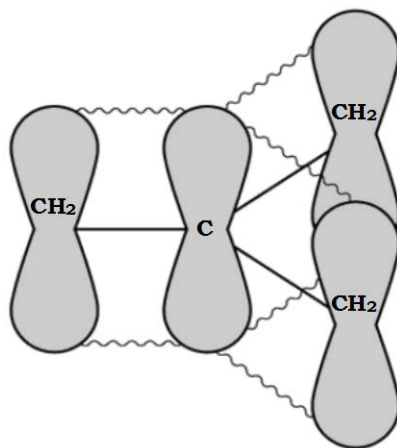


Рис. 5.5. Взаємодія p_z -АО в триметиленметані

Отже, для індексу вільної валентності

$$F_r = 4,732 - \sum_s p_{rs} . \quad (5.30)$$

У бензені для будь-якого з атомів карбону (порядок С-Н σ -зв'язку також дорівнює одиниці) маємо

$$F_r = 4,732 - 2 \cdot 1,667 - 1 \cdot 1 = 0,398 .$$

Для кінцевих атомів бутадієну

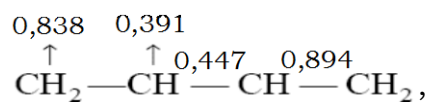
$$F_r = 4,732 - 3 \cdot 1 - 0,894 = 0,838 ,$$

а для середніх –

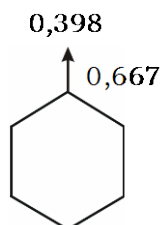
$$F_r = 4,732 - 3 \cdot 1 - 0,894 - 0,447 = 0,391 .$$

Найбільш валентно-ненасичені в бутадієні кінцеві атоми карбону, тому бромовання бутадієну відбувається з утворенням 1,4-дибромбутену-2, а не 1,2-дибромбутену-3, як це можна було б чекати, коли б бутадієн був сполукою з локалізованими π -зв'язками.

Порядки зв'язків та індекси вільної валентності прийнято зображувати на молекулярних діаграмах. Для бутадієну вона має такий вигляд:



а для бензену –



Порядки π -зв'язків зображують цифрою над зв'язком, а індекс вільної валентності – стрілкою над відповідним атомом із значенням F_r . За формулою, аналогічною (3.69), можна розрахувати π -електронну густину (ε_r) і заряд (q_r) на атомах (r):

$$\varepsilon_r = \sum_{i=1}^n g_i c_{ir}^2 \quad \text{і} \quad q_r = N - \varepsilon_r, \quad (5.31)$$

де N – кількість π -електронів на атомі r (для карбону вона дорівнює одиниці).

Для бутадієну

$$q_1 = 1 - \varepsilon_1 = 1 - (2 \cdot 0,3717^2 + 2 \cdot 0,6015^2) = 0.$$

Аналогічний результат маємо для інших атомів у молекулі бутадієну, а також для всіх атомів карбону в бензені та етені. Як і слід було чекати, ніякого перенесення електронної густини в поліенах з одного атома карбону на інший не відбувається. Інша картина спостерігається для сполук з гетероатомами.

При розрахунках полієнів за методом Гюккеля необхідно було знати лише дві величини: α і β . Точно розрахувати їх вельми важко, тому α і β використовують як параметри.

Величину β можна оцінити з енергій делокалізації (тобто з термохімічних даних) або з електронних спектрів; β_{C-C} – від'ємна величина (1–2 еВ за модулем). Якщо гетероатомів немає, то всі відносні енергії в методі Гюккеля виражають тільки через β , а α беруть за початок

відліку. Узагалі вважається, що кулонівський інтеграл α_C дорівнює енергії іонізації (із протилежним знаком) атома карбону в $2p$ -валентному стані; α_C – значна від’ємна величина порядку 8 еВ. Кулонівські інтеграли α_X гетероатомів для зручності виражають через α_C та деяку поправку δ_X , яка залежить від β_{C-C} :

$$\alpha_X = \alpha_C + \delta_X \beta_{C-C}. \quad (5.32)$$

Аналогічно резонансні інтеграли між карбоном і гетероатомом виражаються так:

$$\beta_{C-X} = k_{C-X} \beta_{C-C}. \quad (5.33)$$

При перетворенні вікових детермінантів після введення $x = (\alpha_C - E)/\beta_{C-C}$ замість діагональних елементів для гетероатомів з’являються величини $x - \delta_X$, а недіагональних – k_{C-X} замість одиниці. Величина δ_X залежить від різниці в електронегативностях (χ) гетероатома X і карбону.

$$\delta_X = a(\chi_X - \chi_C). \quad (5.34)$$

У першому наближенні $a \cong 1$, і при використанні електронегативностей за Полінгом для оксигену $\delta_O = 1,0$, для нітрогену $\delta_N = 0,5$. Якщо атоми нітрогену й оксигену віддають у π -систему не один електрон (як, скажімо, у піридині), а два (як у піролі), то δ_O та δ_N збільшуються приблизно на одиницю: $\delta_O = 2,0$, $\delta_N = 1,5$.

Для галогенів, згідно з їхніми електронегативностями, δ_X також додатні величини, але для бору δ_X – величина від’ємна.

Значення k_{C-X} мало відрізняється від одиниці. Для нітрогену й оксигену, які зв’язані з карбоном простим зв’язком, $k_{C-N} = k_{C-O} = 0,8$. Для цих самих гетероатомів, якщо зв’язок подвійний, $k_{C=N} = 1,0$; $k_{C=O} = 1,4$.

Поява гетероатома викликає зміну кулонівських інтегралів атомів карбону (сусідніх із гетероатомом) унаслідок так званого індуктивного ефекту:

$$\alpha_{C'} = \alpha_C + \delta_C \beta_{C-C}. \quad (5.35)$$

Величина δ_C залежить від гетероатома і становить $(0,1 \div 0,3)\delta_X$. Значення δ_X , k_{C-X} і δ_C наближені, тому метод Гюккеля для сполук із гетероатомами дає гірші результати, ніж для вуглеводнів. Це примушує шукати досконаліші методи й відмовитися від деяких спрощених припущень, зроблених у методі Гюккеля.

У точніших розрахунках насамперед треба враховувати залежність параметрів від міжатомної відстані. Це особливо важливо для полієнів, у яких чергуються короткі та довгі міжатомні відстані. У підрозд. 3.3 показано, що в молекулі водню при взаємодії $1s$ -АО резонансний інтеграл змінюється симбатно з інтегралом перекривання. Така сама залежність спостерігається і при взаємодії $2p_\pi$ -АО атомів карбону – β_{C-C} змінюється симбатно з S_{C-C} (рис. 5.6). Це дає змогу розрахувати β_{C-C} за такою формулою:

$$\beta_{C-C} = \frac{\beta_0}{S_0} S_{C-C} = b S_{C-C} \quad (5.36).$$

Знаючи β_0 та S_0 при визначеній відстані r_0 , можна обчислити коефіцієнт b . Р.С. Маллікен для обчислення $\beta(b)$ запропонував формулу

$$\beta = H_{AB} = K \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2} S_{AB} = K \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} S_{AB}. \quad (5.37)$$

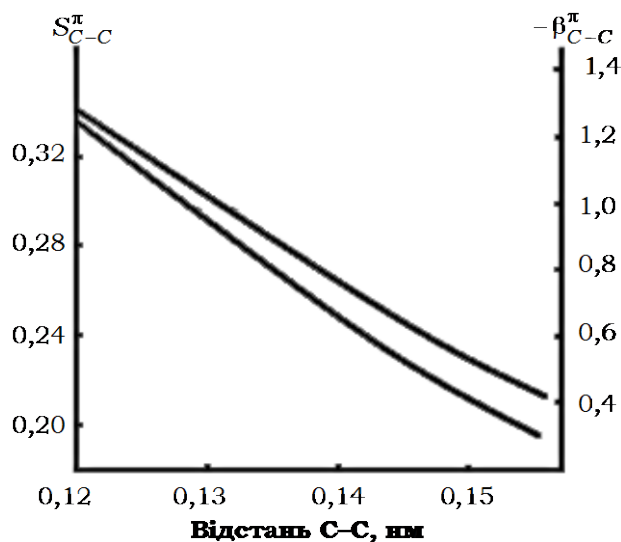


Рис. 5.6. Зміна резонансного інтеграла та інтеграла перекривання з міжатомною відстанню C–C

Коефіцієнт K у формулі (5.37) близький до двох. Тут доречно порівняти значення β і S , що обчислені для молекули водню за формулами (3.55) і (3.56) (див. підрозд. 3.3). Якщо врахувати, що для водню $H_{AA} = H_{BB} = -\frac{1}{2}$ (в атомних одиницях), то K дорівнює точно двом при нехтуванні членом $R_{AB}^2/3$ в інтегралі S . З урахуванням цього члена S збільшується і K слід брати дещо меншим ніж два.

Формула Маллікена дає можливість обчислювати резонансні інтеграли не тільки для π -систем, а й для σ -зв'язків. Відповідний метод має назву РМГ (розширеного методу Гюккеля), або методу Р. Гофмана.

Якщо на атомі виникає великий позитивний заряд, то електрон важче відірвати від нього, це повинно вести до збільшення орбітальної енергії, а отже, до росту (за абсолютною величиною) кулонівського інтеграла α . Цей факт ураховує формула Уейленда – Манна:

$$\alpha_r = \alpha_0 - q_r \omega \beta, \quad (5.38)$$

де q_r – заряд атома карбону (вважається, що атом карбону віддає в систему один π -електрон); ω – сталий коефіцієнт.

При $q_r > 0$ $\alpha_r < \alpha_0$, оскільки β – від'ємна величина, а при $q_r < 0$, навпаки, $\alpha_r > \alpha_0$, що узгоджується з викладеним.

Для обчислення q_r і α_r необхідно знати коефіцієнти c_{ir} МО ЛКАО. Однак обчислити c_{ir} неможливо, якщо α_r невідоме, тому розрахунки ведуть методом ітерацій, який тут ще називається „ ω -технікою”.

У методі Гюккеля інтегралами перекривання нехтують. Якщо їх ураховувати, то відповідні недіагональні елементи детермінанта матимуть вигляд $(\beta - ES)$ замість β . Позначаючи

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta - ES}, \quad (5.39)$$

для полієнів матимемо детермінант (5.14). Після обчислення детермінанта енергію визначають за формулою

$$E_i = \frac{\alpha - x_i \beta}{1 - x_i S} = \alpha - x_i \frac{\beta - \alpha S}{1 - x_i S} = \alpha - x_i \frac{\gamma}{1 - x_i S}. \quad (5.40)$$

Отже, замість β використовують інший емпіричний параметр γ , і врахування величини S суттєвих змін не дає.

До недоліків методу Гюккеля слід віднести також різні значення параметра β при його розрахунках з різних фізико-хімічних характеристик. Наприклад, емпіричне значення β , яке добре описує електронні спектри полієнів, істотно відрізняється від β , одержаного за допомогою термохімічних даних.

Нарешті, існують ефекти, які не описуються методом Гюккеля. Це, наприклад, синглетні та триплетні стани в електронних спектрах, які мають різну енергію. При переході електрона в молекулі етену з ψ_1 МО на вакантну ψ_2 МО утворюється конфігурація $\psi_1(1) \cdot \psi_2(2)$ і виникає ситуація, аналогічна збудженому стану атома гелію – $(1s)_1 \cdot (2s)_2$ (див. підрозд. 2.2). Урахування обмінного виродження та міжелектронного відштовхування дає змогу пояснити синглет-триплетне розщеплення термів (як у атомі гелію, так і в молекулі етену), однак при цьому необхідно вийти за рамки чисто одноелектронного підходу методу Гюккеля (можна вважати, що для ефективного одноелектронного гамільтоніана методу Гюккеля міжелектронне відштовхування враховано лише як деяке “усереднення”).

У методі, який запропонували Р. Паризер, Р.Г. Пар і Дж. Попп (ППП-метод), при розрахунках міжелектронне відштовхування враховується. Гамільтоніан записується так:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i^c + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (5.41)$$

де $\hat{H}_c^i$ – гамільтоніан остова (індекс “с” означає core (англ.) – остов), що містить кінетичну енергію i -го електрона та енергію його потенціальної взаємодії з σ -остовом (притягання “своїм” та “чужими” ядрами).

Молекулярні орбіталі, як і в методі Гюккеля, записують у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО).

Урахування міжелектронного відштовхування (кулонівського та обмінного) в усіх МО даної молекули приводить до таких виразів для діагональних (F_{AA}) і недіагональних (F_{Ar}) елементів детермінанта в методі ППП:

$$F_{AA} = H_{AA}^c + \sum_i \left[\sum_{r \neq A} 2c_{ir}^2 \gamma_{Ar} + c_{iA}^2 \gamma_{AA} \right], \quad (5.42)$$

$$F_{Ar} = H_{Ar}^c - \sum_i c_{ir} c_{iA} \gamma_{rA} \quad (5.43),$$

де i – номер МО; A та r – індекси атомів.

Рівняння ППП для розрахунку коефіцієнтів c_{ir} таке:

$$\sum_r c_{ir} (F_{Ar} - E_i \delta_{Ar}) = 0 \quad (5.44),$$

де E_i – один із коренів детермінанта

$$|F_{Ar} - \delta_{Ar} E| = 0 \quad (5.45),$$

δ_{Ar} – символ Кроннекера ($\delta_{Ar} = 1$ при $A = r$ та $\delta_{Ar} = 0$ при $A \neq r$).

Наприклад, якщо $r = B$, то маємо

$$\gamma_{AA} = \int \frac{\phi_A^2(1) \cdot \phi_A^2(2)}{r_{1,2}} dV \quad (5.46),$$

$$\gamma_{BB} = \int \frac{\varphi_B^2(1) \cdot \varphi_B^2(2)}{r_{1,2}} dV \quad (5.47),$$

$$\gamma_{AB} = \int \frac{\varphi_A^2(1) \cdot \varphi_B^2(2)}{r_{1,2}} dV \quad (5.48),$$

$$\gamma_{BA} = \int \frac{\varphi_B^2(1) \cdot \varphi_A^2(2)}{r_{1,2}} dV \quad (5.49),$$

γ_{AA} та γ_{BB} – одноцентрові, а γ_{AB} – двоцентровий кулонівські інтеграли міжелектронного відштовхування.

$$H_{AA}^c = \int \varphi_A \hat{H}^c \varphi_A dV \quad (5.50),$$

$$H_{BB}^c = \int \varphi_B \hat{H}^c \varphi_B dV \quad (5.51),$$

$$H_{AB}^c = \int \varphi_A \hat{H}^c \varphi_B dV \quad (5.52),$$

H_{AA}^c , H_{BB}^c і H_{AB}^c – одноелектронні інтеграли основа (H_{AA}^c і H_{BB}^c – кулонівські, H_{AB}^c – резонансний). φ_A і φ_B – відповідні атомні орбіталі.

Розрахунки за методом ППП дають набагато кращі результати, ніж метод Гюккеля при обчисленні фізико-хімічних характеристик молекули (дипольні моменти, електронні спектри тощо). Це досягається більш коректною постановкою задачі та введенням додаткових порівняно з α та β методу Гюккеля параметрів γ_{AA} та γ_{AB} , які враховують міжелектронне відштовхування.

Метод ППП є напівемпіричним варіантом методу Рутана. У свою чергу, метод Рутана – це ЛКАО наближення до методу самоузгодженого поля Хартрі – Фока (див. дод. Н).

В органічних молекулах із π -спряженими зв'язками розрахунки велись у π -електронному наближенні без σ -зв'язків. Можливість роздільного розгляду σ - та π -підсистем можна обґрунтувати за допомогою вчення про симетрію.

Як приклад розглянемо молекулу бутадієну. Усього в молекулі бутадієну слід урахувати 22 атомні орбіталі валентних шарів атомів карбону та гідрогену, а саме: шість $1s$ -АО від 6 атомів гідрогену та 16 атомних орбіталей від 4 атомів карбону (одна $2s$ -АО та три $2p$ -АО від кожного атома), тобто 22 АО перетворюються на 22 МО.

У загальному вигляді необхідно розв'язувати детермінант 22-го порядку. Застосуємо теорію симетрії. Розглянемо будову молекули *цис*-бутадієну. Вона належить до точкової групи C_{2v} . На рис. 5.7 плоска молекула бутадієну зображена на площині XOZ . Вона має одну вісь симетрії другого порядку C_2 , яка збігається з віссю z , і дві площини симетрії (σ_v' та σ_v''), що відповідають площинам XOZ (площина малюнка) і YOZ (площина, перпендикулярна до XOZ , вона розділяє молекулу бутадієну навпіл).

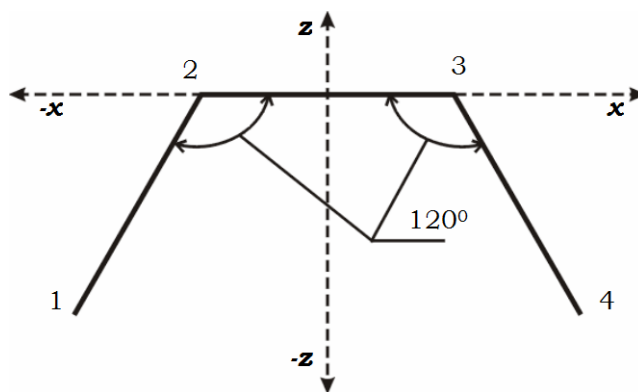


Рис. 5.7. Орієнтація молекули *цис*-бутадієну в площині XOZ

Усі σ -зв'язки (утворені p_x - та s -АО) симетричні відносно площини XOZ , операція σ_v' не змінює їхнього знака (табл. 4.6), отже, вони належать до незвідних уявлень типу A_1 і B_1 . Лише чотири p_y -орбіталі

змінюють свій знак при проведенні операції σ_v' і належать до незвідних уявлень типу A_2 та B_2 . Звідси можна зробити висновок, що АО, котрі утворюють σ -зв'язки, та АО, які утворюють π -зв'язки, належать до зовсім різних незвідних уявлень. Унаслідок цього детермінант 22-го порядку можна розкласти на два: 18-го порядку для σ -орбіталей і 4-го – для π -орбіталей. Отже, аналіз з використанням уявлень симетрії обґрунтовує можливість розділення σ - та π -підсистем зв'язків.

За допомогою вчення про симетрію для молекули бутадієну детермінант 4-го порядку можна звести до двох детермінантів 2-го порядку. Виходячи з будови АО атомів 1, 2, 3 і 4, при дії операції σ_v'' (відображення в площині YOZ) одержимо такі симетризовані орбіталі:

$$\begin{aligned} B_2 & \begin{cases} \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y1} + p_{y4}) \\ \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y2} + p_{y3}) \end{cases}, \\ A_2 & \begin{cases} \varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y1} - p_{y4}) \\ \varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{y2} - p_{y3}) \end{cases}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

При відображенні в площині YOZ атом 1 переходить у положення 4, а атом 2 – у положення 3. При цьому, як це можна побачити з табл. 4.6, незвідне зображення B_2 описує симетричні відносно площини YOZ перетворення (характер за σ_v'' дорівнює $(+1)$), а незвідне зображення A_2 відповідає антисиметричним перетворенням відносно цієї площини (характер за σ_v'' дорівнює (-1)). Із симетризованими орбіталями можна побудувати два детермінанти 2-го порядку, що відповідають незвідним зображенням B_2 та A_2 :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} H_{33} - E & H_{34} \\ H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.54)$$

де $H_{ii} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_i dV$; $H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dV$.

Для H_{11} після підстановки ϕ_1 з формули (5.53) дістанемо

$$H_{11} = \frac{1}{2} \left[\int p_{y1} \hat{H} p_{y1} dV + \int p_{y1} \hat{H} p_{y4} dV + \int p_{y4} \hat{H} p_{y1} dV + \int p_{y4} \hat{H} p_{y4} dV \right] = \\ = \frac{1}{2} (2\alpha) = \alpha.$$

Аналогічні процедури для інших елементів 1-го та 2-го детермінантів дають

$$H_{12} = H_{21} = \beta; \quad H_{22} = \alpha + \beta;$$

$$H_{33} = \alpha; \quad H_{34} = H_{43} = \beta; \quad H_{44} = \alpha - \beta.$$

Взаємодією між несусідніми атомами нехтуємо. Після підстановки значень H_{ii} та H_{ij} у детермінанти (5.54) маємо

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta + E \end{vmatrix} = 0. \quad (5.55)$$

Увівши змінну $x = (\alpha - E)/\beta$, матимемо

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x + 1 \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x - 1 \end{vmatrix} = 0. \quad (5.56)$$

Розкривши детермінанти, отримаємо

$$x_{1,2} = -\frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{5}); \quad x_{3,4} = +\frac{1}{2}(1 \pm \sqrt{5}), \quad (5.57)$$

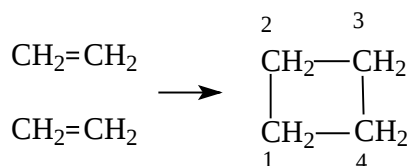
що повністю збігається з одержаним раніше розв'язком (5.8).

Для бутадієну спрощення детермінанта за допомогою вчення про симетрію не дає великого виграшу при розрахунках, проте для складніших молекул воно значно ефективніше.

Р. Вудворд і Р. Гофман сформулювали правило, згідно з яким хімічні реакції легко відбуваються в разі відповідності між характеристиками орбітальної симетрії реагентів і продуктів реакції.

Такі реакції називаються *синхронними*, або узгодженими. Якщо відповідності немає, то реакція проходить дуже повільно, вона “заборонена за симетрією”.

Розглянемо це на прикладі реакції утворення циклобутану з двох молекул етену:



Під час реакції два π -зв'язки молекул етену перетворюються на два σ -зв'язки молекули циклобутану. π -Орбіталі етену можуть бути зв'язуючими (π) та антизв'язуючими (π^*), їхню конфігурацію показано на рис. 5.8.

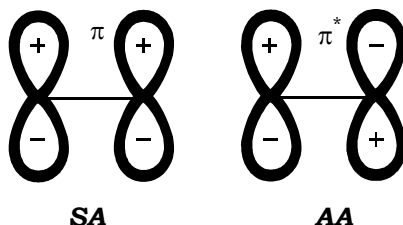


Рис. 5.8. π -МО етену

Символ S означає симетричність відносно площини симетрії, а A – антисиметричність відносно тієї самої площини. Перший індекс належить до площини, яка проходить через середину молекули, а другий – до площини, котра проходить уздовж молекули.

Комбінації з двох виникаючих σ -зв'язків циклобутану можуть бути чотирьох типів (рис. 5.9): комбінації (а) та (в) утворюються при взаємодії π -зв'язуючих орбіталей етену (рис. 5.10); (б) і (г) – за взаємодії антизв'язуючих π^* -орбіталей (рис. 5.10).

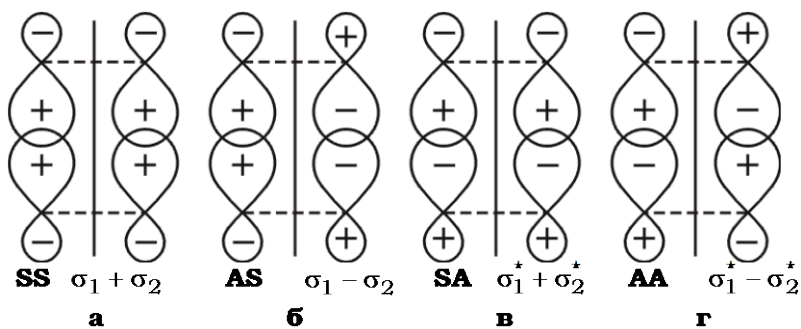


Рис. 5.9. Симетрія σ -орбіталей 1–2 та 3–4 зв'язків у циклобутані

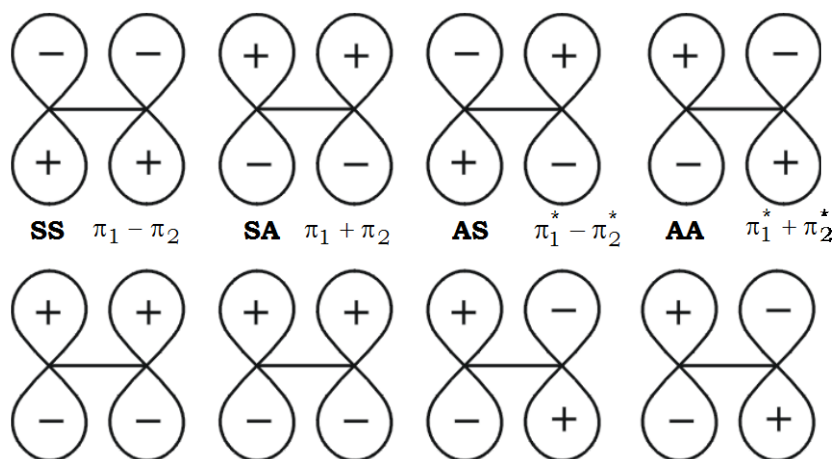


Рис. 5.10. Можливі взаємні орієнтації π -МО етену при утворенні молекули циклобутану

Схему рівнів енергії для двох молекул етену і двох σ -зв'язків циклобутану, які утворюються, зображено на рис. 5.11. Два нижні рівні двох молекул етену SS і SA не збігаються за симетрією з двома нижніми рівнями σ -зв'язків циклобутану (SS і AS). Отже, реакція утворення циклобутану з двох молекул етену заборонена за симетрією.

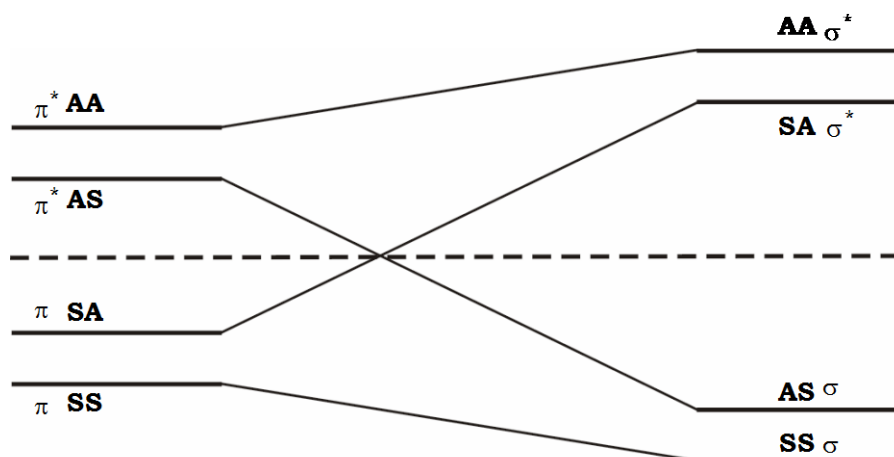


Рис. 5.11. Схема енергетичних π -рівнів
двох паралельно орієнтованих молекул етену
та двох σ -зв'язків циклобутану

Однак при переведенні одного з електронів у кожній з молекул етену на збуджений π^* -рівень — комбінаціями π -орбіталей молекул етену стануть $SS(\pi\pi)$ та $AS(\pi^*\pi^*)$. Нижні рівні σ -зв'язків у циклобутані мають саме таку симетрію, отже реакція буде дозволеною. Заборона за симетрією в даному випадку знімається внаслідок фотохімічного збудження молекул.

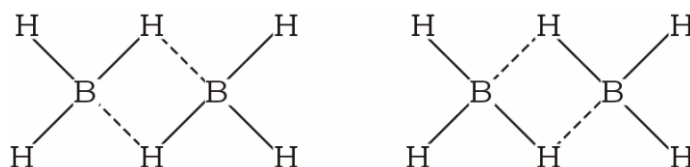
§ 5.2. σ - і π -делокалізація в неорганічних сполуках

У плоских системах з електронами на π -орбіталях має місце делокалізація, якщо електрони не дуже віддалені один від одного. Як приклади π -електронної делокалізації в неорганічних сполуках розглянемо ізоелектронні іони NO_3^- та CO_3^{2-} . Це плоскі системи. Атоми оксигену в них розташовані в кутах рівнобічного трикутника, у центрі якого містяться атоми карбону або нітрогену. Це свідчить про те, що центральні атоми знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. На σ -зв'язки припадає шість електронів – три від центрального атома й по одному від кожного атома оксигену.

При взаємодії чотирьох p -АО (орієнтованих перпендикулярно до площини трикутника) утворюється чотири МО. Схема π -МО іонів NO_3^- та CO_3^{2-} подібна до схеми МО триметиленметану (підрозд. 5.1, рис. 5.5) з тією різницею, що рівні вихідних АО не збігаються. Утворюються, як і в триметиленметані, одна зв'язуюча, одна антизв'язуюча та дві незв'язуючі МО.

У системах з іонами NO_3^- та CO_3^{2-} є всього дванадцять валентних електронів, по два від кожного атома оксигену; п'ять (від нітрогену) плюс один в іоні NO_3^- ; чотири (від карбону) плюс два в іоні CO_3^{2-} . Шість із цих дванадцяти електронів беруть участь в утворенні σ -зв'язків. Решта шість розміщуються на зв'язуючій і двох незв'язуючих МО. Тому антизв'язуючі орбіталі залишаються вільними й системи мають бути стабільними. Стійкість іонів NO_3^- та CO_3^{2-} добре відома й пов'язана саме з їхньою стабілізацією при π -електронній делокалізації. Приєднання протонів порушує π -електронну делокалізацію, тому молекули HNO_3 і особливо H_2CO_3 є нестійкими.

Делокалізація можлива також у системі σ -зв'язків. Прикладом можуть бути борани. Відомо, що BH_3 димеризується з утворенням B_2H_6 . Спроба описати зв'язки в B_2H_6 за допомогою методу ВЗ зумовлює концепції "резонансу" структур типу



або до ще складніших і надуманих побудов.

У BH_3 є шість валентних електронів, у B_2H_6 – відповідно дванадцять. Мінімальна кількість зв'язків у B_2H_6 – сім, отже, для опису за методом ВЗ "не вистачає" двох електронів. Структури типу B_2H_6 , в яких кількість валентних електронів менша ніж $2n$ (n – число формальних ковалентних зв'язків), називають сполуками з дефіцитом електронів. Проте такі сполуки добре описуються методом МО, для якого припущення про двоцентрові двоелектронні зв'язки не є необхідним.

Геометрична структура B_2H_6 така. Дві групи BH_2 розташовані в одній площині (рис. 5.12), причому кут HBH дорівнює 120° . Останні два атоми гідрогену розміщені над і під цією площиною й утворюють так звані “місточкові” зв’язки. Ця схема нагадує схему еквівалентних орбіталей етену (рис. 4.18). Площину, в якій розташовані групи BH_2 , вважаємо площиною XOY . Зв’язки між атомами бору й гідрогену в цій площині – це звичайні двоцентрові двоелектронні σ -зв’язки, утворені $1s$ -АО гідрогену та sp^2 -гібридними орбіталями бору. Із трьох гібридних орбіталей бору в σ -зв’язках з атомами гідрогену в площині XOY беруть участь дві. Третя – $\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x$ – разом з p_z -орбітальною використовується для утворення місточкових зв’язків із двома атомами гідрогену, що залишилися. Комбінація χ_1 і p_z -орбіталей утворює дві еквівалентні σ -орбіталі атомів бору:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{3}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z\end{aligned}\quad (5.58)$$

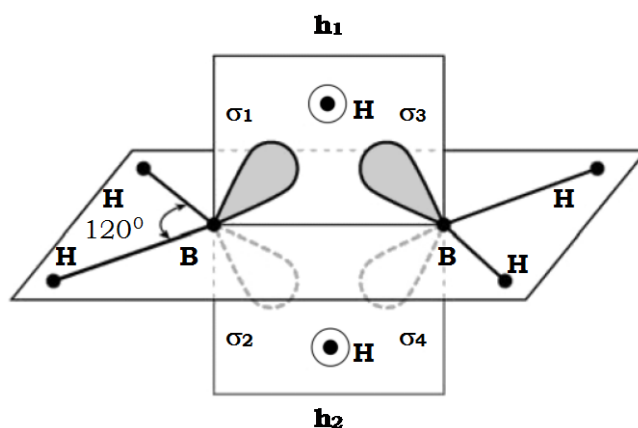


Рис. 5.12. Структура диборану й орбіталі атомів бору ($\sigma_1 - \sigma_4$) і гідрогену (h_1, h_2), які беруть участь в утворенні місточкових зв’язків

Оскільки p_z пропорційне $\cos \theta$, а p_x – $\sin \theta$ ($\cos \varphi$ вздовж осі x дорівнює одиниці), то $\operatorname{tg} \theta = \frac{1/\sqrt{3}}{1/\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$ і $\theta = 39^\circ 14'$. Кут між σ_1 і σ_2 дорівнює $180^\circ - 2\theta = 101^\circ 32'$, що добре узгоджується з експериментальним значенням кута НВН у містчкових зв'язках ($96^\circ 36'$).

Орбіталі σ_1 і σ_2 , а також відповідні орбіталі σ_3 та σ_4 другого атома бору разом з АО містчкових атомів гідрогену h_1 і h_2 зображені на рис. 5.12.

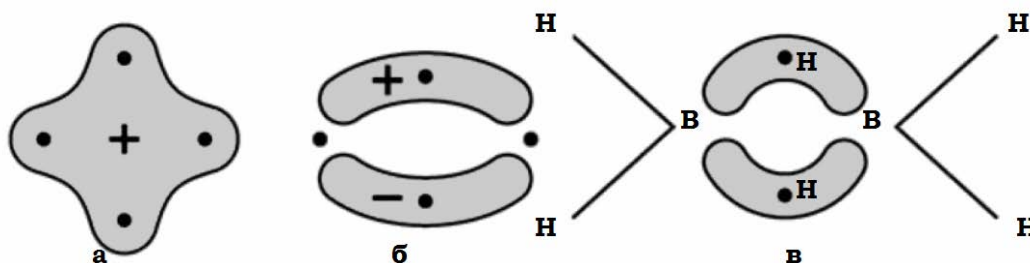


Рис. 5.13. Зв'язуючі (а, б) та еквівалентні (в) МО в диборані

З σ - та h -орбіталей можна побудувати такі молекулярні орбіталі: симетричну (відносно площини XOY) (рис. 5.13, а)

$$\psi_S = c_1(h_1 + h_2) + c_2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4), \quad (5.59)$$

та антисиметричну (рис. 5.13, б)

$$\psi_A = c_3(h_1 - h_2) + c_4(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4), \quad (5.60)$$

де ψ_S і ψ_A – зв'язуючі МО.

Відповідні антизв'язуючі МО можна одержати при заміні плюса перед коефіцієнтами c_2 та c_4 на мінус. Оскільки кількість вихідних орбіталей становить шість, то й МО має бути шість, тому крім двох зв'язуючих і двох антизв'язуючих повинні бути ще дві незв'язуючі МО:

$$\psi_{n_1} = N(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4), \quad \psi_{n_2} = N(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$$

Загальна кількість валентних електронів – дванадцять: по три від двох атомів бору й по одному від шести атомів гідрогену. З них вісім електронів зайняті в чотирьох двоцентрових двоелектронних зв'язках B–H. Чотири, що лишилися, розміщуються на двох зв'язуючих ψ_S - та ψ_A -МО і стабілізують сполуку. Незв'язуючі та антитзв'язуючі МО є вакантними. Отже, термін “дефіцит електронів” не існує в підході МО, він має сенс лише з позицій класичної теорії валентності або методу ВЗ. У молекулах з локалізованими двоцентровими двоелектронними зв'язками можна побудувати локалізовані еквівалентні орбіталі.

Для місточкових зв'язків у B_2H_6 можна також побудувати еквівалентні зв'язки, але вони трицентрові (рис. 5.13, в). Можна вважати, що місточкові зв'язки в B_2H_6 утворюються двома еквівалентними трицентровими двоелектронними орбіталями.

Слід зауважити, що галогеніди бору, на відміну від BH_3 , не димеризуються. Це пов'язано із стабілізуючим впливом π -взаємодії такого типу, як в іонах NO_3^- та CO_3^{2-} . Справді, у атома бору є вакантна акцепторна p -орбіталь, а галогеніди мають донорні p -орбіталі (з трьома парами електронів). π -Взаємодія, як і в іонах NO_3^- та CO_3^{2-} , стабілізує систему й робить димеризацію зайвою. Відзначимо, що $AlCl_3$ димеризується в Al_2Cl_6 . Розмір атома алюмінію набагато більший, ніж бору, перекривання p -орбіталей за π -типом зменшується, π -взаємодія слабше, її стабілізуючої дії вже недостатньо, щоб перешкодити димеризації.

§ 5.3. Координаційні сполуки – теорія кристалічного поля

У попередніх розділах розглядалися переважно хімічні зв'язки, які утворювалися s - і p -атомними орбіталями. При взаємодії d -орбіталей можуть утворюватися не лише σ - та π -, а й δ -зв'язки (див. підрозд. 3.3). У δ -зв'язках перекривання здійснюється в чотирьох областях, розташованих на перпендикулярах до лінії зв'язку (див. рис. 3.11). Якщо вважати, що лінія зв'язку збігається з віссю z , то d_{z^2} -АО утворює σ -зв'язки; d_{xz} - і d_{yz} -АО – π -зв'язки, а $d_{x^2-y^2}$ і d_{xy} -АО утворюють δ -зв'язки.

На відміну від s - і p -орбіталей на окремих d -орбіталях атомів та іонів електрони можуть розміщуватися по одному чи по декілька, при цьому утворюються частинки з відкритими (незаповненими) електронними оболонками з високими значеннями сумарного спінового числа. Для s - і p -орбіталей таке заповнення радше виняток, а ті частинки, що утворюються, як правило, нестійкі, вони мають вільнорадикальний характер.

Іони з частково заповненою d -оболонкою, як правило, парамагнітні й часто утворюють забарвлені сполуки. Це забарвлення пов'язане зі спектральними властивостями сполук перехідних елементів, а саме: з присутністю розташованих відносно недалеко один від одного рівнів енергії, переходи між якими приводять до поглинання світла у видимій частині спектра. Для пояснення походження спектрів поглинання комплексних сполук можна застосувати *теорію кристалічного поля*. Основні її положення такі:

а) між складовими частинами комплексу існує тільки електростатична взаємодія: іонна (наприклад, у $[\text{CoCl}_4]^{2-}$) або іон-дипольна (наприклад, у $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ чи $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$);

б) ліганди вважають точковими зарядами, що створюють електростатичне поле;

в) центральний іон розглядається детально з урахуванням його електронної будови.

Як приклад візьмемо Ti^{3+} з одним електроном на d -орбіталі в полі октаедричної симетрії, створеному шістьма аніонами F^- . Нумерацію лігандів наведено на рис. 5.14 (1 і 3 – на осі x ; 2 та 4 – на осі y ; 5 і 6 – на осі z).

В окремому іоні Ti^{3+} усі п'ять d -орбіталей вироджені й утворюють терм 2D (див. підрозд. 2.4). Перша група $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ позначається як e_g -орбіталі, а друга (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) – t_{2g} -орбіталі, виходячи з їхньої симетрії (табл. 5.2). В октаедричному комплексі d -орбіталі мають різну енергію, d_{z^2} - та $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі, які розташовані на координатних осях, зазнають сильніше електростатичне відштовхування від лігандів, ніж, d_{xy} -, d_{yz} - і d_{xz} -орбіталі, що зорієнтовані між координатними осями. Таким чином, вихідний п'ятикратно вироджений (без урахування спіну) терм розщеплюється на тричі вироджений нижчий за енергією T_{2g} -терм і розташований вище двічі вироджений E_g -терм, що й зображено на рис. 5.15.

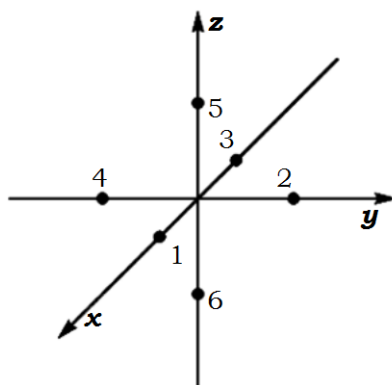


Рис. 5.14. Розташування та нумерація лігандів в октаедричному комплексі

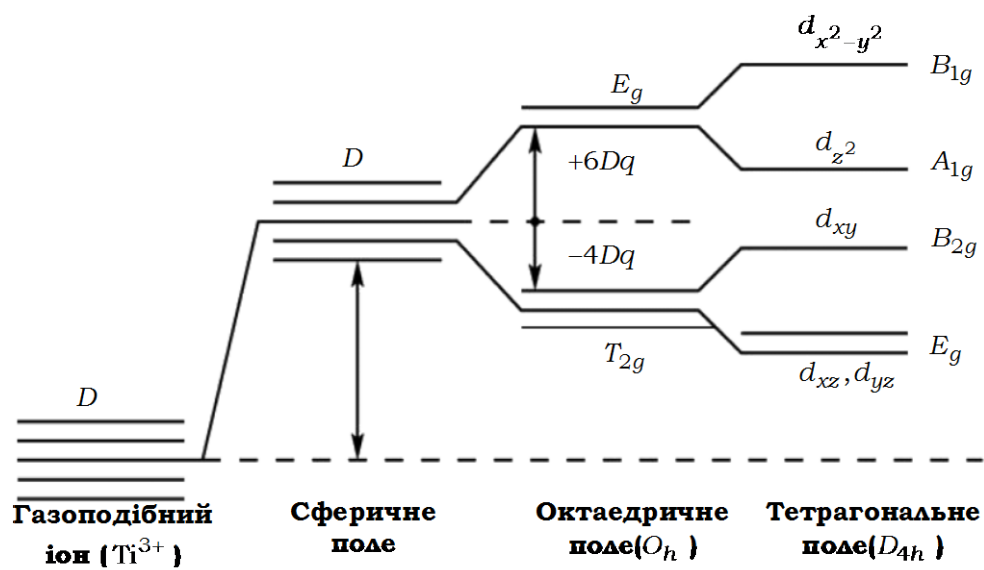


Рис. 5.15. Вплив електричного поля на розщеплення d -орбіталей іона Ti^{3+}

Енергетична відстань між E_g - та T_{2g} -термами і, відповідно, між e_g - та t_{2g} -орбіталями, позначається через $10Dq$ (іноді Δ). Енергії цих термів визначають за так званим правилом барицентра: *сума добутків енергії терму на кратність його виродження повинна дорівнювати енергії нерозщепленого терму*. Якщо енергію терму D взяти за нуль відліку, то $(-4Dq) \cdot 3 + 6Dq \cdot 2 = 0$.

Єдиний d -електрон іона Ti^{3+} міститься або на основному рівні T_{2g} , або на збудженому – E_g . Електронному переходу $T_{2g} \rightarrow E_g$ відповідає лише одна смуга у спектрі поглинання TiF_6^{3-} . Нагадаємо, що для окремого електрона поняття терм і орбіталей збігаються, тобто можна говорити як про E_g - та T_{2g} -терми, так і про e_g - та t_{2g} -орбіталі.

Таблиця 5.1. Таблиця характеристик групи D_{4h}

D_{4h}	E	$2C_4^z$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	Координати або АО
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2 + z^2 (s)$
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	
A_{2g}	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	
A_{2u}	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	z
B_{1g}	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2 - y^2$
B_{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	
B_{2g}	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	xy
B_{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	
E_g	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	yz, xz
E_u	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	x, y

При зниженні симетрії відбувається подальше розщеплення термів. При переході до тетрагональної біпіраміди (іони фтору в положенні 5 і 6 зміщуються в протилежні боки вздовж осі z або замінюються на інші іони з іншим електростатичним полем. Двічі виродженими залишаються лише орбіталі d_{xz} та d_{yz} , і в тетрагональному полі (симетрія D_{4h} (див.табл.5.1) рівень T_{2g} розщеплюється на два: $E_g(d_{xz}, d_{yz})$ і $B_{2g}(d_{xy})$; рівень E_g октаедричного поля та-

кож розщеплюється на два: $B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ і $A_{1g}(d_{z^2})$ (рис.5.15). У спектрі з'являються три смуги, що відповідають переходам $E_g \rightarrow B_{2g}$, $E_g \rightarrow A_{1g}$ і $E_g \rightarrow B_{1g}$ (E_g – основний рівень). Відповідні орбіталі такі: $d_{x^2-y^2} \rightarrow b_{1g}$, $d_{z^2} \rightarrow a_{1g}$, $d_{xy} \rightarrow b_{2g}$, $(d_{xz,yz}) \rightarrow e_g$. Отже, кількість смуг у спектрах поглинання може дати інформацію про симетрію найближчого оточення іона.

При розташуванні лігандів у вершинах тетраедра кількість компонентів D -терму залишається сталою, однак рівні T_2 та E перевертаються, тобто нижчим за енергією стає E -рівень (e -орбіталі), а вищим – T_2 (t -орбіталі). Відзначимо, що в групі симетрії тетраедра (T_d) відсутній центр інверсії, тому індекс g опущений. У тетраедрі t -орбіталі (d_{xy} , d_{xz} і d_{yz}) розташовані ближче до лігандів, ніж e -орбіталі (d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$). Величина розщеплення в тетраедрі становить $4/9$ від величини розщеплення в октаедрі з тими самими лігандами. Пояснюється це меншою кількістю лігандів (чотири замість шести).

При кількох d -електронах необхідно враховувати не тільки взаємодію d -електронів з електростатичним полем лігандів, а й взаємне відштовхування d -електронів між собою. У багатоелектронних системах як наслідок міжелектронного відштовхування виникає система термів (підрозд. 2.4). Ці терми під дією електростатичного поля лігандів розщеплюються, проте слабкі поля не порушують до кінця взаємодії, що існувала в окремому газоподібному іоні.

Задача про розщеплення даного терму в полі відповідної симетрії розв'язується за допомогою теорії груп (підрозд. 4.2). Кожному терму в полі заданої симетрії відповідає певне зображення. Для термів сферично симетричних іонів характери зображення складаються за допомогою формули

$$\chi = \frac{\sin(2L+1)\varphi/2}{\sin\varphi/2}, \quad (5.61)$$

де χ – характер зображення; L – орбітальне квантове число атома (іона); φ – елементарний кут обертання при операції C_n або S_n (для операції відображення в площині величина φ становить 180°).

Як приклад розглянемо розщеплення D -терму в полі тетраедра T_d . Характери точкової групи T_d наведено в табл. 4.8. При $L = 2$ формула (5.61) матиме такий вигляд:

$$\chi = \frac{\sin 5/2\varphi}{\sin \varphi/2}. \quad (5.62)$$

Для операції спокою (E) $\varphi = 0$ і для відповідного характеру дістанемо невизначеність: $\chi(E) = 0/0$. Розкриємо її за допомогою правила Лопіталя:

$$\chi(E) = \frac{(\sin 5/2)'}{(\sin \varphi/2)'} = \frac{\frac{5}{2} \cos \frac{5}{2} \varphi}{\frac{1}{2} \cos \varphi/2} = 5 \text{ при } \varphi = 0. \quad (5.63)$$

Для операції C_3 $\varphi = 120^\circ$, отже, $\chi(C_3) = -1$; для операцій C_2 та σ_d $\varphi = 180^\circ$ $\chi(C_2) = \chi(\sigma_d) = 1$, а для операції S_4 $\varphi = 90^\circ$ $\chi(S_4) = -1$. Отже, звідне зображення для D -терму має такий вигляд:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Π	5	-1	1	-1	1

За допомогою формул (4.11) і (4.12) це зображення можна звести до суми двох незвідних: $\Pi = T_2 + E$, як це наведено вище на основі елементарних міркувань.

Для двох і більшої кількості електронів без застосування теорії груп розв'язати задачу про розщеплення термів у полях різної симетрії неможливо. При розв'язуванні цієї задачі маємо два крайні випадки:

1) наближення *слабкого поля*: головну роль відіграє міжелектронна взаємодія, електростатична дія лігандів на d -електрони мала, у спектрі поглинання комплексного іона можна виявити "вихідні" терми окремого газоподібного іона;

2) наближення *сильного поля*: електростатична дія лігандів набагато перевищує міжелектронне відштовхування, виникає нова система орбіталей, наприклад t_{2g} - та e_g -орбіталі замість п'яти d -орбіталей.

Спочатку розглянемо наближення слабкого поля на d^2 -конфігурації (V^{3+} , Ti^{2+} , Cr^{4+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} тощо). d^2 -Конфігурація дає такий набір термів: 3F , 3P , 1G , 1D , 1S (див. вправу 13-2). Крім основного терму 3F ($L = 3$) ту саму мультиплетність має терм 3P (нагадаємо, що найбільшу інтенсивність мають спектральні переходи між термами з однаковою мультиплетністю, див. підрозд. 4.5).

Розглянемо розщеплення термів F і P в октаедричному полі, скажімо, у комплексному іоні $[\text{VCl}_6]^{3-}$. Застосування рівняння (5.61) для визначення зображень $\Pi(F)$ і $\Pi(P)$ у полі октаедричної симетрії O дає результати, наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Таблиця характеристик точкової групи O

O	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	Координати або АО
A_1	1	1	1	1	1	s
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$z^2, x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	-1	1	x, y, z
T_2	3	0	-1	1	-1	xy, xz, yz
$\Pi(F)$	7	1	-1	-1	-1	
$\Pi(P)$	3	0	-1	-1	1	

У точковій групі O центра симетрії немає, тому індекси g та u незвідних зображень відсутні, вони є в точковій групі O_h . Кінцеві результати для груп O та O_h аналогічні. Оскільки всі d -орбіталі мають парний характер, то компоненти, які утворюються при розщепленні термів, повинні мати індекс g .

Застосування формул (4.11) і (4.12) дає можливість звести звідне зображення F -терму (табл. 5.2) до суми незвідних зображень:

$$\Pi(F) = A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}.$$

Зображення P -терму (табл. 5.2) незвідне й відповідає зображенню T_{1g} -терму. Розщеплення термів для d^2 -конфігурації показано на рис. 5.16.

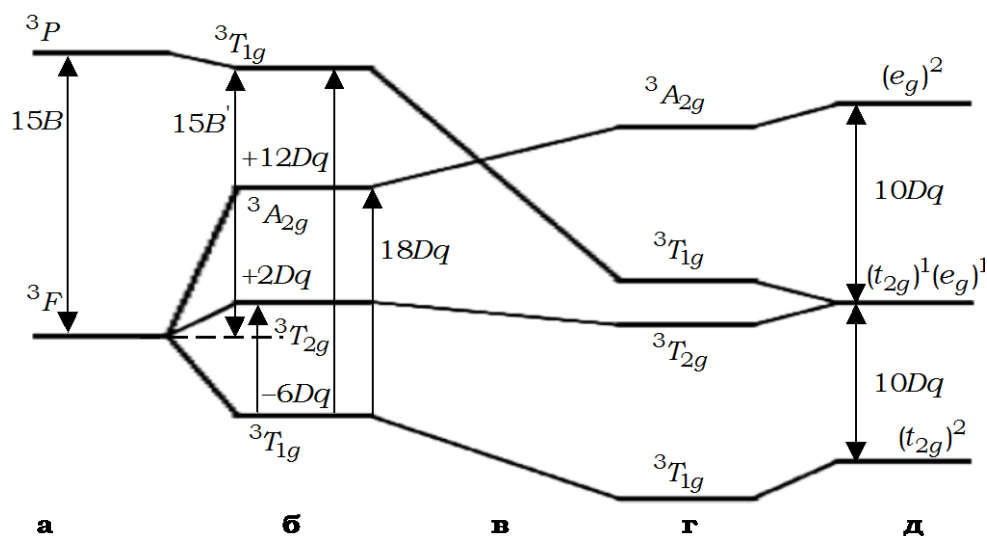


Рис. 5.16. Рівні енергії d^2 -іона: а – газоподібний іон (триплетні рівні); б – слабе поле; в – проміжні випадки; г – сильне поле з урахуванням міжелектронного відштовхування; д – сильне поле без урахування міжелектронного відштовхування

У спектрі $[\text{VCl}_6]^{3-}$ повинні спостерігатися три смуги, які відповідають переходам $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$ ($8Dq$); $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ ($18Dq$); $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ ($6Dq + 15B'$). Параметр B' називається *параметром Рака* й визначає різницю між 3F - і 3P -термами з урахуванням зміщення цих рівнів під дією кристалічного поля. В експерименті для $[\text{VCl}_6]^{3-}$ вдалося спостерігати лише два переходи – це $^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$ та $^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$ з відповідними хвиловими числами 11 000 та 18 000 cm^{-1} . Перехід $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$ замаскований іншими спектральними смугами (смуги перенесення заряду, внутрішньолігандні смуги). Через енергію цих двох переходів можна обчислити спектральні параметри:

$$10Dq = \frac{11000 \cdot 10}{8} = 13800 \text{ cm}^{-1}; \quad B' = \frac{18000 - 0,6 \cdot 13800}{15} = 650 \text{ cm}^{-1}.$$

Проте ${}^3T_{1g}(F)$ - та ${}^3T_{1g}(P)$ -терми мають однакову симетрію й тому відштовхуються один від одного. Зі спектральних даних енергія відштовхування між термами $E_k = 2800 \text{ см}^{-1}$. З урахуванням енергії відштовхування енергія переходу ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ дорівнює $(6Dq + 15B' + E_k)$, а переходу ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} - (8Dq + E_k/2)$. Це дає $10Dq = 12000 \text{ см}^{-1}$ та $B' = 530 \text{ см}^{-1}$. Енергію смуги ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ можна тепер обчислити так:

$$18Dq + \frac{E_k}{2} = 1,8 \cdot 12000 + 1400 = 23000 \text{ см}^{-1}.$$

Значення параметра B для ізолюваного іона V^{3+} дорівнює 850 см^{-1} , тобто більше, ніж значення B' . Величина $\beta = B'/B$ має назву “нефелаксетичного відношення”. Воно завжди менше одиниці, для $[VCl_6]^{3-}$ $\beta = 0,62$. Зменшення параметра β при комплексоутворенні свідчить про зменшення міжелектронного відштовхування в комплексному іоні порівняно з вільним іоном. Чим менша величина β (порівняно з одиницею), тим більше відрізняється хімічний зв'язок від іонного.

“Сила” поля лігандів визначається параметром $10Dq$. Умовною межею між слабкими й сильними полями вважається величина $10Dq = 20\,000 \text{ см}^{-1}$. Для $[VCl_6]^{3-}$ $10Dq < 20\,000 \text{ см}^{-1}$, тобто підхід з позицій слабого поля виправданий.

Процедура, наведена вище для d^2 -конфігурації, може бути застосована до будь-якої d^n -конфігурації.

У наближенні *сильного поля* вважається, що дія кристалічного поля істотно перевищує міжелектронну. Електрони розміщуються на орбіталях, які виникають унаслідок розщеплення d -рівнів у кристалічному полі. Так, в октаедричному полі утворюються два типи орбіталей – тричі вироджені t_{2g} (розташовані за енергією нижче) і двічі вироджені e_g -орбіталі.

Розглянемо в наближенні сильного поля d^2 -конфігурацію в іоні $[V(CN)_6]^{3-}$. Для нього спостерігаються такі спектральні переходи: ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (22200 см^{-1}) і ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (28600 см^{-1}). Перехід ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ знаходиться в ультрафіолетовій частині спектра.

t_{2g} -Орбіталі розташовані нижче барицентра (“центра ваги”) на величину $4Dq$, а орбіталі e_g – на $6Dq$ вище барицентра (різниця в енергіях t_{2g} і e_g -орбіталей – $10Dq$). Згідно з правилом барицентра, сума добутків енергій на кратність виродження терму має дорівнювати енергії нерозщепленого терму. Якщо енергію терму 3F узяти за нуль відліку, то $(-4Dq) \cdot 3 + 6Dq \cdot 2 = 0$.

Для d^2 -іона можливі три електронні конфігурації, а саме: $(t_{2g})^2$ – найнижча за енергією, $(t_{2g})^1(e_g)^1$ і $(e_g)^2$ – вищі за енергією. Легко визначити, що різниця в енергіях конфігурацій $(t_{2g})^1(e_g)^1 - (t_{2g})^2$ і $(e_g)^2 - (t_{2g})^1(e_g)^1$ дорівнює $10Dq$, оскільки це є різницею між t_{2g} та e_g орбіталями.

Для визначення симетрії одержаних електронних конфігурацій користуються так званими “прямими добутками” незвідних зображень, котрі визначають як добутки характеристик відповідних зображень. Наприклад, для добутка $(T_2 \times E)$ у точковій групі O за допомогою табл. 5.2 знаходимо:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
Π	6	0	-2	0	0

Це зображення звідне й виражається як сума двох незвідних зображень T_1 і T_2 , тобто $E \times T_2 = T_1 + T_2$. Прямі добутки можуть бути симетричними або антисиметричними. Згідно з принципом Паулі, антисиметричній орбітальній функції відповідає симетрична спінова (триплет), і навпаки, симетричній – синглет. Просто з прямого добутку видно симетрію, але не мультиплетність. Формулу для пошуку характеристик окремо для синглетів і триплетів наведено у вправі 31-5.

Отже, електронній конфігурації $(t_{2g})^1(e_g)^1$ відповідають терми ${}^3T_{1g}$ та ${}^3T_{2g}$. Один із термів – ${}^3T_{1g}$ – відповідає розташуванню d -орбіталей в одній площині (наприклад, $d_{x^2-y^2}$ та d_{xy} -орбіталі знаходяться в площині $ХОУ$), другий терм – ${}^3T_{2g}$ відповідає розташуванню d -орбіталей у різних площинах (наприклад, $d_{x^2-y^2}$ та d_{yz} -орбіталі зорієнтовані

в різних площинах). Природно, що в першому випадку міжелектронне відштовхування більше, ніж у другому, і ${}^3T_{1g}$ - та ${}^3T_{2g}$ -терми мають різну енергію. Для інших конфігурацій прямі добутки дорівнюють

$$T_{2g} \times T_{2g} = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g},$$

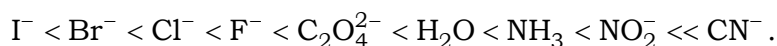
$$E_g \times E_g = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}.$$

Оскільки для електронної конфігурації $(t_{2g})^1(e_g)^1$ синглетів немає, а найінтенсивніші переходи відбувається між рівнями з однаковою мультиплетністю, то відбираємо триплети. Отже, виходячи з електронних конфігурацій, що розглядаються, маємо чотири триплетні терми: $(t_{2g})^2 - {}^3T_{1g}$, $(t_{2g})^1(e_g)^1 - {}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$, $(e_g)^2 - {}^3A_{2g}$. Зауважимо, що кількість компонентів розщеплення та їхня симетрія однакові за обох наближень – слабого і сильного полів.

Енергія електронів у найбільш енергетично вигідному стані $(t_{2g})^2$ така: $2 \cdot (-4Dq) = -8Dq$, якщо не враховувати міжелектронного відштовхування; у збудженому стані $(t_{2g})^1(e_g)^1$ вона становить $-4Dq + 6Dq = +2Dq$; нарешті, для конфігурації $(e_g)^2$ енергія дорівнює $(+6Dq) \cdot 2 = +12Dq$. Різниця в енергії між термами ${}^3T_{2g}$ і ${}^3T_{1g}$, що виникли в електронній конфігурації $(t_{2g})^1(e_g)^1$ у наближенні слабого поля, дорівнює $15B'$ (різниця енергії термів 3F і 3P – $15B$). Параметр B' менший, ніж параметр B (нефелoaуксетичний ефект), у наближенні сильного поля різниця між ${}^3T_{2g}$ та ${}^3T_{1g}$ зменшується. Це добре видно на рис. 5.16, де наведено кореляційну діаграму між двома крайніми випадками – сильне та слабке поле. Перша смуга в спектрі $[V(CN)_6]^{3-}$ (22 000 cm^{-1}) відповідає переходу ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (різниця між $(t_{2g})^2$ - і $(t_{2g})^1(e_g)^1$ -рівнями) має дорівнювати приблизно $10Dq$ (рис. 5.16). Насправді ж параметр $10Dq$ дещо більший (23 800 cm^{-1}). Різниця в цих величинах свідчить про відхилення від “чистого” випадку сильного поля. Аналогічно розглядаються інші d^n -конфігурації в наближенні сильного поля.

Теорія кристалічного поля широко використовується при поясненні спектрів сполук перехідних елементів. Для відповідних електронних конфігурацій відомі системи термів і, знаючи симетрію комплексів, визначають енергетичні відстані між термами через емпіричні параметри Dq та B' (з поправками на взаємодію між термами однакової симетрії).

Величина параметра Dq , який визначає “силу” лігандів, залежить насамперед від їхньої природи. У порядку збільшення Dq ліганди можна розташувати в ряд, відомий під назвою *спектрохімічної серії*:



Одержана зі спектрів поглинання сполук d -перехідних металів емпірична величина $10Dq$ широко використовується для пояснення деяких інших фізико-хімічних властивостей цих комплексних сполук, зокрема магнітних.

Розглянемо як приклад сполуки з електронною конфігурацією d^6 . Існують два крайні випадки розташування електронів на t_{2g} - і e_g -орбіталях: $(t_{2g})^4(e_g)^2$ і $(t_{2g})^6$ (рис. 5.17). У першому випадку в сполуці є чотири неспарені електрони, у другому – усі спарені. Сполуки першого типу парамагнітні, другого – діамагнітні. Так, іон Fe^{2+} має електронну конфігурацію d^6 . Акваіон феруму $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ і деякі інші його сполуки – типові парамагнетики, проте іон $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – діамагнітна сполука.

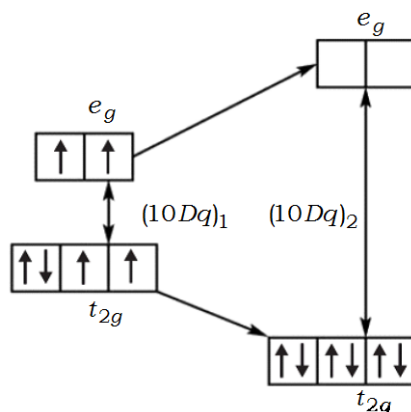


Рис. 5.17. Розподіл електронів на t_{2g} - та e_g -орбіталях для d^6 -конфігурації в слабкому і сильному полях

Різний розподіл електронів за t_{2g} - та e_g -рівнями залежить від різної сили поля лігандів, яка визначається параметром $10Dq$. У першому випадку $(t_{2g})^4(e_g)^2$ два електрони займають високо розташований рівень e_g , отже, енергія системи збільшується на $20Dq$. У другому випадку $(t_{2g})^6$ енергія ($2E_p$) витрачається на спарювання електронів на рівні t_{2g} . Отже, якщо $10Dq > E_p$, то реалізується конфігурація $(t_{2g})^4(e_g)^2$ – високоспінові комплекси, а якщо $10Dq < E_p$, електрони спарюються на нижчому рівні й реалізується система з максимально можливою кількістю спарених електронів (тут $(t_{2g})^6$) – це випадок низькоспінових комплексів.

Відмінність між високо- та низькоспіновими октаедричними комплексами може виявлятися при електронних d^4 , d^5 , d^6 , d^7 -конфігураціях. У решті випадків розподіл електронів по орбіталях типу t_{2g} та e_g однаковий незалежно від сили поля. У d^1 -, d^2 -, d^3 -конфігураціях усі електрони розміщуються на нижньому рівні t_{2g} незалежно від сили поля; у d^8 - та d^9 -конфігураціях нижній рівень заповнений $(t_{2g})^6$ незалежно від сили поля.

Енергія спарювання (E_p) дорівнює приблизно 20000 см^{-1} , отже, величина $10Dq$ має бути понад 20000 см^{-1} для низькоспінового комплексу.

Розглянемо тепер деякі термохімічні характеристики комплексних сполук d -елементів. Для цих комплексів у ряді однаково заряджених іонів із зміною кількості d -електронів такі термохімічні властивості, як теплоти сольватації простих іонів, енергії кристалічних ґраток однотипних сполук, теплоти утворення комплексних іонів та деякі інші, змінюються за так званою “двогорбою” кривою. Як ілюстрація на рис. 5.18 наведено теплоти гідратації іонів $3d$ -елементів, розташовані в порядку збільшення атомного номера. Складається враження, що значення термохімічних величин для іонів з d^0 -, d^5 - і d^{10} -конфігурацією вкладаються на одну пряму, а значення для решти конфігурацій завжди більші (за абсолютною величиною), ніж знайдені в результаті інтерполяції.

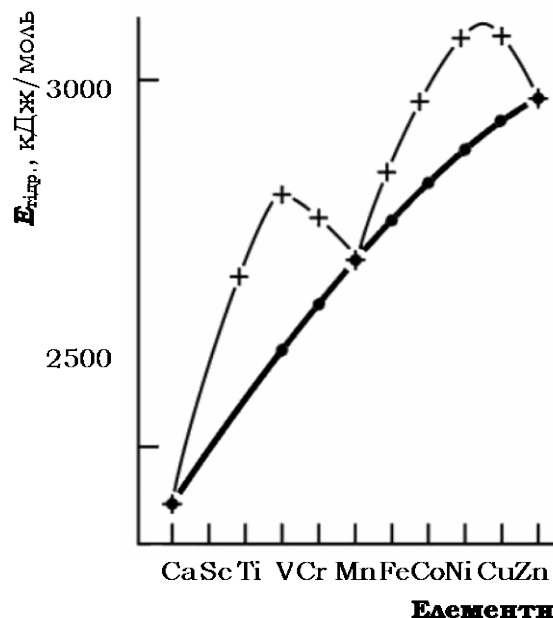


Рис. 5.18. Теплота гідратації двозарядних іонів 3d-елементів

“Надлишкова” зміна термодинамічної величини порівняно з інтерпольованим значенням називається “енергією стабілізації” кристалічним полем. Вона знаходиться як різниця між експериментальними та інтерпольованими значеннями відповідних енергій.

Походження енергії стабілізації можна з’ясувати з позицій теорії кристалічного поля. Справді, при заповненні електронами t_{2g} -рівня має бути додатковий виграш енергії $4Dq$ на кожний електрон. При заповненні електронами e_g -рівня, розташованого над барицентром, повинен спостерігатися програш енергії $6Dq$ на кожний електрон (рис. 5.15). Енергію стабілізації полем лігандів можна знайти для будь-якої електронної конфігурації за формулою $E_S = 4(Dq)n_t - 6(Dq)n_e$, де n_t і n_e – кількість електронів відповідно на t_{2g} - та e_g -орбіталях. Термохімічні величини (E_S) розраховуються за спектральними даними.

§ 5.4. Координаційні сполуки – теорія поля лігандів

Основним мінусом теорії кристалічного поля є нехтування можливістю утворення різного типу ковалентних зв'язків між центральним атомом і лігандами. Недолік можна усунути, якщо застосувати метод молекулярних орбіталей до комплексів перехідних металів. Цей метод у цьому випадку одержав назву *теорії поля лігандів*.

Розглянемо основи цієї теорії на прикладі комплексу $[\text{ML}_6]^{n+}$ (скажімо $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) із симетрією октаедра O_h і хімічним зв'язком тільки σ -типу.

Перший етап конструювання МО – вибір базисних АО. У базис атомних орбіталей від центрального атома $3d$ -металу можна взяти п'ять $3d$ -, одну $4s$ - і три $4p$ -АО. Від лігандів включаємо шість атомних орбіталей, які утворюють σ -зв'язки: σ_1, σ_3 (уздовж осі x); σ_2, σ_4 (уздовж осі y) та σ_5, σ_6 (уздовж осі z). Для молекули ліганду (наприклад аміаку) це можуть бути p -орбіталі (нітрогену) (чи sp^3 -гібридні орбіталі) з неподіленою електронною парою.

Другий етап МО – класифікація АО базису за їхньою симетрією. $3d$ -АО в октаедричному полі поділяються на два типи: t_{2g} та e_g . З них тільки e_g -орбіталі (d_{z^2} та $d_{x^2-y^2}$) можуть утворювати σ -зв'язки, орієнтовані вздовж координатних осей. t_{2g} -Орбіталі, орієнтовані вздовж бісектрис координатних площин, в утворенні σ -зв'язків участі не беруть. $4s$ -АО належать до незвідного зображення A_{1g} і можуть брати участь в утворенні σ -зв'язків, як і $4p$ -орбіталі, котрі належать до незвідного зображення T_{1u} . Орбіталі лігандів утворюють групові орбіталі, тобто лінійні комбінації σ -орбіталей. Кожна σ -орбіталь у групі повинна перекриватися з відповідною АО центрального атома (з урахуванням знака її лопаті). Відповідні лінійні комбінації σ -АО лігандів (групові орбіталі) наведено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Симетрія та групові орбіталі в комплексі типу ML_n (симетрія O_h) з σ -зв'язками

Вихідні АО d-металу	Симетрія АО металу	Групові орбіталі лігандів
3d	t_{2g}	–
	$e_g \begin{Bmatrix} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{Bmatrix}$	$e_g \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ \frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) \end{Bmatrix}$
4s	a_{1g}	$a_{1g} \quad \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
4p	$t_{1u} \begin{Bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{Bmatrix}$	$t_{1u} \begin{Bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6) \end{Bmatrix}$

Виведення ЛКАО лігандів здійснюється таким чином, щоб знак коефіцієнта відповідав знаку хвильової функції центрального атома. При виконанні цих вимог для повністю симетричної 4s-АО одержуємо всюди додатні знаки та однакове перекривання з усіма σ -АО.

Для p -АО, які орієнтовані вздовж координатних осей і мають протилежні знаки плюс і мінус на своїх лопатях, одержимо в груповій орбіталі тільки по дві σ -орбіталі з протилежними знаками.

Орбіталь $d_{x^2-y^2}$ розташована в площині HOY і перекривається з чотирма (σ_1 , σ_2 , σ_3 та σ_4) орбіталями. Уздовж осі x знаки $d_{x^2-y^2}$ -орбіталі додатні, а вздовж осі y – від'ємні. Нарешті, орбіталь d_{z^2} (повніс-

тю – $d_{3z^2-r^2}$) може бути зображена як $d_{2z^2-x^2-y^2}$ ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$). Тому орбіталь має знак плюс уздовж осі z і знак мінус уздовж осей x і y .

Після виведення групових орбіталей слід переходити до складання МО як лінійних комбінацій відповідних орбіталей металу та групових орбіталей лігандів. При цьому в кожному випадку повинна утворюватися пара МО: зв'язуюча ψ_a та антизв'язуюча ψ_b . Вони мають такий вигляд:

$$\begin{cases} \psi_b = N_b (\phi_M + \lambda_b \bar{\phi}_L) \\ \psi_a = N_a (\phi_M - \lambda_a \bar{\phi}_L) \end{cases} \quad (5.64),$$

де ϕ_M – орбіталь металу; $\bar{\phi}_L$ – групові орбіталі лігандів.

Нормувальні множники N_a та N_b обчислюють за формулою:

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{(1 + \lambda_i^2 \pm 2\lambda_i G_{ML})}}, \quad (5.65)$$

де G_{ML} – груповий інтеграл перекривання.

Параметри λ_i характеризують ступінь ковалентності зв'язку між центральним атомом і лігандами (у розд. 3 аналогічна картина описана для двоатомних молекул). Для ковалентного зв'язку $\lambda_a = \lambda_b = 1$, для іонного (дуже електронегативний ліганд) $\lambda_b \gg 1$; $\lambda_a \ll 1$ і тоді $\psi_b \cong \bar{\phi}_L$, а $\psi_a \cong \phi_M$. Цей граничний випадок і розглядає теорія кристалічного поля.

Проведення точних розрахунків енергій МО є відносно важкою задачею. Тому поширеніші методи розрахунку в рамках теорії поля лігандів подібні до методу МО Гюккеля. Для обчислення енергії та коефіцієнтів МО, які належать до даного звідного зображення (E_g , A_{1g} , T_{1u}), складається детермінант

$$\begin{vmatrix} H_{MM} - E & H_{ML} - EG_{ML} \\ H_{ML} - EG_{ML} & H_{LL} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (5.66)$$

де H_{MM} і H_{LL} – кулонівські інтеграли для орбіталей атома металу та лігандів; G_{ML} – групові інтеграли перекривання; H_{ML} – резонансні інтеграли, які обчислюють за формулою, запропонованою Р. Маллікеном (підрозд. 5.1):

$$H_{ML} = K \frac{(H_{ML} + H_{LL})}{2} G_{ML}. \quad (5.67)$$

Коефіцієнт K змінюється від 1,6 до 2,0 залежно від типу зв'язку (σ або π) та інших вимог.

Для визначення кулонівських інтегралів Л. Гельмгольц і В. Вольфсберг запропонували використовувати H_{MM} і H_{LL} як енергії іонізації відповідних орбіталей центрального атома та лігандів. Проте енергія іонізації залежить від заряду на атомі. Ефективний заряд за Маллікеном розподіляється між атомом металу й лігандами так (для даної i -тої МО):

$$\begin{cases} (\bar{q}_i)_M = \frac{(1 + \lambda_i G_{ML})}{1 + \lambda_i^2 + 2\lambda_i G_{ML}} g_i \\ (\bar{q}_i)_L = \frac{(\lambda_i^2 + \lambda_i G_{ML})}{1 + \lambda_i^2 + 2\lambda_i G_{ML}} g_i \end{cases} \quad (5.68),$$

де g_i – число заповнення i -тої МО (інші позначення відповідають формулам (5.64) і (5.65)).

Сумарний ефективний заряд знаходять, підсумувавши парціальні орбітальні внески $\bar{q}_i$. Заряди на атомах за формулами (5.68) визначаються величинами λ_i і в меншій мірі G_{ML} .

Величина λ знаходиться при розв'язуванні детермінанта (5.66), для чого потрібно знайти H_{MM} , H_{LL} та G_{ML} . Перші дві з цих величин насамперед залежать від значення ефективних зарядів на атомах M і L , тобто в кінцевому підсумку від λ . Вихід із цього положення полягає в застосуванні процедури самоузгодження зарядів аналогічно ω -техніці (підрозд. 5.1). Для розрахунків МО в теорії поля лігандів використовують і точніші методи, наприклад, типу методу Рутана (див. дод. Н).

Одержані за допомогою теорії поля лігандів схеми енергетичних рівнів в октаедричному комплексі дають змогу значно точніше описати спектри поглинання сполук перехідних металів порівняно з описом спектрів на базі теорії кристалічного поля. На рис. 5.19 показано розташування МО за енергією в октаедричному комплексі.

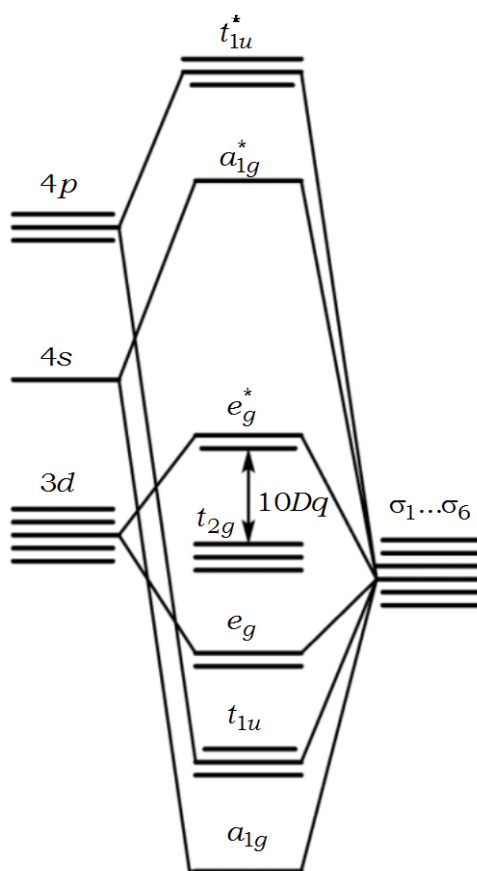


Рис. 5.19. Схема МО в октаедричному комплексі (σ -зв'язки)

На діаграмі енергетичних рівнів можна виявити насамперед ті самі рівні, що й на діаграмах, які дає теорія кристалічного поля.

Розглянемо комплекс $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. d^3 -конфігурація центрального іона Cr^{3+} та шість пар електронів від шести молекул аміаку дають п'ятнадцять валентних електронів. Заповнимо МО в порядку збільшення їх енергії; $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^3$. t_{2g} -Орбіталь, яка за σ -типом не перекривається з орбіталями лігандів і є незв'язуючою, заповнена електронами частково. Перша вакантна орбіталь e_g^* – антизв'язуюча. Вона локалізована переважно на атомі металу ($\lambda_a < 0$).

Параметр $10Dq$ теорії кристалічного поля можна інтерпретувати як різницю енергій між вищою заповненою незв'язуючою МО (t_{2g}) і нижчою антизв'язуючою e_g^* -орбітальною. Для приблизної оцінки параметра $10Dq$ можна скористатися формулою

$$10Dq = \frac{KH_{LL}G_{ML}}{H_{MM} - H_{LL}}, \quad (5.69)$$

де G_{ML} – груповий інтеграл перекривання e_g^* -орбіталі; K – коефіцієнт, який приблизно дорівнює одиниці (H_{LL}, H_{MM} визначені вище).

Формула (5.69), однак, не враховує електростатичної взаємодії між центральним іоном і лігандами (при електростатичній взаємодії $G_{ML} = 0$). Проте навіть при іонному характері зв'язку параметр $10Dq$ не дорівнює нулю.

Спектральні переходи між t_{2g} - і e_g^* -орбіталями називаються $d-d$ -переходами й описуються аналогічно переходам, розглянутим раніше на основі теорії кристалічного поля. Інтенсивність $d-d$ -переходів відносно невелика.

У короткохвильовому діапазоні спектра повинні спостерігатися смуги, які відповідають переходу електронів від зв'язуючих МО, локалізованих в основному на атомах лігандів, на вакантні антизв'язуючі орбіталі,

локалізовані в основному на атомах металів. Як приклад можна навести перехід електрона з орбіталей σ -типу (e_g , t_{1u} та a_{1g}) на вакантні або частково заповнені орбіталі, локалізовані на атомі металу (t_{2g} або e_g^*).

Крім σ -зв'язків ліганди можуть утворювати з центральним атомом зв'язки π -типу. На рис. 5.20 наведено схему утворення π -зв'язків у площині $ХОУ$. З орбітальною d_{xy} π -зв'язки утворюють такі лінійні комбінації p -орбіталей лігандів: $\frac{1}{2}(p_{1y} + p_{2x} - p_{3y} - p_{4x})$. Цифра в індексі p -орбіталі означає номер ліганду, літера – орієнтацію орбіталі вздовж визначеної координатної осі. Таких лінійних комбінацій можна побудувати три (у площинах $ХОУ$, $ХОZ$ і YOZ і, відповідно, використати орбіталі d_{xy} , d_{xz} та d_{yz} -АО центрального атома). Сукупність усіх цих орбіталей відповідає незвідному зображенню T_{2g} .

Неважко довести, що групова орбіталь $\frac{1}{2}(p_{1y} - p_{2x} + p_{3y} - p_{4x})$ ортогональна щодо орбіталі $\frac{1}{2}(p_{1y} + p_{2x} - p_{3y} - p_{4x})$. По відношенню до d_{xy} орбіталі остання орбіталь є незв'язуючою (сумарне перекривання з орбітальною d_{xy} -АО дорівнює нулю). Сукупність таких групових орбіталей відповідає незвідному зображенню T_{1u} .

Кожний із лігандів для утворення π -зв'язків може дати по дві взаємно перпендикулярні орбіталі. Отже, загальна кількість орбіталей лігандів, які можуть утворювати π -зв'язки, дорівнює дванадцяти. Вони об'єднуються в чотири типи групових орбіталей: t_{2g} , t_{1u} , t_{1g} , t_{2u} (кожний із типів належить до трикратно вироджених зображень). Перший тип (група t_{2g}) утворює зв'язуючі та антизв'язуючі π -орбіталі (t_{2g} і t_{2g}^* МО між груповими орбіталями лігандів і d -орбіталями металу (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Другий, третій і четвертий типи групових орбіталей (t_{1u} , t_{1g} та t_{2u}) належать до незв'язуючих лінійних комбінацій орбіталей лігандів (див. рис. 5.21).

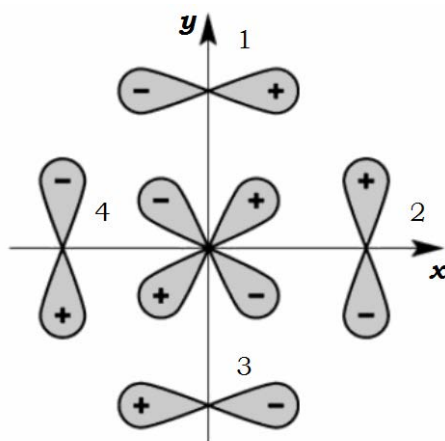


Рис. 5.20. Орієнтація орбіталей, які утворюють зв'язуючі π -зв'язки у площині HOY

Якщо π -орбіталі лігандів за енергією розміщуються нижче d -орбіталей центрального атома (рис. 5.21), то t_{2g} -орбіталі, локалізовані переважно на лігандах, перетворюються на зв'язуючі орбіталі π -типу. t_{2g} -Орбіталі металу стають антизв'язуючими t_{2g}^* . При цьому параметр $10Dq$ зменшується (порівняно із системою, де ліганди утворюють σ -зв'язки з центральним атомом) за абсолютною величиною (відстань $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$ менша, ніж $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ у системі з σ -зв'язками, де орбіталі t_{2g} – незв'язуюча).

Якщо π -орбіталі лігандів мають рівень енергії вищий, ніж d -орбіталі центрального атома, то рівень t_{2g}^* -орбіталі металу знижується й відстань $t_{2g}^* \rightarrow e_g^*$ збільшується. Тоді зв'язуюча t_{2g} -орбіталі локалізується переважно на атомі металу, і частина електронної густини передається з металу на вакантні π -орбіталі лігандів. Такий тип хімічних зв'язків називають π -*дативним*. Він реалізується в комплексних сполуках металу з карбон монооксидом (карбоніли) і ціанід-іоном (ціаніди). Аномально велике значення параметра $10Dq$ для таких комплексів (див. підрозд. 5.3) пояснюється не його електростатичними характеристиками, а можливістю утворення дативних π -зв'язків між іоном металу та ціанід-іоном.

При переході електронів з групових орбіталей лігандів ($t_{1u}, t_{1g}, t_{2u}, t_{2g}$) (рис. 5.21) на t_{2g}^* - або e_g^* -орбіталі має місце часткове перенесення електронної густини з лігандів на центральні атоми (унаслідок різної локалізації орбіталей). Відповідні смуги називаються “*смугами з перенесенням заряду*”. Вони характеризуються великою інтенсивністю й розташовані, як правило, у короткохвильовій ділянці спектра. Інтенсивність спектральних смуг визначається так званими правилами відбору.

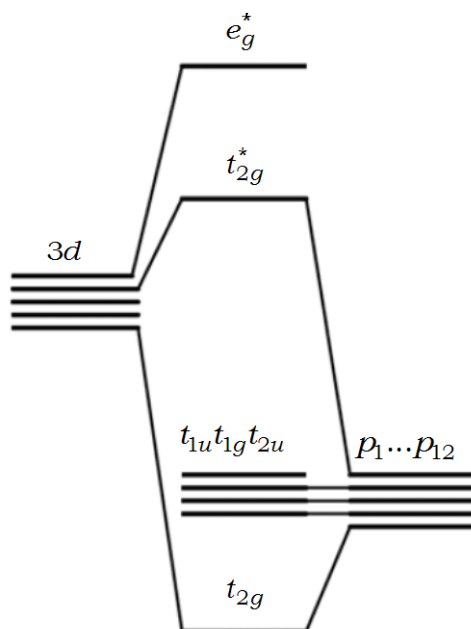


Рис. 5.21. Схема МО в октаедричному комплексі
(π -зв'язки)

Найінтенсивніші переходи спостерігаються при зміні квантового числа l на одиницю ($\Delta l = \pm 1$), наприклад: $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$ тощо. Для смуг “перенесення заряду” перехід електрона здійснюється з p -орбіталі ліганду на d -орбіталі центрального атома. Інтенсивні смуги можна спостерігати також при внутрішньоатомних переходах типу $4f \rightarrow 5d$; такі смуги на-

зиваються *рідберговими*. Значно менш інтенсивні смуги при ($\Delta l = 0$), їх називають “заборонені за Лапортом”. При утворенні ковалентних зв’язків (“змішування” d - і p -орбіталей) заборона за Лапортом може бути частково знята, тому в спектрах сполук перехідних металів можна спостерігати $d - d'$ -переходи. Саме їх розглядає теорія кристалічного поля (підрозд. 5.3). Усі ці смуги реалізуються при переходах між термами з однаковою мультиплетністю ($\Delta S = 0$). Нарешті, дуже слабкі смуги можуть спостерігатися при ще сильнішій забороні, а саме забороні за спіном ($\Delta S \neq 0$). Такі смуги спостерігаються, наприклад, у спектрі сполук двовалентного марганцю, де основний терм – 6S (спін $5/2$), а інші терми – кuartети (спін $3/2$) або дублети (спін $1/2$).

Теорія поля лігандів природно пояснює спектральні та інші фізико-хімічні властивості сполук перехідних металів. Теорія кристалічного поля – це граничний випадок теорії поля лігандів, який не враховує структури лігандів і делокалізації електронів центрального атома.

Специфіку хімічного зв’язку в конденсованому стані розглянуто в наступному розділі.

Розділ 6

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОНДЕНСОВАНОМУ СТАНІ

Конденсований стан – це рідкі та тверді фази. Рідка фаза характеризується лише близьким порядком, тверда – більш упорядкована й має далекий порядок. Оскільки хімічні сили діють тільки на коротких відстанях, то зв'язки в рідкому і твердому станах близькі за своїми властивостями. Простіше описувати зв'язки для впорядкованого твердого стану.

За типом хімічних зв'язків і за деякими фізико-хімічними характеристиками конденсовані системи можна поділити на чотири класи: іонні, молекулярні, ковалентні, металічні.

В *іонних* сполуках зв'язок здійснюється внаслідок електростатичної взаємодії протилежно заряджених іонів. Він принципово не відрізняється від зв'язку між іонами у дво- або багатоатомних молекулах (див. підрозд. 3.1).

Електростатичні кулонівські сили характеризуються ненасиченістю і є досить значними, унаслідок чого іонні ґратки досить міцні. Це зумовлює такі властивості іонних кристалів, як механічна міцність, твердість. У полярних розчинниках, наприклад у воді, іонні кристали легко розчиняються з утворенням сольватованих іонів.

Іонні кристали – в основному діамагнетики (іони перехідних металів можуть зумовлювати парамагнетизм (підрозд. 5.3)). Структурні одиниці, з яких складається конденсована іонна система, – це іони. Типовими представниками цього класу сполук є NaCl , LiF , CaF_2 тощо. Іонні кристали – діелектрики, але при розплавленні вони перетворюються на провідники другого роду.

У *молекулярних* кристалах і рідинах зв'язок між молекулами здійснюються силами Ван дер Ваальса. Це слабкі сили, тому молекулярні кристали плавляться при невисоких температурах. Найміцнішими такими кристалами є парафіни з довгим карбоновим ланцюгом, лід, найслабкішим – гелій. Рідкий гелій перетворюється на твердий лише при тиску 13,8 МПа та температурі 3,15 К (потрійна точка). Якщо тиск звичайний – гелій кипить при 4,2 К.

Молекулярні сполуки діамантні й не проводять електричного струму, наприклад, це рідкі та тверді інертні гази, вода, аміак, парафіни та інші органічні сполуки.

Молекулярні кристали й рідини – єдині конденсовані системи, для яких зберігається поняття “молекула”. Вони складаються з окремих молекул, усередині яких атоми зв'язані міцним хімічним зв'язком, як правило, ковалентним.

У *ковалентних* кристалах зв'язки між атомами локалізовані (про такі двоцентрові двоелектронні зв'язки вже йшлося в розд. 4). Вони дуже міцні, тому ковалентні кристали також тверді й механічно міцні. Один із типових представників ковалентних сполук – алмаз – є найтвердішою речовиною. Спрямованість валентних зв'язків зумовлює також крихкість ковалентних кристалів. При нагріванні та плавленні спрямованість ковалентних зв'язків унаслідок неупорядкованості рідкої структури слабне й система “металізується” (див. підрозд. 6.3). Вважають, що структурною одиницею в ковалентних кристалах виступає атом, однак це не найсуттєвіше, оскільки основною особливістю таких кристалів (як і багатоатомних молекул з локалізованими зв'язками, див. підрозд. 4.1) є можливість виділення окремих двоцентрових двоелектронних зв'язків.

У *металічних* системах зв'язок здійснюється делокалізованими електронами в усьому об'ємі. Це найяскравіше виражений випадок багатоцентрального зв'язку – кількість центрів дорівнює кількості атомів у кристалі, тобто приблизно числу Авогадро. Тому металічний кристал – це єдина квантово-механічна система (відзначимо, що будь-яка система має розглядатися як єдина квантово-механічна, проте можливість фрагментації на іони, молекули, атоми, зв'язки диктується не лише міркуванням зручності, а й обґрунтовується хімічною будовою систем).

З присутністю делокалізованих електронів у металах пов'язані такі їхні властивості, як висока електро- та теплопровідність, ковкість, пластичність. Звичайні метали – це слабкі діа- або парамагнетики, перехідні – сильні пара- чи феромагнетики. Багато елементів періодичної системи Д.І. Менделєєва в конденсованому стані є металами.

Між класами конденсованих систем немає різких переходів, оскільки завжди можна знайти сполуки з проміжними типами зв'язку. Вивчення хімічного зв'язку в конденсованих системах, як і в молекулах, доцільно починати з розгляду найпростішого типу зв'язку – іонного.

§ 6.1. Іонні кристали

Для багатьох конденсованих систем характерна тенденція до найбільш компактного пакування (за винятком ковалентних кристалів із спрямованими зв'язками). В іонних сполуках, які складаються з окремих катіонів і аніонів, крім цієї тенденції слід ураховувати також намагання кожного іона оточувати себе іонами протилежного знаку. Поєднання цих двох умов призводить до того, що для іонних кристалів найхарактернішими для рівнозарядних іонів є такі структури:

а) CsCl – кожен катіон (аніон) оточений вісьмома аніонами (катіонами), розташованими у вершинах куба (рис. 6.1, а); підґратки катіонів та аніонів – прості кубічні, а повні ґратки – кубічні об'ємно центровані;

б) NaCl – кожен катіон (аніон) оточений шістьма аніонами (катіонами), розташованими у вершинах октаедра (рис. 6.1, б); підґратки катіонів і аніонів – кубічні гранецентровані, а повні ґратки – прості кубічні.

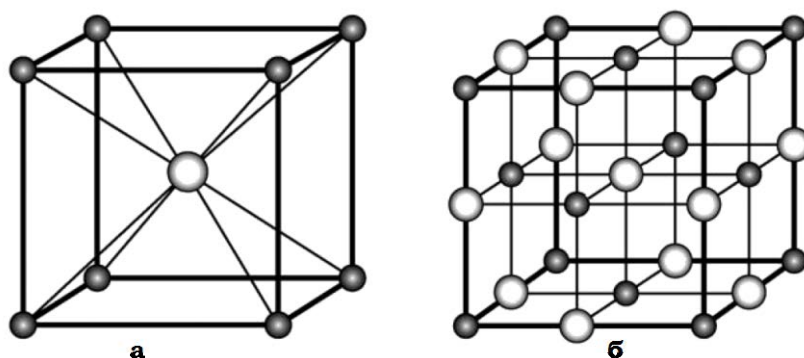


Рис. 6.1. Кристалічні ґратки: CsCl (а); NaCl (б)

Кулонівські сили, які діють між іонами у ґратках, ненасичені й можуть діяти на значних відстанях, тому в іонних сполуках треба враховувати взаємодію не тільки із сусідніми іонами, а й з тими, що розміщені далі. Так, у ґратках NaCl кожний іон взаємодіє з шістьма іонами, які мають протилежний знак і розташовані на відстані r ; з дванадцятьма іонами того самого знака – на відстані $r\sqrt{2}$; з вісьмома іонами протилежного знака – на відстані $r\sqrt{3}$ тощо. Відповідна кулонівська енергія (з розрахунку на один іон) дорівнює

$$U = -\frac{e^2}{r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right) = -\frac{ae^2}{r} = -\frac{A}{r}, \quad (6.1)$$

де a – константа Маделунга (залежить лише від геометрії ґраток і може бути обчислена для будь-якої кристалічної структури). Для ґраток типу NaCl $a = 1,7476$, для CsCl $a = 1,7627$.

Сумування енергії відштовхування відбувається так само, але в цьому разі всі члени додатні й ряд швидко збігається:

$$V = be^{-\frac{r}{\rho}} \left[6 + 12e^{-\frac{r(\sqrt{2}-1)}{\rho}} + 8e^{-\frac{r(\sqrt{3}-1)}{\rho}} + \dots \right] = \beta be^{-\frac{r}{\rho}} = Be^{-\frac{r}{\rho}}. \quad (6.2)$$

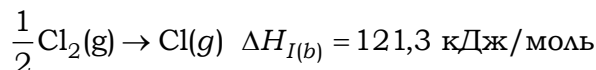
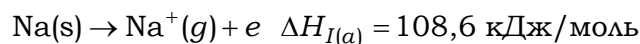
Другий член (у дужках) дорівнює 0,19 (при $\rho = 34,5$ пм), тобто малий порівняно з першим, інші взагалі дуже малі, тому $\beta \cong K$, де K – координаційне число (для NaCl $K = 6$).

Для енергії ґраток $E_{\text{гр.}} = -E_0$ одержуємо вираз, тотожний формулі (3.5) для двоатомних іонних молекул (див. підрозд. 3.1), але з іншими значеннями констант A та B . При $r = r_0$ для розрахунку E_0 можна використовувати формулу (3.7), (з тим самим значенням $\rho = 34,5$ пм), яка в цьому випадку називається формулою Борна – Майєра.

Для кристалічного NaCl $r_0 = 0,283$ нм. Стала Маделунга (a) для кристалу типу NaCl (проста кубічна структура) дорівнює 1,7476. З використанням цих величин обчислення енергії кристалічної ґратки NaCl дає величину $(E_{\text{гр.}})_{\text{теор}} = 755$ кДж/моль.

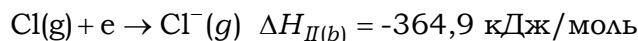
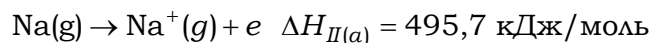
Експериментальні значення енергії ґраток $(E_{\text{гр.}})_{\text{експ}}$ можна визначити за допомогою термодинамічного циклу Борна – Габера. Вихідними в цьому циклі є прості речовини (металічний натрій і молекула Cl_2):

1) сублімація натрію й дисоціація Cl_2 на атоми:



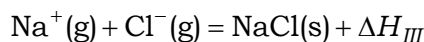
$$\Delta H_I = \Delta H_{I(a)} + \Delta H_{I(b)} = 229,9 \text{ кДж/моль};$$

2) іонізація атома натрію та приєднання електрона до атома хлору:



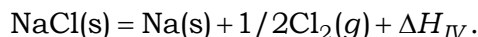
$$\Delta H_{II} = \Delta H_{II(a)} + \Delta H_{II(b)} = 130,8 \text{ кДж/моль};$$

3) об'єднання газоподібних іонів у твердий кристал NaCl :



($\Delta H_{III} = -E_{\text{гр.}}$ за визначенням);

4) розклад кристалічного NaCl на прості речовини:



ΔH_{IV} – це тепловий ефект реакції утворення NaCl з простих речовин, узятий із зворотним знаком, $\Delta H_{IV} = 410,5 \text{ кДж/моль}$.

Для замкнутого циклу $\sum \Delta H_i = 0$, отже, $\Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{III} + \Delta H_{IV} = 0$, звідки $\Delta H_{III} = -(\Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{IV})$, або $(E_{\text{гр.}}) = \Delta H_I + \Delta H_{II} + \Delta H_{IV} = 771,2 \text{ кДж/моль}$ у непоганому узгодженні з $(E_0)_{\text{теор.}}$

Величина r_0 – міжатомна відстань – знаходиться з рентгеноструктурних даних. Л. Полінг і В. Гольдшмідт показали, що r_0 можна розділити на дві частини – *іонні радіуси* катіона та аніона (наприклад, для NaCl $r_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}$).

Для побудови системи іонних радіусів, необхідно визначити спочатку радіус одного з іонів. В. Гольдшмідт узяв $r_{K^+} = r_{F^-}$, виходячи з рівності поляризованості іонів K^+ та F^- і зв'язку між поляризованістю й розміром частинок (формула (2.108)). Для K^+F^- $r_0 = 0,266$ нм, звідки $r_{K^+} = r_{F^-} = 0,133$ нм.

Л. Полінг запропонував свою систему іонних радіусів. Він узяв за основу орбіталі Слетера – Зінера (2.104), згідно з якими функція радіального розподілу

$$w(r) = 4\pi r^2 R^2(r) = 4\pi r^{2n^*} e^{-\frac{2Z^*}{n^*}r} \quad (6.3)$$

має максимум при

$$r_{\max} = (n^*)^2 / Z^*. \quad (6.4)$$

Дж. Слетер висунув пропозицію вважати радіусом іона (r_i) відстань від центра іона, за якої

$$w(r_i) = 0,1w(r_{\max}), \quad (6.5)$$

тобто шукати r_i у такому вигляді:

$$r_i = \alpha r_{\max} = \frac{\alpha (n^*)^2}{Z^*} \quad (6.6).$$

Згідно з формулами (6.3)–(6.6), параметр α можна обчислити із співвідношення

$$\alpha e^{1-\alpha} = 2n^* \sqrt{0,1}. \quad (6.7)$$

Отже, параметр α залежить лише від n^* . При $n = 1$ $\alpha = 3,08$; при $n = 2$ $\alpha = 2,49$; при $n = 3$ $\alpha = 2,25$; при $n = 4$ $\alpha = 2$; при $n = 5$ $\alpha = 1,96$. Для ізоелектронних іонів значення α та n^* однакові, відрізняються лише значення Z^* . У NaF іони Na^+ і F^- – ізоелектронні (конфігурація $1s^2 2s^2 2p^6$). $Z_{Na}^* = Z_{Na} - \sigma = 11 - (2 \cdot 0,85 + 7 \cdot 0,35) = 6,85$ (див. підрозд. 2.4). Для фтору константа екранування σ та сама, але заряд ядра на дві одиниці менший ($Z_F = 9$), отже, $Z_F^* = 4,85$. Тому, згідно з Полінгом, $r_{Na^+/F^-} = 4,85/6,85 = 0,71$. Оскільки $r_{Na^+} + r_{F^-} = r_0^{NaF} = 0,231$ нм, то знаходимо $r_{Na^+} = 0,096$ нм, а $r_{F^-} = 0,135$ нм, що добре узгоджується з r_{F^-} за В. Гольдшмідтом.

Формула (6.6) пояснює основні закономірності в іонних радіусах. У групі періодичної системи іонні радіуси завжди збільшуються зверху вниз (табл. 6.1), тому що збільшується значення n^* . Для ізоелектронних систем, як це показано вище, значення Z^* для катіона завжди більше, ніж значення Z^* для аніона, тому катіони мають менший радіус, ніж аніони. Із збільшенням заряду катіона значення Z^* також збільшується, а значення r_i , відповідно, зменшується. При зміщенні в періодичній системі на одну клітинку вправо значення Z^* збільшується, а при зміщенні на одну клітинку вниз зростають n^* та α . Ці фактори компенсують один одного при зміщенні по діагоналі зверху вниз і одночасно зліва направо. Значення $r_{\text{Na}^+} = 0,116$; $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,114$; $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,104$ (табл. 6.1) добре ілюструють приблизну сталість r_i при русі по діагоналі – відоме в періодичній системі емпіричне правило діагоналі.

Завдяки широкому застосуванню високо прецизійних рентгеновських дифракційних методів з'явилася можливість побудувати "карти електронної густини", з'ясувати, як змінюється електронна густина вздовж ліній, що з'єднують атомні ядра катіонів та аніонів у кристалі, і визначити відстані від атомних ядер до мінімумів електронної густини на цих лініях. Слід зауважити, що величина іонного радіуса залежить від координаційного числа іона: чим більша кількість іонів з протилежним зарядом оточує іон, тим сильніше вони відштовхуються один від одного, унаслідок чого відстань між катіоном і аніоном збільшується. Наведені в табл. 6.1 дані належать (за винятком B^{3-} , C^{4+} та N^{3-}) до найпоширенішого шестикоординаційного оточення. Для будь-якого елемента радіус іона зменшується при збільшенні його заряду, наприклад: $\text{Ti}^{2+} - 0,100$ нм, $\text{Ti}^{3+} - 0,081$ нм, $\text{Ti}^{4+} - 0,075$ нм. Якщо іон може міститися в різних спінових станах (наприклад, Fe^{2+} (нс), Fe^{2+} (вс); Co^{2+} (нс), Co^{2+} (вс) і т. д.), то радіус іона в низькоспіновому (нс) стані менший, ніж у високоспіновому (вс). Знаючи іонні радіуси, можна обчислювати енергії іонних ґраток тих сполук, для яких міжіонні відстані невідомі.

**Таблиця 6.1. Радіуси іонів (нм) для сполук
з координаційними числами 6**

Li +1 0,090	Be +2 0,059	B +3(4) 0,025	C +4(4) 0,029	N -3(4) 0,132	O -2 0,126	F -1 0,119		Ne -	
Na +1 0,116	Mg +2 0,086	Al +3 0,068	Si +4 0,054	P -	S -2 0,170	Cl -1 0,167		Ar -	
K +1 0,152	Ca +2 0,114	Sc +3 0,089	Ti +4 0,075 +3 0,081 +2 0,110	V +3 0,078 +2 0,093	Cr +3 0,076 +2 0,087 (н) +2 0,094 (в)	Mn +3 0,072 (н) +3 0,079 (в) +2 0,081 (н) +2 0,097 (в)	Fe +3 0,069 (н) +3 0,079 (в) +2 0,075 (н) +2 0,092 (в)	Co +3 0,069 (н) +3 0,075 (в) +2 0,079 (н) +2 0,089 (в)	Ni +3 0,070 (н) +3 0,074 (в) +2 0,083
Cu +2 0,087 +1 0,091	Zn +2 0,088	Ga +3 0,076	Ge +4 0,067	As -	Se -2 0,184	Br -1 0,182		Kr -	
Rb +1 0,166	Sr +2 0,132	Y +3 0,104	Zr -	Nb +4 0,082 +3 0,086	Mo +4 0,079 +3 0,083	Tc -	Ru +4 0,076 +3 0,082	Rh +4 0,074 +3 0,081	Pd +2 0,100
Ag +1 0,129	Cd +2 0,109	In +3 0,094	Sn +4 0,083	Sb +3 0,090	Te -2 0,207	I -1 0,206		Xe -	
Cs +1 0,181	Ba +2 0,149	La +3 0,117	Hf +4 0,085	Ta +4 0,082 +3 0,086	W +4 0,080	Re +4 0,077	Os +4 0,078	Ir +4 0,077 +3 0,082	Pt +4 0,077 +2 0,094
Au +3 0,099 +1 0,151	Hg +2 0,116	Tl +3 0,103 +1 0,164	Pb +4 0,092 +2 0,133	Bi +3 0,117	Po -	At -		Rn -	

Примітка: для B^{3-} , C^{4+} і N^{3-} координаційні числа дорівнюють "4"; н – низькоспінові стани;
в – високоспінові стани

Крім іон-іонної взаємодії електростатичні сили виникають при взаємодії іонів з дипольними молекулами. Енергія іон-дипольної взаємодії

$$E_{id} = -\mu F = -\mu \frac{q_i}{r^2} = -\mu \frac{Ze}{r^2}, \quad (6.8)$$

де μ – дипольний момент; r – відстань між іоном і центром диполя; $q_i = Ze$ – заряд іона; $F = q_i / r^2$ – напруженість поля, яке створює іон.

Для взаємодії іона з наведеним диполем маємо

$$E_{io} = -\frac{\alpha F^2}{2} = -\frac{\alpha Z^2 e^2}{2r^4}, \quad (6.9)$$

де α – поляризованість.

З формул (6.8) і (6.9) видно, що енергія взаємодії насамперед залежить від заряду іонів (Z), особливо при взаємодії іона з наведеним диполем. Для сталого диполя суттєвим є також значення μ , тобто E_{id} збільшується зі збільшенням полярності молекули, яка взаємодіє з іоном. Іон-дипольна взаємодія забезпечує досить міцний зв'язок у кристалогідратах, аміакатах, комплексах типу I_3^- тощо.

Системи з іон-дипольною взаємодією – це проміжний випадок між системами з досить міцним іонним зв'язком (іон-іонна взаємодія) і молекулярними сполуками (диполь-дипольна взаємодія), про які йтиметься в наступному розділі.

§ 6.2. Міжмолекулярна взаємодія, водневий зв'язок

Дипольна молекула створює навколо себе електростатичне поле та орієнтує решту диполів системи, що приводить до зниження енергії. Розрахована П. Кізомом середня енергія *орієнтаційної диполь-дипольної* взаємодії між полярними молекулами становить

$$E_{or} = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT}, \quad (6.10)$$

де μ – дипольний момент молекули; r – відстань між центрами молекул; k – константа Больцмана; T – температура за Кельвіном.

Множник (kT) у знаменнику відображає вплив розупорядкування на орієнтацію диполів унаслідок теплового руху, який зростає зі збільшенням температури.

Крім орієнтаційного, слід ураховувати *індукційний* ефект (U_{ind}), тобто взаємодію диполя з наведеним диполем, яка згідно з П. Дебаєм дорівнює

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (6.11)$$

Орієнтаційні та індукційні сили виникають між полярними молекулами й не можуть пояснити міжмолекулярну взаємодію між неполярними. Урахування слабкої квадруполь-квадрупольної взаємодії не розв'язує проблеми, тим більше, що молекули типу CH_4 та атоми інертних газів не мають узагалі квадрупольного моменту (відзначимо, що квадрупольний момент (без дипольного) мають молекули типу CO_2 , BeH_2 ; квадрупольями можна також вважати двоатомні гомоядерні молекули – H_2 , N_2 , O_2 тощо).

Природа міжмолекулярних сил у неполярних системах була з'ясована Ф. Лондоном за допомогою квантової механіки. У підрозд. 2.2, показано, що врахування кореляції під час руху атомних електронів приводить до зниження енергії. Якщо рух електронів у різних атомах скорельований, то це також сприяє зниженню енергії. Атоми з рухливими електронами можна вважати своєрідними дипольями, які осцилюють з деякою частотою ν_0 . При синхронному русі електронів миттєві диполі орієнтуються завжди так, що це зумовлює зниження енергії (див. дод. I):

$$E_{disp} = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0\alpha^2}{r^6}. \quad (6.12)$$

Замінивши $h\nu_0$ на I , де I – енергія іонізації молекули (атома), одержимо

$$E_{disp} = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6}. \quad (6.13)$$

Формулу (6.13) можна дістати послідовніше (не застосовуючи модель осцилюючих диполів) на основі теорії збурень.

Дж. Слетер і Дж. Кірквуд для взаємодії багатоелектронних атомів вивели таку формулу:

$$E_{disp} = -\frac{3}{4} \frac{\pi e}{r^6} \sqrt{\frac{N\alpha^3}{m}}, \quad (6.14)$$

де N – кількість електронів на зовнішній оболонці; m – маса електрона; e – його заряд.

Формули (6.12) і (6.14) збігаються при $N=1$, якщо замість ν_0 підставити його вираз: $\nu_0 = e/2\pi\sqrt{\alpha m}$. З наведених формул можна зробити висновок про те, що основною характеристикою, яка визначає величину сил Лондона, є поляризованість (α) атомів (молекул). У зв'язку з тим, що поляризованість тісно пов'язана з коефіцієнтом заломлення світла та характеризує здатність речовини до розсіювання (дисперсії) світла, сили Лондона часто називають дисперсійними (E_{disp}).

Поляризованість залежить від розміру частинки (див. формулу (2.108)), тому міцність молекулярних ґраток має зростати зі збільшенням розмірів атомів і молекул, які взаємодіють. Ця закономірність добре ілюструється (табл. 6.2) збільшенням температур кипіння (аналогічні залежності спостерігаються для теплот і температур плавлення, сублімації тощо, тобто для величин, які залежать від міцності молекулярних зв'язків) у групі інертних газів і в гомологічному ряду алканів:

Таблиця 6.2. Температури кипіння в групі інертних газів та в гомологічному ряду алканів

Речовина	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-267	-246	-186	-153	-108	-63
Речовина	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-161	-88	-42	-0,5	+36	+69

Атом гелію настільки малий і дисперсійні сили при взаємодії атомів гелію такі слабкі, що гелій не може існувати в кристалічному стані при звичайному тиску навіть при ОК. Причина цього – існування ну-

льової кінетичної енергії, яка для гелію більша, ніж енергія зв'язку. Наявність кінетичної енергії ядер у зв'язаних атомів (при 0К) є наслідком співвідношення невизначеностей Гейзенберга.

Енергія зв'язку для гелію $E_{ze} = 0,105 \text{ кДж/моль}$. Міжатомна відстань у рідкому гелію становить 0,25 нм. Невизначеність у положенні атома не повинна перевищувати міжатомну відстань, отже, $\Delta x \approx 0,25 \text{ нм}$, тоді

$$\Delta E_{kin} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{h^2}{2m(\Delta x)^2} = 0,200 \text{ кДж/моль}, \quad (6.15)$$

де m — маса атома Гелію.

Отже, $\Delta E_{kin} > E_{ze}$ і кристалічний стан не може реалізуватися навіть при 0 К. Лише у разі великого зовнішнього тиску гелій може перейти у кристалічний стан.

Усі міжмолекулярні взаємодії (їх часто об'єднують загальною назвою – *взаємодія Ван дер Ваальса*) можна виразити в такому вигляді:

$$E = -\frac{A}{r^6}. \quad (6.16)$$

Орієнтаційна, індукційна та дисперсійна взаємодії дають різний внесок у повну енергію зв'язку. Для атомів і неполярних молекул E_{or} та E_{ind} дорівнюють нулю й залишається тільки дисперсійна взаємодія. Внесок орієнтаційних та індукційних сил збільшується з ростом дипольного моменту молекул. У молекулі CO $\mu = 0,12 \text{ D}$ (1 D – дебай = $= 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$) E_{or} дає внесок 0,005 %, а $E_{ind} - 0,085$ %; у HBr $\mu = 0,78 \text{ D}$, $E_{or} - 3,3$ %, $E_{ind} - 2,2$ %; у HCl $\mu = 1,03 \text{ D}$, $E_{or} = 14,4$ %, $E_{ind} - 4,2$ %. З наведених даних можна зробити висновок, що навіть для дуже полярних молекул дисперсійна взаємодія дає суттєвий внесок в енергію зв'язку.

Дисперсійна взаємодія адитивна й універсальна. Вона присутня у будь-яких типах зв'язку, зокрема в іонному, розглянутому в попередньому параграфі.

Сполуки, в яких зв'язок проміжний між іонним і зв'язком Ван дер Ваальса, частково розглядалися вище (гідрати, аміакати, тощо – іон-дипольна взаємодія). Інший випадок проміжного типу зв'язку – це

шаруваті структури типу CdI_2 . Кожний шар у CdI_2 складається з трьох іонних сіток, які чергуються в такій послідовності: йод, кадмій, йод (рис. 6.2). Шарувата структура, що утворюється при цьому, енергетично вигідна, незважаючи на аніон-аніонний контакт, унаслідок того, що іон Cd^{2+} має невеликий розмір і достатню поляризуючу дію, а іон I^- має великий розмір і легко поляризується.

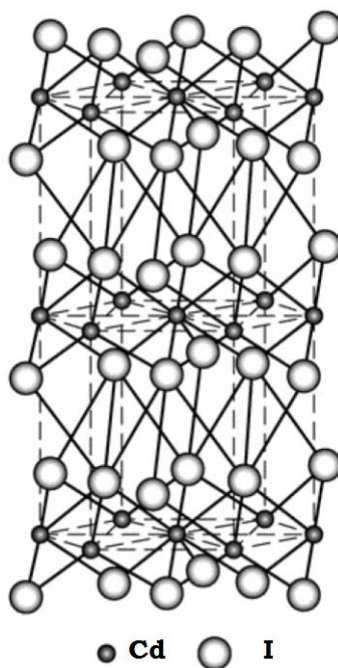


Рис. 6.2. Структура CdI_2

Тому всередині шарів крім іон-іонної виникає сильна іон-дипольна взаємодія між іонами Cd^{2+} та наведеними в атомах йоду диполями (цих сил немає в високосиметричних іонних ґратках типу NaCl чи CsCl). Аніон-аніонне відштовхування між шарами компенсується значними дисперсійними силами внаслідок високої поляризованості великих за розміром іонів I^- .

Проміжним між іонним і молекулярним є також водневий зв'язок. Щоб проілюструвати роль водневого зв'язку в міжмолекулярній взаємодії, розглянемо температури кипіння гідридів елементів IV–VII груп. Із графіка (рис. 6.3) бачимо, що HF, H₂O та NH₃ випадають із загальної закономірності. Високі температури кипіння HF, H₂O та NH₃ порівняно з іншими гідридами свідчать про те, що в цих сполуках існують додаткові зв'язки, які зміцнюють структуру. Чому ж високу міцність структур у HF, H₂O, NH₃ не можна пояснити значним внеском орієнтаційних сил і знадобилося уявлення про водневі зв'язки? Справді, HF, H₂O та NH₃ мають великі дипольні моменти (відповідно 2,0; 1,84 та 1,44), тому сили орієнтації повинні бути значними. Проте в ряду HI → HCl дипольний момент значно збільшується, а міжмолекулярна взаємодія, судячи із температур кипіння, усе ж таки зменшується (унаслідок зменшення поляризованості (розміру) молекул і, отже, внеску від дисперсійних сил). Більш переконливим прикладом є порівняння властивостей хлористого метилу та метилового спирту. Дипольний момент $\mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 1,99D > \mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,70D$, але відомо, що температура кипіння хлористого метилу (–24,1 °C) набагато нижча, ніж метанолу (+64,5 °C), що пов'язано з відсутністю водневих зв'язків у хлористому метилі.

Водневі зв'язки характерні для сполук гідрогену з електронегативними елементами другого періоду (N, O, F), в яких атом гідрогену має значний позитивний заряд. Протон відрізняється від усіх інших іонів дуже малим розміром через відсутність електронної оболонки. Це різко зменшує сили відштовхування та дає змогу протону близько наближатися до відповідної частинки.

В іоні [FHF][–] взаємодія між іонами H⁺ та F[–] практично іонна, обидві відстані H–F однакові між собою, тому реалізується характерне для катіонів дуже малого розміру координаційне число два. Випадок, коли відстані H–A та B...H зв'язку в сполуці B...H–A дорівнюють одна одній або близькі, має назву “короткого” або “сильного” водневого зв'язку. Крім зв'язку в KHF₂, сюди належить водневий зв'язок у KN₂PO₄, де відстань O–H між протоном та “своїм” атомом оксигену становить 0,107 нм і дещо менша відстані (0,141 нм) O...H між протоном і “чужим” атомом оксигену.

Поширенішим є “довгий”, або “слабкий”, водневий зв'язок. Так, внутрішньомолекулярні відстані H–F, H–O та H–N у кристалічних HF, H₂O та NH₃ дорівнюють відповідно 0,090, 0,107 та 0,109 нм,

а відстані в “довгих” водневих містках $\text{H}\dots\text{F}$, $\text{H}\dots\text{O}$ та $\text{H}\dots\text{N}$ – відпо-
відно 0,160, 0,180 і 0,190 нм, тобто значно більші, ніж внутрішньо-
молекулярні відстані.

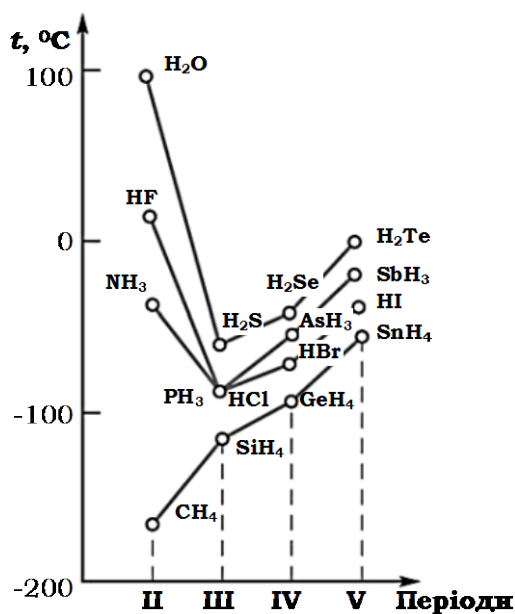


Рис. 6.3. Температури кипіння гідридів елементів IV–VII груп

Крім міжмолекулярного водневого зв'язку існує також внутрішньо-молекулярний. Він утворюється, наприклад, в *o*-оксибензойній (саліциловій) кислоті, де групи OH і $\text{HO}-\text{C}=\text{O}$ розташовані близько одна до одної. В інших ізомерах, а саме *m*- і *n*-оксибензойних кислотах, карбоксильна та гідроксильна групи містяться далеко одна від одної, для утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку немає можливості, отже, у цих ізомерах реалізуються міжмолекулярні водневі зв'язки. Згідно з цим *m*- та *n*-ізомери утворюють міцніші ґратки, ніж *o*-ізомер – саліцилова кислота (температури плавлення ізомерів такі, $^\circ\text{C}$: *мета* – 201, *пара* – 210, *орто* – 159). Саліцилова кислота гірше розчиняється у воді (один протон зв'язаний), але краще в органічних розчинниках, ніж *n*- та *m*-оксибензойні кислоти.

Оскільки водневий зв'язок утворюють дуже електронегативні елементи й виникає він у полярних молекулах, то відповідний внесок до енергії має давати електростатична взаємодія, чому також сприяють малі розміри атомів нітрогену, кисню та фтору. Чим “оголеніший” протон, тим міцнішим має бути водневий зв'язок. Для груп ОН (водневий зв'язок О–Н...О) повинна існувати кореляція між полярністю зв'язку О–Н і міцністю водневого зв'язку. Наприклад, енергія водневого зв'язку при утворенні димеру мурашиної кислоти більша (29,4 кДж/моль), ніж у воді (18,8 кДж/моль). Водневий зв'язок набагато міцніший, ніж звичайний міжмолекулярний (<4 кДж/моль), проте значно поступається іонному (сотні кілоджоулів на 1 моль). Слід відмітити, що в KNF_2 міцність водневого зв'язку досягає 126 кДж/моль.

Електростатична модель, однак, має ряд недоліків. Вона не спроможна пояснити відсутність кореляції між дипольним моментом та енергією водневого зв'язку в деяких основах, не може пояснити наявність кутів між диполями у кристалах з водневим зв'язком. Так, ланцюжки...Н–F...Н–F... у кристалічному HF не лінійні, а зигзагоподібні, причому кут FHF дорівнює 120° . Цей результат можна пояснити, якщо припустити, що водневий зв'язок має донорно-акцепторний характер.

У підрозд. 4.1 показано, що вільний протон є добрим акцептором і утворює донорно-акцепторний зв'язок із донорами електронних пар, скажімо, з киснем у H_3O^+ , з нітрогеном у NH_4^+ . У сполуках з електронегативними елементами (для яких і характерний водневий зв'язок) атом гідрогену частково іонізований, електронна пара знаходиться ближче до електронегативного елемента, і гідроген виявляє акцепторні властивості. Атоми нітрогену, кисню та фтору є донорами електронних пар. Розташування електронних пар, які не беруть участі в утворенні зв'язку, згідно з правилом Гілеспі (див. підрозд. 4.1), близьке до тетраедричного (кут $109^\circ 28'$). До цього значення наближається величина кута (120°) між молекулами HF у кристалічному стані (відзначимо, що водневий зв'язок (особливо слабкий) усе ж таки близький до зв'язку Ван дер Ваальса й поняття “молекула” в кристалах з водневими зв'язками ще зберігає свою суть).

Донорно-акцепторна схема водневого зв'язку добре узгоджується з будовою кристалів льоду – атоми оксигену з тетраедрично розташованими парами електронів знаходяться у тетраедричному оточенні атомів гідрогену: двох “своїх” (зв'язки ОН води) і двох “чужих” (водневі зв'язки “сусідніх” атомів гідрогену) (рис. 6.4).

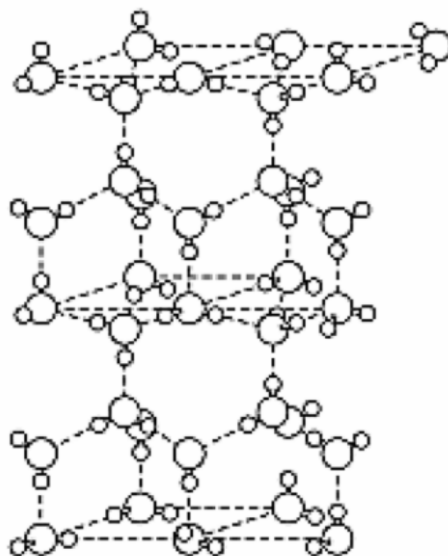


Рис. 6.4. Кристалічна структура льоду

Молекула води має дві неподілені пари електронів і два атоми гідрогену. Це оптимальний випадок порівняно з аміаком (три атоми гідрогену – одна неподілена пара електронів) і фтороводнем (один атом гідрогену – три неподілені пари електронів). Тому температура кипіння води вища, ніж аміаку та фтороводню, незважаючи, наприклад, на більшу електронегативність фтору порівняно з оксигеном.

Водневий зв'язок має певну подібність з місточковими зв'язками, які атоми гідрогену утворюють в диборані (див. підрозд. 5.2).

Розглянемо іон $[\text{FHF}]^-$ із позицій методу МО. Використаємо $2p_{z_A}$ - та $2p_{z_B}$ -орбіталі атомів фтору (позначених А та В) і $1s$ -АО гідрогену. Усі атоми розташовані вздовж осі z (лінія зв'язку), причому атом гідрогену посередині між атомами фтору. Симетрія іона $[\text{FHF}]^-$ – $D_{\infty h}$.

Використовуючи три АО, одержимо три трицентрові МО:

$$1) \sigma_g = N \left[(2p_{z_A} - 2p_{z_B}) + \lambda 1_{S_H} \right] - \text{зв'язуюча};$$

$$2) \sigma_g^* = N \left[\lambda (2p_{z_A} - 2p_{z_B}) - 1_{S_H} \right] - \text{антизв'язуюча};$$

$$3) \sigma_u = N (2p_{z_A} + 2p_{z_B}) - \text{незв'язуюча}.$$

Сумарне перекривання незв'язуючої σ_u -молекулярної орбіталі з $1s$ -АО гідрогену дорівнює нулю (рис. 6.5).

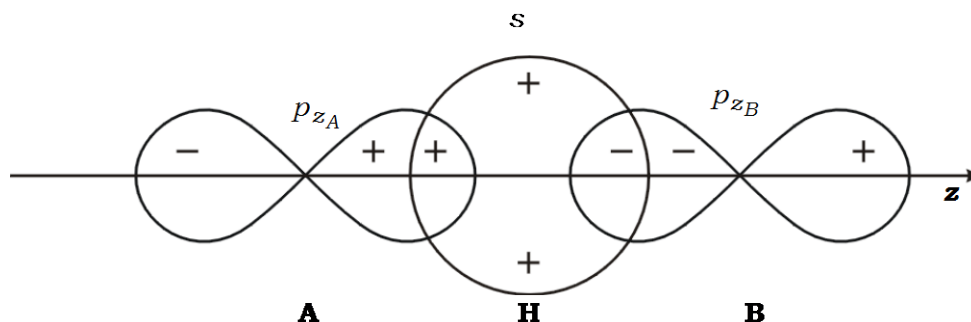


Рис. 6.5. Перекривання $1s$ -АО гідрогену з незв'язуючою σ_u -МО іона $[\text{FHF}]^-$

Схема цих трицентрових МО (σ_g , σ_g^* та σ_u подібна до схеми МО для одного з “містків” диборану (МО, яка побудована за допомогою еквівалентних орбіталей). В обох випадках антизв'язуючі МО вільні, тому енергії містчкових зв'язків близькі між собою. Проте поряд із подібністю МО в диборані та іоні $[\text{FHF}]^-$ існує і відмінність між ними. По-перше, МО цих частинок мають різне походження: у диборанах гідроген – донор, а бор – акцептор, в іоні $[\text{FHF}]^-$ гідроген – акцептор, а фторид-іон – донор. По-друге, відмінність полягає в тому, що в містчкових зв'язках диборану незв'язуюча МО вільна (два електрони припадають на три МО), а в іоні $[\text{FHF}]^-$ – зайнята (чотири електрони

на три МО), що приводить до зайвого негативного заряду на атомах фтору, оскільки, як було показано вище, незв'язуюча σ_u -МО складається виключно з АО атомів фтору.

Хоча при опису водневого зв'язку необхідно враховувати ковалентну донорно-акцепторну складову, в основному, водневий зв'язок слід розглядати як проміжний між іонним і вандерваальсовим (ближче до міжмолекулярного).

§ 6.3. Ковалентний і металічний зв'язок у твердому тілі

Прикладом взаємодії, яка визначається лише дисперсійними силами, можуть бути міжатомні сили в інертних газах. Розглянемо далі сполуки, котрі складаються з *однакових* атомів (при цьому іонний внесок у хімічний зв'язок зникає автоматично). Сполуки почнемо розглядати по періодах періодичної системи справа наліво, починаючи від інертних газів.

Далі йдуть галогени. Вони витрачають свою єдину валентність на утворення двохатомних молекул. У конденсованому стані ці молекули галогенів зв'язані між собою тими самими малими дисперсійними силами, що й інертні гази. Внутрішньомолекулярні відстані між атомами в молекулах, де діють потужні ковалентні сили, набагато менші, ніж відстані між атомами в сусідніх молекулах, які визначаються слабкими міжмолекулярними силами.

В елементів VI групи є дві вільні валентності, V групи – три, IV групи – чотири. Згідно з цим для ковалентних структур діє таке правило: $K = 8 - N$, де K – координаційне число, тобто кількість близько розташованих сусідніх атомів; N – номер групи. Для інертних газів $N = 8$ і $K = 0$; для галогенів $N = 7$ і $K = 1$ (є тільки один близько розташований атом).

Для елементів VI групи $K = 2$, для них характерні ланцюгові структури (ланцюги можуть замикатися в кільця). Зигзагоподібні ланцюги властиві кристалічним структурам сірки, селену й телуру (рис. 6.6). Зв'язки утворюються p -орбіталями, тому кути між ними бувають від 90° ("чисті" p -зв'язки) до $109^\circ 28'$ (sp^3 -гібридні зв'язки) (підрозд. 4.1). Ланцюги зв'язані один з одним досить слабкими силами Ван дер Ваальса, і відстані між атомами в різних ланцюгах набагато довші, ніж усередині ланцюгів (табл. 6.3).

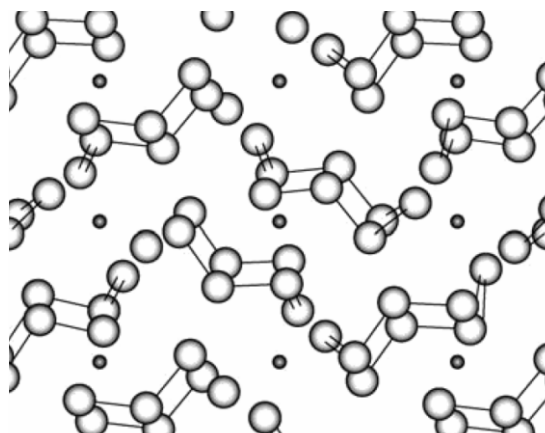


Рис. 6.6. Ланцюгова структура ґраток халькогенідів

Таблиця 6.3. Міжатомні відстані в кристалічних ґратках елементів V–VII груп

Елемент	Координаційне число	Внутрішньомолекулярна відстань, нм	Міжмолекулярна відстань, нм	Елемент	Координаційне число	Внутрішньомолекулярна відстань, нм	Міжмолекулярна відстань, нм
Cl	1	0,199	0,279	Te	2	0,286	0,346
Br	1	0,227	0,330	P	3	0,220	0,387
I	1	0,270	0,354	As	3	0,251	0,315
S	2	0,210	0,330	Sb	3	0,290	0,336
Se	2	0,232	0,346	Bi	3	0,310	0,347

Для елементів V групи $K = 3$, тому для них характерні шаруваті структури (рис. 6.7, а). Як і для ланцюгових структур, кути між зв'язками близькі до прямих, тому шари виникають “гофрованими”. Між собою вони зв'язані відносно слабо й відстані між атомами різних шарів перевищують відстані між атомами всередині кожного з них (табл. 6.3). Крім шаруватих структур при $K = 3$ можуть утворюватися неміцні молекулярні структури у вигляді правильного тетраедра (X_4) (білий фосфор, жовтий миш'як). Зв'язки в тетраедрах (рис. 6.7, б) сильно напружені (кути 60° замість 90°), тому ці структури дуже нестійкі.

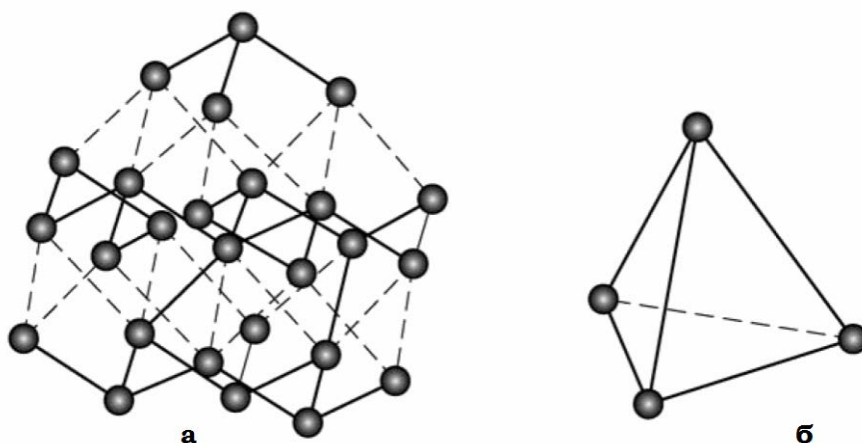


Рис. 6.7. Структури ґраток елементів V групи:
а – шарувата, б – молекулярна

Нарешті, для елементів IV групи ($K = 4$) характерні об'ємні структури. Оскільки s - і p -рівні окремих атомів розташовані близько один до одного, то має місце sp^3 -гібридизація (як у парафінах) і структури елементів IV групи тетраедричні. Це так званий тип алмазу (рис. 6.8, а).

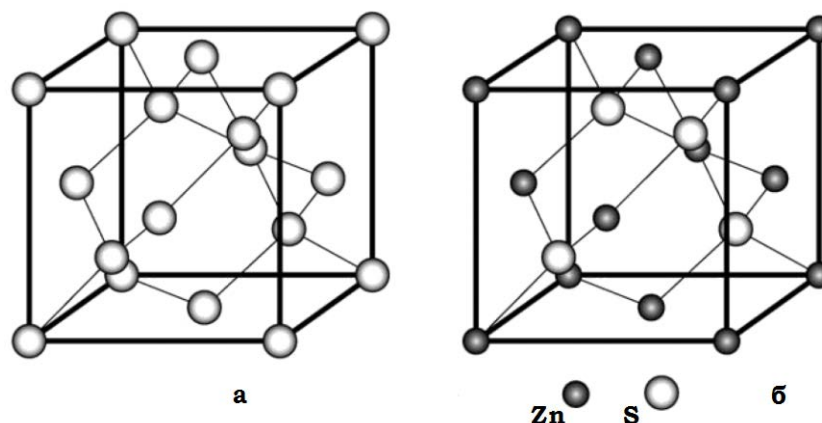


Рис. 6.8. Структурний тип алмазу (а)
і сфалериту (цинкової обманки) (б)

Подібність між зв'язками С–С у парафінах і в алмазі є не тільки в симетрії, а й у міжатомних відстанях та енергії. Відстань між зв'язками С–С в алмазі становить 0,154 нм, тобто точно відповідає одинарному зв'язку С–С в алканах. Теплота атомізації (сублімації) алмазу $L_s = 714$ кДж/моль. Ураховуючи, що координаційне число дорівнює 4, а кожний зв'язок С–С належить двом атомам карбону, маємо $E_{C-C} = \frac{L_s}{4} \cdot 2 = \frac{L_s}{2} = 357$ кДж/моль, що добре узгоджується з даними для E_{C-C} алканів (див. підрозд. 4.1).

При об'єднанні різних атомів у ковалентних структурах кожний із них зберігає властиве йому координаційне число. Так, у карборунді SiC атоми силіцію та карбону зберігають тетраедричне оточення, у SiS₂ силіцій ($K = 4$) оточений тетраедрами з атомів сульфуру, а сульфур ($K = 2$) утворює містки між атомами силіцію тощо.

Чим більша різниця в електронегативностях між атомами в сполуці, тим більша “іонна складова”. Оксиген значно більш електронегативний, ніж сульфур, тому в оксиді силіцію (IV) SiO₂ позитивний заряд силіцію значно більший, ніж у SiS₂. Відповідно змінюється структура. У SiS₂ тетраедри [SiS₄] “з'єднувалися” ребрами, у SiO₂ подібна будова зумовила б невигідне сильне відштовхування близько

розташованих і однойменно заряджених атомів силіцію, тому в SiO_2 тетраедри $[\text{SiO}_4]$ з'єднуються вершинами, що відповідає більшій віддалі атомів силіцію один від одного.

Поступовий перехід від ковалентного зв'язку до іонного можна простежити в сполуках типу $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$. Ці сполуки ізоелектронні відповідним ковалентним кристалам атомів IV групи (C, Si, Ge тощо). Для них характерна тетраедрична структура – кожний атом оточений тетраедром з атомів іншого елемента (тип цинкової обманки ZnS , рис. 6.8, б). До подібних сполук належать BN , AlP , GaAs , ZnS тощо.

Для сполук $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ характерна наявність донорно-акцепторних зв'язків (див. підрозд. 4.1). Так, алюміній у sp^2 -конфігурації має одну вакантну p -орбіталь, а фосфор – зайву пару електронів; при утворенні донорно-акцепторного зв'язку обидва елементи перебувають у стані sp^3 -гібридизації та утворюють відповідну тетраедричну структуру. При зміні номера групи, наприклад у ряду $\text{Si} \rightarrow \text{AlP} \rightarrow \text{MgS} \rightarrow \text{NaCl}$, відбувається поступовий перехід від ковалентних структур до іонних. Для останніх уже характерним є координаційне число не 4, а 6 (чи 8). Зауважимо, що зменшення координаційного числа від 6 до 4 при збільшенні номера групи можна було б пояснити й на основі суто іонного підходу – зменшенням відношення $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}}$, оскільки при переході від одно- до багатозарядних іонів радіус катіона повинен зменшуватися, а аніона відповідно збільшуватися. Проте такий підхід не завжди приводить до правильних результатів. Наприклад, $r_{\text{Cu}^+} = 0,091$ нм, $r_{\text{Br}^-} = 0,196$ нм. Відношення $r_{\text{Cu}^+}/r_{\text{Br}^-} = 0,51$. Межею переходу від координаційного числа 6 до 4 вважається відношення $r_{\text{кат}}/r_{\text{ан}} = 0,41$. У даному випадку $r_{\text{Cu}^+}/r_{\text{Br}^-} > 0,41$, але CuBr кристалізується у вигляді тетраедричної структури ($K = 4$).

Невиправданість іонного підходу до кристалів типу AgI , ZnS виявляється також у занижених розрахункових значеннях енергії іонної ґратки. Слід відмітити, що іонний характер зв'язку в кристалах типу AgI , ZnS послаблений саме внаслідок донорно-акцепторної взаємодії, тому що донори – це більш електронегативні елементи (наприклад, йод у AgI віддає в донорно-акцепторний зв'язок три пари електронів). Кристали AgI , ZnS та інші згідно зі своїм ковалентним характером не розчиняються у воді (на відміну від типових іонних сполук типу KI).

Донорно-акцепторна взаємодія змінює координаційне число не тільки в структурах типу $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ (скажімо, у сульфурі збільшує від 2 до 4), а й у інших сполуках. Так, у хлориді паладію в результаті донорно-

акцепторної взаємодії (дві вакантні орбіталі паладію, по парі електронів від кожного з атомів хлору) координаційне число хлору збільшується від одиниці до двох, а паладію – від двох до чотирьох (структура PdCl_2 стає подібною до структури SiS_2).

Збільшення частки ковалентного зв'язку в іонних сполуках може сприяти утворенню як ковалентних кристалів типу AlP , ZnS , так і молекулярних (якщо координаційні числа малі), де ковалентні сили зосереджені тільки всередині молекули. Характерним прикладом можна вважати перехід від AlF_3 до BF_3 . У першій сполуці завдяки меншій електронегативності алюмінію зв'язки AlF значною мірою іонні й температура плавлення AlF_3 досить висока (1040°C), хоч і менша, ніж у MgF_2 (1400°C) (якби AlF_3 був суто іонною сполукою, то його температура плавлення була б більшою, ніж MgF_2 , оскільки заряд Al^{3+} більший, ніж Mg^{2+}). У сполуці BF_3 із фтором з'єднується бор, який більш електронегативний, ніж алюміній. Тому зв'язки B-F більш ковалентні, ніж Al-F , і вони “замикаються” в молекулі BF_3 , температура плавлення якої становить 127°C , тобто в конденсованому стані BF_3 має типові міжмолекулярні вандерваальсові зв'язки.

Розглянемо тепер відхилення від правила $K = 8 - N$. Ці відхилення спостерігаються для елементів другого періоду: оксигену, нітрогену та карбону. Так, оксиген і нітроген кристалізуються в молекулярних ґратках ($K = 1$) замість утворення ланцюгових чи шаруватих структур, характерних для елементів VI та V груп. CO_2 і CS_2 , на відміну від SiO_2 та SiS_2 , кристалізуються в молекулярних структурах.

Причину такої поведінки елементів другого періоду неважко з'ясувати, якщо згадати, що вони можуть утворювати міцні π -зв'язки (див. підрозд. 4.4 та розд. 5). Атоми наступних періодів мають великий розмір, тому $p_\pi - p_\pi$ -перекривання в них мале, і утворення кратних π -зв'язків не вигідне. Для них σ -зв'язки міцніші, ніж π -зв'язки, при цьому реалізується максимально можливе координаційне число згідно з правилом $K = 8 - N$.

Утворенням міцних π -зв'язків зумовлена здатність карбону кристалізуватися не тільки в структурі алмазу ($K = 4$), а й у структурі графіту ($K = 3$) (рис. 6.9), в якому атоми карбону утворюють плоскі сітки з правильних шестикутників з відстанями між атомами $0,142\text{ нм}$. Атоми карбону перебувають у стані sp^2 -гібридизації та утворюють три σ -зв'язки з кутами 120° . Четвертий електрон кожного атома карбону міститься на p -орбіталі, розташованій перпендикулярно до

площини σ -зв'язків. Ці p -АО утворюють π -зв'язки. Аналогія з ароматичними сполуками (підрозд. 5.1) повна. Використовуючи експериментальне значення міжатомної відстані C–C у площині $r_{C-C} = 0,142$ нм, за допомогою калібрувального графіка (рис. 5.1) знаходимо, що порядок зв'язку C–C у графіті дорівнює 1,5.

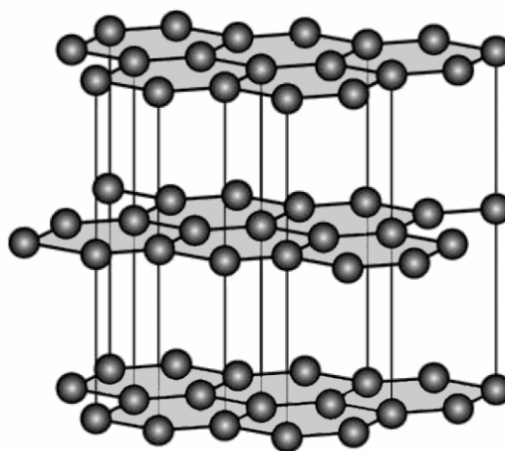


Рис. 6.9. Кристалічні ґратки графіту

Щільні шари у графіті знаходяться один від одного на відстані 0,335 нм і пов'язані між собою вандерваальсовими силами. Тому графіт легко відшаровується і використовується як мастило. Слід відзначити, що нітрид бору повністю імітує вуглець. Він має дві модифікації: боразон – дуже твердий алмазоподібний матеріал і білий графіт – м'який шаруватий.

Завдяки делокалізації π -електронів графіту по всьому кристалу він є добрим провідником електрики. Це наближає графіт до металів, у яких електрони також делокалізовані в усьому кристалі, проте (на відміну від графіту) не лише в одній площині, а й по всьому об'єму тіла.

В елементів I–III груп періодичної системи кількість валентних електронів (1–3) менша, ніж кількість атомних орбіталей (4) (перехідні d -метали розглядатимуться далі). Для завершення октету ($s^2 p^6$) атоми третьої групи згідно з правилом $K = 8 - N$ повинні були б мати координаційне число 5, другої – 6, першої – 7. Ці числа у елементів

I–III груп не реалізуються, проте для їхніх ґраток характерні великі координаційні числа: 8 – кубічна об’ємноцентрована структура (K, Na, Rb тощо), 12 – кубічна гранецентрована (Al, Ca та ін.), 12 – гексагональна щільна упаковка (Mg, Zn тощо). Якщо на 8–12 зв’язків припадає 1–3 електрони, то неможливе утворення двоцентрових двоелектронних зв’язків, які є характерними для ковалентних структур. При дефіциті електронів порівняно з наявними орбіталями електрони можуть вільно пересуватися по кристалу. На це вказують насамперед високі електро- та теплопровідність металів.

Розглянемо застосування моделі вільних електронів до металів. Поведінка частинки, зокрема електрона, в ямі з нескінченно високими потенціальними стінками описана в підрозд. 1.2. Вважаючи, що “довжина ями” l дорівнює лінійному розміру кристала L , для кінетичної енергії електрона в металічному кристалі одержимо

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}. \quad (6.17)$$

Формула (6.17) справедлива для одновимірного випадку, наприклад, для руху електрона вздовж осі x , тобто $n = n_x$. За її допомогою неважко визначити, що n_x – це кількість квантових станів (g_1), які мають енергію від нуля до заданої величини E , тобто

$$g_1 = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE}. \quad (6.18)$$

Перш ніж перейти до розгляду руху електрона у тривимірному просторі, розглянемо менш складний рух у двовимірному просторі. Оскільки рух у кожному напрямку незалежний, то для енергії частинки, яка рухається в площині XOY ,

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2) = \frac{h^2}{8mL^2} r^2. \quad (6.19)$$

Кількість атомів з енергією від 0 до E порахуємо таким чином. Кожний стан атома зобразимо точкою на площині для двох ступенів свободи, відкладаючи на осях значення n_x і n_y . У цьому випадку умову $0 < \varepsilon_i < E$ задовольняє кожна точка, яка лежить посередині

сфери з радіусом $r = \sqrt{n_x^2 + n_y^2}$ (рис. 6.10). Кількість таких точок дорівнює площі квадранта цього кола (радіуса r), отже, кількість станів (g_2) з енергією від 0 до E дорівнює (аналогічно обчисленню за формулою (6.18) для одновимірного випадку)

$$g_2 = \frac{\pi r^2}{4} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{2L}{h} \right)^2 (2mE) = \frac{\pi L^2}{h^2} (2mE). \quad (6.20)$$

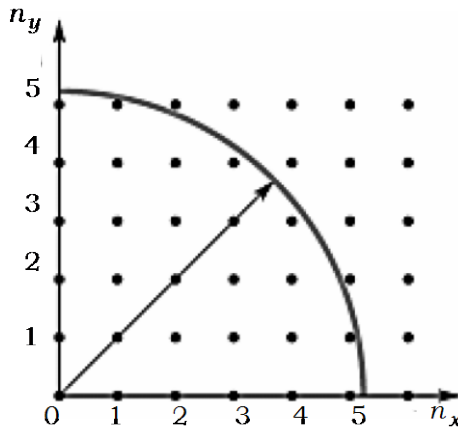


Рис. 6.10. Власні стани енергії для двох ступенів вільності

Для тривимірного простору $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$, а кількість точок, що відповідають станам з енергією $0 < \varepsilon_i < E$ і знаходяться посередині сфери радіуса r , дорівнює об'єму відповідного октанта, тобто

$$\begin{aligned} g_3 = g &= \frac{1}{8} \left(\frac{3}{4} \pi r^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{2L}{h} \right)^3 (2mE)^{3/2} = \\ &= \frac{4\pi}{3} \frac{L^3}{h^3} (2mE)^{3/2} = \frac{4\pi V}{3} \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

де $V = L^3$ – об'єм кристала (індекс 3, який означає розмірність простору, далі випустимо).

Кількість атомів, що мають енергію від E до $E + dE$, знайдемо диференціюванням формули (6.21):

$$\frac{dg}{dE} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2}. \quad (6.22)$$

Перенісши V в ліву частину, одержимо формулу для визначення густини станів:

$$\frac{1}{V} \frac{dg}{dE} = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}. \quad (6.23)$$

У формулах (6.21) і (6.23) не враховано, що кожний стан двічі вироджений за спіном. З урахуванням цього кількість станів (спін-орбіталей) збільшується вдвічі, отже,

$$g = \frac{8\pi V}{3} \frac{(2mE)^{3/2}}{h^3}, \quad (6.24)$$

$$f(E) = \frac{1}{V} \frac{dg}{dE} = \frac{4\pi (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}. \quad (6.25)$$

Залежність $f(E)$ від E наведено на рис. 6.11.

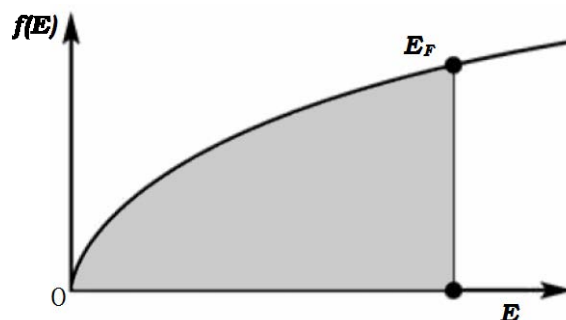


Рис. 6.11. Залежність густини станів від енергії у моделі вільних електронів

Частина станів зайнята електронами, а частина вільна. Межа між зайнятими та вільними станами відповідає максимально можливій кінетичній енергії системи й називається енергією Фермі – E_F . Величину E_F можна оцінити за формулою (6.24), якщо вважати, що кількість електронів (N) дорівнює кількості зайнятих спин-орбіталей (g):

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (6.26)$$

Кінетична енергія електронів пропорційна їхній концентрації в одиниці об'єму в степені $2/3$. На рис. 6.11 заштрихована частина $f(E)$ при $E \leq E_F$ відповідає кривій електронної густини. Якщо $E \geq E_F$ – відповідні стани вільні й $f(E)$ відповідає кривій густини вільних станів.

Використовуючи вираз для кінетичної енергії електронів, можна побудувати модель для розрахунку енергії зчеплення в металевих системах. Атоми, які віддали електрони, перетворюються на іони. Вони досить компактні, про що можна пересвідчитись, якщо порівняти іонні радіуси (табл. 6.1) з так званими “металічними” (табл. 6.4).

Таблиця. 6.4. **Таблиця атомних (металічних) радіусів, нм**

H 0,037							He 0,122		
Li 0,155	Be 0,113	B 0,089	C 0,077	N 0,071	O 0,073	F 0,071	Ne 0,160		
Na 0,189	Mg 0,160	Al 0,143	Si 0,117	P 0,110	S 0,104	Cl 0,099	Ar 0,192		
K 0,236	Ca 0,197	Sc 0,164	Ti 0,146	V 0,134	Cr 0,127	Mn 0,130	Fe 0,126	Co 0,125	Ni 0,124
Cu 0,128	Zn 0,139	Ga 0,139	Ge 0,122	As 0,121	Se 0,117	Br 0,114	Kr 0,198		
Rb 0,242	Sr 0,215	Yr 0,181	Zr 0,160	Nb 0,145	Mo 0,139	Tc –	Ru 0,134	Rh 0,134	Pd 0,137
Ag 0,144	Cd 0,156	In 0,166	Sn 0,158	Sb 0,161	Te 0,137	I 0,133	Xe 0,218		
Cs 0,268	Ba 0,221	La 0,187	Hf 0,159	Ta 0,146	W 0,140	Re 0,137	Os 0,135	Ir 0,135	Pt 0,138
Au 0,144	Hg 0,160	Tl 0,171	Pb 0,175	Bi 0,182					

Металічний радіус (r_m) – це половина найкоротшої відстані між атомами в кристалічних ґратках металів. Для неметалів наведено відповідні ковалентні радіуси (для інертних газів вандерваальсівські). Оскільки $r_i \ll r_m$, то, по-перше, електрони мають досить вільного простору для руху, а по-друге, іон-іонна взаємодія в металах незначна й відштовхування забезпечується в основному кінетичною енергією вільних електронів. Кінетична енергія згідно з формулою (6.26) пропорційна $V^{-2/3}$, тобто обернено пропорційна r^2 , де r – відстань між атомами. Притягання – це кулонівська взаємодія між катіонами та негативно зарядженим електронним газом (ураховуючи те, що концентрація вільних електронів у металі дуже висока, деякі автори використовують термін “електронна рідина”). Для повної енергії

$$E = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2}, \quad (6.27)$$

де параметр B визначається за допомогою формули (6.26), а параметр A – за допомогою формули, аналогічній формулі (6.1).

Для одновалентних металів кількість вільних електронів (N) дорівнює кількості атомів, отже, параметр B визначається однозначно. На рівноважній відстані $\left(\frac{\partial E}{\partial r}\right)_{r=r_m} = 0$ і $E = E_0$, що можна визначити кількісно:

$$E_0 = -\frac{121,2}{r_m}. \quad (6.28)$$

Для лужних металів умова $r_i \ll r_m$ добре виконується. Використовуючи значення r_m для лужних металів (табл. 6.4), за допомогою формули (6.28) одержимо відповідні значення ($E_0^{обч}$), які наведені в табл. 6.5. Експериментально енергію металічних ґраток, тобто енергію, яку необхідно витратити для перетворення металу на вільні катіони та окремі електрони, можна обчислити за формулою

$$(-E_0^{експ}) = I_m + L_s, \quad (6.29)$$

де I_m – енергія іонізації атома металу; L_s – теплота сублімації кристалічного металу.

Відповідні значення ($E_0^{експ}$) також наведено в табл. 6.5.

Таблиця 6.5. Енергії металічних ґраток лужних металів

Метал	$(-E_0^{\text{обч}})$, кДж/моль	$(-E_0^{\text{експ}})$, кДж/моль	Метал	$(-E_0^{\text{обч}})$, кДж/моль	$(-E_0^{\text{експ}})$, кДж/моль
Li	781	681	Rb	468	485
Na	639	606	Cs	451	456
K	514	506			

Значення $(-E_0^{\text{обч}})$ і $(-E_0^{\text{експ}})$ непогано узгоджуються між собою, незважаючи на наближений характер моделі. Точніше розрахувати енергію зв'язку в кристалах металів можна за методом комірок Вігнера – Зейтца. В окремому атомі хвильова функція ψ при $r \rightarrow \infty$ прямує до нуля, одночасно до нуля наближається й похідна $d\psi/dr$. У металі хвильова функція на межі комірки плавно переходить на хвильову функцію сусідньої комірки. Отже, на стінках комірки при $r = r_0$, де r_0 – її радіус, значення ψ та $d\psi/dr$ сусідніх комірок збігаються. Розрахунок можна провести методом самоузгодженого поля Хартрі – Фока. У разі точніших розрахунків необхідно враховувати поправку на кулонівське відштовхування електронів, на обмінну взаємодію електронів з однаковими спінами та на електронну кореляцію.

У теорії вільних електронів енергетичний спектр практично безперервний – квазібезперервний. Справді, якщо взяти розмір кристала 1 см і обчислити різницю енергії (ΔE) двох рівнів, для яких квантове число змінюється на одиницю, то $\Delta E \cong h^2/mL^2 = 10^{-14}$ еВ, тобто надзвичайно мала величина. Тому обмеження, пов'язані з тим, що кристал має скінченні розміри, практично не позначаються на русі вільних електронів.

Проте у твердому тілі потенціал не є сталою величиною, а змінюється періодично від атома до атома. Періодичний потенціал (V), який створюється у ґратках, можна зобразити у вигляді набору періодичних функцій (ряду Фур'є), що залежать від періодів ґраток (a) та амплітуди (V_n):

$$V = \sum_n V_n \sin \frac{2\pi n x}{a}, \quad (6.30)$$

де n – ціле додатне число.

Періодичний потенціал можна розглядати як збурення ($\hat{h}$). Якщо збурення немає, то розв'язком хвильового рівняння Шредінгера (1.9) є періодична функція (див. підрозд. 1.2)

$$\psi = A \sin(\omega x) + B \cos(\omega x) = A\psi_1 + B\psi_2, \quad (6.31)$$

де $\omega = 2\pi/\lambda = 2\pi k$.

Цей вираз збігається з формулою (1.10) при $B = 0$. Тоді для енергії справедлива формула

$$E = \frac{\hbar^2 \omega^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (6.32)$$

яка дає квадратичну залежність енергії від хвильового числа (це зображено на рис. 6.12 штриховою лінією). За відсутності збурення хвильові функції $\psi_1(\sin \omega x)$ і $\psi_2(\cos \omega x)$ вироджені й відповідають станам з однаковою енергією.

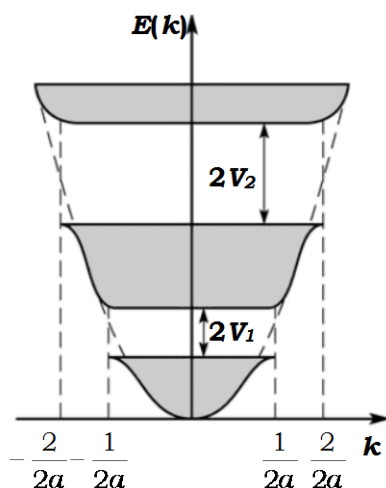


Рис. 6.12. Залежність енергії від хвильового числа для електронів у твердому тілі

Згідно з теорією збурень (див. дод. С) енергетичні рівні для двічі виродженої системи розщеплюються на величину $2h_{1,2}$, де

$$\begin{aligned} h_{1,2} &= \int \psi_1 \hat{h} \psi_2 dV = \\ &= \int_0^L A \sin(\omega x) V B \cos(\omega x) dx = \frac{AB}{2} \int_0^L \sin(2\omega x) \left[\sum_n V_n \sin \frac{2\pi n x}{a} \right] dx = \quad (6.33) \\ &= \frac{AB}{2} \sum_n V_n \int_0^L \sin \left(2 \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \sin \frac{2\pi n x}{a} dx. \end{aligned}$$

У формулі (6.33) відповідний інтеграл не дорівнює нулю лише за умови $2/\lambda = n/a$ або $n\lambda = 2a$. З урахуванням від'ємних значень ω одержимо таку загальну умову нерівності $h_{1,2}$ нулю:

$$n\lambda = \pm 2a. \quad (6.34)$$

При $n=1$ $\lambda = \pm 2a$ та $h_{1,2} = 2V_1$ при $n=2$ $\lambda = \pm a$ та $h_{1,2} = 2V_2$, при $n=3a$ $\lambda = \pm \frac{2}{3}a$ та $h_{1,2} = 2V_3$ тощо. У цих точках функція $E = f(\omega) = f(k)$ зазнає розриву, причому величина енергетичної “щільності” дорівнює $2V_n$ (рис. 6.12). За великих значень λ довгі хвилі де Бройля вільно розповсюджуються у ґратках. Перший розрив у енергетичному спектрі відбувається при $\lambda = 2a$. Хвильові функції ψ_1 і ψ_2 при цьому мають такий вигляд:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= A \sin(\omega x) = A \sin \frac{2\pi x}{2a} = A \sin \frac{\pi x}{a} \\ \psi_2 &= B \cos \frac{\pi x}{a} \end{aligned} \right\}. \quad (6.35)$$

Функції та густини ймовірності (ψ_i^2) для них наведено на рис. 6.13, з якого видно, що максимуми однієї функції зміщені відносно іншої на $a/2$. При $V = \text{const}$ це зміщення не має ніякого значення, оскільки стани, які описуються функціями ψ_1 та ψ_2 , вироджені. Проте з урахуванням періодичного потенціалу, зображеному на рис. 6.13, одна з функцій дає найбільшу ймовірність перебування

електрона в потенціальних ямах, а інша, навпаки, на потенціальних вершинах. Природно, що в цьому випадку енергії для атомів, які описуються функціями ψ_1 та ψ_2 , різні, отже, виродження знімається за допомогою періодичного поля.

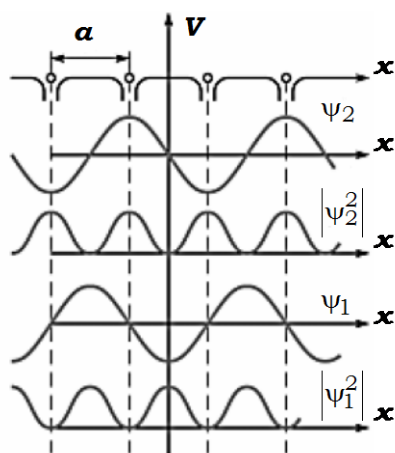


Рис. 6.13. Хвильові функції ψ_1 та ψ_2 і періодичний потенціал V у твердому тілі

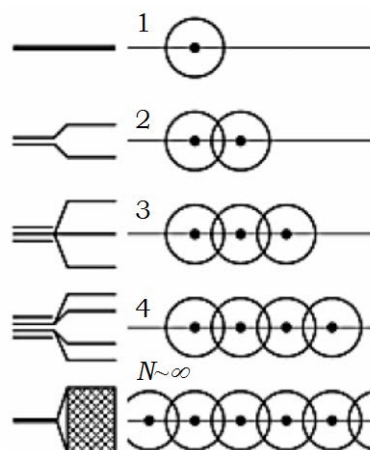


Рис. 6.14. Утворення зонної структури при об'єднанні атомів

Ширина заборонених зон залежить від амплітуди (V_n) періодичного потенціалу (рис. 6.12). За малих амплітуд збурююча дія періодичного поля мала, заборонені зони вузькі – це так званий випадок слабо зв'язаних електронів. Якщо потенціальні ями глибокі, то амплітуди великі – це випадок сильно зв'язаних електронів. Тоді заборонені зони досить великі, а дозволені (із квазібезперервним спектром енергій), навпаки, вузькі. Нарешті, у разі повністю зв'язаних електронів, коли V_n є дуже великою величиною, кожен електрон знаходиться у своїй “ямі”, наприклад у атомі, і рівні енергії дискретні, тобто “заборонені” зони займають весь енергетичний простір, а “дозволені” перетворюються на лінії.

Випадок сильного зв'язку можна пояснити, виходячи не з квазібезперервного спектра (збільшення амплітуди), а від дискретного. Справді, у кристалі потенціальна яма має хоч високу, але скінченну висоту.

Електрон, який має хвильові властивості, може внаслідок тунельного ефекту (див. підрозд. 1.3) проникати крізь потенціальний бар'єр навіть тоді, коли його енергія менша від висоти цього бар'єра. Просування електронів крізь бар'єр приводить до розмивання енергетичних рівнів і появи дозованих зон у випадку сильного зв'язку.

Нарешті, утворення зонної моделі можна пояснити й на базі методу МО. При виведенні МО діє правило: кількість побудованих МО дорівнює кількості вихідних АО (розділи 3–5). Два атоми при об'єднанні породжують дві МО (мається на увазі, що кожний атом дає тільки одну АО) – зв'язуючу та антизв'язуючу. Чотири АО утворюють чотири МО, шість АО – шість МО (рис. 6.14) тощо. Нарешті, $6 \cdot 10^{23}$ атомів утворюють $6 \cdot 10^{23}$ МО, тобто квазібезперервний спектр.

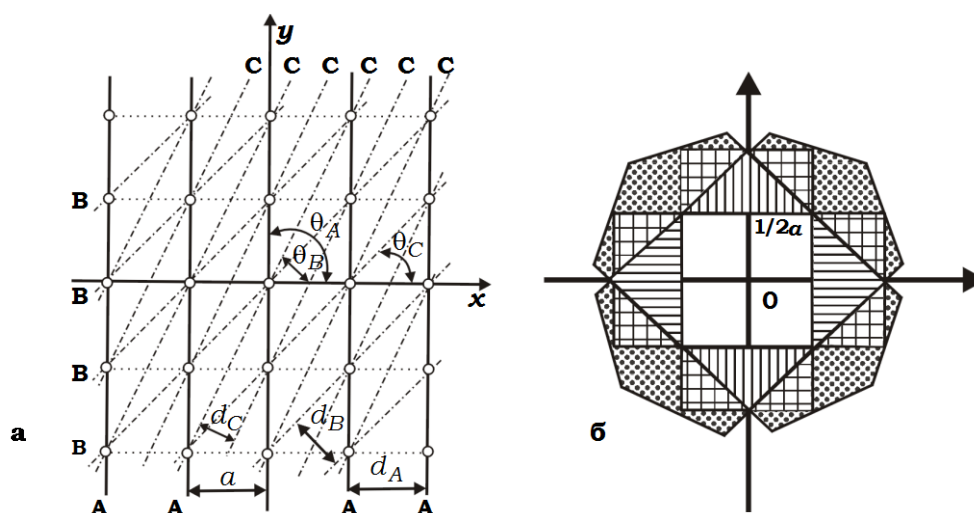


Рис. 6.15. Зони Бріллюена для плоских квадратних ґраток: а – ґратки; б – зони

Кожний атомний рівень вихідного атома створює свою енергетичну зону з квазібезперервним спектром енергії. Ці зони можуть перекриватися, якщо вихідні атомні рівні розташовані енергетично недалеко один від одного, у протилежному разі виникають заборонені зони.

Розглянемо тепер структуру зон. Вона визначається умовою відбиття (рентгенівських хвиль або електронів) Вульфа – Бреґґа:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (6.36)$$

де d – міжплощинна відстань.

Умова (6.36) збігається з умовою (6.34) для заборонених енергетичних зон при $\sin \theta = 1$, тобто якщо $\theta = 90^\circ$ (і 270°). Отже, хвилі де Бройля, які падають перпендикулярно площині ґраток і довжина яких відповідає умові (6.34), не проходять крізь ґратки.

Проаналізуємо, як умова Вульфа – Бреґґа визначає структуру зон на простому прикладі – двовимірних кубічних ґратках. Розглянемо хвилю де Бройля, яка рухається в напрямку x . Перше відбиття має місце при $\lambda = 2a$ ($d_A = a$, $\theta_A = 90^\circ$, $\sin \theta_A = 1$) для сім'ї прямих A (рис. 6.15, а). Для сім'ї прямих B маємо: $d_B = a/\sqrt{2}$, $\theta_B = 45^\circ$, $\sin \theta_B = \sqrt{2}/2$ і відбиття має місце при $\lambda = 2(a/\sqrt{2}) \cdot (\sqrt{2}/2) = a$. Для сім'ї прямих C : $d_C = a/\sqrt{5}$, $\sin \theta_C = 2/\sqrt{5}$ і розрив має місце при $\lambda = 4/5 a$.

Уздовж осі y одержимо аналогічну картину.

Уздовж бісектриси квадранта $ХОУ$ для сім'ї прямих A : $\theta_A = 45^\circ$, $\sin \theta_A = \frac{\sqrt{2}}{2}$ і $\lambda = 2a \times \frac{\sqrt{2}}{2} = a\sqrt{2}$; для сім'ї прямих B : $\theta_B = 90^\circ$, $\sin \theta_B = \frac{\sqrt{2}}{2}$ і $\lambda = 2 \frac{a}{\sqrt{2}} = a\sqrt{2}$ тощо.

З'єднавши точки розриву, матимемо (рис. 6.15, б) зображення перших чотирьох зон Бріллюена в просторі хвильових векторів ($k = 1/\lambda$), на межах зон відбуваються розриви в енергетичному спектрі. З рис. 6.15, б бачимо, що місця з однаковим штрихуванням можуть бути трансльовані в першу зону Бріллюена, причому вони якраз перекривають її геометричну форму лише для першої зони.

Для кубічних гранецентрованої (к.г.ц.) та об'ємноцентрованої (к.о.ц.) структур зони Бріллюена (кубооктаедр і ромбододекаедр) зображені на рис. 6.16. Зони Бріллюена будуються в k -просторі хвильових векторів (так званому “оберненому” просторі), тому вони не збігаються з комірками Вігнера – Зейтца, які будуються у звичайному просторі. Зокрема для к.г.ц. структури комірка Вігнера – Зейтца – це ромбододекаедр, а для к.о.ц. – кубооктаедр, тобто структури (к.г.ц.) і (к.о.ц.) ніби обмінюються багатогранниками при переході від комірок Вігнера – Зейтца до зон Бріллюена.

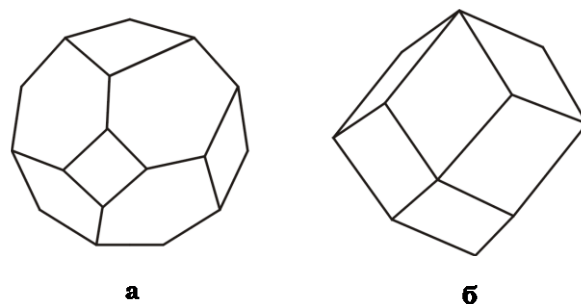


Рис. 6.16. Зони Бріллюена (перші):
а – для кубічних гранецентрованих
та б – кубічних об'ємноцентрованих ґраток

Якби гранична зона була сферою, то залежність густини станів у зоні від енергії була б такою самою, як і для квазібезперервного спектра вільних електронів, тобто збільшувалася би як енергія $E^{1/2}$ (формула (6.25) і рис. 6.11) тільки при $E = E$ межі зони $f(E)$ обривалася б. Але зона Бріллюена – багатогранник і залежність $f(E)$ від E дещо інша. Якщо значення E малі (малі k), форма багатогранника не має значення, залежність $f(E)$ від E така, як і для вільних електронів. Після наближення сфери до меж зон Бріллюена (цей момент відповідає максимуму $f(E)$ у даній зоні), починають заповнюватися “куточки” багатогранника й густина станів поступово (не стрибком) зменшується до нуля (рис. 6.17).

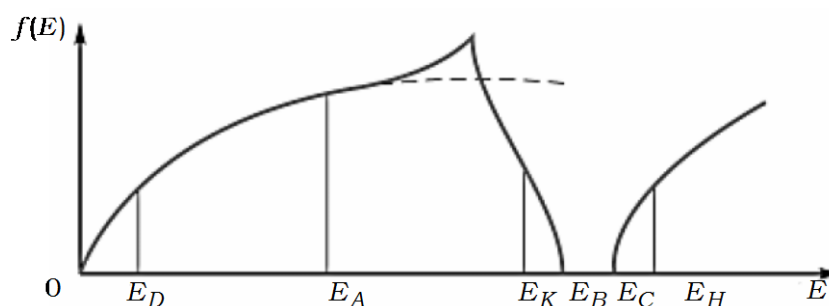


Рис. 6.17. Залежність густини станів від енергії згідно із зонною теорією

Внутрішні орбіталі атомів практично не перекриваються, отже їхні рівні майже не розщеплюються і в утворенні зонної структури (як і в утворенні хімічного зв'язку) беруть участь лише валентні електрони. Відповідна зона називається *валентною*. Інформацію про зонну структуру кристалів можна одержати з рентгенівських спектрів. Переходи із внутрішніх рівнів, енергії яких фіксовані, у валентні зони (і назад) відповідають за енергією м'якому рентгенівському випромінюванню й описують енергетичний спектр зони (рис. 6.17).

Залежно від зонної структури тверде тіло є провідником або ізолятором. Якщо зона заповнена частково, то перенесення електронів здійснюється легко і тверде тіло має металічну провідність (на рис. 6.17 поверхні Фермі відповідає енергія E_A). Для металів валентна зона є *зоною провідності*. Якщо ця зона повністю заповнена ($E = E_B$) і порожня зона, яка відповідає збудженим станам атома, відділена від неї широким інтервалом ($\Delta E = (E_C - E_B) \gg 0$ на рис. 6.17), то таке тверде тіло є ізолятором.

Між провідниками та ізоляторами існують *напівпровідники*. Якщо поверхня Фермі розташована на дні зони (E_D і E_H на рис. 6.17), то це означає, що кількість носіїв заряду – електронів – мала й речовина є електронним напівпровідником *n*-типу. Для майже заповненої зони (E_K на рис. 6.17) густина вакантних станів $f(E)$ мала, якщо робити відлік від верхньої межі зони. Тому цей випадок є дзеркальним відображенням попереднього – малої кількості електронів на дні зони. Вакансії в майже повністю заповненої зони називають “дірками” – це позитивні квазічастинки із зарядом, який дорівнює (за величиною) заряду електрона. Оскільки їхня концентрація невелика, то речовина, яка містить дірки, є напівпровідником, але не електронним, а “дірковим” (*p*-типу).

Нарешті, якщо ширина *забороненої зони* між заповненою валентною і вакантною зонами провідності мала, то електрони можуть збуджуватися, наприклад під дією теплової енергії, і переходити з однієї зони до іншої. Провідність виникає за участю електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. Така речовина називається власним напівпровідником.

Розглянемо різні тверді тіла з погляду їхньої зонної структури. В елементів I групи періодичної системи s -зона заповнена наполовину, тому число станів у зоні з урахуванням спіну дорівнює $2N$, де N – кількість атомів, а кожний атом має по одному електрону. Отже, ці елементи – типові метали.

Електронні конфігурації інертних газів (s^2p^6) утворюють повністю заповнені валентні зони, тому кристали інертних газів – ізолятори. В іонних кристалах (типу NaCl чи CsCl) електрони локалізовані на іонах, які мають конфігурацію інертних газів. Цілком заповнені валентні зони катіонів і аніонів розділені великими енергетичними “щілинами” (до 10 еВ), тому іонні кристали – ізолятори, але якщо іонний кристал розплавити, то іони стають рухомими й виникає так звана іонна провідність.

Атоми елементів II групи періодичної системи мають заповнену s^2 -оболонку, але вони – метали. Це пов'язано з тим, що s -зона перекривається з близько розташованою p -зоною (нагадаємо, що саме близькість s - та p -рівнів у атомах (підрозд. 4.1) дає цим елементам можливість стати дво валентними внаслідок збудження валентності).

У ковалентних кристалах електрони локалізовані на зв'язках. Початкове розщеплення на зв'язуючі та антизв'язуючі рівні при утворенні двоцентрових двоелектронних зв'язків у них настільки велике, що зв'язуючі й антизв'язуючі рівні розщеплюються на окремі зони, між якими залишається велика енергетична щілина. Зона зв'язуючих станів (sp^3 -зона) заповнена повністю, а антизв'язуючих є вільною, отже, ковалентні кристали типу алмазу – ізолятори.

Уведення в кристали елементів IV групи домішок елементів V групи (скажімо, стибію в силіцій) перетворює їх на n -напівпровідники, тому що чотири електрони з елемента V групи витрачаються на утворення ковалентних зв'язків, а зайвий (п'ятий) надходить для “колективного використання”. Навпаки, домішки елементів III групи, наприклад Ga у Ge, перетворюють кристали елементів IV групи на p -напівпровідники, оскільки для утворення чотирьох ковалентних зв'язків елементам III групи не вистачає одного електрона й вони використовують його з валентної зони, унаслідок чого в цій зоні утворюються “дірки”.

Елементи IV групи можуть і самі стати напівпровідниками. Це відбувається під час руху вниз у IV групі. В алмазу ширина забороненої зони $\Delta E = 7,0$ еВ, Si – 1,21, Ge – 0,75, Sn (сірого) – 0,08 еВ. Отже, ΔE при переході від вуглецю до олова різко зменшується. Тому алмаз – типовий ізолятор, германій і силіцій – власні напівпровідники, олово має дві модифікації: сіре – ковалентний напівпровідник, але з достатньо високою провідністю, і біле, яке має металічні властивості. Свинець уже є типовим металом.

Збільшення металічних властивостей елементів спостерігається при русі вниз по групі також у елементів V, VI груп. Отже, перехід від ковалентних структур до металічних може здійснюватися внаслідок звуження заборонених зон і появи вакантних рівнів близько до заповнених.

Ще один фактор, який сприяє “металізації” напівпровідникових систем, – це нагрівання. Кількість носіїв струму у власних напівпровідників пропорційна фактору Больцмана ($\sim e^{-\Delta E/kT}$), отже, електропровідність цих напівпровідників різко збільшується з підвищенням температури. У рідкому стані вона досягає значної величини, яка характерна для провідності “металічного” типу.

Для перехідних елементів великих періодів характерні незаповнені d -орбіталі в атомів і, відповідно, незаповнені d -зони в кристалічному стані, отже, усі перехідні елементи – метали. Наявність d -орбіталей зумовлює ряд специфічних властивостей d -елементів у кристалічному стані.

Особливості, пов'язані з роллю d -орбіталей, мають місце вже в елементів IB групи, для якої d -зона щойно заповнилася. З даних, наведених у табл. 6.1 і 6.4, видно, що радіуси однозарядних іонів IB-елементів не набагато менші, ніж металічні (на відміну від лужних металів, для яких $r_i \ll r_m$). Отже, у металах групи IB d -оболонки перекриваються та взаємодіють, на відміну від лужних металів, в яких іони відділені один від одного досить товстим шаром з вільних електронів. Тому метали типу лужних називають “відкритими” (для електронного газу), а метали типу IB, де “вільного місця” мало – “закритими”. Взаємодія електронів, розташованих на d -орбіталях, зміцнює міжатомний зв'язок у металах IB-групи. Так, теплота атомізації міді – 340 кДж/моль майже в чотири рази більша, ніж калію – 88 кДж/моль.

Метали ІА та ІВ груп відрізняються і за магнітними властивостями. Лужні метали слабо парамагнітні. Їхні магнітні властивості зумовлені загалом магнітними властивостями вільних електронів. У зоні електрони в основному спарені, а поблизу рівня Фермі вони можуть переміщуватися на вакантні рівні, але не дуже високо, бо це приведе до збільшення їхньої кінетичної енергії. Розпарування частини електронних спінів поблизу рівня Фермі й зумовлює слабкий парамагнетизм електронного газу, який частково компенсується діамагнетизмом іонів остова та діамагнетизмом при русі вільних електронів. У металів групи ІВ діамагнітний внесок іонів остова, які мають великі розміри, значно збільшується, отже, мідь та її аналоги є діамагнітними системами.

Розглянемо тепер перехідні елементи, в яких *d*-оболонка заповнена частково. На рис. 6.18 наведено теплоти атомізації (L_s) елементів великих періодів. Включення *d*-орбіталей у міжатомний зв'язок різко зміцнює кристалічні ґратки перехідних металів. Для оцінки кількості електронів, які беруть участь у міжатомному зв'язку, Л. Полінг використав дані міжатомних відстаней аналогічно тому, як це було зроблено (див. підрозд. 5.1) для оцінки порядку зв'язку С–С. Міжатомні відстані зменшуються зі збільшенням порядку зв'язку. Для металів цю залежність можна апроксимувати такою формулою:

$$r_n = r_1 - c \cdot \log n, \quad (6.37)$$

де n – порядок зв'язку; r_1 – міжатомна відстань при $n = 1$.

Полінг запропонував у формулі (6.37) значення $c = 0,3$ (для зв'язку С–С стала c дорівнювала 0,353) і визначив порядок зв'язку між атомами у кристалічних ґратках таким чином:

$$n = v / K, \quad (6.38)$$

де K – координаційне число; v – “металічна” валентність – кількість електронів, що беруть участь у зв'язку.

У довгих періодах значення r_n закономірно зменшується від І до VI групи (табл. 6.4). Це відповідає збільшенню v від 1 до 6. Далі $r_n \cong \text{const}$ і для елементів VI–VIII $v = 6$ за Полінгом. Нарешті, у ІВ-групи і далі r_n збільшується та, відповідно, зменшується v .

Високі значення u , які досягають 6, неможливі для суто металічного зв'язку, оскільки іонний остов повинен містити іони типу M^{6+} , M^{5+} тощо. Відірвати електрон від багатозарядного іона надзвичайно важко, тому в перехідних металах слід припустити наявність локалізованих ковалентних зв'язків. (Аналогічно можна було б пояснити появу ковалентного зв'язку в іонних кристалах при збільшенні заряду іонів. Наприклад, у LiF перенесення одного електрона вигідне; у BeO подвійна іонізація атома берилію та захоплення двох електронів атомом кисню вже значно менш імовірні; трикратна іонізація атома бору та захоплення трьох електронів атомом нітрогену неймовірні, для нітриду бору характерний майже повністю ковалентний зв'язок.)

Справді, кількість вільних електронів у металів (не тільки перехідних), як правило, не перевищує двох (часто близька до одиниці). Усі інші електрони беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків. Крім високої міцності кристалічних ґраток (рис. 6.18) у перехідних металах виникає крихкість, характерна для ковалентних спрямованих зв'язків.

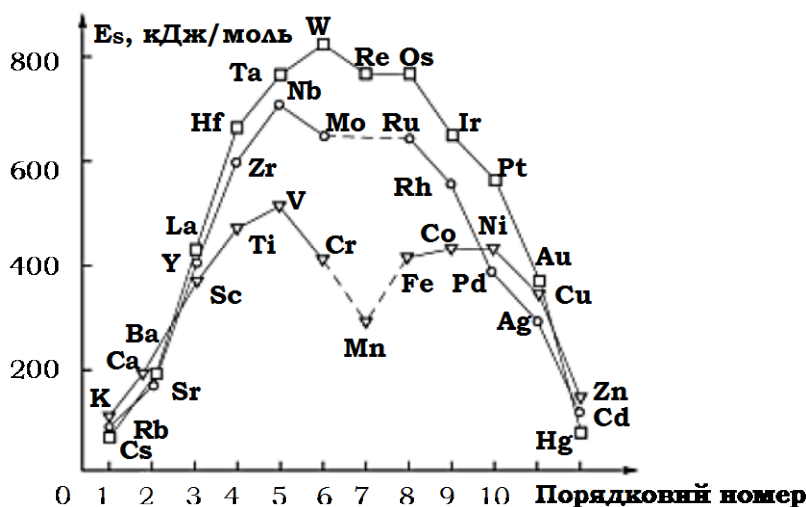


Рис. 6.18. Залежність енергії атомізації елементів великих періодів від порядкового номера

Схема валентностей Л. Полінга дає явно завищені (5 і 4) значення u для металів ІВ- та ІІВ-груп, судячи з теплот атомізації ІВ- та ІІВ-елементів. Крім того, вона не пояснює збільшення міцності ґраток елементів V–VIII груп при переході від першого великого періоду до

другого та третього. Наприклад, у ряду $\text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$ значення L_s збільшується $400 \rightarrow 664 \rightarrow 840$ кДж/моль; у ряду $\text{Fe} \rightarrow \text{Ru} \rightarrow \text{Os}$ відповідно $416 \rightarrow 651 \rightarrow 786$ кДж/моль.

В. Юм-Розері та деякі інші автори запропонували уточнити систему Полінга. Вони вважали, що “металічні” валентності близькі до валентностей відповідних атомів у неорганічних сполуках. Для елементів I–V груп вона збігається з номером групи та з валентністю за Полінгом. В елементів VI–VIII груп між першим та іншими валентними періодами існує відмінність. Так, для хрому характернішою є валентність 3, а для молібдену та вольфраму – 6; для феруму – 2 та 3, а для осмію – 4, 6 і 8; нікелю – 2, а платини – 4. Для мангану властива валентність 2 (іони, Mn^{2+} дуже стійкі) і, відповідно, він має теплоту атомізації меншу, ніж хром і залізо (для цих елементів характерна валентність 3). Метали групи IIВ – двовалентні (на відміну від $\nu = 4$ за Полінгом), метали групи IB виявляють валентність від одиниці до трьох, їхні ґратки міцніші, ніж лужних металів, проте значення $\nu = 5$ за Полінгом явно завищене.

Оскільки, починаючи з VI групи періодичної системи, електрони в утворенні зв'язків участі не беруть, вони локалізовані на атомних орбіталях. Згідно з правилами Гунда (підрозд. 2.4) електрони в атомах намагаються бути неспареними. Тому перехідні метали, починаючи з VI групи, мають бути парамагнетиками. Експеримент це підтверджує. Магнітний момент (у магнетонах Бора) хрому дорівнює 0,22, мангану – 1,22, заліза – 2,22. Збільшення магнітного моменту при переході від хрому до мангану та від мангану до заліза відповідає збільшенню кількості електронів у цих атомах. Повна кількість електронів на атом така: хрому – 6, мангану – 7, феруму – 8, отже, середня кількість зв'язуючих електронів на атом дорівнює: $6 - 0,22 = 7 - 1,22 = 8 - 2,22 = 5,78$, що близько до граничного значення $\nu = 6$.

Максимальне значення магнітного моменту $2,44 \mu_B$ досягається у сплаві (22 % Co – 78 % Fe), тобто при 8,22 електронах на атом ($8,22 - 2,44 = 5,78$ зв'язуючих електронів, як у чистих (Cr, Mn, Fe) металів). Величина 2,44 є максимально можливою кількістю електронів, яку можна розташувати на незв'язуючих АО без спарювання, тобто це кількість незв'язуючих *d*-орбіталей у кристалічних перехідних металах (для ізольованих атомів дробові числа орбіталей неможливі, але у кристалах дробові числа є усередненням станів різних атомів). Після максимуму відбувається зменшення магнітного моменту. В атома кобальту у валентній оболонці 9 електронів, із них 5,78 є зв'язуючими, а 2,44 розташовані на АО без спарювання, решта $9 - (5,78 + 2,44) = 9 - 8,22 = 0,78$ електронів залишається також на незв'язуючих АО, але вже з протилежним знаком спіново-

го магнітного моменту. Отже, сумарний магнітний момент кобальту мав бути $2,44 - 0,78 = 1,66$, що відповідає експериментальному значенню. При переході від кобальту до нікелю магнітний момент зменшується на одиницю (кількість електронів збільшується також на одиницю) і становить $0,66 \mu_B$. У міді всі електрони в d -оболонці спарені й вона діамagnetна. Неважко розрахувати, що магнітний момент повинен зникати при $10,66$ електронах на один атом. Експеримент показує, що магнітний момент зникає у сплавах Ni-Cu, якщо вміст міді становить $0,62$ молярних часток. Магнітний момент паладію дорівнює, як і для нікелю, $0,66 \mu_B$. При насиченні паладію воднем парамагнетизм сприйнятливості зникає при вмісті водню $0,66$ молярних часток.

Якщо частинки речовини (атоми, молекули, іони) мають власні магнітні моменти (діамagnetики не мають), то речовина може бути:

- ✓ парамагнетиком при розупорядкованих магнітних моментах, часто в парамагнетиках кількість носіїв магнітних моментів невелика й вони знаходяться в діамagnetній матриці, скажімо, іони d -металів – у комплексних сполуках, іони Cr^{3+} – в Al_2O_3 (рубін); іони перехідних металів – в алюмосилікатній матриці (металізовані цеоліти) тощо;

- ✓ феромагнетиком, коли магнітні моменти упорядковані в просторі й зорієнтовані в однаковому напрямку в межах визначених зон – доменів;

- ✓ антиферомагнетиком, якщо магнітні моменти впорядковані антипаралельно.

Для деяких перехідних металів характерний феромагнетизм, але при нагріванні до температури, яка називається точкою Кюрі (θ) ($\theta = 769^\circ C$ для заліза, $360^\circ C$ для нікелю, $1075^\circ C$ для кобальту), упорядкована система магнітних моментів руйнується й речовина стає звичайним парамагнетиком. Нагрівання (до точки Нееля) руйнує впорядкування і в антиферомагнетиків.

При розгляді періодичної системи видно, що метали займають більшу її частину. У зв'язку з цим цікаво дослідити, як вони взаємодіють один з одним.

Для металів характерні щільно упаковані структури. Якщо атоми двох металів мають приблизно однакові розміри й не дуже відрізняються за хімічною природою, то вони утворюють тверді розчини, наприклад, сплав Ag-Au (міжатомні відстані Ag-Ag – $0,2883$ нм, а Au-Au – $0,2877$ нм). За невеликих відхилень у розмірах атомів тверді розчини можуть утворювати так звані надструктури (інша назва – сполуки Курнакова). Так, у сплавах Cu-Au утворюються

надструктури CuAu та Cu₃Au, в яких упорядковане розташування атомів знімає напруги в ґратках, котрі виникають унаслідок невідповідності розмірів атомів вихідних компонентів.

Проте атом алюмінію має однакові розміри з атомами аурому й аргентуму, а в системах Au-Al і Ag-Al безперервного ряду твердих розчинів немає, а утворюються інтерметалічні сполуки. В. Юм-Розері довів, що крім геометричного фактора важливу роль відіграє електронний. Інтерметалічні сполуки з однаковою кількістю електронів на один атом (*N*) мають подібні кристалічні структури (табл. 6.6). Наприклад, *N* дорівнює:

для

$$\beta\text{-фази} - \text{CuZn} \frac{2+1}{2} = \frac{3}{2}; \text{Ag}_3\text{Al} \frac{3+3}{4} = \frac{3}{2}; \text{Cu}_5\text{Sn} \frac{5+4}{6} = \frac{3}{2};$$

для

$$\gamma\text{-фази: } \text{Cu}_5\text{Sn}_8 \frac{5+16}{13} = \frac{21}{13}; \text{Cu}_9\text{Al}_4 \frac{9+12}{13} = \frac{21}{13}; \text{Ag}_{31}\text{Sn}_8 \frac{31+32}{39} = \frac{21}{13};$$

для

$$\varepsilon\text{-фази: } \text{AgCd}_3 \frac{1+6}{4} = \frac{7}{4}; \text{Cu}_3\text{Sn} \frac{3+4}{4} = \frac{7}{4}; \text{Au}_5\text{Al}_3 \frac{5+9}{8} = \frac{7}{4}.$$

Таблиця 6. 6. Електронні інтерметалічні сполуки

Фаза	Кількість електронів на один атом	Інтерметаліди
β	$\frac{3}{2}$	CuZn, CuBe, AgCd, AuZn, Ag ₃ Al, Cu ₃ Al, Cu ₅ Sn
γ	$\frac{21}{13}$	Cu ₅ Zn ₈ , Ag ₅ Hg ₈ , Au ₅ Zn, Cu ₉ Al ₄ , Ag ₉ Al ₄ , Cu ₉ Ga ₄ , Cu ₃₁ Sn ₈ , Ag ₃₁ Sn ₈ .
ε	$\frac{7}{4}$	CuZn ₃ , AgCd ₃ , AuHg ₃ , AuZn ₃ , CuBe ₃ , Cu ₂ Sn, Cu ₃ Ge, Ag ₅ Al ₃ , Au ₅ Al ₃ .

Правила В. Юм-Розері були пояснені Г. Джонсом при розгляді зонної структури відповідних фаз.

β -фаза відповідає кубічній об'ємноцентрованій структурі. Для неї зона Бріллюена – це ромбододекаедр (рис. 6.16). При заповненні зони, після того як сферична поверхня Фермі торкнеться меж зони й вийде за неї, крім “кутків” зони почнеться заповнення рівнів з вищою енергією в наступній зоні, що не вигідно. Тому граничним випадком для даної структури слід вважати дотик “стінок” зони поверхнею Фермі. Сфера торкається поверхні ромбододекаедра в просторі хвильових векторів при довжині хвилі де Бройля $\lambda_{\min} = a\sqrt{2}$, де a – параметр ґратки. Тоді для енергії Фермі маємо

$$E_F = \frac{p_{\max}^2}{2m} = \frac{h^2}{8m\lambda_{\min}^2} = \frac{h^2}{4ma^2}. \quad (6.39)$$

Об'єм, який припадає на один атом у кубічній об'ємноцентрованій структурі, такий: $V = a^3/2$. Використовуючи це значення у формулі (6.26) для енергії Фермі, отримаємо

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{N}{\frac{a^3}{2}} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{h^2}{4ma^2} \left(\frac{3N}{\pi\sqrt{2}} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (6.40)$$

Якщо порівняти формули (6.39) і (6.40), то для кількості електронів на один атом маємо

$$N = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} = 1,480, \quad (6.41)$$

що добре узгоджується зі значенням $3/2 = 1,5$, визначеним В. Юм-Розері.

Відповідні розрахунки для γ - та ε -фаз дають 1,538 і 1,70 при $1,615 = 21/13$ та $1,75 = 7/4$ згідно з Юм-Розері (узгодження досить добре). Із збільшенням значення N одна зі структур згідно із зонною теорією стає нестійкою за критичних значень N , тому що в першій зоні Бріллюена не вистачає вакантних рівнів для електронів при $N \geq N_{\text{крит}}$. Проте інша структура має більше значення $N_{\text{крит}}$, для неї $N < N_{\text{крит}}$ – зона може реалізуватися при цих значеннях N .

Для кубічної ґранецентрованої структури першою зоною Бріллюена є кубооктаедр (рис. 6.16). Відповідні розрахунки дають $N_{\text{крит}} = 1,362$ ($\pi\sqrt{3/4}$). Ця величина обмежує ділянку зі структурою

металу-розчинника (Cu, Ag чи Au) при додаванні елемента з більшою валентністю (при цьому в зоні значення N збільшується). За розчинності та валентністю елемента, який добавляється у сплав, можна визначити $(N_{\text{крит}})_{\text{експ}}$. Для різних домішок маємо такі значення $(N_{\text{крит}})_{\text{експ}}$: 1,384 (Zn); 1,408 (Al); 1,406 (Ga); 1,420 (Si); 1,360 (Ge), що добре узгоджується із теоретичними значеннями $N_{\text{крит}}$.

При розрахунках величини N для інтерметалідів за участю перехідних металів їхній внесок дорівнює нулю. Наприклад:

$$\text{для } \gamma\text{-фази: Pt}_5\text{Zn}_{21} \quad N = \frac{0 + 21}{21 + 5} = \frac{21}{13} \quad (\text{аналогічно, Fe}_5\text{Zn}_{21}, \text{Ni}_5\text{Zn}_{21});$$

$$\text{для } \beta\text{-фази: NiAl} = \frac{0 + 3}{2} = \frac{3}{2} \quad (\text{аналогічно, FeAl, CoAl}) \text{ тощо.}$$

У перехідних металів електрони не вільні – вони або зв'язані в ковалентних зв'язках, або локалізовані на атомах. У зонній моделі це відповідає дуже глибокому розташуванню рівня Фермі в d -зоні.

Кількість різних *інтерметалідів* дуже велика. Відзначимо так звані *солеподібні*. Вони утворюються між елементами з помітною відмінністю в електронегативностях. У цих сполуках елементи мають “нормальні” значення валентності, наприклад: Mg_2Si , Mg_2Sn , Ca_2Pd , Li_3Bi , Ca_3Sb_2 та ін. Такі інтерметаліди можна вважати проміжними сполуками між інтерметалідами металів, які близькі за своїми властивостями, та іонними сполуками. До того ж, у цих сполуках є й ковалентні зв'язки. Усі три типи зв'язку можна спостерігати в інтерметаліді NaGa . Іон натрію достатньо легко віддає свій електрон, що дає можливість атому галію добудуватися до конфігурації sp^3 і створити ковалентну тетраедричну структуру, яка, однак, побудована не з нейтральних атомів, як у силіцію чи германію, а з іонів Ga^- . Іони Na^+ , які віддали електрон, утримуються в ґратках завдяки кулонівському притяганню, тобто силами іонного типу.

На початку цього розділу вже йшлося про те, що в природі рідко реалізується який-небудь зв'язок у чистому вигляді. Це ілюструється схемою, наведеною на рис. 6.19, де зображено поступові переходи між різними типами зв'язку в конденсованих системах. При цьому слід зазначити два найважливіші фактори:

1) при зменшенні кількості доступних вакантних орбіталей спостерігається перехід від металічного зв'язку до ковалентного й потім – до міжмолекулярного (ковалентний залишається як внутрішньомолекулярний);

2) зі збільшенням різниці електронегативностей усі три типи зв'язків поступово переходять в іонний.

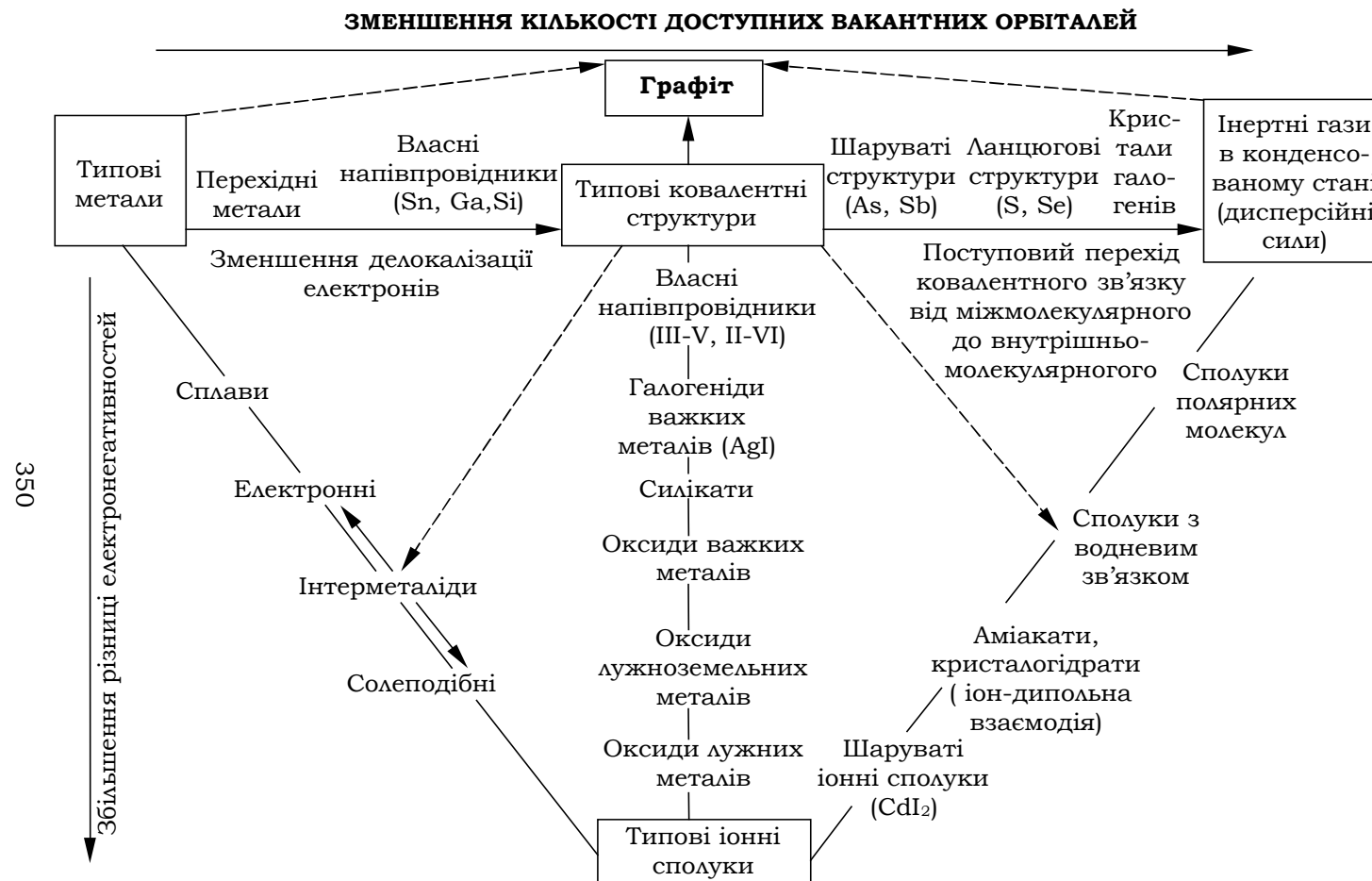


Рис. 6.19. Хімічний зв'язок у конденсованих системах

ВПРАВИ

Розділ 1

1-1. Знайти нормувальний множник A у формулі (1.65).

2-1. Тривалість існування частинки в електронно-збудженому стані дорівнює 10^{-8} с. Знайти невизначеність енергії (в еВ).

3-1. Розрахуйте енергію (у Дж і еВ) і масу (кг) окремого фотона, а також моля фотонів (є Дж/моль і кг/моль) для довжин електромагнітної хвилі:

а) 1 см – радіохвилі; б) 600 нм — червоне світло; в) 100 нм – ультрафіолет; г) 100 пм – рентгенівські промені.

4-1. З якою швидкістю почне рухатися атом гідрогену, що перебуває у спокої, якщо він повністю поглине квант світла з довжиною хвилі 100 нм?

5-1. Лампа потужністю 100 Вт працює на довжині хвилі 550 нм. Скільки фотонів вона випромінює за 1 с?

6-1. На рис. А наведено залежність об'ємної густини ($\rho_{\lambda,T}$) енергії випромінювання абсолютно чорного тіла від довжини хвилі (λ) за різних температур, з якої видно, що максимум поглинання ($\lambda_{\max}$) зі збільшенням температури зміщується в бік коротших хвиль. Використовуючи наведені нижче дані доведіть, що виконується залежність: $\lambda_{\max} \cdot T = B = \text{const}$.

$t, ^\circ\text{C}$	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\lambda_{\max}, \text{ нм}$	2180	1600	1240	1035	878	763

Знайдіть середнє значення константи B (у $\text{К}\cdot\text{м}$).

Максимум енергії випромінювання Сонця припадає на 400 нм . Яка температура його поверхні?

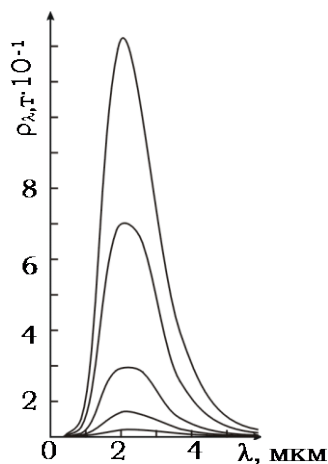


Рис. А. Залежність об'ємної густини ($\rho_{\lambda,T}$) енергії випромінювання абсолютно чорного тіла від довжини хвилі (λ)

7-1. Розподіл Планка для залежності густини енергії ($\rho_{\lambda,T}$) від довжини хвилі (λ) має вигляд

$$\rho_{\lambda,T} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad (a).$$

Покажіть, що для коротких довжин хвиль виконується співвідношення $\lambda_{\text{max}} \cdot T = B$. Знайдіть теоретично константу B і порівняйте її з $\bar{B}_{\text{експ}}$ попередньої задачі.

8-1. а) Робота виходу електрона для цезію дорівнює $\phi = 2,14 \text{ еВ}$. З якою швидкістю вилітає електрон, якщо метал опромінюється світлом з довжиною хвилі $\lambda = 400 \text{ нм}$?

б) Рентгенівський фотон з $\lambda = 400$ пм з атома вибиває електрон, який набирає швидкість $V = 2 \cdot 10^7$ м/с. Знайти енергію зв'язку електрона в атомі (в еВ).

9-1. Знайдіть довжину хвилі де Бройля:

а) для маси 1 г, що рухається зі швидкістю 100 м/с;

б) молекули азоту при кімнатній температурі (середня швидкість частинок визначається формулою $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$).

в) електрона, прискореного різницею потенціалів 100 В.

10-1. Електрон знаходиться в одновимірній комірці, наприклад молекулі, з довжиною $l = 1,0$ нм. Знайти мінімальну енергію збудження електрона з основного стану.

11-1. З умов нормування знайти коефіцієнти (A_n) хвильових функцій гармонічного осцилятора $\psi_n(q)$ (рівняння (1.104)). При обчисленні інтегралів можна скористатися додатком J .

12-1. Згідно з формулою (1.102) енергія основного стану гармонічного осцилятора дорівнює $E_0 = \frac{h\nu}{2}$, а для перших двох збуджених станів $E_1 = \frac{3}{2}h\nu$ та $E_2 = \frac{5}{2}h\nu$.

Отримайте цей результат із рівняння Шредінгера, маючи вирази для нормованих хвильових функцій гармонічного осцилятора (ψ_0, ψ_1, ψ_2).

13-1. Знайти вирази для хвильових функцій гармонічного осцилятора через параметр x : $\psi_0(x)$; $\psi_1(x)$ та $\psi_2(x)$.

14-1. Платівка патефона масою $m = 150$ г і радіусом $r = 10$ см обертається з частотою $\nu = 33$ об/хв. Вважаючи платівку плоским ротатором, знайти квантове число $|m_l|$ кутового моменту в цьому випадку.

15-1. Для молекули водню момент інерції $I = 4,603 \cdot 10^{-48}$ кг•м². Знайти значення обертальної енергії при $l = 0, 1, 2, 3, 4$.

16-1. Молекула кисню знаходиться при $T = 300$ К в ємності довжиною $l = 10$ см. За якого значення квантового числа n її енергія сягає середнього значення $(\frac{kT}{2})$?

17-1. Знайдіть мінімальні кути (θ) між вектором моменту кількості руху $\vec{L}$ і віссю (z) при значеннях орбітального квантового числа $l = 1, 2$ та 3 відповідно. Покажіть, як змінюється $\theta_{\min}$ із збільшенням l . За яких умов $\theta_{\min} \rightarrow 0$?

18-1. Оператор $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$. В яку функцію оператор $(\hat{\alpha})^2$ переводить функцію $(\sin x)$?

19-1. Оператор $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$; оператор $\hat{\beta} = x$. Знайдіть дію на e^x операторів: а) $\hat{\alpha}\hat{\beta}$, б) $\hat{\beta}\hat{\alpha}$.

20-1. За якого значення a функція $f = \sin kx$ є розв'язком рівняння $\hat{\alpha}f = af$, якщо $\hat{\alpha} = \frac{d^2}{dx^2}$.

21-1. Чи є функція e^{kx} власною функцією оператора $\hat{\alpha} = \frac{d^2}{dx^2}$? Якщо так, то яким є власне значення цього оператора?

22-1. Чи є функція $\sin kx$ власною функцією оператора $\hat{\alpha} = \frac{d}{dx}$? Якщо так, то яким є власне значення цього оператора?

23-1.
$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{при } m = n \\ 0 & \text{при } m \neq n \end{cases}$$

Знайдіть суму $\sum_n x_n \delta_{mn}$.

24-1. Чи є $\cos \theta$ власною функцією оператора $\nabla_{\theta, \varphi}^2$? Якщо так, то знайдіть її власне значення.

25-1. Чи є $\sin \theta$ власною функцією оператора $\nabla_{\theta, \varphi}^2$? Якщо так, то знайдіть її власне значення.

26-1. Чи є функція $(\sin \theta)e^{i\varphi}$ власною функцією оператора $\nabla_{\theta, \varphi}^2$? Якщо так, то знайдіть її власне значення.

27-1. Чи комутують оператори $\hat{L}_y$ та $\hat{L}_z$? Якщо ні, то знайдіть їхній комутатор.

28-1. Чи комутують оператори $\hat{L}_x$ та $\hat{x}$? Якщо ні, то знайдіть їхній комутатор.

29-1. Чи комутують оператори $\hat{L}_x$ та $\hat{y}$? Якщо ні, то знайдіть їхній комутатор.

30-1. Розрахуйте довжину хвилі де Бройля електрона, що прискорений різницею потенціалів у 40000 В.

31-1. Електрон прискорено різницею потенціалів у 1000 В. Знайти:
а) довжину хвилі де Бройля електрона; б) довжину хвилі фотона, який цей електрон вибиває з твердого тіла.

32-1. Розрахувати довжину хвилі де Бройля кулі масою 1 г, яка летить зі швидкістю 300 м/с.

33-1. Довести, що функція $\psi = xe^{-ax^2}$ є власною функцією оператора $\frac{d^2}{dx^2} - 4a^2x^2$. Знайти її власне значення.

34-1 Фотон має енергію 20000 еВ. Знайти енергію (в еВ) нейтрона, що має довжину хвилі де Бройля таку саму, як довжина хвилі фотона.

35-1. Обчисліть довжину хвилі де Бройля для таких об'єктів:

- 1) куля $m = 10\text{г}$; $v = 500\text{ м/с}$;
- 2) черепаха $m = 1\text{кг}$; $v = 1\text{ см/с}$;
- 3) людина $m = 90\text{кг}$; $v = 2\text{ м/с}$;
- 4) літак $m = 5\text{т}$; $v = 100\text{ м/с}$;
- 5) електрон $v = 7 \cdot 10^6\text{ см/с}$;
- 6) електрон $v = 2 \cdot 10^{10}\text{ см/с}$;
- 7) нейтрон $v = 10^7\text{ см/с}$.

36-1. Доведіть, що наступні функції $Y(\theta, \varphi)$ є власними функціями операторів $\hat{L}^2$ та $\hat{L}_z$: 1) $Y_{0,0} = N$; 2) $Y_{1,-1} = N \sin \theta \cdot e^{-i\varphi}$; 3) $Y_{2,2} = N \sin^2 \theta \cdot e^{2i\varphi}$. Знайдіть власні значення $\hat{L}^2$ та $\hat{L}_z$ для наведених функцій.

37-1. На основі принципу невизначеності обґрунтуйте чи спростуйте модель нейтрона, як суми протона та електрона на відстані 10^{-15} м .

Розділ 2

1-2. Після опромінювання атома гідрогену, який перебуває в основному стані, світлом з довжиною хвилі λ електрон переходить у збуджений стан з $n = 3$. Знайти значення λ .

2-2. Квант електромагнітного випромінювання з енергією $E = 15\text{ еВ}$ вибиває електрон з атома гідрогену, який перебуває в основному стані. Знайти швидкість руху електрона.

3-2. Знайти нормувальні множники для функцій R_{1s} , R_{2s} і R_{2p} (див. табл. 2.1).

4-2. Довести, що $r^{2p_{\max}} = 4a_0$, $r^{3d_{\max}} = 9a_0$, де a_0 – радіус Бора.

5-2. Довести, що середня потенціальна енергія гідрогеноподібного атома в основному стані становить $\bar{U} = -Ze^2\alpha = -Z^2 \frac{e^2}{a_0} = -Z^2$ (а.о.е.).

6-2. Довести, що середня кінетична енергія гідрогеноподібного атома в основному стані така: $\bar{T} = \frac{1}{2} \alpha^2 e^2 a_0 = \frac{Z^2}{2} \frac{e^2}{a_0} = \frac{Z^2}{2} \text{ (a.o.e.)}$.

7-2. Знайти нормувальні множники B для хвильових функцій G (2.37) при $l = 1, 2, 3$ з умови $\int_0^\pi |G_{lm}^2| \sin \theta \, d\theta = 1$ (з елемента об'єму dV (2.22) використати частину $\sin \theta \, d\theta$, яка залежить від кута θ).

8-2. Показати ортогональність хвильових функцій: а) $1s$ і $2s$ (різні значення n); б) $2s$ та $2p$ (різні значення l); в) $2p_x$ і $2p_y$ (різні значення m_l) (див. дані табл. 2.1 і 2.2).

9-2. Розрахувати за формулою (2.55) енергії (в еВ) основних станів гелієподібних систем у першому порядку теорії збурень. Зіставити з експериментальними значеннями: $E_{\text{He}} = -78,62 \text{ еВ}$; $E_{\text{Li}^+} = -197,14 \text{ еВ}$; $E_{\text{Be}^{2+}} = -369,96 \text{ еВ}$; $E_{\text{B}^{3+}} = -596,4 \text{ еВ}$; $E_{\text{C}^{4+}} = -876,2 \text{ еВ}$ і показати, що відносна помилка у визначенні енергії зменшується зі збільшенням значення Z .

10-2. Розрахувати спорідненості до електрона атома гідрогену, використовуючи формули (2.55), (2.64) і формулу Хіллерааса, яка враховує кореляційні поправки, для енергії іонізації гелієподібної системи (в атомних одиницях):

$$I = \frac{M}{M + m_e} \left(\frac{Z^2}{2} - \frac{5Z}{8} + 0,15744 - \frac{0,00876}{Z} + \frac{0,20274}{Z^2} \right),$$

де Z – заряд; M – маса ядра.

11-2. Використовуючи формули (2.68) і (2.69), довести, що повна енергія атома менша суми енергій самоузгоджених орбіталей на величину кулонівської взаємодії.

12-2. Вивести систему термів для pd - та df -конфігурацій (нееквівалентні електрони).

13-2. Вивести систему термів для d^2 -конфігурації.

14-2. Використовуючи правило Гунда, знайти основні терми таких частинок: Fe^{2+} ; V^{3+} ; N ; Ce^{2+} .

15-2. Вивести систему термів для конфігурації p^3 .

16-2. Вивести формулу (2.122).

17-2. Обчислити енергії іонізації елементів другого періоду за формулою (2.122).

18-2. Використовуючи значення енергії іонізації та спорідненість до електрона, знайти електронегативність галогенів за Маллікеном (χ_M), зіставити з електронегативністю за Полінгом (χ_P) і знайти середнє значення відношення χ_P / χ_M .

Значення χ_P галогенів наведено в розд. 2.5.

Галоген	F	Cl	Br	I
I , eV	17,42	13,01	11,84	10,45
ϵ , eV	3,87	3,76	3,54	3,29

19-2. Знайти середню відстань ($\bar{r}$) між електроном і ядром для основного стану атома гідрогену.

20-2. Для основного стану атома гідрогену знайти ймовірність (p) знаходження електрона усередині сфери радіусом $r = a_0 = 53$ пм.

21-2. Знайдіть найімовірніший радіус ($r_{\max}$) гідрогеноподібної $1s$ орбіталі для наступних елементів: H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne.

22-2. Розрахувати довжину хвиль трьох перших ліній серії Пашена ($n_1 = 1$) у спектрі атома гідрогену.

23-2. Яку довжину має хвиля на межі серії Бальмера ($n_1 = 2$) у спектрі атома гідрогену?

24-2. Знайдіть середню відстань ($\bar{r}$) між $1s$ електроном гідрогено-подібного атома та ядром.

25-2. Знайдіть середнє значення $|\bar{r}|$ для $2s$ -орбіталі у гідрогено-подібному атомі.

26-2. Знайдіть значення r , що відповідає максимуму густини ймовірності в атомі гідрогену для орбіталей: 1) $1s$; 2) $2s$; 3) $2p_0$; 4) $2p_{\pm 1}$; 5) $3d_{\pm 1}$; 6) $3d_{\pm 2}$.

27-2. Енергія іонізації атома гелію дорівнює $24,58$ еВ. Знайдіть константу екранування (σ) одного електрона другим.

28-2. Знайдіть енергію (E) основного стану іона U^{91+} . З якою швидкістю (v) рухається електрон у цьому стані?

29-2. Знайдіть основні терми атомів від Li до Ne.

30-2. Знайдіть основні терми атомів від Sc до Zn.

31-2. Знайдіть систему термів для атома Ni. Який терм є основним?

32-2. Запишіть хвильову функцію для основного стану атома Li.

33-2. Нарисуйте полярну діаграму f -орбіталі:

$$Y_{30} = (2 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \cdot \sin^2 \theta).$$

34-2. Знайти D - B - і C -функції для конфігурації $1s^1 2s^1$.

35-2. Знайти терми для конфігурації ($np \ n'p \ n''p$).

36-2. Знайти B -функції для конфігурації p^2 .

37-2. Знайти D -функції та терми для конфігурації d^2 .

38-2. Знайти V -функції для конфігурації d^2 .

39-2. Знайти D -функції та терми для конфігурації f^2 .

40-2. Для конфігурації f^2 знайти наступні V -функції: $V(6, 0, 6, 0)$, $V(6, 0, 5, 0)$, $V(6, 0, 4, 0)$, $V(5, 1, 5, 1)$, $V(5, 1, 5, 0)$, $V(5, 1, 4, 1)$, $V(5, 1, 4, 0)$, $V(4, 0, 4, 0)$.

41-2. Знайти D -функції і терми для трьох еквівалентних p -електронів, тобто для конфігурації p^3 .

42-2. Для конфігурації p^3 знайти: $V(2, 1/2, 2, 1/2)$, $V(2, 1/2, 1, 1/2)$, $V(1, 1/2, 1, 1/2)$, $V(1, 1/2, 0, 1/2)$, $V(2, 1/2, 0, 1/2)$, $V(0, 3/2, 0, 3/2)$, $V(0, 3/2, 0, 1/2)$.

43-2. Знайти D -функції та терми для трьох еквівалентних d -електронів, тобто для конфігурації d^3 .

44-2. Для конфігурації d^3 знайти такі V -функції: $V(5, 1/2, 5, 1/2)$, $V(5, 1/2, 4, 1/2)$, $V(5, 1/2, 3, 1/2)$, $V(5, 1/2, 2, 1/2)$, $V(4, 1/2, 4, 1/2)$, $V(4, 1/2, 3, 1/2)$, $V(4, 1/2, 2, 1/2)$, $V(3, 3/2, 3, 3/2)$, $V(3, 1/2, 3, 1/2)$.

45-2. Для терму 3D знайти наступні C -функції як лінійні комбінації V -функцій: $C(3, 3)$, $C(3, 2)$, $C(2, 2)$. V -функції передбачаються відомими.

46-2. Для терму 2F знайти такі C -функції: $C(7/2, 7/2)$, $C(7/2, -7/2)$, $C(5/2, 5/2)$.

47-2. Для терму 3F знайти наступні C -функції: $C(4, 4)$, $C(4, 3)$, $C(3, 3)$.

48-2. Для терму 2G знайти: $C(9/2, 9/2)$, $C(9/2, 7/2)$, $C(7/2, 7/2)$.

49-2. Знайти всі C -функції для терму 2P .

Розділ 3

1-3. Рівноважні міжіонні відстані (r_0) для деяких іонних молекул такі: LiF – 0,156 нм; NaCl – 0,236 нм, CsBr – 0,307 нм. Параметр $\rho = 34,5$ пм. Визначити зміни в енергії розриву молекул на іони $\frac{E_0}{U_0} 100\%$, ураховуючи сили відштовхування (див. формули (3.3) і (3.7)).

2-3. Довести, що для молекули водню $S_{AB} \rightarrow 0$ при $r_{AB} \rightarrow \infty$.

3-3. Побудувати графік залежності S_{AB} від r_{AB} для молекули водню (у формулі (3.55) значення r_{AB} дано в атомних одиницях).

4-3. Використовуючи дані електронегативностей (див. табл. 2.8), обчислити ступінь іонності (формула (3.44)) молекул HX, де X – F, Cl, Br, I.

5-3. Показати, що використання АО тільки одного з атомів гідрогену для побудови МО в іоні H_2^+ робить систему H_2^+ нестійкою.

6-3. Знайти енергію зв'язку в молекулярному іоні H_2^+ (в еВ) за таких значень r_{AB} : $2a_0$; $2,5a_0$; $3a_0$ (a_0 – борівський радіус).

7-3. Для полярної молекули АВ виконується рівність $|\beta_{AB}| = 1/4 |E_B - E_A|$. Знайти заряди атомів, якщо $E_B > E_A$, а атоми А і В віддають у систему по одному електрону.

8-3. За допомогою простого методу МО знайти енергії МО системи з трьох однакових атомів, що містяться у вершинах рівнобічного трикутника (вихідні АО не вироджені).

9-3. У молекулі LiH заряд на атомі Li дорівнює (+0,8), а на атомі H – (–0,8). У наближенні МО ЛКАО знайти вираз для зв'язуючої орбіталі (ψ_b).

10-3. Енергія іонізації Na – 5,14 еВ, спорідненість до електрона Cl – 3,79 еВ. На якій відстані відбувається перенос електрона з Na на Cl при зближенні атомів?

11-3. Інтеграл перекривання $1s-1s$ АО має вигляд: $S = \left(1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3}\right) e^{-r_{AB}}$.

При $r_{AB} = 0$ $S = 1$, при $r_{AB} \rightarrow \infty$ $S \rightarrow 0$. Накресліть графік залежності S від r_{AB} (у формулі r_{AB} дано в атомних одиницях).

12-3. Інтеграл перекривання S_{s,p_z} по осі z дорівнює $S = \frac{r_{AB}}{2} \left[1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3}\right] e^{-r_{AB}}$. При $r_{AB} \rightarrow \infty$ $S \rightarrow 0$, при $r_{AB} = 0$ $S = 0$. Побудуйте графік залежності S від r_{AB} . За якого r_{AB} інтеграл перекривання максимальний?

13-3. Знайдіть нормувальні множники МО: а) ψ_b та б) ψ_a іона H_2^+ .

14-3. Для молекулярного іона H_2^+ МО задається рівнянням (3.46) $\psi = c_1 1s_A + c_2 1s_B$. Довести, що енергія зв'язуючої МО дорівнює: $E_b = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S}$ (а), а антизв'язуючої: $E_a = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1 - S}$ (б),

де

$$H_{AA} = \int 1s_A \hat{H} 1s_A dV = H_{BB}, \quad H_{AB} = \int 1s_A \hat{H} 1s_B dV = H_{BA}, \quad S = \int 1s_A 1s_B dV.$$

15-3. Підставляючи конкретний вираз для гамільтоніана іона H_2^+ (рівняння (3.45)) отримайте з виразів (а) і (б) попередньої задачі (14-3) рівняння (3.51) і (3.52) розділу 3.3.

16-3. Доведіть, що МО ψ_b (3.47) і ψ_a (3.48) іона H_2^+ ортогональні.

17-3. Енергія іонізації атома Li – 5,39 еВ; енергія дисоціації Li_2 – 1,03 еВ; енергія переходу $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ – 1,74 еВ. У рамках простого методу МО знайдіть енергію іонізації молекули Li_2 .

18-3. Енергія іонізації атома H – 13,56 еВ, енергія дисоціації молекули H_2 – 4,75 еВ; енергія переходу $\sigma_g \rightarrow \sigma_u^*$ дорівнює 11,37 еВ.

Знайдіть у рамках наближення МО ЛКАО енергію іонізації молекули H_2 .

19-3. Запишіть електронні конфігурації основного стану та основні терми для наступних частинок:

1) C_2^+ , 2) C_2^- , 3) N_2^+ , 4) N_2^- , 5) O_2^+ , 6) O_2^- , 7) F_2^+ , 8) F_2^- .

20-3. У рамках простого методу МО (наближення Гюккеля) ($S = 0$) $H_{AA} = E_H^0$; $H_{AB} = \beta$ зіставте системи: а) H_3 – рівнобічний трикутник; б) H_3 – лінійна система, вважаючи всі відстані Н-Н однаковими. Яка система енергетично вигідніша?

Розділ 4

1-4. Використовуючи умови ортогональності та нормування, вивести формули (4.6) для sp^2 -гібридних орбіталей, розташованих у площині XOY (одна з головних орбіталей зорієнтована вздовж осі x).

2-4. Вивести формули (4.7) для sp^3 -гібридних орбіталей, одна з яких (χ_1) зорієнтована вздовж осі z , а друга (χ_3) лежить у площині XOZ .

3-4. Вивести формули (4.8) для sp^3 -гібридних орбіталей, які зорієнтовані вздовж діагоналей квадрантів.

4-4. Знайти інтеграли перекривання sp -, sp^2 - і sp^3 -гібридних орбіталей атома карбону з атомними орбіталями гідрогену, якщо $S_{2p\sigma,1sH} = 0,55$, а $S_{2s,1s} = 0,48$.

5-4. Інтеграли перекривання $2s$ і $2p$ -АО атома С з $1s$ -АО атома Н такі: $S_{2s,1s} = 0,57$; $S_{2p\sigma,1s} = 0,46$.

Знайдіть інтеграли перекривання $1s$ -АО атома Н із гібридними sp -, sp^2 - та sp^3 -орбіталями.

6-4. Скласти таблиці множення для точкових груп: C_2 (операції симетрії E та C_2); $C_3(E, C_3, C_3^2)$ і $C_s(E, \sigma_h)$.

7-4. Знайти числа симетрії для молекул: BCl_3 (D_{3h}); CH_4 (T_d); SF_6 (O_h).

8-4. Визначити, до яких точкових груп належать іони: 1) ClO_3^- , SO_4^{2-} – (пірамідальна структура); 2) PO_4^{3-} – (структура тетраедра); 3) SF_6^{2-} – (структура октаедра).

9-4. На які незвідні зображення в точковій групі T_d розкладається таке звідне зображення (Π): $E - 7$; $8C_3 - (-1)$; $3C_2 - (-1)$; $6S_4 - (-1)$; $6\sigma_d - (-1)$.

10-4. Використовуючи таблицю характерів групи C_{3v} розкладіть наведені нижче звідні зображення (Π_i) на незвідні.

C_{3v}	E	$2C_2$	$3\sigma_v$
Π_1	8	2	0
Π_2	6	0	0
Π_3	3	0	1
Π_4	3	0	-1

11-4. У метані в утворенні зв'язку беруть участь $1s$ орбіталі атомів гідрогену. Позначимо їх як h_1 , h_2 , h_3 та h_4 . Група симетрії метану – T_d . Знайдіть характери зображення для групи АО $h_1 \div h_4$. Якщо це зображення звідне, розкладіть на незвідні зображення групи T_d . До яких зображень відносять АО центрального атома карбону?

12-4. Назвіть точкові групи, до яких належать наступні об'єкти:
а) куля; б) рівнобічний трикутник; в) рівнобедрений трикутник;

г) незаточений олівець; д) заточений олівець; е) трилопасний пропелер; ж) сніжинка; з) людина.

13-4. Запишіть елементи симетрії наступних молекул і назвіть точкові групи до яких вони належать:

а) H_2O_2 ; б) CH_3Cl ; в) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; г) цис- $\text{CHCl}-\text{CHCl}$; д) транс- $\text{CHCl}-\text{CHCl}$; е) нафталін.

14-4. Молекули NO_2 або SO_2 (симетрія C_{2v}) розташовані у площині XOZ , причому головна вісь (C_2) збігається з віссю z . До якого зображення належить лінійна комбінація $\psi = (p_{y_{O_1}} + p_{y_{O_2}})$, де O_1 і O_2 – атоми оксигену? З якими орбіталями центрального атома ψ може утворювати МО у випадку: а) NO_2 ; б) SO_2 ?

15-4. Знайдіть групи симетрії для частинок:

1) транс- $\text{Cr}[(\text{Br})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$; 2) FeF_6^{3-} ; 3) 1,3,5 трибромбензен; 4) B_2H_6 ; 5) нафталін; 6) тіофен; 7) п-дихлорбензен; 8) CCl_4 ; 9) PF_5 ; 10) HCN ; 11) CH_3Cl .

16-4. Довести, що якщо матриці **A** і **B** зв'язані перетворенням подібності, то їхні власні значення збігаються.

17-4. Довести, що якщо $\Pi = \Gamma_i \times \Gamma_i$, де Γ_i – незвідне зображення, тоді зображення Π містить повносиметричне зображення A_1 .

18-4. Для групи C_{3v} скласти всі прямі добутки незвідних зображень одне на одне й розкласти їх на незвідні.

19-4. Для групи T_d скласти всі прямі добутки незвідних зображень одне на одне й розкласти їх на незвідні.

20-4. Одержати вирази для sp^3 -гібридних функцій у молекулі CH_4 через $\psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}$ -функції за допомогою теорії груп.

21-4. Одержати вирази для sp^2 -гібридних функцій через $\psi_{2s}, \psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}$ -функції, використовуючи групу симетрії C_{3v} .

22-4. Одержати вирази для sp -гібридних функцій через ψ_{2s}, ψ_{2p_x} -функції використовуючи групу симетрії C_2 .

23-4. Зв'язуючі МО в молекулі NH_3 мають такий вигляд:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[p_z + \frac{\lambda}{\sqrt{3}} (h_1 + h_2 + h_3) \right]; \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[p_x + \frac{\lambda}{\sqrt{6}} (2h_1 - h_2 - h_3) \right]; \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[p_y + \frac{\lambda}{\sqrt{2}} (h_2 - h_3) \right],\end{aligned}$$

де p_x, p_y, p_z – АО нітрогену; h_1, h_2, h_3 – АО атомів гідрогену (МО ψ_1 – повністю симетрична, МО ψ_2 та ψ_3 змінюють знаки при відображенні в площинах YOZ та XOZ). Побудувати з МО ψ_1, ψ_2 та ψ_3 три еквівалентні орбіталі.

24-4. Основний терм молекули нітриду бору – 3P , а молекули кремнію – $^3\Sigma_g^-$. Записати електронні конфігурації молекул і пояснити здобуті результати.

25-4. При використанні електромагнітного випромінювання з $\lambda = 58,42$ нм з молекули вибили електрон, який має кінетичні енергію 5,63 еВ. Яка енергія зв'язку ($E_{зв}$) цього електрона в молекулі?

26-4. Знайдіть силові сталі f (формула (4.38)) із наведених хвильових чисел для наступних молекул: $HCl - 2885 \text{ см}^{-1}$, $HBr - 2559 \text{ см}^{-1}$, $HI - 2230 \text{ см}^{-1}$, $CO - 2143 \text{ см}^{-1}$, $NO - 1878 \text{ см}^{-1}$. Чи корелює величина f з порядком зв'язку?

27-4. Маємо такі молекули: CO_2 , COS , N_2 , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, H_2O , бензен. Які з цих молекул активні в обертовому ІЧ-спектрі? Які можуть дати коливальний спектр?

28-4. Молекула NH_3 – симетрична дзига. $r_{\text{N-H}} = 0,1012 \text{ нм}$; $\angle \text{H-N-H} = 107^\circ$. Знайти константи A та B обертових спектрів. Який вигляд має обертовий спектр NH_3 ?

29-4. У коливальному ІЧ-спектрі HF зафіксовані такі лінії: $3958,38 \text{ см}^{-1}$ ($1 \rightarrow 0$); $3778,25 \text{ см}^{-1}$ ($2 \rightarrow 1$); $3598,10 \text{ см}^{-1}$ ($3 \rightarrow 2$). Знайти енергію дисоціації HF .

30-4. Доведіть, що момент інерції двохатомної молекули (AB) $I = \mu l^2$, де l – відстань між ядрами; $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ – зведена маса.

31-4. Обертовий спектр HI складається з ліній, розташованих на відстані $13,10 \text{ см}^{-1}$. Знайдіть між'ядерну відстань у молекулі HI .

32-4. Галогеніди гідрогену мають наступні частоти коливань (у см^{-1}): H^{19}F – $4141,03$; H^{35}Cl – $2990,94$; H^{79}Br – $2649,41$; H^{127}I – $2308,09$. Знайдіть частоти коливань для відповідних галогенідів дейтерію.

33-4. Для RbH хвильове число $\kappa = 936,8 \text{ см}^{-1}$, $x_e \kappa = 14,15 \text{ см}^{-1}$, де x_e – константа ангармонічності. Знайдіть параметри кривої Морзе (D та a) і побудуйте її в інтервалі $50\text{--}800 \text{ пм}$, $r_0 = 2,367 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

34-4. Обертальна стала (B) для $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ дорівнює $10,5909 \text{ см}^{-1}$, а для $^1\text{H}^{80}\text{Br}$ – $8,473 \text{ см}^{-1}$. Знайти моменти інерції та довжини зв'язків для кожної молекули.

35-4. Для OCS з обертових спектрів отримані такі дані (у см^{-1}):

$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}$
0,81142	0,79162

1,21713	–
1,62284	1,58317
2,02854	-

Знайти моменти інерції для кожної молекули і довжини зв'язків r_{CO} та r_{CS} .

Для молекули: $\bullet \xrightarrow{r_{12}} \bullet \xrightarrow{r_{23}} \bullet$
 $m_1 \quad m_2 \quad m_3$

$$I = \frac{m_1 m_3 (r_{12} + r_{23})^2 + m_2 (m_1 r_{12}^2 + m_3 r_{23}^2)}{m_1 + m_2 + m_3}.$$

36-4. Для NH_3 $r_{\text{N-H}} = 1,014 \cdot 10^{-10}$ м; $\angle \text{H-N-H} = 106^\circ 47'$ (°). Знайдіть моменти інерції $I_{\parallel}$ та $I_{\perp}$ та обертальні сталі B та K .

Для симетричної дзиги $I_{\parallel} = 2m_1 r^2 (1 - 2 \cos \theta) = I_z$.

$$I_{\perp} = m_1 r^2 (1 - \cos \theta) + \frac{m_1 m_2}{3m_1 + m_2} r^2 (1 + 2 \cos \theta) = I_x = I_y,$$

де m_2 – маса центрального атома (тут нітрогену).

37-4. Для наступних молекул з коливальних спектрів отримано такі дані:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
молекула	T_2 (третій)	Li_2	Na_2	$^{39}\text{K}_2$	F_2	$^1\text{H}^{19}\text{F}$	$^1\text{H}^{80}\text{Br}$	$^1\text{H}^{127}\text{I}$
$k = \frac{1}{\lambda}$, см^{-1}	2546,47	351,43	159,12	92,02	916,64	4138,32	2648,98	2309,01

Знайдіть силові сталі.

38-4. Квазіпружна стала (f) характеризує кривизну потенціальної кривої у точці мінімуму, тобто $f = \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{r=r_0}$. Доведіть, що стала (a) функції Морзе дорівнює $a = \pi \nu \sqrt{\frac{2\mu}{D}}$, де μ – зведена маса; D – енергія дисоціації.

Розділ 5

1-5. Обчислити коефіцієнти при АО в МО бутадієну, використовуючи такі значення: $x_1 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$; $x_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$; $x_3 = \frac{\sqrt{5}-1}{2}$; $x_4 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$.

Перевірити ортогональність МО.

2-5. Обчислити ті самі коефіцієнти при АО для МО бутадієну, користуючись формулою (5.17).

3-5. Скласти детермінант Гюккеля в π -електронному наближенні та знайти його корені для пентадієнілу. Порівняти добуті результати з даними, визначеними за формулою (5.28).

4-5. За допомогою формули (5.28) обчислити енергії МО в наближенні Гюккеля для бензену. Порівняти з результатом, наведеним в розд. 5 (рівняння (5.26)).

5-5. Побудувати молекулярну діаграму для піридину. Знайти порядки зв'язків (p_{rs}), індекси реакційної здатності (F_r) і заряди (q_r) атомів. Зв'язуючи МО піридину такі:

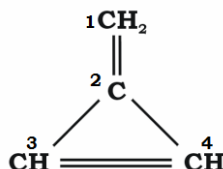
$$\psi_1 = 0,6463\phi_1 + 0,4131\phi_2 + 0,2949\phi_3 + 0,2589\phi_4 + 0,2949\phi_5 + 0,4131\phi_6;$$

$$\psi_2 = 0,51699\phi_1 + 0,0820\phi_2 + 0,4088\phi_3 + 0,6206\phi_4 + 0,4088\phi_5 + 0,0820\phi_6;$$

$$\psi_3 = 0,5 \times (\phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5).$$

АО ϕ_1 належить атому азоту.

6-5. Скласти симетризовані МО в наближенні Гюккеля для метиле-
нциклопропену:



7-5. Для дифенілполієнів $C_6H_5 - (CH = CH)_x - C_6H_5$ довжини хвиль
першого електронного переходу такі:

x	1	2	3	4	5	6	7
λ , нм	306	334	358	384	403	420	435

Вважаючи, що кожна фенільна група дає внесок у спряжену сис-
тему по 3 атоми С, знайдіть λ при $x = 11$.

8-5. Запишіть детермінанти Гюккеля в π -електронному наближен-
ні для таких молекул: 1) нафталіну; 2) антрацену; 3) трифенілену.

9-5. Знайти два (для зображення А) одноелектронних енергетичних
рівні і дві хвильові функції молекули фульвену в наближенні Гюккеля.

10-5. Для атома кисню $\delta_O = 1$, $k_{CO} = 1$. Знайдіть енергії МО в на-
ближенні Гюккеля для акролеїну $CH_2 = CH - C \begin{smallmatrix} H \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$.

11-5. Використовуючи вирази для енергії МО акролеїну знай-
діть відповідні МО.

12-5. Використовуючи МО акролеїну знайдіть заряди (q_i) на
атомах і порядки π -зв'язку.

13-5. Знайдіть π -електронні орбітальні енергії для гліоксалу
 $O = CH - CH = O$ ($\delta_O = 1$; $k_{CO} = 1$).

14-5. Знайдіть МО Гюккеля для гліоксалу.

15-5. Знайдіть заряди на атомах в молекулі гліоксалу, використовуючи π -МО.

16-5. Знайдіть енергії π -МО в наближенні Гюккеля для карбонат-іона ($\delta_O = 1$; $k_{CO} = 1$).

17-5. Знайдіть гюккелівські π -МО карбонат-іона.

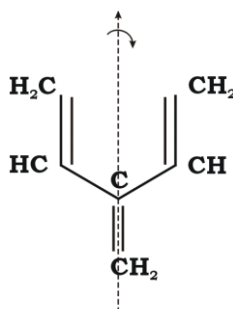
18-5. Знайдіть заряди на атомах у карбонат-іоні.

19-5. Визначити хвильові функції, енергетичні рівні, заряди на атомах і порядки зв'язків радикала триметилметану методом молекулярних орбіт Гюккеля (МОГ).

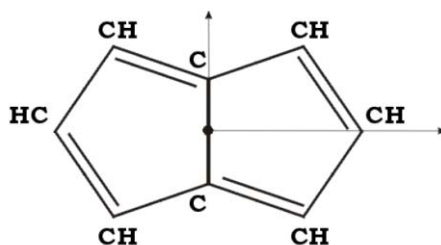
20-5. Визначити дві хвильові функції та два енергетичних рівні для молекули п-дивінілбензену методом МОГ.

21-5. Визначити енергетичні рівні молекули нафталіну методом МОГ.

22-5. Визначити методом МОГ енергетичні рівні молекули



23-5. Визначити методом МОГ п'ять енергетичних рівнів наступної молекули:



24-5. Визначити одноелектронні енергетичні рівні та хвильові функції радикала $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2^\bullet$.

25-5. Знайти одноелектронні енергетичні рівні та хвильові функції радикала $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{C}^\bullet\text{H} = \text{CH} = \text{CH}_2$.

26-5. Скласти придатний за енергією базис для координаційних сполук платини і паладію з АО платини та паладію.

27-5. Скласти можливі комбінації АО для побудови гібридних орбіталей у квадратному комплексі MX_4 (М – центральний атом, Х – ліганди, розташовані у вершинах квадрата).

28-5. Знайти компоненти розщеплення D - та F -термів у тетрагональному полі (C_{4v}).

29-5. Знайти компоненти розщеплення G — ($L = 4$) та H — ($L = 5$) термів у тетраедричному полі (T_d).

30-5. Довести, що прямий добуток $T_2 \times E$ дорівнює сумі $T_1 + T_2$.

31-5. Знайти симетричні та антисиметричні прямі добутки для конфігурацій $(t_{2g})^2$ та $(e_g)^2$ і переконатися у справедливості результатів, наведених у розд. 5.

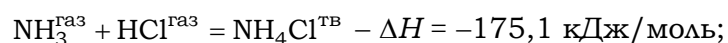
32-5. Знайти значення енергії стабілізації полем лігандів для комплексів типу ML_4 з тетраедричною координацією лігандів (симетрія T_d) і електронними: d^1, d^2, d^3, d^4 -конфігураціями (необхідно врахувати обертання рівнів t_2 і e в тетраедрі та зменшення параметра $10Dq - 4/9$ від величини розщеплення в октаедрі).

Розділ 6

1-6. Обчислити константу Маделунга для лінійного ланцюга однозарядних іонів.

2-6. Використовуючи цикл Борна – Габера, знайти спорідненість аміаку до протона, якщо відомі:

- 1) енергія ґратки кристалічного NH_4Cl – $E_{\text{гр.}} = 640,8$ кДж/моль;
- 2) тепловий ефект реакції



- 3) енергія дисоціації HCl – $D_{\text{HCl}} = 427,2$ кДж/моль;
- 4) спорідненість атома хлору до електрона – $\varepsilon_{\text{Cl}} = 3,76$ еВ;
- 5) енергія іонізації атома гідрогену – $I_{\text{H}} = 13,56$ еВ.

3-6. Використовуючи властивість адитивності дисперсійних сил, показати, що енергію взаємодії адсорбованої молекули з плоскою поверхнею можна обчислити за формулою: $E = -\frac{\pi \bar{n} A}{6 d^3}$, де $\bar{n}$ –

кількість молекул адсорбенту в одиниці об'єму; d – відстань між молекулою та площиною; A – константа з виразу для дисперсійної енергії: $E_{\text{disp}} = -Ar^{-6}$.

4-6. Визначити, в якій фазі повинен кристалізуватися інтерметалід $\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_2$.

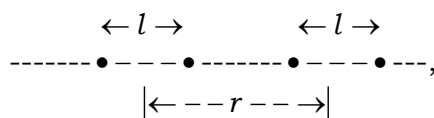
5-6. Використати іонні радіуси (див. табл. 6.1) для розрахунку енергії ґраток CaF_2 і MgO .

6-6. Густина KCl дорівнює $1,9893$ г/см³, ребро елементарної комірки – $0,629082$ нм. Знайдіть із цих даних число Авогадро.

7-6. Вольфрам кристалізується в о. ц. к. структурі, його густина – $19,3$ г/см³. Знайдіть ребро елементарної комірки.

8-6. Сферична молекула має радіус 0,5 нм і міститься в кубічній щільній (к. г. ц.) упаковці. Знайдіть ребро елементарної комірки для цієї к. г. ц. структури.

9-6. Два диполі орієнтовані по лінії “голова” до “хвоста”



де r – відстань між центрами диполів, $\mu = q \cdot l$ – дипольний момент, q – заряд, l – відстань між зарядами в диполі. Знайдіть вираз для енергії взаємодії диполів за умови $r \gg l$.

10-6. Обґрунтуйте формулу (6.11) для енергії індукційної взаємодії дипольної молекули з наведеним диполем за умови $r \gg l$, де r – відстань між центрами молекул, $\mu = q \cdot l$ – дипольний момент полярної молекули, q – заряд, l – відстань між зарядами у дипольній молекулі.

11-6. Сталі ґраток лужних металів (нм) такі:

Li	Na	K	Rb	Cs
0,350	0,430	0,520	0,562	0,605

Знайдіть енергії Фермі (E_F) цих металів, урахувуючи, що кожен із них кристалізується в к. о. ц. структурі й віддає в колективне користування один електрон.

ВІДПОВІДІ ТА РОЗВ'ЯЗКИ

Розділ 1

1-1.3 умови $\int_0^L |\psi|^2 dx = 1$ одержимо

$$A^2 \int_0^L \left[\sin \frac{\pi n}{L} x \right]^2 dx = A^2 \left[\frac{x}{2} \right]_0^L = A^2 \frac{L}{2} = 1 \rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

2-1. $4,14 \cdot 10^{-7}$ еВ.

3-1. а) $1,99 \cdot 10^{-23}$ Дж; $1,24 \cdot 10^{-4}$ еВ; $2,2 \cdot 10^{-40}$ кг; $1,2$ Дж/моль;
 $1,32 \cdot 10^{-16}$ кг/моль.

б) $3,3 \cdot 10^{-19}$ Дж; $2,1$ еВ; $3,7 \cdot 10^{-36}$ кг; $2,0 \cdot 10^4$ Дж/моль;
 $2,2 \cdot 10^{-12}$ кг/моль.

в) $1,99 \cdot 10^{-18}$ Дж; $12,4$ еВ; $2,2 \cdot 10^{-35}$ кг; $1,2 \cdot 10^5$ Дж/моль;
 $1,32 \cdot 10^{-11}$ кг/моль.

г) $1,99 \cdot 10^{-15}$ Дж; $1,24 \cdot 10^4$ еВ; $2,2 \cdot 10^{-32}$ кг; $1,2 \cdot 10^8$ Дж/моль;
 $1,32 \cdot 10^{-8}$ кг/моль.

4-1.4 м/с (скористатися законом збереження імпульсу).

5-1. $2,75 \cdot 10^{20}$.

6-1. $\bar{B} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{м}$; $t_{\text{сонця}} = 6827^0 \text{ С}$.

7-1. За малих λ $hc \gg \lambda kT$ і $e^{\frac{hc}{\lambda kT}} \gg 1$, отже (а) перетворюється на

$$\rho_{\lambda,T} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} \quad (b)$$

Узявши похідну за λ і прирівнявши її до нуля (умова максимуму), маємо

$$B = \lambda_{\text{max}} \cdot T = \frac{hc}{5k} = 2,88 \cdot 10^{-3} \text{ К} \cdot \text{м}$$

Відзначимо, що значення константи B дало можливість обчислити сталу Планка з експериментальних даних.

8-1. а) $7,9 \cdot 10^5 \text{ м/с}$; б) 1972 еВ .

9-1. а) $6,63 \cdot 10^{-33} \text{ м}$; б) 30 пм ; в) $0,123 \text{ нм}$.

10-1. $1,13 \text{ еВ}$.

11-1. Умова нормування $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n^2(q)| dq = 1$. Для ψ_0 маємо

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left[A_0 e^{-\frac{q^2}{2}} \right]^2 dq = A_0^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-q^2} dq = A_0^2 \sqrt{\pi} = 1 \rightarrow A_0 = \frac{1}{\pi^{1/4}}$$

(ураховано, що для парної функції $\int_{-\infty}^{+\infty} = 2 \int_0^{\infty}$).

Аналогічно для $\psi_1(q)$ маємо $A_1 = \frac{1}{\sqrt{2\sqrt{\pi}}}$; а для $\psi_2(q)$ – $A_2 = \frac{1}{\sqrt{8\sqrt{\pi}}}$.

Можна пересвідчитися в тому, що для нормувального множника дійсна загальна формула: $A_n = \frac{1}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}}$.

12-1. З рівняння (1.96) маємо $E = \frac{h\nu\gamma}{2}$. Параметр γ знаходимо з рівняння Шредінгера у формі (1.95). Для основного стану ($n = 0$)

$$\psi_0 = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-q^2/2}.$$

$$\frac{d\psi_0}{dq} = \frac{1}{\pi^{1/4}} (-q) e^{-q^2/2};$$

$$\frac{d^2\psi_0}{dq^2} = \frac{1}{\pi^{1/4}} \left[-e^{-q^2/2} + q^2 e^{-q^2/2} \right] = \psi_0 (q^2 - 1).$$

З (1.95) маємо $\psi_0 (q^2 - 1) - q^2 \psi_0 = -\psi_0 = -\gamma \psi_0$, звідки, $\gamma = 1$ і $E_0 = \frac{h\nu}{2}$.

Для $n = 1$ і $n = 2$ задача розв'язується аналогічно.

13-1. Для основного стану $\psi_0(q) = \frac{1}{\pi^{1/4}} e^{-q^2/2}$, де $q = \frac{x}{x_0}$ безрозмірний параметр, а x_0 визначено формулою (1.94). При переході до $x = qx_0$, маємо $dx = x_0 dq$. Отже, умови нормування для $\psi_0(q)$ такі:

$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0^2(q)| dq = 1$, (a), а для $\psi_0(x)$ будуть $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0^2(x)| dx = 1$, (b). Оскільки

$dx = x_0 dq$, то $\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0}} \psi_0(q)$, (c). Справді, підставляючи (c) у (b)

маємо $1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{x_0} |\psi_0^2(q)| dq \cdot x_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0^2(q)| dq$, тобто умову (a). Отже,

$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2}{2x_0^2}}$. Для $\psi_1(x)$ і $\psi_2(x)$ теж нормувальні множники

для $\psi_1(q)$ і $\psi_2(q)$ слід домножити на $\frac{1}{\sqrt{x_0}}$.

14-1. Кутовий момент $L_z = mvr = 2\pi\nu mr^2$, де ν – частота. З умови $L_z = |m_l|\hbar$, маємо $|m_l| = \frac{L_z}{\hbar} = \frac{2\pi\nu mr^2}{\hbar} = 2,5 \cdot 10^{31}$.

15-1.

l	0	1	2	3	4
$E_{об}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	0	2,91	8,73	17,5	29,1

16-1. $n = 3,7 \cdot 10^9$.

17-1. $l=1$ $\theta_{\min} = 45^0$; $l=2$ $\theta_{\min} = 35^0$; $l=3$ $\theta_{\min} = 30^0$, тобто зі збільшенням l $\theta_{\min}$ зменшується. Із загальної формули $(\cos \theta)_{\min} = \sqrt{\frac{l}{l+1}}$ випливає, що при $l \gg 1$ $\theta_{\min} \rightarrow 0$, тобто за великих значень l прецесія вектора $\vec{L}$ практично зникає (ротатор наближається до класичного).

18-1. $(-\sin x)$.

19-1. а) $e^x(x+1)$; б) xe^x .

20-1. $a = -k^2$.

21-1. Так. k^2 .

22-1. Ні.

23-1. x_m .

24-1. Так. (-2) .

25-1. Ні.

26-1. Так. (-2) .

27-1. Ні. $\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x$.

28-1. Комутують.

29-1. Ні. $\hat{L}_x \hat{y} - \hat{y} \hat{L}_x = i\hbar \hat{z}$.

30-1. 6,14 пм.

31-1. а) 38,7 пм; б) 1,24 нм.

32-1. $2,21 \cdot 10^{-33}$ м.

33-1. $(-6a)$.

34-1. 0,21 еВ.

35-1. 1) $1,325 \cdot 10^{-34}$ м; 2) $6,626 \cdot 10^{-32}$ м; 3) $3,681 \cdot 10^{-36}$ м;
4) $1,325 \cdot 10^{-40}$ м; 5) $1,039 \cdot 10^{-8}$ м; 6) $3,637 \cdot 10^{-12}$ м; 7) $3,956 \cdot 10^{-12}$ м.

36-1. 1) 0; 0; 2) $2\hbar^2; -\hbar$; 3) $6\hbar^2; 2\hbar$.

37-1. Розв'язок. На основі принципу невизначеності маємо для кінетичної енергії $T = \frac{(\Delta p)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{(\Delta x)^2 \cdot 2m} = 2,4 \cdot 10^{-8}$ Дж. Потенціальна кулонівська енергія при $r = 10^{-15}$ м дорівнює $2,3 \cdot 10^{-13}$ Дж, отже, $T \gg V$ і система нестійка.

Розділ 2

1-2. Згідно з формулою (2.16) $\Delta E = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{4}{9}$ а.о.е. ($Z = 1$), що відповідає $\lambda = 103$ нм згідно з умовою частот Бора (2.19).

2-2. Згідно з формулою (2.17) енергія атома гідрогену в основному стані $E_0 = -\frac{1}{2}$ а.о.е. ($Z = 1$), відповідно, енергія іонізації (I) дорівнює $\frac{1}{2}$ а.о.е. = 13,56 еВ. Згідно із законом збереження енергії $E = I + E_{\text{кін}} = I + mv^2/2$, звідки знаходимо $v = 7,1 \times 10^5$ м/с.

3-2.

$$A_{1s}^2 = \frac{1}{\int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr} = \frac{(2\alpha)^3}{1 \cdot 2} = 4\alpha^3 \rightarrow A_{1s} = 2\alpha^{3/2}.$$

При обчисленні інтеграла використовують формулу $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$

Аналогічно розраховують інші нормувальні множники, наведені в табл. 2.1.

4-2. $r_{\max}$ знаходимо згідно з умовою $\left[\frac{dw(r)}{dr} \right]_{r=r_{\max}} = 0.$

Для R_{2p} це дає

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} [R_{2p}^2 r^2] &= \frac{d}{dr} \left[\frac{\alpha^3}{36} (\alpha r)^2 e^{-\alpha r} r^2 \right]_{r=r_{\max}} = \frac{\alpha^5}{36} \frac{d}{dr} [r^4 e^{-\alpha r}]_{r=r_{\max}} = \\ &= \frac{\alpha^5}{36} [4r_{\max}^3 e^{-\alpha r_{\max}} + r_{\max}^4 e^{-\alpha r_{\max}} (-\alpha)] = 0, \end{aligned}$$

звідки $r_{\max}^{2p} = \frac{4}{\alpha} = \frac{4a_0}{Z} = 4a_0$ (при $Z = 1$). Аналогічно знаходимо $r_{\max}^{3d} = 9a_0.$

5.2.

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \int \psi_{1s} \left| -\frac{Ze^2}{2m} \right| \psi_{1s} dV = -Ze^2 \int_0^\infty [2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r}]^2 \frac{1}{r} r^2 dr = \\ &= -Ze^2 4\alpha^3 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr = -4Ze^2 \alpha^3 \left(\frac{1}{2\alpha} \right)^2 = -Ze^2 \alpha = -Z^2 \frac{e^2}{a_0} = -Z^2 (a. o. e) \end{aligned}$$

Згідно з формулою (2.15) $\alpha = Z/a_0.$

6-2.

$$\begin{aligned}\bar{T} &= \int \psi_{1s} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 \right) \psi_{1s} dV = \\ &= 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \times \left\{ \int_0^\infty e^{-\alpha r} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} (e^{-\alpha r}) \right] r^2 dr + \int_0^\infty e^{-\alpha r} \left[\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} (e^{-\alpha r}) \right] r^2 dr \right\} = \\ &= 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r^2 dr - 2\alpha \int_0^\infty e^{-2\alpha r} r dr \right] = 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left[\alpha^2 \frac{1 \cdot 2}{(2\alpha)^3} - 2\alpha \frac{1}{(2\alpha)^2} \right] = \\ &= 4\alpha^3 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(-\frac{1}{4\alpha} \right) = \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\alpha^2 e^2 a_0}{2} = \frac{Z^2 e^2}{2 a_0} = \frac{Z^2}{2} (a. o. e)\end{aligned}$$

Згідно з формулою (1.106) $\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$, а згідно з формулою (2.13) $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$.

7-2. $\int \sin x dx = -\cos x$. Далі використовується рекурентна формула

$\int \sin^n x dx = -\frac{\sin^{n-1} x \cos x}{n} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} x dx$, наприклад,

$$\begin{aligned}\int \sin^3 x dx &= -\frac{\sin^2 x \cos x}{3} + \frac{2}{3} \int \sin x dx = -\frac{(1 - \cos^2 x) \cos x}{3} - \frac{2}{3} \cos x = \\ &= -\cos x + \frac{\cos^3 x}{3}\end{aligned}$$

Отже,

$$\begin{aligned}\int_0^\pi |G_{11}^2| \sin \theta d\theta &= B_{11}^2 \int_0^\pi |\sin^2 \theta| \sin \theta d\theta = \\ &= B_{11}^2 \left\{ -\int_0^\pi \cos \theta + \frac{1}{3} \int_0^\pi \cos^3 \theta \right\} = (2 - 2/3) B_{11}^2 = 1,\end{aligned}$$

звідки $B_{11} = \sqrt{3}/2$. Аналогічно знаходимо $B_{22} = \sqrt{15}/4$ і $B_{33} = \sqrt{35}/4\sqrt{2}$.

8-2. Умова ортогональності згідно з формулою (2.43) $\int \psi_{nlm_l} \psi_{n'l'm_l'} dV = 0$ (для дійсних значень ψ):

а) ураховуємо лише радіальну частину:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty R_{1s} R_{2s} r^2 dr &= A_{1s} A_{2s} \int_0^\infty e^{-ar} \left(1 - \frac{ar}{2}\right) e^{-\frac{ar}{2}} r^2 dr = A_{1s} A_{2s} \left[\int_0^\infty e^{-\frac{3ar}{2}} r^3 dr \right] = \\ &= A_{1s} A_{2s} \left[\frac{2!}{\left(\frac{3}{2}a\right)^3} - \frac{\alpha}{2} \frac{3!}{\left(\frac{3}{2}a\right)^4} \right] = 0 \end{aligned}$$

б) ураховуємо кутову частину (залежність від θ):

$$\int_0^{2\pi} (1 \cdot \cos \theta) \sin \theta \, d\theta = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \sin 2\theta \, d\theta = 0;$$

в) ураховуємо кутову частину (залежність від φ)

$$\int_0^{2\pi} (\sin \theta \sin \varphi)(\sin \theta \cos \varphi) \, d\varphi = \sin^2 \theta \int_0^{2\pi} \sin \varphi \cos \varphi \, d\varphi = 0$$

9-2.

Система	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
$E_{\text{обч.}}, \text{ eV}$	-74,42	-192,80	-365,31	-591,94	-872,69
$\frac{ E_{\text{обч.}} - E_{\text{експ}} }{ E_{\text{експ}} } \times 100\%$	5,35	2,20	1,29	0,95	0,51

1 а.о.е. = 27,2094 eV (див. дод. А).

10-2. Спорідненість до електрона атома гідрогену: $\varepsilon = E_{\text{H}} - E_{\text{H}^-}$.

Для гідрогеноподібного атома при $Z = 1$ $E_{\text{H}} = -0,5$ а. о. е.

За формулою (2.55)

$$E_{\text{H}^-} = -1 + 5/8 = -0,375 \text{ а.о.е. } \varepsilon' = -0,500 + 0,375 = -0,125 \text{ а.о.е.} = -3,5 \text{ eV} < 0.$$

За формулою (2.64):

$$\begin{aligned} E_{\text{H}}'' &= -1 + \frac{5}{8} + \frac{25}{256} = \\ &= -0,473 \text{ а.о.е. } \varepsilon'' = -0,500 + 0,473 = -0,027 \text{ а.о.е.} = -0,735 \text{ еВ} < 0. \end{aligned}$$

Спорідненість до електрона атома гідрогену – це енергія іонізації іона H^+ , отже, за формулою Хіллерааса при $Z = 1$

$$\begin{aligned} \varepsilon''' &= \frac{1836}{1837} \left(\frac{1}{2} - \frac{5}{8} + 0,15744 - 0,00876 + 0,00274 \right) = \\ &= 0,0264 \text{ а.о.е.} = 0,718 \text{ еВ} > 0. \end{aligned}$$

Ураховано, що маса протона $M = 1836m_e$ (маси електрона). Отже, тільки врахування кореляції перетворює іон H^+ на стабільну частинку (якщо $\varepsilon < 0$, то приєднання електрона до атома енергетично невигідне).

11-2. Для першого електрона рівняння Шредінгера має вигляд

$$\hat{H}_1^0 \psi_1 + \left\{ \int \frac{|\psi_2^2| e^2}{r_{12}} dV_2 \right\} \psi_1 = E_1 \psi_1.$$

Домноживши зліва на ψ_1 та проінтегрувавши, дістанемо

$$\int \psi_1 \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 + \iint \frac{|\psi_2^2| |\psi_1^2| e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = E_1 \int |\psi_1^2| dV_1,$$

тобто

$$H_{11} + \varepsilon_{12} = E_1 \quad (a).$$

Аналогічно для другого електрона:

$$H_{22} + \varepsilon_{12} = E_2 \quad (b).$$

Повна енергія: $E = \int \Psi \hat{H} \Psi dV$.

Оскільки $\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{e^2}{r_{1,2}}$, $\Psi = \psi_1 \psi_2$, то

$$E = \int \psi_1 \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 \int |\psi_2|^2 dV_2 + \int |\psi_1|^2 dV_1 \int \psi_2 \hat{H}_2^0 \psi_2 dV_2 + \\ + \iint \frac{|\psi_1|^2 |\psi_2|^2 e^2}{r_{1,2}} dV_1 dV_2 = H_{11} + H_{22} + \varepsilon_{12}. \quad (c)$$

Згідно з умовою нормування $\int |\psi_1|^2 dV_1 = \int |\psi_2|^2 dV_2 = 1$. З (a), (b), (c) маємо $E = E_1 + E_2 - \varepsilon_{12}$. Цей результат має загальний характер, тобто $E = \sum E_i - \sum_{i \neq j} \varepsilon_{ij}$. Це є наслідком того, що кулонівська взаємодія (ε_{ij}) при підсумовуванні енергій (E_i) самоузгоджених орбіталей урахується двічі: спочатку для i -го, а потім для j -го електрона.

12-2. $pd - {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^3P, {}^3D, {}^3F; df - {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^1G, {}^1H, {}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H$.

Виведення системи термів цілком аналогічне тому, як це було зроблено для двох нееквівалентних p -електронів за векторною схемою (див. підрозд. 2.4).

13-2. Мікростани для двох еквівалентних d -електронів такі:

$M_S \backslash M_L$	1	0
4		$(2\alpha, 2\beta)$
3	$(2\alpha, 1\alpha)$	$(2\alpha, 1\beta) (2\beta, 1\alpha)$
2	$(2\alpha, 0\alpha)$	$(2\alpha, 0\beta), (2\beta, 0\alpha), (1\alpha, 1\beta)$
1	$(2\alpha, -1\alpha) (1\alpha, 0\alpha)$	$(2\alpha, -1\beta), (2\beta, -1\alpha), (1\alpha, 0\beta), (1\beta, 0\alpha)$
0	$(2\alpha, -2\alpha) (1\alpha, -1\alpha)$	$(2\alpha, -2\beta), (2\beta, -2\alpha), (1\alpha, -1\beta), (1\beta, -1\alpha), (0\beta, 0\alpha)$

Таблиця симетрична, тому від'ємні значення M_L і M_S не наведено.

Загальна кількість станів $C_{10}^2 = \frac{10 \cdot 9}{1 \cdot 2} = 45$. Максимальне значення $M_L = 4$ (мікростан $2\alpha, 2\beta$). Це терм G . Оскільки $M_S = 0$, то це – синглет. Для терму 1G підбираємо дев'ять мікростанів. Далі $(M_L)_{\max} = 3$,

це терм F . $(M_S)_{\max} = 1$ – триплет. Для 3F -терму підбираємо $7 \times 3 = 21$ мікростан. Далі звертаємо увагу на клітинку з $M_L = 2$ та $M_S = 0$, де залишився ще один мікростан. Це терм 1D . Для нього підбираємо п'ять станів. Далі $(M_L)_{\max} = 1$ при $(M_S)_{\max} = 1$; це терм 3P , який містить дев'ять мікростанів. Нарешті, залишається тільки один мікростан з $M_L = 0$ та $M_S = 0$ – терм 1S . Отже, загальна кількість мікростанів: $9 + 21 + 5 + 9 + 1 = 45$ і система термів для двох еквівалентних d -електронів така: ${}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$.

14-2. а) Fe^{2+} . Конфігурація d^6 . У клітинках:

	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
m_l	+2	+1	0	-1	-2

Отже, $\sum m_l = +2 + 1 + 0 - 1 - 2 + 2 = 2 = (M_L)_{\max}$. Терм D .

$\sum m_s = 5/2 - 1/2 = 2 = (M_S)_{\max}$, $S = 2$. $M = 2S + 1 = 5$. Терм 5D .

$\left. \begin{array}{l} J_{\max} = 2 + 2 = 4 \\ J_{\min} = 2 - 2 = 0 \end{array} \right\}$. Оскільки електронна оболонка заповнена більш

ніж наполовину, то мінімальну енергію має терм з $J_{\max}$. Отже, основний терм – 5D_4 .

б) V^{3+} . Конфігурація d^2

	$\uparrow$	$\uparrow$			
m_l	+2	+1	0	-1	-2

$\sum m_l = +2 + 1 = 3 = (M_L)_{\max}$. Терм F .

$\sum m_s = 1/2 + 1/2 = 1 = (M_S)_{\max}$. $M = 3$. Терм 3F .

$\left. \begin{array}{l} J_{\max} = 3 + 1 = 4 \\ J_{\min} = 3 - 1 = 2 \end{array} \right\}$. Мінімальну енергію має терм з $J_{\min}$. Отже, основ-

ний терм 3F_2 .

в) N. Конфігурація p^3 .

	↑	↑	↑
m_l	+1	0	-1

$$\sum m_l = +1 + 0 - 1 = 0 = (M_L)^{\max}. \text{ Терм } S.$$

$\sum m_s = 3/2 = (M_S)^{\max}$. $S = 3/2$. $M = 4$. Терм 4S . Оскільки $L = 0$, то $J = S = 3/2$. Отже, основний терм $^4S_{3/2}$.

г) Ce^{2+} . Конфігурація f^2 .

	↑	↑					
m_l	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3

$$\sum m_l = +3 + 2 = 5 = (M_L)^{\max}. \text{ Терм } H.$$

$$\sum m_s = 1/2 + 1/2 = 1 = (M_S)^{\max}. S = 1. M = 3. \text{ Терм } ^3H.$$

$$\left. \begin{array}{l} J_{\max} = 5 + 1 = 6 \\ J_{\min} = 5 - 1 = 4 \end{array} \right\} \text{ Основний терм } ^3H_4.$$

15-2. Загальна кількість мікростанів $C_6^3 = \frac{6!}{3!3!} = 20$,

$M_S \backslash M_L$	3/2	1/2
2		$(1\alpha, 1\beta, 0\alpha)$
1		$(1\alpha, 1\beta, -1\alpha)$ $(1\alpha, 0\alpha, 0\beta)$
0	$(1\alpha, -1\alpha, 0\alpha)$	$(1\alpha, -1\beta, 0\alpha)$ $(1\alpha, -1\alpha, 0\beta)$ $(1\beta, -1\alpha, 0\alpha)$

$(M_L)_{\max} = 2$ (мікростан $1\alpha 1\beta 0\alpha$). Терм D . Тут $(M_S)_{\max} = 1/2$. $M = 2$, тобто терм 2D . Для нього підбираємо 10 мікростанів. Далі $(M_L)_{\max} = 1$. Терм P . $(M_S)_{\max} = 1/2$. $M = 2$ дає терм 2P . Для нього підбираємо шість мікростанів. Далі $M_L = 0$. $(M_S)_{\max} = 3/2$. $M = 4$. Останні чотири мікростани належать терму 4S . Отже, конфігурація p^3 має таку систему термів: ${}^4S, {}^2D, {}^2P$.

16-2. Підставивши формулу (2.121) у (2.120), для ефективного заряду іона матимемо $Z_{\text{іона}}^* = 0,65N + 1$.

Ураховуючи, що $n^* = n = 2$,

$$I = \frac{N(Z_{\text{ат}}^*)^2}{2n^2} - \frac{(N-1)(Z_{\text{іона}}^*)^2}{2n^2} = \frac{1}{8} [N \cdot 0,65^2(N+1)^2 - (N-1)(0,65N+1)^2] =$$

$$= \frac{1}{8} (1 + 0,7225N - 0,0325N^2)$$

Переходячи від атомних одиниць до електрон-вольтів, одержимо формулу (2.122).

17-2. Енергії іонізації елементів такі, еВ:

Li – 5,7; Be – 7,8; B – 9,7; C – 11,4; N – 12,9; O – 14,1; F – 15,1; Ne – 15,9 (див. також рис. 2.21).

18-2. $\frac{\chi_{\text{П}}}{\chi_{\text{М}}} = 0,186$.

19-2. $\bar{r} = \frac{3}{2}a_0 = 79$ пм (обчислення інтеграла див. дод. I).

20-2. $p = 0,325$.

21-2.

Елемент	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$r_{\max}$, пм	53	26	18	13	11	8,8	7,6	6,6	5,9	5,3

23-2. 364,7 мм.

24-2. $\bar{r} = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z}.$

25-2. $\bar{r} = \frac{6a_0}{Z}$.

26-2. 1) a_0 ; 2) $(3 + \sqrt{5})a_0$; 3) $4a_0$; 4) $4a_0$; 5) $9a_0$; 6) $9a_0$.

27-2. $\sigma = 0,3$.

28-2. $E_{1s} = -4234$ а. о. е.; $v = 2,108 \cdot 10^8$ м/с.

31-2. Основной терм – 3F_4

34-2. Гамільтоніан нейтрального атому з N електронами має вигляд

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(0)} + \hat{H}_{\text{int}} + \hat{H}_{LS},$$

де $\hat{H}_i^{(0)} = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i}$, $\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$, $\hat{H}_{LS} = \sum_{i=1}^N f(r_i)(\hat{l}_i \hat{s}_i)$ (останні два члени гамільтоніана описують міжелектронну та спин-орбітальну взаємодію). При застосуванні теорії збурень для початку розрахунків беруть $\hat{H}_i^{(0)}$, потім ураховують $\hat{H}_{\text{int}}$, а далі $\hat{H}_{LS}$.

[illegible]

детермінант Слетера (2.98), а $\varphi_1(1) = \varphi_{n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}}(r_1)$. Ці функції позначають як D і, як правило, записують таким чином: $D(n_1, l_1, m_{l_1}, m_{s_1}, \dots, n_N, l_N, m_{l_N}, m_{s_N})$, указуючи лише квантові числа.

Наприклад, для електронної конфігурації $1s2s$ маємо такі D -функції:

$$\begin{aligned} &D(1,0,0,1/2); \quad 2,0,0,1/2); \\ &D(1,0,0,1/2); \quad 2,0,0,-1/2); D(1,0,0,-1/2); \quad 2,0,0,1/2); \\ &D(1,0,0,-1/2); \quad 2,0,0,-1/2). \end{aligned}$$

Кількість D -функцій дорівнює кількості мікростанів.

Ці функції можна переписати в таблицю для наочності в інших позначеннях квантового числа m_s : $\alpha = 1/2$, $\beta = -1/2$.

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
0	$D(0\alpha;0\alpha)$	$D(0\alpha;0\beta), D(0\beta;0\alpha)$	$D(0\beta;0\beta)$

D -функції ортонормовані, вони є власними функціями операторів

$$\hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{L}_{z_i} \text{ та } \hat{S}_z = \sum_{i=1}^N (\hat{L}_s)_{z_i}, \text{ але не } \hat{L}^2 \text{ та } \hat{S}^2. \text{ Усі ці чотири оператори}$$

$$(\hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2 \text{ та } \hat{S}^2) \text{ комутують з гамільтоніаном } \hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{(0)} + \hat{H}_{\text{int}}. \text{ Тому,}$$

якщо скласти з D -функцій лінійні комбінації, які будуть власними функціями для цих операторів, то суттєво спроститься рівняння теорії збурень з урахуванням електростатичної міжелектронної взаємодії, оскільки матричні елементи між функціями з різними власними значеннями дорівнюють нулю. Такі власні функції називаються B -функціями. Для них виконуються рівності

$$\hat{L}^2 B(L, S, M_L, M_S) = \hbar^2 L(L+1) B(L, S, M_L, M_S)$$

та

$$\hat{S}^2 B(L, S, M_L, M_S) = \hbar^2 S(S+1) B(L, S, M_L, M_S)$$

B -функції шукають, як лінійні комбінації відповідних D -функцій $B = \sum b_i D_i$. Оператори $\hat{L}^2$ та $\hat{S}^2$ не змінюють значень для m_{l_i}, m_{s_i} в D -функціях, тому в $B = \sum b_i D_i$ об'єднуємо D -функції з однаковими значеннями m_{l_i}, m_{s_i} . Коефіцієнти b_i знаходять за допомогою операторів підвищення та пониження:

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y; \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y.$$

$$\hat{L}_{\pm} D\{(n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})\} = \hbar \sum_{i=1}^N [l_i(l_i + 1) - m_{l_i}(m_{l_i} \pm 1)]^{\frac{1}{2}} D\{(n_i, l_i, m_{l_i} \pm 1, m_{s_i})\}$$

$$\hat{S}_{\pm} D\{(n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})\} = \hbar \sum_{i=1}^N [\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) - m_{s_i}(m_{s_i} \pm 1)]^{\frac{1}{2}} D\{(n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i} \pm 1)\}$$

$$\hat{L}_{\pm} B\{(L, S, M_L, M_S)\} = \hbar [L(L + 1) - M_L(M_L \pm 1)]^{\frac{1}{2}} B\{(L, S, M_L \pm 1, M_S)\}$$

$$\hat{S}_{\pm} B\{(L, S, M_L, M_S)\} = \hbar [S(S + 1) - M_S(M_S \pm 1)]^{\frac{1}{2}} B\{(L, S, M_L, M_S \pm 1)\}$$

Для нашої конфігурації маємо два терми: 3S і 1S . До одного терму відноситься $(2L + 1) \times (2S + 1)$ B -функцій. Терму 3S відповідають три B -функції: $B(0, 1, 0, 1)$, $B(0, 1, 0, 0)$, $B(0, 1, 0, -1)$. Терму 1S одна – $B(0, 0, 0, 0)$.

$B(0, 1, 0, 1) = D(0\alpha; 0\alpha) = D(1, 0, 0, 1/2; 2, 0, 0, 1/2)$, оскільки є тільки один доданок у сумі. $B(0, 1, 0, -1) = D(0\beta; 0\beta)$. Функція $B(0, 1, 0, 0)$ – невідома.

$$\hat{S}_{-} B(0, 1, 0, 1) = \hbar [1(1 + 1) - 1(1 - 1)]^{\frac{1}{2}} B(0, 1, 0, 0) = \hbar \sqrt{2} B(0, 1, 0, 0),$$

а з іншого боку – це

$$\begin{aligned} \hat{S}_{-} D(0, \alpha; 0, \alpha) &= \hbar \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \right\}^{\frac{1}{2}} D(0\alpha; 0\beta) + \\ &+ \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \right\}^{\frac{1}{2}} D(0\alpha; 0\beta) = \\ &= \hbar \times 1 \times \{D(0\beta; 0\alpha) + D(0\alpha; 0\beta)\}. \end{aligned}$$

Звідси $B(0, 1, 0, 0) = 1/\sqrt{2} \{D(0\beta; 0\alpha) + D(0\alpha; 0\beta)\}$.

Для знаходження $B(0, 0, 0, 0)$ треба скористатися тим, що B -функції ортонормовані. $\int B(0, 1, 0, 0) B(0, 0, 0, 0) dV = 0$.

За визначенням $B(0, 0, 0, 0) = b_1 D(0\beta; 0\alpha) + b_2 D(0\alpha; 0\beta)$, тоді $b_1 + b_2 = 0$ та $b_1^2 + b_2^2 = 1$. Звідки $b_1 = 1/\sqrt{2}$, $b_2 = -1/\sqrt{2}$. Тоді $B(0, 0, 0, 0) = 1/\sqrt{2} \{D(0\beta; 0\alpha) - D(0\alpha; 0\beta)\}$.

Таким чином, D -функції це функції $\Phi_{1,2,5,6}$ (2.92–2.93) і (2.95–2.96) підрозд. 2.3, а B -функції – це $\Phi_{1,2,3,4}$ (2.92–2.94).

Тепер розглянемо спін-орбітальну взаємодію, яка також вносить розщеплення рівнів. Для станів з певними L, S, M_L, M_S маємо:

$$\langle B(L, S, M'_L, M'_S) | \hat{H}_{LS} | B(L, S, M_L, M_S) \rangle = A \langle B(L, S, M'_L, M'_S) | \hat{L} \hat{S} | B(L, S, M_L, M_S) \rangle$$

У цьому виразі A , деяка стала, що залежить від n_i, l_i , а $\hat{L} \hat{S} = 1/2(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$. Матричні елементи для $\hat{H}_{LS}$ зручно обчислювати, якщо обрати як функції нульового наближення такі функції, які є власними функціями операторів $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2$.

Такі функції називають C -функціями. Їх шукають як лінійні комбінації вже відомих B -функцій: $C(J, M_J) = \sum_i c_i B_i$. Це роблять за допомогою

відповідних операторів підвищення та пониження: $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$.

Для дії цих операторів маємо такі співвідношення:

$$\hat{J}_{\pm} B(L, S, M_L, M_S) = \hat{L}_{\pm}(L, S, M_L, M_S) + \hat{S}_{\pm}(L, S, M_L, M_S),$$

$$\hat{J}_{\pm} C(J, M_J) = \hbar [J(J+1) - M_J(M_J \pm 1)]^{\frac{1}{2}} C(J, M_J \pm 1).$$

Дію $\hat{L}_{\pm}$ та $\hat{S}_{\pm}$ було визначено вище. Для визначення C -функцій також використовують ортогональність B - і C -функцій. Кількість C -функцій дорівнює кількості B -функцій.

У нашому випадку для терму 3S маємо $J_{\max} = J_{\min} = 1$, відповідно, число M_J має три значення $+1, 0, -1$, а для 1S – $J_{\max} = J_{\min} = 0$ і M_J одне – 0 . Таким чином, при спін-орбітальній взаємодії ані терм 3S , ані терм 1S розщеплення енергетичних рівнів (термів) за рахунок спін-орбітальної взаємодії (по J) не мають.

Терму 3S відповідають три C -функції: $C(1, 1) = B(0, 1, 0, 1)$, $C(1, 0) = B(0, 1, 0, 0)$, $C(1, -1) = B(0, 1, 0, -1)$. Терму 1S – $C(0, 0) = B(0, 0, 0, 0)$. При накладанні сталого магнітного поля відбувається розщеплення по M_J , одного рівня 3S $J = 1$ на три рівні та, умовно кажучи, одного 1S $J = 0$ на один.

Таким чином, загальна кількість мікростанів лишається незмінною, але відбувається підбір функцій під кожний енергетичний рівень при врахуванні взаємодій між електронами. У “нульовому” наближенні всі функції (у нашому випадку чотири) дають при обчисленні за ними однакову енергію, потім при врахуванні міжелектронної взаємодії відбувається “перегрупування” на 3 та 1 функцію, які “видають” два рівні енергії. Перші три функції дають один рівень, а одна – ще один. При “появі” спин-орбітальної взаємодії “перегрупування” таке саме “3–1”, “1–1”, але це справедливо лише для S термів, для решти відбувається розщеплення по J (див. рис. 2.15).

$$\begin{array}{lcl}
 {}^1S \quad \frac{1 \text{ B-функція}}{E_1^{B_1}} & {}^1S_1 \quad \frac{1 \text{ C-функція}}{J_{\max} = J_{\min} = 0} & \underline{\underline{M_J = 0}} \\
 \hline
 4 \text{ D-функції} & & \\
 E_1^{D_1} = E_2^{D_2} = & {}^3S \quad \frac{3 \text{ B-функції}}{E_2^{B_2} = E_3^{B_3} = E_4^{B_4}} & {}^1S_0 \quad \frac{3 \text{ C-функції}}{J_{\max} = J_{\min} = 1} \\
 = E_3^{D_3} = E_4^{D_4} & & \underline{\underline{M_J = +1}} \\
 & & \underline{\underline{M_J = 0}} \\
 & & \underline{\underline{M_J = -1}}
 \end{array}$$

35-2. Виходимо з термів конфігурації $npn'p$. Комбінуючи 1S з $l=1; s=1/2$, отримаємо терм 2P ; комбінація 1P з $l=1; s=1/2$ дає ${}^2S, {}^2P, {}^2D$, комбінація 1D з $l=1; s=1/2$ дає терм ${}^2P, {}^2D, {}^2F$; комбінація 3S з $l=1; s=1/2$ – ${}^2P, {}^4P$; комбінація 3P з $l=1; s=1/2$ – ${}^2S; {}^2P; {}^2D; {}^4S; {}^4P; {}^4D$ комбінація з $l=1; s=1/2$ – ${}^2P; {}^2D; {}^2F; {}^4P; {}^4D; {}^4F$.

У підсумку отримуємо 2 терми 2S ; 6 термів 2P ; 4 терми 2D ; 2 терми 2F ; один терм 4S ; три терми 4P ; 2 терми 4D та один 4F .

36-2. Вигляд D -функцій беремо з табл. 2.4, оскільки вони тожні наведеним там мікростанам з точністю до позначень. Спочатку знайдемо B -функції, що належать 1D -терму. Очевидно, що $B(2,0,2,0) = D(1\alpha; 1\beta)$.

Для знаходження $B(2,0,1,0)$ подіємо оператором $\hat{L}_-$ на обидві частини цієї рівності:

$$\hat{L}_- B(2,0,2,0) = 2\hbar B(2,0,1,0);$$

$$\hat{L}_- D(1\alpha; 1\beta) = \sqrt{2}\hbar [D(1\alpha; 0\beta) + D(0\alpha; 1\beta)] = \sqrt{2}\hbar [D(1\alpha; 0\beta) - D(0\alpha; 1\beta)]$$

$$B(2, 0, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\alpha; 0\beta) - D(1\beta; 0\alpha)].$$

Діючи на обидві сторони цієї рівності $\hat{L}_-$, отримаємо

$$B(2, 0, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{6}} [D(1\alpha; -1\beta) - D(1\beta; -1\alpha) + 2D(0\alpha; 0\beta)].$$

Так само, діючи оператором $\hat{L}_+$ на $B(2, 0, -2, 0)$, отримаємо решту B -функцій цього терму:

$$B(2, 0, -1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(0\alpha; -1\beta) + D(-1\alpha; 0\beta)].$$

Знайдемо тепер B -функції від 3P -терму.

Очевидно:

$$B(1, 1, 1, 1) = D(1\alpha; 0\alpha); \quad B(1, 1, 1, -1) = D(1\beta; 0\beta);$$

$$B(1, 1, -1, 1) = D(-1\alpha; 0\alpha); \quad B(1, 1, -1, -1) = D(-1\beta; 0\beta);$$

$$B(1, 1, 0, 1) = D(1\alpha; -1\alpha); \quad B(1, 1, 0, -1) = D(1\beta; -1\beta).$$

діючи оператором $\hat{S}_-$ на першу рівність, отримаємо

$$\hat{S}_- B(1, 1, 1, 1) = \hbar\sqrt{2}B(1, 1, 1, 0);$$

$$\hat{S}_- D(1\alpha, 0\alpha) = \hbar [D(1\beta; 0\alpha) + D(1\alpha; 0\beta)];$$

$$B(1, 1, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\beta; 0\alpha) + D(1\alpha; 0\beta)].$$

Аналогічно, діючи оператором $\hat{S}_-$ на $B(1, 1, -1, 1)$, отримаємо

$$B(1, 1, -1, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(0\alpha; -1\beta) + D(-1\alpha; 0\beta)].$$

Діючи оператором $\hat{S}_-$ на $B(1, 1, 0, 1)$, отримаємо

$$B(1, 1, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\beta; -1\alpha) + D(1\alpha; -1\beta)].$$

B -функція терм 1S , а саме $B(0,0,0,0)$, нормована і ортогональна до B -функцій з $M_L = 0$, $M_S = 0$, тобто до

$$B(2,0,0,0) = \frac{1}{\sqrt{6}} [D(1\alpha; -1\beta) - D(1\beta; -1\alpha) + 2D(0\alpha; 0\beta)];$$

$$B(1,1,0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\beta; -1\alpha) + D(1\alpha; -1\beta)].$$

З цих умов легко знаходиться функція

$$B(0,0,0,0) = \frac{1}{\sqrt{3}} [D(1\alpha; -1\beta) - D(1\beta; -1\alpha) - D(0\alpha; 0\beta)].$$

37-2. D -функції для конфігурації d^2 і значення $M_L \geq 0$ показано в табл. 1.

Таблиця 1. **D -функції та терми для конфігурації d^2**

$M_S \backslash M_L$	1		0		-1	
4			$D(2\alpha; 2\beta)$	1G		
3	$D(2\alpha; 1\alpha)$	3F	$D(2\alpha; 1\beta) \ D(2\beta; 1\alpha)$	1G 3F	$D(2\beta; 1\beta)$	3F
2	$D(2\alpha; 0\alpha)$	3F	$D(2\alpha; 0\beta) \ D(2\beta; 0\alpha)$ $D(1\alpha; 1\beta)$	1G $^3F \ ^1D$	$D(2\beta; 0\beta)$	3F
1	$D(2\alpha; -1\alpha)$ $D(1\alpha; 0\alpha)$	$^3F \ ^3P$	$D(2\alpha; -1\beta) \ D(2\beta; -1\alpha)$ $D(1\alpha; 0\beta) \ D(1\beta; 0\alpha)$	1G $^3F \ ^1D \ ^3P$	$D(2\beta; -1\beta)$ $D(1\beta; 0\beta)$	$^3F \ ^3P$
0	$D(2\alpha; -2\alpha)$ $D(1\alpha; -1\alpha)$	$^3F \ ^3P$	$D(2\alpha; -2\beta) \ D(2\beta; -2\alpha)$ $D(1\alpha; -1\beta) \ D(1\beta; -1\alpha)$ $D(0\alpha; 0\beta)$	1G $^3F \ ^1D \ ^3P$ 1S	$D(2\beta; -2\beta)$ $D(2\beta; -1\beta)$	$^3F \ ^3P$

D -функції для від'ємних значень проекції L_z виписуються аналогічно.

38-2. Знайдемо B -функції, що належать терму 1G . Очевидно, що $B(4, 0, 4, 0) = D(2\alpha; 2\beta)$. Діючи оператором $\hat{L}_-$ на обидві сторони цієї рівності, маємо

$$B(4, 0, 3, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(2\alpha; 1\beta) - D(2\beta; 1\alpha)].$$

Продовжуючи таким самим чином, маємо

$$B(4, 0, 2, 0) = \frac{1}{\sqrt{14}} [\sqrt{3}D(2\alpha; 0\beta) - \sqrt{8}D(1\alpha; 1\beta) - \sqrt{3}D(2\beta; 0\alpha)];$$

$$B(4, 0, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{7}} \left[\sqrt{3}D(1\alpha; 0\beta) - \frac{1}{\sqrt{2}}D(2\alpha; -1\beta) - \sqrt{3}D(1\beta; 0\alpha) - \frac{1}{\sqrt{2}}D(2\beta; -1\alpha) \right];$$

$$\begin{aligned} B(4, 0, 0, 0) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{140}} [6\sqrt{2}D(0\alpha; 0\beta) + 4\sqrt{2}D(1\alpha; -1\beta) - \sqrt{2}D(2\alpha; -2\beta) - 4\sqrt{2}D(1\beta; -1\alpha) - \sqrt{2}D(2\beta; -2\alpha)]. \end{aligned}$$

Тепер знайдемо B -функції терму 3F . Очевидно, що

$$B(3, 1, 3, 1) = D(2\alpha; 1\alpha); \quad B(3, 1, 1, -1) = D(2\beta; 1\beta);$$

$$B(3, 1, 2, 1) = D(2\alpha; 0\alpha); \quad B(3, 1, 2, -1) = D(2\beta; 0\beta).$$

За допомогою оператора $\hat{S}_-$ отримаємо

$$\hat{S}_-B(3, 1, 3, 1) = \sqrt{2}B(3, 1, 3, 0); \quad \hat{S}_-D(2\alpha; 1\alpha) = D(2\beta; 1\alpha) + D(2\alpha; 1\beta).$$

$$\text{Тому } B(3, 1, 3, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(2\beta; 1\alpha) + D(2\alpha; 1\beta)].$$

Діючи оператором $\hat{S}_-$ на функцію $B(3, 1, 2, 1) = D(2\alpha; 0\alpha)$, отримаємо

$$B(3, 1, 2, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(2\beta; 0\alpha) + D(2\alpha; 0\beta)].$$

Далі, діючи $\hat{L}_-$ на функцію $B(3, 1, 2, 1) = D(2\alpha; 0\alpha)$ маємо

$$B(3, 1, 1, 1) = \frac{1}{\sqrt{10}} [2D(1\alpha; 0\alpha) + \sqrt{6}D(2\alpha; -1\beta)].$$

Потім застосуємо $\hat{L}_-$ до $B(3, 1, 2, -1) = D(2\beta; 0\beta)$.

Тоді отримаємо $B(3,1,1,-1) = \frac{1}{\sqrt{10}} [2D(1\beta; 0\beta) + \sqrt{6}D(2\beta; -1\beta)]$.

Далі, діючи оператором $\hat{S}_-$ на функцію $B(3,1,1,1)$, отримаємо

$$B(3,1,1,0) = \frac{1}{\sqrt{10}} [\sqrt{2}D(1\beta; 0\alpha) - \sqrt{2}D(1\alpha; 0\beta) + \sqrt{3}D(2\beta; -1\alpha) - \sqrt{3}D(2\alpha; -1\beta)].$$

Аналогічно, діючи оператором $\hat{L}_-$ на функцію $B(3,1,1,1)$, отримаємо

$$B(3,1,0,1) = \frac{1}{\sqrt{5}} [2D(1\alpha; -1\alpha) + D(2\alpha; -2\alpha)].$$

Застосовуючи $\hat{L}_-$ до $B(3,1,1,-1)$, маємо

$$B(3,1,0,-1) = \frac{1}{\sqrt{5}} [2D(1\beta; -1\beta) + D(2\beta; -2\beta)].$$

Нарешті, діючи на $B(3,1,0,1)$ оператором $\hat{S}_-$ маємо

$$B(3,1,0,0) = \frac{1}{\sqrt{10}} [\sqrt{2}D(1\beta; -1\alpha) + 2D(1\alpha; -1\beta) + D(2\beta; -2\alpha) + D(2\alpha; -2\beta)].$$

Таким чином, ми знайшли всі B -функції, що належать терму 3F .

Тепер отримаємо B -функції 1D -терму. Функція $B(2,0,2,0)$ ортогональна функціям

$$B(4,0,2,0) = \frac{1}{\sqrt{14}} [\sqrt{3}D(2\alpha; 0\beta) + \sqrt{8}D(1\alpha; 1\beta) - \sqrt{3}D(2\beta; 0\alpha)]$$

$$B(3,1,2,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(2\beta; 0\alpha) + D(2\alpha; 0\beta)].$$

Нехай вона має вигляд

$$B(2,0,2,0) = b_1 D(2\alpha; 0\beta) + b_2 D(1\alpha; 1\beta) + b_3 D(2\beta; 0\alpha),$$

де b_i – коефіцієнти, які треба визначити. Тоді з умов ортогональності й нормування маємо

$$\left. \begin{aligned} \sqrt{3}b_1 + \sqrt{8}b_2 - \sqrt{3}b_3 &= 0; \\ b_1 + b_3 &= 0; \\ b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 &= 1. \end{aligned} \right\}$$

Звідси $b_1 = \sqrt{\frac{2}{7}}$, $b_2 = -\sqrt{\frac{3}{7}}$, $b_3 = -\sqrt{\frac{2}{7}}$

i

$$B(2, 0, 2, 0) = \frac{1}{\sqrt{7}} \left[\sqrt{2}D(2\alpha; 0\beta) - \sqrt{3}D(1\alpha; 1\beta) - \sqrt{2}D(2\beta; 0\alpha) \right].$$

Діючи оператором $\hat{L}_-$ на цю функцію два рази, отримаємо

$$B(2, 0, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{14}} \left[\sqrt{6}D(2\alpha; -1\beta) - D(1\alpha; 0\beta) + D(1\beta; 0\alpha) - \sqrt{6}D(2\beta; -1\alpha) \right]$$

i

$$B(2, 0, 0, 0) = \frac{1}{\sqrt{14}} \left[D(1\alpha; -1\beta) + 2D(2\alpha; -2\beta) - 2D(0\alpha; 0\beta) - D(1\beta; -1\alpha) - 2D(2\beta; -2\alpha) \right].$$

Отже, знайшли всі B -функції, що відносяться до терму 1D .

Тепер знайдемо функції 3P -терму. Функція $B(1, 1, 1, 1)$ ортогональна до вже знайденої функції $B(3, 1, 1, 1)$. Нехай $B(1, 1, 1, 1) = b_1D(1\alpha; 0\alpha) + b_2D(2\alpha; -1\alpha)$. Тоді з умови ортогональності та нормування випливає, що

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{10}} (2b_1 + \sqrt{6}b_2) &= 0, \\ b_1^2 + b_2^2 &= 1. \end{aligned} \right\}$$

i

$$B(1, 1, 1, 1) = \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\sqrt{3}D(1\alpha; 0\alpha) - \sqrt{2}D(2\alpha; -1\alpha) \right].$$

Аналогічно

$$B(1, 1, 1, -1) = \frac{1}{\sqrt{5}} \left[\sqrt{3}D(1\beta; 0\beta) - \sqrt{2}D(2\beta; -1\beta) \right].$$

Діючи на функцію $B(1, 1, 1, 1)$ оператором $\hat{S}_-$ отримаємо

$$B(1, 1, 1, 0) = \frac{1}{\sqrt{10}} \left[\sqrt{3}D(1\beta; 0\alpha) + \sqrt{3}D(1\alpha; 0\beta) - \sqrt{2}D(2\beta; -1\alpha) - \sqrt{2}D(2\alpha; -1\beta) \right].$$

Решта функцій 3P -терму отримаємо, діючи на останні три B -функції оператором $\hat{L}_-$:

$$B(1,1,0,1) = \frac{1}{\sqrt{5}} [D(1\alpha; -1\alpha) - 2D(2\alpha; -2\alpha)];$$

$$B(1,1,0,-1) = \frac{1}{\sqrt{5}} [D(1\beta; -1\beta) - 2D(2\beta; -2\beta)];$$

$$B(1,1,0,0) = \frac{1}{\sqrt{10}} [D(1\beta; -1\alpha) + 2D(1\alpha; -1\beta) - 2D(2\beta; -2\alpha) - 2D(2\alpha; -2\beta)].$$

Залишилося знайти B -функцію 1S -терму, тобто $B(0,0,0,0)$, яка має бути ортогональна до функцій $B(1,1,0,0)$, $B(2,0,0,0)$, $B(3,1,0,0)$ і $B(4,0,0,0)$.

Шукаємо її в такому вигляді:

$$B(0,0,0,0) = b_1 D(2\alpha; -2\beta) + b_2 D(2\beta; -2\alpha) + \\ + b_3 D(1\alpha; -1\beta) + b_4 D(1\beta; -1\alpha) + b_5 D(0\alpha; 0\beta).$$

З умов ортогональності й нормування для коефіцієнтів b_i у функції $B(0,0,0,0)$ маємо такі рівняння:

$$\sqrt{2}b_1 - \sqrt{2}b_2 + 4\sqrt{2}b_3 - 4\sqrt{2}b_4 + 6\sqrt{2}b_5 = 0 \text{ (ортогональність до } B(4,0,0,0));$$

$$b_1 + b_2 + 2b_3 + 2b_4 = 0 \text{ (ортогональність до } B(3,1,0,0));$$

$$2b_1 - 2b_2 + b_3 - b_4 + 2b_5 = 0 \text{ (ортогональність до } B(2,0,0,0));$$

$$-2b_1 - 2b_2 + b_3 + b_4 = 0 \text{ (ортогональність до } B(1,1,0,0));$$

$$b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 + b_5^2 = 1 \text{ (нормування)}.$$

Із цих рівнянь отримуємо

$$B(0,0,0,0) = \frac{1}{\sqrt{5}} [D(2\alpha; -2\beta) + D(2\beta; -2\alpha) - D(1\alpha; -1\beta) + D(1\beta; -1\alpha) + D(0\alpha; 0\beta)].$$

39-2. У випадку конфігурації f^2 загальне число D -функцій дорівнює $C_{2(2l+1)}^2 = C_{14}^2 = 91$

Терми даної конфігурації знаходяться з відповідної таблиці D -функцій (табл. 2). Оскільки вона громіздка наведемо лише ті D -функції, для яких $M_L \geq 0$, $M_S \geq 0$.

Отже, конфігурація f^2 має терми $^1I, ^3H, ^1G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$.

40-2. Очевидно (див. табл. 2), що $B(6,0,6,0) = D(3\alpha; 3\beta)$. Діючи оператором $\hat{L}_-$, отримаємо

$$B(6,0,5,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(3\alpha; 2\beta) - D(3\beta; 2\alpha)];$$

$$B(6,0,4,0) = \frac{1}{\sqrt{22}} [2\sqrt{3}D(2\alpha; 2\beta) + \sqrt{5}D(3\alpha; 1\beta) - \sqrt{5}D(3\beta; 1\alpha)].$$

Зрозуміло, що $B(5,1,5,1) = D(3\alpha; 2\alpha)$.

Діючи оператором $\hat{S}_-$, отримаємо

$$B(5,1,5,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(3\alpha; 2\beta) + D(3\beta; 2\alpha)]$$

Крім того, $B(5,1,4,1) = D(3\alpha; 1\alpha)$. Діючи оператором $\hat{S}_-$, отримаємо

$$B(5,1,4,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(3\alpha; 1\beta) + D(3\beta; 1\alpha)].$$

Функція, $B(4,0,4,0)$ має бути ортогональна до функцій $B(6,0,4,0)$ і $B(5,1,4,0)$.

Нехай

$$B(4,0,4,0) = b_1 D(3\alpha; 1\beta) + b_2 D(3\beta; 1\alpha) + b_3 D(2\alpha; 2\beta),$$

де b_i – поки що невизначені коефіцієнти. Тоді з умов ортогональності та нормування

$$\left. \begin{aligned} b_1 \sqrt{5} - b_2 \sqrt{5} + 2\sqrt{3}b_3 &= 0; \\ b_1 + b_2 &= 0; \\ b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 &= 1. \end{aligned} \right\}$$

$$\text{Із цієї системи } B(4,0,4,0) = \frac{1}{\sqrt{11}} [\sqrt{3}D(3\alpha; 1\beta) - \sqrt{3}D(3\beta; 1\alpha) - \sqrt{5}D(2\alpha; 2\beta)].$$

Таблиця 2. *D*-функції та терми для конфігурації f^2

$M_S \backslash M_L$	1		0	
6			$D(3\alpha; 3\beta)$	1I
5	$D(3\alpha; 2\alpha)$	3H	$D(3\alpha; 2\beta) \ D(3\beta; 2\alpha)$	$^1I \ ^3H$
4	$D(3\alpha; 1\alpha)$	3H	$D(3\alpha; 1\beta) \ D(3\beta; 1\alpha)$ $D(2\alpha; 2\beta)$	$^1I \ ^3H \ ^1G$
3	$D(3\alpha; 0\alpha)$ $D(2\alpha; 1\alpha)$	$^3H \ ^3F$	$D(3\alpha; 0\beta) \ D(3\beta; 0\alpha)$ $D(2\alpha; 1\beta) \ D(2\beta; 1\alpha)$	$^1I \ ^3H \ ^1G \ ^3F$
2	$D(3\alpha; -1\alpha)$ $D(2\alpha; 0\alpha)$	$^3H \ ^3F$	$D(2\alpha; 0\beta) \ D(2\beta; 0\alpha)$ $D(3\alpha; -1\beta) \ D(3\beta; -1\alpha)$ $D(1\alpha; 1\beta)$	$^1I \ ^3H \ ^1G \ ^3F \ ^1D$
1	$D(2\alpha; -1\alpha)$ $D(3\alpha; -2\alpha)$ $D(1\alpha; 0\alpha)$	$^3H \ ^3F \ ^3P$	$D(1\alpha; 0\beta) \ D(2\alpha; -1\beta)$ $D(2\beta; -1\alpha) \ D(3\alpha; -2\beta)$ $D(3\beta; -2\alpha) \ D(0\alpha; 1\beta)$	$^1I \ ^3H \ ^1G \ ^3F \ ^1D$ 3P
0	$D(1\alpha; -1\alpha)$ $D(2\alpha; -2\alpha)$ $D(3\alpha; -3\alpha)$	$^3H \ ^3F \ ^3P$	$D(0\alpha; 0\beta) \ D(3\alpha; -3\beta)$ $D(1\alpha; -1\beta) \ D(-1\alpha; 1\beta)$ $D(2\alpha; -2\beta) \ D(2\beta; -2\alpha)$ $D(3\beta; -3\alpha)$	$^1I \ ^3H \ ^1G \ ^3F \ ^1D$ $^3P \ ^1S$

41-2. Загальне число *D*-функцій для конфігурації l^n дорівнює $C_{2(2l+1)}^2$, тобто для конфігурації p^3 , для якої $l=1$; $n=3$; $C_6^3=20$. *D*-функції та терми показані в табл. 3. Таким чином, конфігурація p^3 має такі терми: 2D , 2P , 4S .

42-2. З табл. 3 випливає, що $B(2, \frac{1}{2}, 2, \frac{1}{2}) = D(1\alpha; 1\beta; 0\alpha)$. Діючи оператором $\hat{L}_-$, отримаємо

$$B(2, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\alpha; 1\beta; -1\alpha) - D(1\alpha; 0\alpha; 0\beta)].$$

Функція $B(1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ ортогональна до функції $B(2, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$, тому $B(1, \frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\alpha; 1\beta; -1\alpha) + D(1\alpha; 0\alpha; 0\beta)]$.

Діючи на дві останні функції оператором $\hat{L}_-$, отримаємо

$$B(2, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2D(1\alpha; 0\beta; -1\alpha) - D(1\alpha; 0\alpha; -1\beta) - D(1\beta; 0\alpha; -1\alpha)].$$

Очевидно, що $B(0, \frac{3}{2}, 0, \frac{3}{2}) = D(1\alpha; 0\alpha; -1\alpha)$.

$$B(1, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [D(1\alpha; 0\alpha; -1\beta) - D(1\beta; 0\alpha; -1\alpha)]$$

Діючи оператором $\hat{S}_-$, знаходимо

$$B(0, \frac{3}{2}, 0, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} [D(1\beta; 0\alpha; -1\alpha) + D(1\alpha; 0\beta; -1\alpha) + D(1\alpha; 0\alpha; -1\beta)].$$

Таблиця 3. D -функції та терми для конфігурації p^3

M_S M_L		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$		$-\frac{1}{2}$		$-\frac{3}{2}$	
2			$D(1\alpha; 1\beta; 0\alpha)$	2D	$D(1\beta; 1\alpha; 0\beta)$	2D		
1			$D(1\alpha; 0\alpha; 0\beta)$ $D(1\alpha; 1\beta; -1\alpha)$	2D 2P	$D(1\beta; 0\beta; 0\alpha)$ $D(1\beta; 1\alpha; -1\beta)$	2D 2P		
0	4S	$D(1\alpha; 0\alpha; -1\alpha)$	$D(1\alpha; 0\alpha; -1\beta)$ $D(1\alpha; 0\beta; -1\alpha)$ $D(1\beta; 0\alpha; -1\alpha)$	2D 2P 4S	$D(1\beta; 0\beta; -1\alpha)$ $D(1\beta; 0\alpha; -1\beta)$ $D(1\alpha; 0\beta; -1\beta)$	2D 2P 4S	$D(1\beta; 0\beta; -1\beta)$	4S
-1			$D(-1\alpha; 0\alpha; 0\beta)$ $D(-1\alpha; -1\beta; 1\alpha)$	2D 2P	$D(-1\beta; 0\beta; 0\alpha)$ $D(-1\beta; -1\alpha; 1\beta)$	2D 2P		
-2			$D(-1\alpha; -1\beta; 0\alpha)$	2D	$D(-1\beta; -1\alpha; 0\beta)$	2D		

43-2. Згідно із загальним правилом число D -функцій для конфігурації l^n дорівнює $C_{2(2l+1)}^n$. Для $d^3 - C_{10}^3 = 120$. D -функції показано в табл. 4.

Таблиця 4 D-функції та терми для конфігурації d^3

$M_S \backslash M_L$		$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	
5			$D(2\alpha; 2\beta; 1\alpha)$	2H
4			$D(2\alpha; 2\beta; 0\alpha) D(2\alpha; 1\alpha; 1\beta)$	$^2H \ ^2G$
3	4F	$D(2\alpha; 1\alpha; 0\alpha)$	$D(2\alpha; 2\beta; -1\alpha) D(2\alpha; 1\alpha; 0\beta)$ $D(2\alpha; 1\beta; 0\alpha) D(2\beta; 1\alpha; 0\alpha)$	$^2H \ ^2G$ $^4F \ ^2F$
2	4F	$D(2\alpha; 1\alpha; -1\alpha)$	$D(2\alpha; 2\beta; -2\alpha) D(2\beta; 1\alpha; -1\alpha)$ $D(2\alpha; 1\alpha; -1\beta) D(2\alpha; 0\alpha; 0\beta)$ $D(2\alpha; 1\beta; -1\alpha) D(1\alpha; 1\beta; 0\alpha)$	$^2H \ ^2G$ $^4F \ ^2F$ $^2D \ ^2D$
1	4F 4P	$D(2\alpha; -1\alpha; 0\alpha)$ $D(2\alpha; 1\alpha; -2\alpha)$	$D(2\alpha; -1\alpha; 0\beta) D(2\alpha; 1\beta; -2\alpha)$ $D(2\alpha; -1\beta; 0\alpha) D(2\beta; 1\alpha; -2\alpha)$ $D(2\beta; -1\alpha; 0\alpha) D(1\alpha; 0\alpha; 0\beta)$ $D(2\alpha; 1\alpha; -2\beta) D(1\alpha; 1\beta; -1\alpha)$	$^2H \ ^2G$ $^4F \ ^2F$ $^2D \ ^2D$ $^4P \ ^2P$
0	4F 4P	$D(0\alpha; 1\alpha; -1\alpha)$ $D(0\alpha; 2\alpha; -2\alpha)$	$D(0\alpha; 1\alpha; -1\beta) D(0\beta; 2\alpha; -2\alpha)$ $D(0\alpha; 1\beta; -1\alpha) D(0\alpha; 2\beta; -2\alpha)$ $D(0\beta; 1\alpha; -1\alpha) D(2\alpha; -1\alpha; -1\beta)$ $D(0\alpha; 2\alpha; -2\beta) D(-2\alpha; 1\alpha; 1\beta)$	$^2H \ ^2G$ $^4F \ ^2F$ $^2D \ ^2D$ $^4P \ ^2P$

Отже, конфігурація d^3 має такі терми: $^2H \ ^2G \ ^4F \ ^2F \ ^2D \ ^4P \ ^2P$.

44-2. Очевидно (див. табл. 4), що $B(5, \frac{1}{2}, 5, \frac{1}{2}) = D(2\alpha; 2\beta; 1\alpha)$. Використовуючи оператор $\hat{L}_-$, отримаємо

$$B(5, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{10}} [2D(2\alpha; 1\beta; 1\alpha) + \sqrt{6}D(2\alpha; 2\beta; 0\alpha)];$$

$$B(5, \frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{30}} [\sqrt{6}D(2\alpha; 2\beta; -1\alpha) - 2D(2\alpha; 1\alpha; 0\beta) - 4D(2\alpha; 1\beta; 0\alpha) - 2D(2\beta; 1\alpha; 0\alpha)];$$

$$B(5, \frac{1}{2}, 2, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{30}} \left[D(2\alpha; 2\beta; -2\alpha) + 3D(2\alpha; 1\beta; -1\alpha) - 2D(2\beta; 1\alpha; -1\alpha) - 3D(2\alpha; 0\alpha; 0\beta) - \right. \\ \left. - D(2\alpha; 1\alpha; -1\beta) + \sqrt{6}D(1\alpha; 1\beta; 0\alpha) \right];$$

Знайдемо функцію $B(4, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2})$ з умов ортогональності до функції $B(5, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2})$ і нормування.

Нехай $B(4, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2}) = b_1 D(2\alpha; 1\beta; 1\alpha) + b_2 D(2\alpha; 2\beta; 0\alpha)$. Тоді

$$\left. \begin{aligned} 2b_1 + \sqrt{6}b_2 &= 0; \\ b_1^2 + b_2^2 &= 1. \end{aligned} \right\}$$

і

$$B(4, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{10}} [2D(2\alpha; 2\beta; 0\alpha) + \sqrt{6}D(2\alpha; 1\beta; 1\alpha)].$$

Діючи послідовно оператором $\hat{L}_-$, отримуємо

$$B(4, \frac{1}{2}, 4, \frac{1}{2}) = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{140}} \left[4D(2\beta; 1\alpha; -1\alpha) - \sqrt{\frac{2}{3}}D(1\alpha; 1\beta; 0\alpha) - 4D(2\alpha; 0\alpha; 0\beta) - D(2\alpha; 1\beta; -1\alpha) - \right. \\ \left. - 3D(2\alpha; 1\alpha; -1\beta) - 2D(2\alpha; 2\beta; -2\alpha) \right].$$

Знайдемо функції терму 4F . Очевидно, що $B(3, \frac{3}{2}, 3, \frac{3}{2}) = D(2\alpha; 1\alpha; 0\alpha)$.

Діючи оператором $\hat{S}_-$, отримаємо

$$B(3, \frac{1}{2}, 3, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}} [D(2\beta; 1\alpha; 0\alpha) + D(2\alpha; 1\beta; 0\alpha) + D(2\alpha; 1\alpha; 0\beta)].$$

45-2. Для терму 3D , за визначенням, $L = 2$, $S = 1$ та існує $(2L + 1) \times (2S + 1) = 15$ B -функцій. Позначимо:

$$B(2, 1, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S);$$

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

Очевидно, що $C(3, 3) = B(2, 1)$. Визначимо $C(3, 2)$.

$$\hat{J}_- C(3, 3) = \sqrt{6} C(3, 2);$$

$$\hat{J}_- B(2, 1) = (\hat{L}_- + \hat{S}_-) B(2, 1) = 2B(1, 1) + \sqrt{2} B(2, 0);$$

$$C(3, 2) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2B(1, 1) + \sqrt{2} B(2, 0)].$$

Функція $C(2, 2)$ ортогональна до функції $C(3, 2)$. Нехай $C(2, 2) = c_1 B(1, 1) + c_2 B(2, 0)$. Тоді

$$\left. \begin{aligned} 2c_1 + \sqrt{2}c_2 &= 0; \\ c_1^2 + c_2^2 &= 1. \end{aligned} \right\}$$

Звідси

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad c_2 = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}; \quad C(2, 2) = \frac{1}{\sqrt{3}} B(1, 1) - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} B(2, 0).$$

46-2. Для терму 2F маємо $L = 3$, $S = \frac{1}{2}$.

Позначимо, як і раніше $B(2, 1, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S)$;

$$B(3, \frac{1}{2}, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S).$$

Для цього терму маємо $(2L + 1) \times (2S + 1) = 14$ B -функцій для значень

$$M_L = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3; \quad M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$$

Очевидно, що

$$C(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}) = B(3, \frac{1}{2}); \quad C(\frac{7}{2}, -\frac{7}{2}) = B(-3, -\frac{1}{2}).$$

Застосовуючи до першої рівності оператор $\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_-$ отримаємо

$$C(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}) = \frac{1}{\sqrt{7}} \left[\sqrt{6} B(2, \frac{1}{2}) + B(3, -\frac{1}{2}) \right].$$

З умов ортогональності та нормування знайдемо

$$C(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}) = \frac{1}{\sqrt{7}} \left[B(2, \frac{1}{2}) + \sqrt{6} B(3, -\frac{1}{2}) \right].$$

47-2. Для терму 3F $L = 3$, $S = 1$ маємо $(2L+1) \times (2S+1) = 21$ B -функцій для значень $M_L = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ та $M_S = -1, 0, 1$.

Позначимо $B(3, 1, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S)$. Очевидно, що $C(4, 4) = B(3, 1)$. Діючи оператором $\hat{J}_-$, отримаємо

$$C(4, 3) = \sqrt{\frac{3}{2}} B(2, 1) + \frac{1}{2} B(3, 0).$$

Використовуючи умови ортогональності та нормування, визначимо

$$C(3, 3) = \frac{1}{2} B(2, 1) - \frac{\sqrt{3}}{2} B(3, 0).$$

48-2. Для терму 2G $L = 4$, $S = \frac{1}{2}$ й існує $(2L+1) \times (2S+1) = 18$ B -функцій зі значеннями $M_L = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ та $M_S = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Позначимо

$B(4, \frac{1}{2}, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S)$. Відразу можна написати, що $C(\frac{9}{2}, \frac{9}{2}) = B(4, \frac{1}{2})$.

Діючи оператором $\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_-$, отримаємо

$$C(\frac{9}{2}, \frac{7}{2}) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} B(3, \frac{1}{2}) + \frac{1}{3} B(4, -\frac{1}{2}).$$

Для знаходження $C(\frac{7}{2}, \frac{7}{2})$ використовуємо умови ортогональності та нормування:

$$C(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}) = \frac{1}{3}B(3, \frac{1}{2}) - \frac{2\sqrt{2}}{3}B(4, -\frac{1}{2}).$$

49-2. Для терму 2P $L = 1$, $S = \frac{1}{2}$, маємо $(2L + 1) \times (2S + 1) = 6$ B -функцій.

Позначимо $B(1, \frac{1}{2}, M_L, M_S) \equiv B(M_L, M_S)$. Із цього терму утворюються два терми: ${}^2P_{1/2}$ ($J = \frac{1}{2}$, дві C -функції) і ${}^2P_{3/2}$ ($J = \frac{3}{2}$, чотири C -функції). Визначимо C -функції для терми ${}^2P_{3/2}$. Очевидно, що

$$C(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}) = B(1, \frac{1}{2}); \quad C(\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}) = B(-1, -\frac{1}{2}).$$

Застосовуючи оператори $\hat{J}_-$ і $\hat{J}_+$, отримаємо

$$C(\frac{3}{2}, \frac{1}{2}) = \sqrt{\frac{2}{3}}B(0, \frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{3}}B(1, -\frac{1}{2});$$

$$C(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}) = \sqrt{\frac{2}{3}}B(0, -\frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{3}}B(-1, \frac{1}{2}).$$

Для терму ${}^2P_{1/2}$ функція $C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ортогональна до функції $C(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$, а функція $C(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})$ – до функції $C(\frac{3}{2}, -\frac{1}{2})$.

З цих умов і нормування маємо

$$C(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}}B(0, \frac{1}{2}) - \sqrt{\frac{2}{3}}B(1, -\frac{1}{2});$$

$$C(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{3}}\sqrt{\frac{2}{3}}B(0, -\frac{1}{2}) + \sqrt{\frac{2}{3}}B(-1, \frac{1}{2}).$$

Розділ 3

1-3. LiF – 87,9 %; NaCl – 85,4 %; CsBr – 88,7 %.

2-3. Після підстановки $r_{AB} = \infty$ у формулу (3.55) дістанемо невизначеність типу $0 \times \infty$. Щоб довести, що $S_{AB} \rightarrow 0$ при $r_{AB} \rightarrow \infty$ треба двічі застосувати правило Лопіталя.

4-3. $P_{HF} = 46\%$; $P_{HCl} = 14,2\%$; $P_{HBr} = 12,5\%$; $P_{HI} = 2,1\%$.

5-3. Нехай $\psi_0 = 1s_A = Ne^{-r_A}$. Ураховуючи, що ψ_0 нормована, для енергії H_2^+ отримаємо

$$\begin{aligned} E_{H_2^+} &= \int 1s_A \hat{H} 1s_A dV = \int 1s_A \hat{H}_A 1s_A dV + \int 1s_A \left(-\frac{e^2}{r_B} \right) 1s_A dV + \\ &+ \int 1s_A \frac{e^2}{r_{AB}} 1s_A dV = E_H + C + \frac{e^2}{r_{AB}}, \end{aligned}$$

де

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A}.$$

$$\text{Енергія зв'язку } \Delta E = E_{H_2^+} - E_H = C + \frac{e^2}{r_{AB}}.$$

Згідно з формулою (3.54) C (в атомних одиницях)

$$C = -\frac{1}{r_{AB}} \left[1 - e^{-2r_{AB}} (1 + r_{AB}) \right].$$

Отже, ΔE (в атомних одиницях)

$$\Delta E = e^{-2r_{AB}} \frac{(1 + r_{AB})}{r_{AB}}.$$

Ця величина додатна за будь-яких значень r_{AB} і монотонно зменшується від ∞ до 0 при зміні r_{AB} від 0 до ∞ .

6-3. Для обчислення ΔE використаємо формулу (3.51) і формули (3.56), (3.54), (3.55) для β , C і S . В атомних одиницях r_{AB} дорівнює: а) 2; б) 2,5; в) 3. Значення ΔE в атомних одиницях переводимо в електрон-вольти й отримуємо: 2 становить 1,44 еВ; 2,5 – 1,76 еВ; 3 – 1,63 еВ відповідно. Значення б) майже збігається з мінімумом для ΔE_S .

7-3. Вважаючи, що $\beta_{AB} \ll |E_B - E_A|$, згідно з формулою (3.68) одержимо

$$\frac{|c_B^2|}{|c_A^2|} = \frac{\beta_{AB}^2}{|E_B - E_A|} = \frac{1}{16}, \text{ звідки } q_A = 1 - 2|c_A^2| = -0,88, \text{ а } q_B = +0,88.$$

8-3. Із трьох АО: ϕ_A , ϕ_B і ϕ_C конструємо три МО – ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 :

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= c_{1A}\phi_A + c_{1B}\phi_B + c_{1C}\phi_C; \\ \psi_2 &= c_{2A}\phi_A + c_{2B}\phi_B + c_{2C}\phi_C; \\ \psi_3 &= c_{3A}\phi_A + c_{3B}\phi_B + c_{3C}\phi_C. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Відповідний детермінант (при нехтуванні інтегралами перекриття) такий:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} & H_{AC} \\ H_{BA} & H_{BB} - E & H_{BC} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

Усі атоми рівноцінні, тому $H_{AA} = H_{BB} = H_{CC} = E_x$. Вони розташовані на однаковій відстані один від одного, тому всі $H_{ij} = \beta$. Це перетворює вираз (2) на такий детермінант:

$$\begin{vmatrix} E_x - E & \beta & \beta \\ \beta & E_x - E & \beta \\ \beta & \beta & E_x - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

Позначивши $\frac{E_x - E}{\beta} = \gamma$, дістанемо

$$\begin{vmatrix} \gamma & 1 & 1 \\ 1 & \gamma & 1 \\ 1 & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

що дає: $(\gamma - 1)2(\gamma + 2) = 0$; $\gamma_1 = -2$; $\gamma_{2,3} = 1$. (5)

Отже, енергії МО такі:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= E_x + 2\beta; \\ E_{2,3} &= E_x - \beta. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Формулу (6) використано в тексті – (3.73).

9-3. $\psi_b = 0,32\phi_{Li} + 0,95\phi_H$, де ϕ_{Li} та ϕ_H – атомні орбіталі.

10-3. 1,06 нм.

12-3. $r_{AB} = 2,104$ (в атомних одиницях) = 0,111 нм.

13-3. а) $\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$; б) $\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$.

14-3. $E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} = \frac{c_1^2 H_{AA} + 2c_1 c_2 H_{AB} + c_2^2 H_{AA}}{c_1^2 + 2c_1 c_2 S + c_2^2}$ (ураховано, що

$H_{AA} = H_{BB}$). З умов $\left(\frac{\partial E}{\partial c_1}\right)_{c_2=const} = 0$ та $\left(\frac{\partial E}{\partial c_2}\right)_{c_1=const} = 0$.

Маємо

$$c_1 (H_{AA} - E) + c_2 (H_{AB} - ES) = 0$$

$$c_1 (H_{AB} - ES) + c_2 (H_{AA} - E) = 0$$

Розв'язуючи відповідний детермінант, отримуємо вирази (а) і (б).

17-3. $E_{Li_2} = \frac{2}{1+S} (H_{AA} + H_{AB})$. (1). $H_{AA} = E_{Li} = -I_{Li} = -5,39$ еВ.

$$D_{\text{дис. Li}_2} = 2E_{\text{Li}} - E_{\text{Li}_2} = 2H_{AA} - \frac{2(H_{AA} + H_{AB})}{1+S} = \frac{2(H_{AA}S - H_{AB})}{1+S} = 1,03 \text{ eВ.} \quad (2)$$

$$E_{\sigma_g - \sigma_u^*} = \frac{1}{1-S}(H_{AA} - H_{AB}) - \frac{1}{1+S}(H_{AA} + H_{AB}) = \frac{2(H_{AA}S - H_{AB})}{1-S^2} = 1,74 \text{ eВ.} \quad (3)$$

Зіставивши (3) і (2) знаходимо $S = 0,408$. Далі знаходимо $H_{AB} = -2,92 \text{ eВ}$. І нарешті, $I_{\text{Li}_2} = -\frac{1}{1+S}(H_{AA} + H_{AB}) = 5,90 \text{ eВ}$.

18-3. 15,93 eВ.

19-3. Основні терми:

1) $^2\Pi_u$; 2) $^2\Sigma_g^+$; 3) $^2\Sigma_g^+$ 4) $^2\Pi_g$; 5) $^2\Pi_g$; 6) $^2\Pi_g$; 7) $^2\Pi_g$; 8) $^2\Sigma_u^+$.

20-3. а) $\Delta E = E_{H_3} - 3E_H^0 = 3\beta$; б) $\Delta E = E_{H_3} - 3E_H^0 = 2\sqrt{2}\beta = 2,82\beta$.

Отже, система а) стійкіша, оскільки $\beta < 0$.

Розділ 4

1-4. sp^2 -ГО шукаємо як ЛКАО, тобто

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y; \\ \chi_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y; \\ \chi_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y. \end{aligned} \right\}$$

При нормуванні s -АО χ_2 . s -АО дають однаковий додатний внесок у всі ГО, отже, $a_1 = a_2 = a_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

Вважаємо, що χ_1 орієнтована вздовж осі x (у додатному напрямку), отже, $c_1 = 0$ (внесок p_y -АО дорівнює нулю), і внаслідок нормування χ_1 одержимо $b_1 = \sqrt{1 - \frac{1}{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$.

Ортогональність χ_1 та χ_2 дає $a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2 = 0$, звідки $\frac{1}{3} + \sqrt{\frac{2}{3}}b_2 + 0 = 0$, отже, $b_2 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$.

Аналогічно з ортогональності χ_1 і χ_3 знайдемо: $b_3 = -\frac{1}{\sqrt{6}}$.

Ортогональність χ_2 та χ_3 дає $\frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{\sqrt{3}} + \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}\right)\left(-\frac{1}{\sqrt{6}}\right) + c_2c_3 = 0$, звідки $c_2c_3 = -1/2$, нормування p_y -АО дає: $|c_2| = |c_3| = \frac{1}{\sqrt{2}}$, отже, якщо $c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, то $c_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Неважко пересвідчитися в тому, що умови нормування ГО з обчисленими коефіцієнтами виконуються.

Остаточний вигляд sp^2 -ГО наведено в розд. 4.1 (формула (4.6)).

2-4.

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= a_1s + b_1p_x + c_1p_y + d_1p_z; \\ \chi_2 &= a_2s + b_2p_x + c_2p_y + d_2p_z; \\ \chi_3 &= a_3s + b_3p_x + c_3p_y + d_3p_z; \\ \chi_4 &= a_4s + b_4p_x + c_4p_y + d_4p_z. \end{aligned} \right\}$$

Аналогічно вправі 1-4 знаходимо для коефіцієнтів з умов нормування s -АО: $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$. Згідно з орієнтацією ГО χ_1

$$b_1 = c_1 = 0, \text{ отже, } d_1 = \sqrt{1 - \frac{1}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Орбіталь χ_2 розташована в площині XOZ , отже, $c_2 = 0$. З умов ортогональності χ_1 і χ_2 маємо $a_1a_2 + b_1b_2 + c_1c_2 + d_1d_2 = 0$, звідки $\frac{1}{4} + \frac{\sqrt{3}}{2}d_2 = 0$ і $d_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}$. Орбіталь χ_2 зорієнтована вздовж додатного напрямку осі x , отже, ураховуючи умови нормування,

$$b_2 = \sqrt{1 - \frac{1}{4} - \frac{1}{12}} = \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Орбіталі χ_3 та χ_4 симетричні відносно площини XOZ ; це приводить до того, що $b_3 = b_4$, $d_3 = d_4$ і $c_3 = -c_4$.

З умов нормування матимемо:

для

$$\text{АО-} p_y \quad |c_3| = |c_4| = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \right|;$$

для

$$\text{АО-} p_z \quad |d_3| = |d_4| = \sqrt{\frac{1 - \frac{3}{4} - \frac{1}{12}}{2}} = \left| \frac{1}{\sqrt{12}} \right|;$$

для

$$\text{АО-} p_x \quad |b_3| = |b_4| = \sqrt{\frac{1 - \frac{2}{3}}{2}} = \left| \frac{1}{\sqrt{6}} \right|.$$

Ортогональність χ_2 та χ_3 дає $\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{2}{3}} b_3 + 0 \cdot c_3 - \frac{1}{2\sqrt{3}} d_3 = 0$. Ця рівність виконується, якщо b_3 та d_3 від'ємні величини, отже,

$$b_3 = b_4 = -\frac{1}{\sqrt{6}}; d_3 = d_4 = -\frac{1}{\sqrt{12}}; c_3 = +\frac{1}{\sqrt{2}}; c_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Остаточний вигляд sp^3 -ГО наведено в підрозд. 4.1 (формула (4.7)).

3-4. Запишемо χ_1 , χ_2 , χ_3 та χ_4 через АО так, як у вправі 2-4. Аналогічно цій вправі для s-АО маємо $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = \frac{1}{2}$. Усі гібридні орбіталі орієнтовані (див. рис. 4.6) уздовж діагоналей відповідних квадрантів, отже, внески p_x -, p_y - та p_z -АО (без урахування знака) у кожен ГО однакові, тобто $|b_i| = |c_i| = |d_i|$, з умов нормування це дає

$$|b_i|^2 + |c_i|^2 + |d_i|^2 = 1 - |a_i|^2 = \frac{3}{4}, \text{ отже, } |b_i| = |c_i| = |d_i| = \left| \frac{1}{2} \right|.$$

Неважко пересвідчитися в тому, що знаки коефіцієнтів збігаються зі знаками декартових осей у відповідних квадрантах. Наприклад, у першому квадранті всі знаки додатні й $\chi_1 = \chi_{111} = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z)$,

у третьому – від'ємні y та x , отже, $\chi_2 = \chi_{1\bar{1}\bar{1}} = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$,

$$\chi_3 = \chi_{\bar{1}1\bar{1}} = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \quad \text{та} \quad \chi_4 = \chi_{\bar{1}\bar{1}1} = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z).$$

Легко перевірити, що ГО ортогональні одна до одної, наприклад, для χ_2 та χ_3 одержимо:

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$$

4-4.

$$\begin{aligned} S_{sp, s_H} &= \int \chi_{1sp} s_H dV = \int \frac{1}{\sqrt{2}}(s_C + p_C) s_H dV = \frac{1}{\sqrt{2}} [S_{s_C, s_H} + S_{p_C, s_H}] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(0,55 + 0,48) = 0,728; \end{aligned}$$

Аналогічно:

$$\begin{aligned} S_{sp^2, s_H} &= \int \chi_{1sp^2} s_H dV = \frac{1}{\sqrt{3}} S_{s_C, s_H} + \sqrt{\frac{2}{3}} S_{p_C, s_H} = 0,725; \\ S_{sp^3, s_H} &= \int \chi_{1sp^3} s_H dV = \frac{1}{2} S_{s_C, s_H} + \frac{\sqrt{3}}{2} S_{p_C, s_H} = 0,717. \end{aligned}$$

5-4. $S_{sp,1s} = 0,73$; $S_{sp^2,1s} = 0,70$; $S_{sp^3,1s} = 0,63$.

6-4.

	C_2	
	E	C_2
E	E	C_2
C_2	C_2	E

$$C_3$$

	E	C_3	C_3^2
E	E	C_3	C_3^2
C_3	C_3	C_3^2	E
C_3^2	C_3^2	E	C_3

$$C_s$$

	E	σ_h
E	E	σ_h
σ_h	σ_h	E

7-4. 1) BCl_3 — 12; 2) CH_4 — 24; 3) SF_6 — 48.

8-4. 1) C_{3v} ; 2) T_d ; 3) O_h .

9-4. $\Pi = A_2 + T_1 + T_2$.

10-4. $\Pi_1 = 2A_1 + 2A_2 + 2E$; $\Pi_2 = A_1 + A_2 + 2E$; $\Pi_3 = A_1 + E$; $\Pi_4 = A_2 + E$.

11-4. Зображення звідне:

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$3\sigma_d$
Π	4	1	0	0	2

Воно розкладається на незвідні зображення: $\Pi = A_1 + T_2$ (див. табл. 4.8). Невиродженому зображенню A_1 відповідає $2s$ АО карбону, а тричі виродженому T_2 зображенню — $2p$ АО (p_x, p_y, p_z) карбону.

12-4. а) група повного обертання — R_s ; б) D_{3h} ; в) C_{2v} ; г) $D_{\infty h}$; д) $C_{\infty v}$; е) C_{3v} ; ж) D_{6h} ; з) C_{2v} .

13-4. а) E, C_2 — група C_2 ; б) $E, 2C_3, 3\sigma_v$ — група C_{3v} ; в) $E, 3C_2, i, 2\sigma_v, \sigma_h$ — група D_{2h} ; г) $E, C_2, 2\sigma_v$ — група C_{2v} ; 1) E, C_2, σ_h, i — група C_{2h} ; е) $E, 3C_2, i, 2\sigma_v, \sigma_h$ — група D_{2h} .

14-4. Зображення B_2 . Орбіталі: а) p_y атома N; б) p_y і d_{yz} атома S.

15-4. 1) D_{4h} ; 2) O_h ; 3) D_{3h} ; 4) D_{2h} ; 5) D_{2h} ; 6) C_{2v} ; 7) D_{2h} ; 8) T_d ; 9) D_{3h} ; 10) $C_{\infty v}$; 11) C_{3v} .

16-4. Нехай $B = C^{-1}AC$; власні значення λ знаходяться з рівнянь $\det(A - \lambda I) = 0$; $\det(B - \lambda I) = 0$, де I – одинична матриця. Але $B - \lambda I = C^{-1}AC - \lambda I = C^{-1}(A - \lambda I)C$. Звідси $\det(B - \lambda I) = \det C^{-1} \det C \det(A - \lambda I)$. Але $\det C^{-1} = (\det C)^{-1}$. З цього випливає, що власні значення збігаються, оскільки вони відшукуються з одного рівняння.

17-4. Нехай $\Pi = \sum_j a_j \Gamma_j$, де Γ_j – незвідні зображення. Коефіцієнти $a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)$. Тоді $a_1 = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \chi_i(R) = \frac{1}{h} \delta_{ii} h = 1$. Це означає, що повносиметричне зображення міститься в розкладі зображення Π . Твердження доведено.

18-4. Оскільки для прямого добутку зображень $\Pi_C = \Pi_A \times \Pi_B$ характеристики знаходяться за формулою $\chi_C = \chi_A \times \chi_B$, то, складаючи характеристики відповідних прямих добутків, одержимо

$$\begin{aligned} A_1 \times A_1 &= A_1^2 = A_1; \quad A_1 \times A_2 = A_2; \quad A_1 \times E = E; \\ A_2 \times A_2 &= A_2^2 = A_1; \quad A_2 \times E = E; \quad E \times E = E^2 = \{4, 1, 0\}. \end{aligned}$$

З табл. і 4.7 видно, що $E^2 = A_1 + A_2 + E$.

19-4. Складемо характери відповідних прямих добутків (див. табл. 4.8 для групи T_d). Тоді

$$A_1 \times A_1 = A_1^2 = A_1; \quad A_1 \times A_2 = A_2; \quad A_1 \times E = E; \quad A_1 \times T_2 = T_2; \quad A_1 \times T_1 = T_1;$$

$$A_2 \times A_2 = A_2^2 = A_1; \quad A_2 \times E = E; \quad A_2 \times T_2 = T_1; \quad A_1 \times T_1 = T_2;$$

$$E \times E = E^2 = \{4, 1, 4, 0, 0\} = A_1 + A_2 + E;$$

$$E \times T_2 = \{6, 0, -2, 0, 0\} = T_1 + T_2; A_1 \times T_1 = T_1 + T_2;$$

$$T_2 \times T_2 = T_2^2 = \{9, 0, 1, 1, 1\}.$$

Для розкладання цього незвідного зображення застосуємо теорему про ортогональність характеристик незвідних зображень:

$$a_{A_1} = 1; a_{A_2} = 1; a_E = 1; a_{T_2} = 1; a_{T_1} = 1;$$

$$T_2^2 = A_1 + E + T_2 + T_1; T_1^2 = T_2^2.$$

20-4. Розглянемо елементи симетрії групи T_d , якій належить молекула CH_4 (див рис. 1), і складемо таблицю, що показує, як перетворюються гібридизовані функції $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ та φ_4 за дії цих операцій симетрії.

Нагадаємо, що гібридизовані функції φ_i не змінюються при поворотах на будь-який кут навколо напрямку максимального значення функції тобто прямих, що з'єднують центр тетраедра з його вершинами. Позначення елементів симетрії вимагають деяких пояснень.

Осі третього порядку позначимо $^iC_3^{\pm}$ ($i = 1, 2, 3, 4$). Верхній індекс i позначає номер тієї гібридної функції, через максимальне значення якої проходить дана вісь III порядку. Знаки “+” і “-” означають напрямки повороту “за” і “проти” годинникової стрілки. Вісь II порядку 1C_2 поділяє кут навпіл між гібридними функціями φ_1 і φ_2 (також між φ_3, φ_4); вісь 2C_2 – між φ_2 і φ_3 (також φ_1 і φ_4), вісь 3C_2 – між φ_1 і φ_3 (також φ_2, φ_4). Позначимо площини σ_d у такий спосіб. $^1\sigma_d$ проходить через максимальні напрямки функцій φ_1 і φ_2 ; $^2\sigma_d$ – через φ_1 та φ_3 ; $^3\sigma_d$ – φ_1 та φ_4 ; $^4\sigma_d$ – φ_2 та φ_3 ; $^5\sigma_d$ – φ_2 та φ_4 ; $^6\sigma_d$ – φ_3 та φ_4 . Аналогічно площинам σ_d позначимо гвинтові осі 1S_4 .

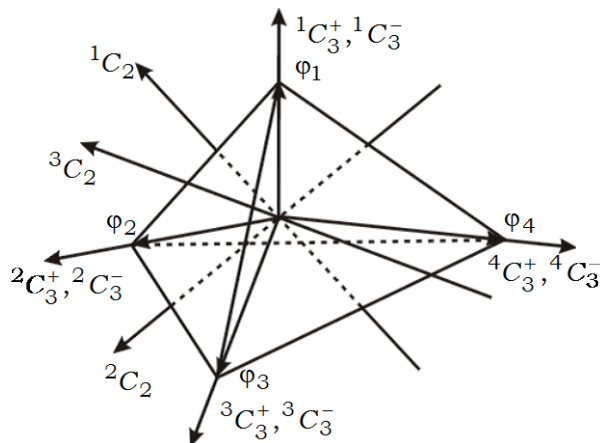


Рис. 1. Позначення елементів симетрії групи T_d і розташування гібридизованих хвильових функцій

Увівши такі позначення, можна одержати таблицю перетворень гібридних функцій φ_i (табл. 1). Лініями відділені перетворення, що належать до одного класу. В останньому стовпці наведено характеристики зображення Π_φ за яким перетворюються гібридні функції.

Використовуючи таблицю характерів незвідних зображень групи T_d (див. табл. 4.8), можна одержати співвідношення $\Pi_\varphi = A_1 + T_2$.

За допомогою оператора проектування побудуємо функції зображень A_1 і T_2 як лінійні комбінації гібридних функцій φ_i . Нагадаємо,

що оператор проектування має вигляд $\hat{\Pi}^i = \frac{l_i}{h} \sum_R \chi_i(R) \hat{R}$.

Для зображення A_1 має бути одна функція. Беремо з таблиці перетворення (табл. 1) дані для φ_1 із першого стовпчика:

$$\begin{aligned} \varphi^{A_1} \sim \hat{\Pi}^{A_1} \varphi_1 \sim & 1 \times \varphi_1 + 1 \times (2\varphi_1 + 2\varphi_2 + 2\varphi_3 + 2\varphi_4) + 1 \times (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) + \\ & + 1 \times (3\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4) + 1 \times 2(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_4) = 6(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4). \end{aligned}$$

Нормуючи, одержуємо

$$\varphi_1^{A_1} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4).$$

Перейдемо до зображення T_2 . Діючи оператором проектування на функції φ_i , одержимо

$$\tilde{\varphi}_1^{T_2} = \hat{P}^{T_2} \varphi_1 \approx 3\varphi_1 - (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{T_2} = \hat{P}^{T_2} \varphi_2 \approx 3\varphi_2 - (\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_3^{T_2} = \hat{P}^{T_2} \varphi_3 \approx 3\varphi_3 - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_4^{T_2} = \hat{P}^{T_2} \varphi_4 \approx 3\varphi_4 - (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3).$$

Ці функції є лінійно залежними – їхня сума дорівнює нулю. Потрібно відібрати три лінійно незалежні функції. Вони мають бути взаємно ортогональними. Для нормованих функцій застосуємо процедуру ортогоналізації. Лишивши першу функцію без змін, шукатимемо другу як лінійну комбінацію першої та другої. Індекс T_2 тимчасово не будемо зазначати.

Таблиця 1. Перетворення гібридних функцій під дією операцій симетрії групи T_d

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	χ_φ
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	4
${}^1C_3^+$	φ_1	φ_4	φ_2	φ_3	1
${}^1C_3^-$	φ_1	φ_3	φ_4	φ_2	
${}^2C_3^+$	φ_3	φ_2	φ_4	φ_1	
${}^2C_3^-$	φ_4	φ_2	φ_1	φ_3	
${}^3C_3^+$	φ_4	φ_1	φ_3	φ_2	
${}^3C_3^-$	φ_2	φ_4	φ_3	φ_1	
${}^4C_3^+$	φ_2	φ_3	φ_1	φ_4	
${}^4C_3^-$	φ_3	φ_1	φ_2	φ_4	
1C_2	φ_2	φ_1	φ_4	φ_3	0
2C_2	φ_4	φ_3	φ_2	φ_1	
3C_2	φ_3	φ_4	φ_1	φ_2	

Закінчення табл. 1

1S_4	φ_3	φ_4	φ_2	φ_1	0
2S_4	φ_4	φ_1	φ_2	φ_3	
3S_4	φ_2	φ_4	φ_1	φ_3	
4S_4	φ_3	φ_1	φ_4	φ_2	
5S_4	φ_2	φ_3	φ_4	φ_1	
6S_4	φ_4	φ_3	φ_1	φ_2	
$^1\sigma_d$	φ_1	φ_2	φ_4	φ_3	2
$^2\sigma_d$	φ_1	φ_4	φ_3	φ_2	
$^3\sigma_d$	φ_1	φ_3	φ_2	φ_4	
$^4\sigma_d$	φ_4	φ_2	φ_3	φ_1	
$^5\sigma_d$	φ_3	φ_2	φ_1	φ_4	
$^6\sigma_d$	φ_2	φ_1	φ_3	φ_4	

$$\text{Шукаємо } \tilde{\varphi}'_2 = \tilde{\varphi}_2 + C\tilde{\varphi}_1. \quad C = -\frac{\langle \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_2 \rangle}{\langle \tilde{\varphi}_1 \tilde{\varphi}_1 \rangle} = -\frac{4}{12}, C = \frac{1}{3}.$$

$$\tilde{\varphi}'_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} \{3\varphi_2 - (\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_4) + \frac{1}{3}3\varphi_1 - \frac{1}{3}(\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4)\} = \frac{4}{3\sqrt{12}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4)$$

$$\text{Остаточно після нормування } \tilde{\varphi}'_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_2 - \varphi_3 - \varphi_4).$$

Третю шукаємо як лінійну комбінацію першої та другої ортогоналізованих функцій, і третьої неортогоналізованої.

$$\tilde{\varphi}'_3 = \tilde{\varphi}'_1 + c_2\tilde{\varphi}'_2 + c_3\tilde{\varphi}_3. \quad \text{З умов нормування й ортогональності } \langle \tilde{\varphi}'_3 \tilde{\varphi}'_3 \rangle = 1$$

$$\text{та } \langle \tilde{\varphi}'_3 \tilde{\varphi}'_1 \rangle = 0, \langle \tilde{\varphi}'_3 \tilde{\varphi}'_2 \rangle = 0 \quad \text{знаходяться коефіцієнти } c_3 = -\frac{1}{\langle \tilde{\varphi}'_1 \tilde{\varphi}_3 \rangle}$$

$$\text{та } c_2 = \frac{\langle \tilde{\varphi}'_2 \tilde{\varphi}_3 \rangle}{\langle \tilde{\varphi}'_1 \tilde{\varphi}_3 \rangle}. \quad \text{Тоді } \tilde{\varphi}'_3 = \frac{1}{\sqrt{12}}(\tilde{\varphi}'_1 + 2\tilde{\varphi}'_2 + 3\varphi_3) = 6(\varphi_3 - \varphi_4), \text{ і після нор-}$$

$$\text{мування } \tilde{\varphi}'_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4).$$

Остаточно для базисних функцій для незвідних зображень маємо

$$\begin{aligned}\tilde{\phi}^{A_1} &= \psi_{2s} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4); \\ \tilde{\phi}_1^{F_2} &= \psi_{2p_x} = \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_3 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_4; \\ \tilde{\phi}_2^{F_2} &= \psi_{2p_y} = \sqrt{\frac{2}{3}}\phi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{6}}\phi_4; \\ \tilde{\phi}_3^{F_2} &= \psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_4.\end{aligned}$$

За допомогою зворотного перетворення можна виразити гібридизовані функції $\phi_i \equiv \phi_i^{sp^3}$ через атомні функції $\psi_{2s} = \tilde{\phi}^{A_1}$; $\psi_{2p_x} = \tilde{\phi}_1^{F_2}$; $\psi_{2p_y} = \tilde{\phi}_2^{F_2}$; $\psi_{2p_z} = \tilde{\phi}_3^{F_2}$.

Оскільки матриця перетворення від функцій ϕ_i до функцій $\tilde{\phi}_i$ ортогональна, то зворотна матриця дорівнює транспонованій. Тому

$$\begin{aligned}\phi_1^{sp^3} &= \frac{1}{2}\psi_{2s} + \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_{2p_x}; \\ \phi_2^{sp^3} &= \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_x} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2p_y}; \\ \phi_3^{sp^3} &= \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_y} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_z}; \\ \phi_4^{sp^3} &= \frac{1}{2}\psi_{2s} - \frac{1}{2\sqrt{3}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_y} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_z}.\end{aligned}$$

21-4. Позначення операцій симетрії групи C_{3v} показано на рис. 2. Складемо таблицю перетворень гібридизованих функцій ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 під дією операцій симетрії групи C_{3v} . Нагадаємо, що для функцій ϕ_i напрямок максимального значення збігається з напрямком на вершину трикутника i . Самі ж функції являють собою тіла обертання відносно цих напрямків.

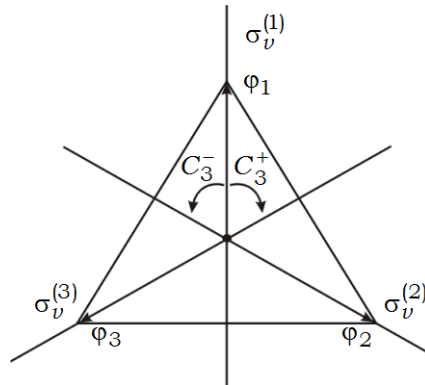


Рис. 2. Гібридизовані хвильові функції та елементи симетрії групи C_{3v}

У таблиці перетворень (табл. 2) цифрами позначено відповідні функції. Використовуючи таблицю характерів незвідних зображень групи C_{3v} , одержимо $\Pi_\varphi = A + E$.

Таблиця 2. Перетворення гібридних функцій під дією операцій симетрії групи C_{3v}

	E	C_3^+	C_3^-	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
φ_1	1	2	3	1	3	2
φ_2	2	3	1	3	2	1
φ_3	3	1	2	2	1	3
χ_φ	3	0	0	1	1	1

Одержимо базисні функції представлень A і E у вигляді лінійних комбінацій гібридизованих орбіталей за допомогою операторів проектування:

$$\tilde{\varphi}_1^{A_1} \approx \hat{\Pi}^{A_1} \varphi_1 \approx \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 \approx \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3);$$

$$\tilde{\varphi}_1^{E'} \approx \hat{\Pi}^E \varphi_1 \approx 2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 \approx \frac{2}{\sqrt{6}}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_3;$$

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}_2^{E'} &\approx \hat{\Pi}^E \varphi_2 \approx 2\varphi_2 - \varphi_1 - \varphi_3; \quad \tilde{\varphi}_3^{E'} \approx \hat{\Pi}^E \varphi_3 \approx 2\varphi_3 - \varphi_1 - \varphi_2; \\ \tilde{\varphi}_2^E &\approx \tilde{\varphi}_2^{E'} - \tilde{\varphi}_3^{E'} \approx \varphi_2 - \varphi_3 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3).\end{aligned}$$

Тоді перетворення має вигляд

$$\begin{aligned}\tilde{\varphi}^A = \psi_{2s} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_3; \quad \tilde{\varphi}_1^E = \psi_{2p_x} = \frac{2}{\sqrt{6}}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{6}}\varphi_3; \\ \tilde{\varphi}_2^E &= \psi_{2p_y} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_3.\end{aligned}$$

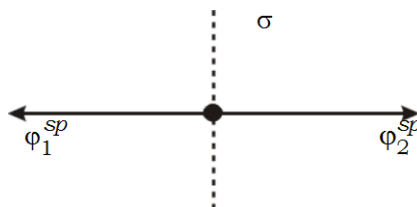
Матриця цього перетворення ортогональна, тому зворотна матриця потрібна нам для виразу гібридизованих функцій через атомні функції, дорівнює транспонованій. Тому

$$B^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}.$$

Гібридизовані функції виражаються через атомні в такий спосіб:

$$\begin{aligned}\varphi_1 = \varphi_1^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} + \frac{2}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x}; \quad \varphi_2 = \varphi_2^{sp^2} = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y}; \\ \varphi_3 = \varphi_3^{sp^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_y}.\end{aligned}$$

22-4. Систему гібридизованих орбіталей показано на схемі:



Операції симетрії для групи C_2 і незвідні зображення групи наведено в табл. 3.

Таблиця 3. **Таблиця характерів групи C_2**

	E	σ
$(\psi_{2s})A_1$	1	1
$(\psi_{2p_x})A_2$	1	-1

Тоді таблиця перетворень функцій φ_1^{sp} і φ_2^{sp} під впливом операцій симетрії даної групи має вигляд (табл. 4):

Таблиця 4. **Перетворення гібридних функцій під дією операцій симетрії групи C_2**

	E	σ
φ_1	φ_1	φ_2
φ_2	φ_2	φ_1
χ_φ	2	0

З табл. 3 видно, що $\Pi_\varphi = A_1 + A_2$. Застосовуючи оператори проєктування, одержимо базисні функції представлень A_1 і A_2 , тобто функції ψ_{2s} і ψ_{2p_x} :

$$\psi_{2s} = \tilde{\psi}^{A_1} \approx \hat{\Pi}^{A_1} \varphi_1^{sp} \approx \sum_R \chi_{A_1}(R) \hat{R} \varphi_1^{sp} \approx \varphi_1^{sp} + \varphi_2^{sp}; \quad \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{sp} + \varphi_2^{sp});$$

$$\psi_{2p_x} = \tilde{\psi}^{A_2} \approx \hat{\Pi}^{A_2} \varphi_1^{sp} \approx \sum_R \chi_{A_2}(R) \hat{R} \varphi_1^{sp} \approx \varphi_1^{sp} - \varphi_2^{sp};$$

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1^{sp} - \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2^{sp}.$$

У такий спосіб нами виражено атомні функції через гібридизовані:

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1^{sp} + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2^{sp}; \quad \psi_{2p_x} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1^{sp} - \varphi_2^{sp}).$$

Очевидно, що матриця перетворення ортогональна. Тому зворотна матриця дорівнює транспонованій. Отже, гібридизовані функції виражаються в такий спосіб:

$$\varphi_1^{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2s} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_x}; \quad \varphi_2^{sp} = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2p_x}.$$

23-4. Функції ψ_1 , ψ_2 та ψ_3 перетворюються (за симетрією) як $s(p_z)$ -, p_x - та p_y -АО. Тому при виведенні еквівалентних орбіталей можна скористатися виразом (4.6) для гібридних sp^2 -орбіталей:

$$\begin{aligned}\chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \right) + \lambda h_1 \right]; \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_2 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} - \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_2 \right]; \\ \chi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} - \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_3 \right].\end{aligned}$$

При обертанні координат на 120° $p_z \rightarrow p_z$, $h_1 \rightarrow h_2$, а $p_x \rightarrow p_x \cos 120^\circ + p_y \sin 120^\circ = -\frac{p_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y$, отже,

$$\begin{aligned}\chi_1 &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\frac{p_z}{\sqrt{3}} + \sqrt{\frac{2}{3}} \left(-\frac{p_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_y \right) + \lambda h_2 \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}} \left[\left(\frac{p_z}{\sqrt{3}} - \frac{p_x}{\sqrt{6}} + \frac{p_y}{\sqrt{2}} \right) + \lambda h_2 \right] = \chi_2\end{aligned}$$

Аналогічно можна довести, що при обертанні на 120° χ_2 перетворюється на χ_3 , тобто орбіталі χ_1 , χ_2 та χ_3 – еквівалентні.

24-4. Електронна конфігурація нітриду бору $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^3(\sigma_{2p_z})^1$.

Ця конфігурація обговорювалася як можлива для молекули C_2 (див. підрозд. 4–5). У нітриді бору вона реалізується. Програш в енергії при переході $\pi_{2p} \rightarrow \sigma_{2p_z}$ компенсується вигравом унаслідок розпарування

електронів. Два неспарених електрони (на σ_{2p_z} - і на π_{2p} -орбіталях) утворюють мультиплетність 3. У $^3\Pi$ -термі індекси g та u відсутні, тому що молекула нітриду бору центра інверсії не має.

На відміну від молекул елементів другого періоду в молекул елементів третього та інших періодів перекривання за π -типом значно слабкіше, отже, рівень σ_{g2p_z} лежить нижче, ніж π_{u2p} . Це веде до такої електронної конфігурації молекули Si_2 : $(\sigma_{g3s})^2(\sigma_{u3s}^*)^2(\sigma_{g3p_z})^2(\pi_{u2p})^2$. Два електрони на дворазово виродженій π_{u2p} -орбіталі неспарені й дають $^3\Sigma_g^-$ -терм аналогічно тому, як це було в молекулі B_2 .

25-4. $E_{\text{зв}} = 15,59$ еВ.

26-4. Силкові сталі (Н/м²): HCl – 480; HBr – 380; HI – 290; CO – 1870; NO – 1550.

Для молекул галогеногідридів порядок $n = 1$, для CO $n = 3$ і $\frac{f}{3} = 623$; для NO $n = 2,5$ і $\frac{f}{2,5} = 620$. Отже, є певна кореляція між f і порядком зв'язку.

27-4. Дипольний момент мають COS і H_2O , отже, вони активні в ІЧ-обертальному спектрі. Усі молекули, крім N_2 , мають принаймні одну коливальну пару, що змінює дипольний момент, отже, можуть дати коливальний спектр.

28-4. Для симетричної дзиги з віссю C_3 маємо:

$I_{\text{II}} = 2m_1r^2(1 - \cos\theta)$, де m_1 – маса атома гідрогену.

$$I_{\text{II}} = 2 \cdot 1,0078 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot (0,1012 \cdot 10^{-9})^2 (1 - \cos 107^\circ) = 4,43 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

$$\text{Параметр } A = \frac{\hbar^2}{2I_{\text{II}}} = \frac{(1,055 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 4,43 \cdot 10^{-47}} = 1,256 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} = 6,32 \text{ см}^{-1}.$$

$I_{\perp} = m_1r^2(1 - \cos\theta) + \frac{m_1m_2}{3m_1 + m_2}r^2(1 + 2\cos\theta)$, де m_2 – маса атома нітрогену.

$$I_{\perp} = 2,215 \cdot 10^{-47} + \frac{1,0078 \cdot 14 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} (0,1012 \cdot 10^{-9})^2 (1 + 2 \cos 107^\circ)}{(1,0078 \cdot 3 + 14)} =$$

$$= 2,80 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$$

$$B = \frac{\hbar^2}{2I_{\perp}} = \frac{(1,055 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 2,80 \cdot 10^{-47}} = 1,978 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} = 10,0 \text{ см}^{-1}.$$

Спектр складається з ліній з інтервалом $2B$, тобто: $20,0 \text{ см}^{-1}$, 40 см^{-1} , 60 см^{-1} , 80 см^{-1} тощо.

29-4. З урахуванням ангармонічності:

$\Delta E = h\nu[1 - 2(n+1)x_e]$ (рівняння (4.42)). При $n = 0, 1$ та 2 маємо

$$h\nu_0 = h\nu[1 - 2x_e]; \quad h\nu_1 = h\nu[1 - 4x_e]; \quad h\nu_2 = h\nu[1 - 6x_e],$$

звідки $\nu = \nu_0 + \nu_1 - \nu_2 = 3958,38 + 3778,25 - 3598,10 = 4138,53 \text{ см}^{-1}$.

$$\nu x_e = \frac{\nu_0 - \nu_1}{2} = \frac{\nu_1 - \nu_2}{2}; \text{ із двох значень маємо в середньому}$$

$$\nu x_e = 90,07 \text{ см}^{-1}, \quad x_e = 0,0218.$$

Із формули (4.41) маємо

$$D = \frac{h\nu}{4x_e} = \frac{4138,53}{4 \cdot 0,0218} = 47460 \text{ см}^{-1} = 5,88 \text{ еВ} = 567,0 \text{ кДж/моль}.$$

30-4. Із правила важеля маємо

$$m_A r_A = m_B r_B. \quad (1)$$

Оскільки $l = r_A + r_B$, то

$$m_A r_A = m_B l - m_B r_A \rightarrow r_A = \frac{m_B l}{m_A + m_B}, \quad (2)$$

аналогічно

$$r_B = \frac{m_A l}{m_A + m_B} \quad (3)$$

$$I = m_A r_A^2 + m_B r_B^2 = (m_A r_A) r_A + (m_B r_B) r_B = m_B r_B r_A + m_A r_A r_B = (m_A + m_B) r_A r_B. \quad (4)$$

Підставляючи вирази (2) і (3) у (4), маємо

$$I = \frac{(m_A + m_B)(m_B l)(m_A l)}{(m_A + m_B) \cdot (m_A + m_B)} = \frac{m_B m_A}{m_A + m_B} l^2 = \mu l^2.$$

31-4.

$$2B = 13,10 \text{ см}^{-1}, \quad B = 6,55 \text{ см}^{-1} = \frac{h^2}{2I}, \quad \text{отже, } I = 4,30 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2,$$

$$(1 \text{ см}^{-1} = 1,98 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}). \quad I = \mu l^2. \quad \mu = \frac{m_H m_I}{m_H + m_I} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \cong m_H.$$

$$l = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{4,30 \cdot 10^{-47}}{1,66 \cdot 10^{-27}}} = 1,609 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,1609 \text{ нм}.$$

32-4. $D^{19}\text{F}$ – 3000,46; $D^{35}\text{Cl}$ – 2144,09; $D^{79}\text{Br}$ – 1885,08;
 $D^{127}\text{I}$ – 1638,43. (см⁻¹).

$$\mathbf{33-4.} \quad D = 1,92 \text{ еВ} = 185,44 \text{ кДж/моль}; \quad a = 2,9 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}.$$

$$\mathbf{34-4.} \quad \text{HCl. } I = 2,624 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad r = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

$$\text{HBr. } I = 3,303 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad r = 1,419 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

$$\mathbf{35-4.} \quad {}^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S} \text{ — } I = 1,38 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

$${}^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S} \text{ — } I = 1,41 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

$$r_{\text{CO}} = 1,16 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad r_{\text{CS}} = 1,56 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

$$\mathbf{36-4.} \quad I_{\text{II}} = 2,815 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad B = 9,94 \text{ см}^{-1}.$$

$$I_{\perp} = 4,434 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \quad K = 6,30 \text{ см}^{-1}.$$

37-4. 1 – 5,7613; 2 – 0,2553; 3 – 0,1715; 4 – 0,0972; 5 – 4,7025;
 6 – 9,6565; 7 – 4,1153; 8 – 3,1408 (у $10^2 \text{ Н/м} = \text{кг/с}^2$).

Розділ 5

1-5. Згідно з детермінантом для бутадієну (формула (5.7)) для коефіцієнтів маємо такі рівняння:

$$\left. \begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; \\ c_1 + c_2 x + c_3 &= 0; \\ c_2 + c_3 x + c_4 &= 0; \\ c_3 + c_4 x &= 0 \end{aligned} \right\}$$

Відповідно до першого рівняння при $x_1 = -\frac{1+\sqrt{5}}{2}$, $c_2 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}c_1$, а відповідно до останнього $c_3 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}c_4$. Якщо в рівняння (2) підставити рівняння (1), то

$$c_3 = -c_1 - c_2 x = -c_2 \frac{2}{\sqrt{5}+1} + c_2 \frac{1+\sqrt{5}}{2} = c_2,$$

що приводить до рівності $c_1 = c_4$.

З умов нормування $c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$, що дає

$$c_1^2 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2 c_2^2 + \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2 c_1^2 + c_1^2 = 1,$$

$$c_1^2 = \frac{1}{(3+\sqrt{5})+2} = \frac{1}{5+\sqrt{5}};$$

$$c_1 = \sqrt{\frac{1}{5+\sqrt{5}}} = c_4 = 0,3717;$$

$$c_2 = c_3 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \sqrt{\frac{1}{5+\sqrt{5}}} = 0,6015.$$

Коефіцієнти для АО в молекулярних ψ_2 -, ψ_3 - та ψ_4 -орбіталях знаходяться аналогічно з використанням інших значень x_i .

Кінцевий результат для всіх МО наведено в тексті – формула (5.10).

2-5. Див. 1-5.

3-5. Детермінант для пентадієнілу має такий вигляд:

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

Після його розв'язання

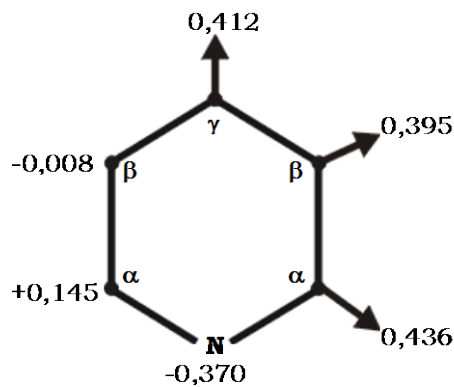
$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + \beta\sqrt{3}; & E_2 &= \alpha + \beta; & E_3 &= \alpha; \\ E_3 &= \alpha - \beta; & E_5 &= \alpha - \beta\sqrt{3}. \end{aligned}$$

Формула (5.16) $E_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi k}{6}$ при $k=1$ перетворюється на

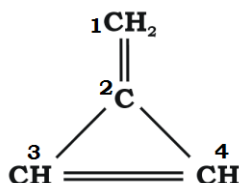
$$E_1 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{6} = \alpha + 2\beta \frac{\sqrt{3}}{2} = \alpha + \beta\sqrt{3},$$

а при $k=2$ на $E_2 = \alpha + 2\beta \cos \frac{\pi}{3} = \alpha + 2\beta \frac{1}{2} = \alpha + \beta$ тощо.

5-5.



6-5. Точкова група C_{2v} . Нумерація атомів карбону:

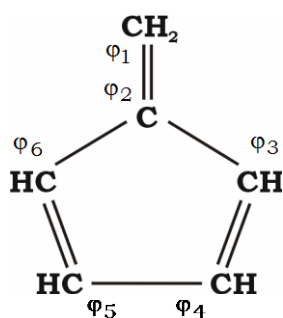


p -АО карбону: φ_1 ; φ_2 ; φ_3 ; φ_4

$$A_2 \left\{ \begin{array}{l} f_1 = \varphi_1; \\ f_2 = \varphi_2; \\ f_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 + \varphi_4); \end{array} \right. \quad B_2 \left\{ f_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_4). \right.$$

7-5. $\lambda = 530$ нм. Вказівка: при розрахунках за формулою (5.20) маємо у знаменнику $n + 1 = 2x + 7$. λ можна шукати шляхом екстраполяції в координатах $\lambda - \frac{1}{2x + 7}$.

9-5. Позначимо атомні хвильові функції p -АО карбону, які створюють π -систему фульвену, через φ_i :



Скористаємося групою симетрії C_2 (див. табл. 5). Функції φ_i перетворюються в такий спосіб (табл. 1):

**Таблиця 1. Перетворення (φ_i)
під дією операцій симетрії групи C_2**

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	Π_φ
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	6
C_2	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	-2

У табл. 1 показано також характери зображення Π_φ , за яким перетворюються функції φ_i . Розкладаючи Π_φ на звідні зображення, одержимо $\Pi_\varphi = 2A + 4B$.

Базисні функції зображення A :

$$\psi_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_6); \quad \psi_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_4 - \varphi_5).$$

Відповідний детермінант має вигляд $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$;

а корені $x_1 = \frac{1-\sqrt{5}}{2}$; $x_2 = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$.

Одноелектронні МО визначають у такий спосіб:

$$\psi_1^A = 0,6015\varphi_3 + 0,3717\varphi_4 - 0,3717\varphi_5 - 0,6015\varphi_6;$$

$$\psi_2^A = 0,3717\varphi_3 + 0,6015\varphi_4 + 0,6015\varphi_5 - 0,3717\varphi_6.$$

10-5.

$$E_1 = \alpha + 1,879\beta; \quad E_2 = \alpha + \beta; \quad E_3 = \alpha - 0,347\beta; \quad E_4 = \alpha - 1,523\beta.$$

11-5.

$$\psi_1 = 0,2280\varphi_1 + 0,4285\varphi_2 + 0,5774\varphi_3 + 0,6565\varphi_4.$$

$$\psi_2 = 0,5774\varphi_1 + 0,5774\varphi_2 - 0,5774\varphi_4.$$

$$\psi_3 = 0,6565\varphi_1 - 0,2280\varphi_2 - 0,5774\varphi_3 + 0,4285\varphi_4.$$

$$\psi_4 = 0,4285\varphi_1 - 0,6565\varphi_2 + 0,5774\varphi_3 - 0,2280\varphi_4.$$

12-5.

$$q_1 = 0,229; q_2 = -0,034; q_3 = 0,333; q_4 = -0,529.$$

$$p_{12} = 0,862; p_{23} = 0,495; p_{34} = 0,758.$$

13-5.

$$E_1 = \alpha + 2\beta; E_2 = \alpha + \sqrt{2}\beta; E_3 = \alpha; E_4 = \alpha - \sqrt{2}\beta.$$

14-5.

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4).$$

$$\psi_2 = 0,653(\varphi_1 - \varphi_4) + 0,271(\varphi_2 - \varphi_3).$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_4).$$

$$\psi_4 = 0,271(\varphi_1 - \varphi_4) - 0,653(\varphi_2 - \varphi_3).$$

15-5.

$$q_1 = q_4 = -0,354; q_2 = q_3 = +0,354.$$

16-5.

$$E_1 = \alpha + 2,303\beta; E_2 = E_3 = \alpha + \beta; E_4 = \alpha - 1,303\beta.$$

17-5.

$$\psi_1 = 0,230(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) + 0,917\varphi_4.$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3).$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_3).$$

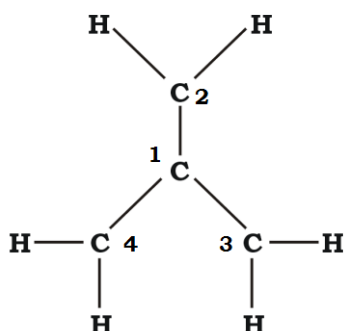
$$\psi_4 = 0,530(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3) - 0,398\varphi_4.$$

Нумерація. 1,2,3 – атоми оксигену; 4 – атом карбону.

18-5.

$$q_1 = q_2 = q_3 = -0,439. \quad q_4 = -0,683.$$

19-5. Уведемо позначення атомів карбону:



Детермінант у методі Гюккеля має вигляд

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & 0 & 0 \\ \beta & 0 & \alpha - \varepsilon & 0 \\ \beta & 0 & 0 & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Тут і далі зробимо стандартну заміну $\frac{\alpha - \varepsilon}{\beta} = x$. Одержимо

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 & 0 \\ 1 & 0 & x & 0 \\ 1 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Розкриваючи визначник, наприклад, за елементами третього рядка, одержимо

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} + x \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 0 \\ 1 & 0 & x \end{vmatrix} = -x^2 + x \left\{ \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ x & 0 \end{vmatrix} + x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} \right\} = x^4 - 3x^2.$$

$x_1 = -\sqrt{3}$; $x_{2,3} = 0$; $x_4 = \sqrt{3}$. Оскільки $\alpha < 0$; $\beta < 0$, нумерація коренів відповідає зростанню енергії. Рівень, що відповідає $x_{2,3}$ – вироджений.

Визначимо одноелектронні МО за формулою $\psi_i = \sum_i c_i \phi_i$:

1. $x_1 = -\sqrt{3}$.

Система рівнянь для коефіцієнтів така:

$$\left. \begin{aligned} c_1(-\sqrt{3}) + c_2 + c_3 + c_4 &= 0 \\ c_1 + c_2(-\sqrt{3}) &= 0 \\ c_1 + c_3(-\sqrt{3}) &= 0 \\ c_1 + c_4(-\sqrt{3}) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

З умови нормування $\sum_{i=1}^4 c_i^2 = 1$ випливає $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, тому

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_1 + \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_4).$$

2. Вироджений рівень $x_{2,3} = 0$. Система рівнянь для коефіцієнтів c_i набуває вигляду

$$\left. \begin{aligned} c_2 + c_3 + c_4 &= 0; \\ c_1 &= 0 \end{aligned} \right\}.$$

З цих рівнянь і умови нормування $\sum_{i=2}^4 c_i^2 = 1$ можна вибрати багато пар лінійно незалежних функцій. Тому необхідно скористатися умовами ортогональності цих функцій між собою. Візьмемо дві ортогональні функції, які задовольняють систему рівнянь для c_i , і ортогоналізуємо їх.

Нехай ці функції $\psi' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$; $\psi'' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4)$.

Нехай $\psi''' = \psi' + \lambda\psi''$. Візьмемо за умову, що ψ''' ортогональна до ψ' і звідси визначимо λ .

$$\int \psi' \psi'' dV = \int \psi' (\psi' + \lambda \psi'') dV = 1 + \lambda \int \psi' \psi'' dV = 0$$

$$\lambda = -\frac{1}{\int \psi' \psi'' dV}; \quad \lambda = 2; \quad \psi'' \approx \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_4).$$

Нормуючи цю функцію, одержуємо остаточно

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_4).$$

Отже, виродженому кореню $x_{2,3} = 0$ відповідають дві функції:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_4);$$

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 - 2\varphi_4).$$

Для кореня $x_4 = \sqrt{3}$ можна одержати наступну функцію:

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4).$$

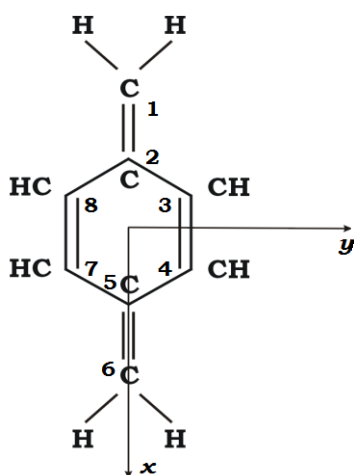
За відомими формулами

$$q_i = \sum_k g_k c_{ki}^2 \quad \text{і} \quad p_{ij} = \sum_k g_k c_{ki} c_{kj},$$

де g_k – числа заповнення, отримуємо π -електронні заряди на атомах і порядки зв'язків

$$q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 1; \quad p_{12} = p_{13} = p_{14} = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

20-5. Уведемо позначення атомів карбону в молекулі п-дивінілбензену:



Скористаємося таблицею характерів групи симетрії D_2 (табл. 2).

Таблиця 2. **Таблиця характерів групи D_2**

	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A_1	1	1	1	1
B_1	1	1	-1	-1
B_2	1	-1	1	-1
B_3	1	-1	-1	1

Складемо таблицю перетворень окремих p -АО Карбону (φ_i) (табл. 3).

**Таблиця 3. Перетворення (φ_i)
під дією операцій симетрії групи D_2**

	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x
φ_1	φ_1	φ_6	$-\varphi_6$	$-\varphi_1$
φ_2	φ_2	φ_5	$-\varphi_5$	$-\varphi_2$
φ_3	φ_3	φ_7	$-\varphi_4$	$-\varphi_8$
φ_4	φ_4	φ_8	$-\varphi_3$	$-\varphi_7$
φ_5	φ_5	φ_2	$-\varphi_2$	$-\varphi_5$
φ_6	φ_6	φ_1	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$
φ_7	φ_7	φ_3	$-\varphi_8$	$-\varphi_4$
φ_8	φ_8	φ_4	$-\varphi_7$	$-\varphi_3$
Π_φ	8	0	0	-4

$$\Pi_\varphi = A_1 + 3B_1 + 3B_2 + B_3.$$

Складемо хвильові функції $\tilde{\varphi}_i$, що є базисами зображень групи D_2 , які не приводяться. Маємо:

Для зображення A_1 :

$$\tilde{\varphi}^{A_1} = \frac{1}{2}(\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_7 - \varphi_8).$$

Для зображення B_1 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_6); \quad \tilde{\varphi}_2^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_5); \quad \tilde{\varphi}_3^{B_1} = \frac{1}{2}(\varphi_3 + \varphi_7 + \varphi_4 + \varphi_8).$$

Для зображення B_2 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_6); \quad \tilde{\varphi}_2^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_5); \quad \tilde{\varphi}_3^{B_2} = \frac{1}{2}(\varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_7 + \varphi_8).$$

Для зображення B_3 :

$$\tilde{\varphi}^{B_3} = \frac{1}{2}(\varphi_3 - \varphi_7 + \varphi_4 - \varphi_8).$$

Обчислюючи матричні елементи $\tilde{H}_{ij}$ за функціями $\tilde{\varphi}_i$, одержимо відповідні рівняння. Для зображень A_1 і B_3 це рівняння 1-го порядку, тому корені та хвильові функції визначаються відразу.

$$\tilde{H}_{11}^{A_1} = \alpha - \beta; \quad \tilde{S}_{11}^{A_1} = 1, \quad \varepsilon^{A_1} = \alpha - \beta; \quad \tilde{H}_{11}^{B_3} = \alpha - \beta; \quad \tilde{S}_{11}^{B_3} = 1, \quad \varepsilon^{B_3} = \alpha + \beta.$$

Для зображення B_1 визначник має вигляд

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix} = 0;$$

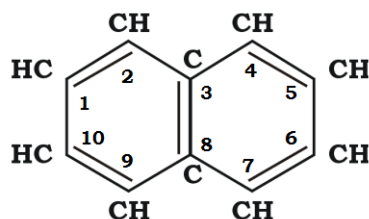
$$x^3 + x^2 - 3x - 1 = 0; \quad x_1^{B_1} \cong -2,12; \quad x_2^{B_1} \cong -0,3; \quad x_3^{B_1} \cong 1,48.$$

Для зображення B_2 маємо

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x-1 \end{vmatrix} = 0;$$

$$x^3 + x^2 - 3x + 1 = 0; \quad x_1^{B_2} \cong -1,48; \quad x_2^{B_2} \cong 0,3; \quad x_3^{B_2} \cong 2,12.$$

21-5. Уведемо позначення окремих атомів карбону



Застосуємо в цій задачі для спрощення рівняння групу симетрії D_2 (див. табл. 2).

Таблиця перетворень окремих p -АО карбону (φ_i) має вигляд (табл. 4):

**Таблиця 4. Перетворення (φ_i)
під дією операцій симетрії групи D_2**

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}
C_2^z	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
C_2^y	$-\varphi_{10}$	$-\varphi_9$	$-\varphi_8$	$-\varphi_7$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	φ_3	φ_2	$-\varphi_1$
C_2^x	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	φ_3	φ_2	φ_1	φ_{10}	φ_9	φ_8	φ_7	$-\varphi_6$

Тому $\Pi_\varphi = \{10, 0, 0, -2\}$; $\Pi_\varphi = 2A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 2B_3$.

Далі знаходимо базисні хвильові функції $\tilde{\varphi}_i$. Маємо:

Для зображення A_1 :

$$\tilde{\varphi}_1^{A_1} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_6 - \varphi_{10} - \varphi_5);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{A_1} = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_7 - \varphi_9 - \varphi_4).$$

Для зображення B_1 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_1} = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_6 + \varphi_{10} + \varphi_5);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{B_1} = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_7 + \varphi_9 + \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_3^{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 + \varphi_8).$$

Для зображення B_2 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_2} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_6 - \varphi_{10} + \varphi_5);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{B_2} = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_7 - \varphi_9 + \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_3^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_8).$$

Для зображення B_3 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_3} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_6 + \varphi_{10} - \varphi_5);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{B_3} = \frac{1}{2}(\varphi_2 - \varphi_7 + \varphi_9 - \varphi_4).$$

Обчислюючи матричні елементи $\tilde{H}_{ij}$ за функціями $\tilde{\varphi}_i$, одержимо рівняння і корені для кожного зображення.

Для зображення A_1 :

$$\begin{vmatrix} x-1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^2 - x - 1 = 0; \quad x_{1,2}^{A_1} = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}.$$

Для зображення B_1 :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x+1 \end{vmatrix} = 0; \quad (x+1)(x^2 + x - 3) = 0; \quad x_1^{B_1} = -1; \quad x_{2,3}^{B_1} = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2}.$$

Для зображення B_2 :

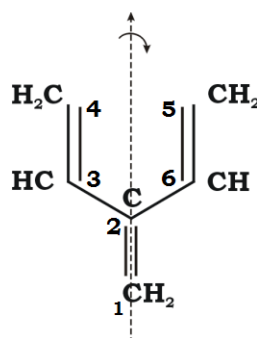
$$\begin{vmatrix} x-1 & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x-1 \end{vmatrix} = 0; \quad (x-1)(x^2 - x - 3) = 0; \quad x_1^{B_2} = 1; \quad x_{2,3}^{B_2} = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2}.$$

$$\tilde{\varphi}_3^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_8).$$

Для зображення B_3 :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^2 + x - 1 = 0; \quad x_{1,2}^{B_3} = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2}.$$

22-5 . Уведемо позначення окремих атомів карбону



Скористаємося групою симетрії C_2 (табл. 5).

Таблиця 5. **Таблиця характерів групи C_2**

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Розглянемо перетворення окремих p -АО карбону (φ_i) при операції симетрії групи C_2 (табл. 6).

Таблиця 6. **Перетворення (φ_i) під дією операцій симетрії групи C_2**

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
C_2	$-\varphi_1$	$-\varphi_2$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$

$$\Pi_{\varphi} = \{6, -2\}; \quad \Pi_{\varphi} = 2A + 4B.$$

Знайдемо базисні функції:

Для зображення A :

$$\tilde{\varphi}_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 - \varphi_6); \quad \tilde{\varphi}_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_4 - \varphi_5);$$

Для зображення B :

$$\tilde{\varphi}_1^B = \varphi_1; \quad \tilde{\varphi}_2^B = \varphi_2; \quad \tilde{\varphi}_3^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_3 + \varphi_6); \quad \tilde{\varphi}_4^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_4 + \varphi_5).$$

Розраховуючи матричні елементи $\tilde{H}_{ij}$ за функціями $\tilde{\varphi}_i$, одержимо наступні детермінанти і відповідні корені:

Для незвідного зображення A :

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x_1^A = -1; \quad x_2^A = 1;$$

$$\varepsilon_1^A = \alpha + \beta; \quad \psi_1^A = \frac{1}{2}(\varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6);$$

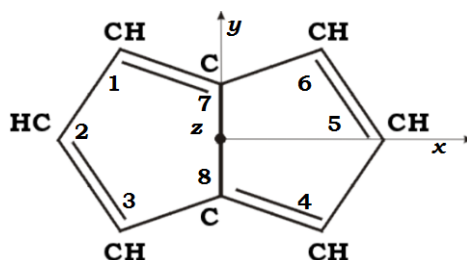
$$\varepsilon_2^A = \alpha - \beta; \quad \psi_2^A = \frac{1}{2}(\varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6).$$

Для незвідного зображення B :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^4 - 4x^2 + 1 = 0;$$

$$x_1^B = -\sqrt{2+\sqrt{3}}; \quad x_2^B = -\sqrt{2-\sqrt{3}}; \quad x_3^B = \sqrt{2-\sqrt{3}}; \quad x_4^B = \sqrt{2+\sqrt{3}}.$$

23-5 . Уведемо позначення окремих атомів карбону



Розглянемо групу симетрії D_2 (див. табл. 2) Перетворення окремих p -АО карбону (φ_i) показані в табл. 7.

Таблиця 7. **Перетворення** (φ_i)
під дією операцій симетрії групи D_2

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8
C_2^z	φ_4	φ_5	φ_6	φ_1	φ_2	φ_3	φ_8	φ_7
C_2^y	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_7$	$-\varphi_8$
C_2^x	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	$-\varphi_6$	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_8$	$-\varphi_7$

$$\Pi_\varphi = \{8, 0, -2, -2\}. \text{ Тому } \Pi_\varphi = A + 3B_1 + 2B_3 + 2B_2.$$

Знайдемо базисні функції відповідних представлень, що не приводяться. Маємо:

Для незвідного зображення A :

$$\tilde{\varphi}^A = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_4 - \varphi_6 - \varphi_3); \quad \varepsilon^A = \alpha.$$

Для незвідного зображення B_3 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_3} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_4 + \varphi_6 - \varphi_3);$$

$$\tilde{\varphi}_2^{B_3} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_8 - \varphi_7);$$

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0; \quad x_1^{B_3} = 2; \quad x_2^{B_3} = -1.$$

Для незвідного зображення B_2 :

$$\tilde{\varphi}_1^{B_2} = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_4 - \varphi_6 + \varphi_3); \quad \tilde{\varphi}_2^{B_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_5).$$

Тоді детермінант і корені такі:

$$\begin{vmatrix} x & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0; \quad x_1^{B_2} = -\sqrt{2}; \quad x_2^{B_2} = \sqrt{2}.$$

24-5. Уведемо позначення для окремих p -АО карбону (φ_i) радикала $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2^\bullet$: $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$.

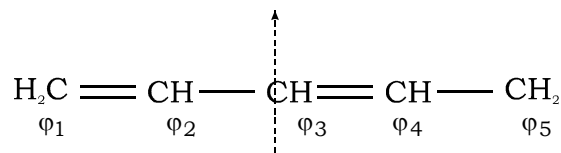
Детермінант має вигляд $\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$; корені $x_1 = -\sqrt{2}$;

$$x_2 = 0; \quad x_3 = \sqrt{2}.$$

Відповідні одноелектронні МО такі:

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3; \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_3); \quad \psi_3 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3.$$

25-5. Позначимо окремі p -АО карбону (φ_i) радикала



Скористаємося групою симетрії C_2 (див. табл. 5). Функції (φ_i) перетворюються в такий спосіб (табл. 8). У табл. 8 наведено також характеристики зображення Γ_φ , за якими перетворюються функції (φ_i).

Таблиця 8. Перетворення (φ_i)
під дією операцій симетрії групи C_2

	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	Π_φ
E	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	5
C_2	$-\varphi_5$	$-\varphi_4$	$-\varphi_3$	$-\varphi_2$	$-\varphi_1$	-1

Розкладаючи Π_φ на незвідні зображення, одержимо $\Pi_\varphi = 2A + 3B$. Далі знайдемо базисні функції відповідних зображень, що не приводяться:

$$\tilde{\varphi}_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_5); \quad \tilde{\varphi}_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 - \varphi_4);$$

$$\tilde{\varphi}_1^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_5); \quad \tilde{\varphi}_2^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_2 + \varphi_4); \quad \tilde{\varphi}_3^B = \varphi_3.$$

Відповідні матричні елементи за базисними функціями $\tilde{\varphi}_{ij}$ мають вигляд

$$\tilde{H}_{11}^A = \alpha; \quad \tilde{H}_{22}^A = \alpha; \quad \tilde{H}_{12}^A = \beta;$$

$$\tilde{H}_{11}^B = \alpha; \quad \tilde{H}_{22}^B = \alpha; \quad \tilde{H}_{23}^B = \alpha;$$

$$\tilde{H}_{12}^B = \beta; \quad \tilde{H}_{13}^B = 0; \quad \tilde{H}_{23}^B = \sqrt{2}\beta.$$

Знаходячи корені з відповідних детермінантів, одержимо:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & x \end{vmatrix} = 0;$$

Зображення A : $x_1 = -1$, $x_2 = 1$

Зображення B : $x_3 = -\sqrt{3}$, $x_4 = 0$, $x_5 = \sqrt{3}$.

Відповідні одноелектронні МО мають такий вигляд:

Зображення A : $\psi_1 = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_4 - \varphi_5)$; $\psi_2 = \frac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_4 - \varphi_5)$;

Зображення B :

$$\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}}\varphi_1 + \frac{1}{2}\varphi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_3 + \frac{1}{2}\varphi_4 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\varphi_5;$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_5);$$

$$\psi_5 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}\varphi_1 + \frac{1}{2}\varphi_2 - \frac{1}{\sqrt{3}}\varphi_3 + \frac{1}{2}\varphi_4 - \frac{1}{2\sqrt{3}}\varphi_5.$$

26-5.

Pd: $4d, 5s, 5p$. Pt: $5d, 6s, 6p$.

27-5.

$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$ або $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, p_x, p_y$.

28-5.

$D \rightarrow A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g; F \rightarrow B_{1g} + A_{2g} + B_{2g} + 2E_g$.

29-5.

$G \rightarrow A + E + T_1 + T_2; H \rightarrow E + {}^2T_1 + T_2$.

30-5. Із таблиці характерів точкової групи O (див. табл. 5.2) знаходимо зображення (Π) для прямого добутку ($T_2 \times E$):

E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
6	0	-2	0	0

Це зображення звідне. Розкладемо його на незвідні за допомогою формул (4.11), (4.12) і таблиці характерів групи O :

Тоді

$$a_1(A_1) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 6 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 0] = 0;$$

$$a_2(A_2) = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot (-2) + 6 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 0] = 0;$$

$$a_3(E) = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot (-2) + 6 \cdot 0 \cdot 0 + 6 \cdot 0 \cdot 0] = 0;$$

$$a_4(T_1) = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 6 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 6 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 0] = 1;$$

$$a_5(T_2) = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 6 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot (-2) + 6 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 0] = 1.$$

Отже, $\Pi = T_1 + T_2$. Для точкової групи O_h додається центр інверсії і, відповідно, $\Pi = T_{1g} + T_{2g}$.

Для конфігурації $(t_{2g})^1(e_g)^1$ електрони містяться на різних орбіталях, тобто вони нееквівалентні. Це приводить до того, що симетрична та антисиметрична спінові функції рівноймовірні й обидві існують. Отже, T_{1g} - та T_{2g} -терми можуть бути як синглетами, так і триплетами, тобто ${}^1T_{1g}$ та ${}^1T_{2g}$ та ${}^3T_{1g}$ та ${}^3T_{2g}$.

31-5. У конфігураціях $(e_g)^2$ та $(t_{2g})^2$ електрони еквівалентні й для виділення окремо триплетних і синглетних термів треба користуватися такими виразами для характеристик прямих добутоків:

симетричні

$$\chi_S = \frac{1}{2} \{ [\chi(\hat{S})]^2 + [\chi(\hat{S})^2] \} \quad (1)$$

та антисиметричні

$$\chi_A = \frac{1}{2} \{ [\chi(\hat{S})]^2 - [\chi(\hat{S})^2] \}. \quad (2)$$

Тут $[\chi(\hat{S})]^2$ – характер даної операції, піднесений до квадрата, $[\chi(\hat{S})^2]$ – характер “квадрата” даної операції (тобто операції симетрії, що двічі повторюється). Розглянемо випадок $(e_g)^2$. Прямий добуток $E_g \times E_g$ шукаємо за формулами (1) і (2).

Характер зображення E для операції спокою E : $\chi(E) = 2$; $\chi(E^2) = 2$; отже,

$$\begin{aligned} \chi_S &= \frac{1}{2} [2^2 + 2] = 3 \\ \chi_A &= \frac{1}{2} [2^2 - 2] = 1. \end{aligned}$$

Для операції C_3 : $\chi(C_3) = -1$; $\{\chi(C_3)\}^2 = 1$; $[\chi(C_3)^2] = \chi(C_3^2) = \chi(C_3) = -1$, отже,

$$\begin{aligned} \chi_S &= \frac{1}{2} [1 - 1] = 0 \\ \chi_A &= \frac{1}{2} [1 + 1] = 1. \end{aligned}$$

Для операції C_2 : $\chi(C_2) = 2$; $[\chi(C_2)^2] = \chi(E) = 2$; $\{\chi(C_2)\}^2 = 4$, отже,

$$\chi_S = \frac{1}{2}[4 + 2] = 3;$$

$$\chi_A = \frac{1}{2}[4 - 2] = 1.$$

Для операції C_2' : $\chi(C_2') = 0$; $[\chi(C_2')^2] = \chi(E) = 2$, отже,

$$\chi_S = \frac{1}{2}[0 + 2] = 1;$$

$$\chi_A = \frac{1}{2}[0 - 2] = -1.$$

Для операції C_4 : $\chi(C_4) = 0$; $[\chi(C_4)^2] = \chi(C_2) = 2$, отже,

$$\chi_S = \frac{1}{2}[0 + 2] = 1$$

$$\chi_A = \frac{1}{2}[0 - 2] = -1.$$

Для синглетів одержимо зображення з характеристиками: $\Pi \ 3 \ 0 \ 3 \ 1 \ 1$. Це звідне зображення. Використовуючи формули (4.11), (4.12) і таблицю характерів групи O , розкладемо його на незвідні, що дає $\Pi = {}^1A_{1g} + {}^1E_g$.

Для триплетів одержимо зображення з характеристиками: $\Pi \ 1 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1$. Це зображення незвідне $\Pi = {}^3A_{2g}$ (згідно з табл. 5.1). Отже, $E_g \times E_g = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}$ (для конфігурації $(e_g)^2$). Для конфігурації $(t_{2g})^2$ аналогічно знайдемо для прямого добутку $T_{2g} \times T_{2g}$ такі зображення:

Для триплетів: $\Pi \ 3 \ 0 \ -1 \ -1 \ 1$, це незвідне зображення ${}^3T_{1g}$;

Для синглетів: $\Pi \ 6 \ 0 \ 2 \ 2 \ 0$. Це звідне зображення розкладається на ${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g}$, отже,

$$T_{2g} \times T_{2g} = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g} + {}^3T_{2g}$$

32-5.

$$\frac{24}{9}; \quad \frac{48}{2}; \quad \frac{32}{9}; \quad \frac{16}{9}; \quad 0$$

Розділ 6

1-6.

$$a = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots, \pm \frac{1}{n} \right) = 2 \ln 2 = 1,386.$$

2-6. 905,9 кДж/моль.

3-6. Побудуємо кільцевий зазор радіусом r , завтовшки dr , заввишки dz у глибині адсорбенту на відстані z від молекули M ($z > d$) (рис. Б; вісь z – перпендикулярна поверхні адсорбенту; d – відстань від молекули M до поверхні адсорбенту). Енергія взаємодії молекули з кільцем адсорбенту

$$E = U(R) 2\pi r dr dz \bar{n}, \quad (1)$$

де $2\pi r dr dz$ – об'єм кільця, $R = \sqrt{z^2 + r^2}$

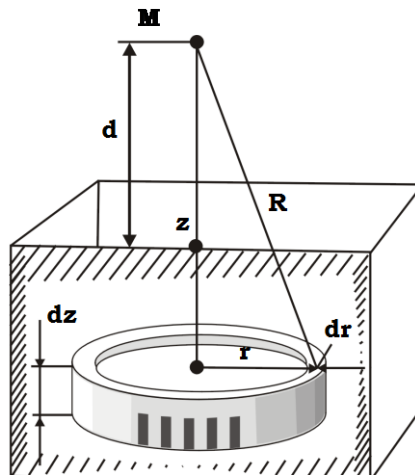


Рис. Б. Взаємодія молекули адсорбату з твердим адсорбентом (дисперсійні сили)

Проінтегруємо вираз (1) за r при сталому z :

$$E(z) = 2\pi \bar{n} dz \int_0^{\infty} U(R) r dr = 2\pi \bar{n} dz \times (-A) \int_z^{\infty} \frac{-R dR}{R^6} = \frac{\pi \bar{n} A}{2z^4} dz \quad (2)$$

(при $z = \text{const}$ $rdr = R dR$; при $r \rightarrow \infty$ $R \rightarrow \infty$, а при $r \rightarrow 0$ $R \rightarrow z$). Далі вираз (2) інтегруємо за z :

$$E = \frac{\pi n A}{2} \int_d^\infty \frac{dz}{z^4} = -\frac{\pi n A}{6d^3}, \quad (3)$$

4-6. Електронна концентрація $\text{Cu}_7\text{Zn}_4\text{Al}_3$ дорівнює: $\frac{7 \cdot 1 + 4 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{7 + 4 + 2} = \frac{21}{13}$, отже, згідно з правилами Юм-Розері цей інтерметалід кристалізується в γ -фазі.

5-6. $(-E_0) \text{CaF}_2 = 2676$ кДж/моль; $(-E_0) \text{MgO} = 3828$ кДж/моль.

6-6. $6,0213 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

7-6. 0,316 нм.

8-6. 1,4142 нм.

9-6. $E = -\frac{2\mu^2}{r^3}$.

10-6.

$$E_{\text{ind}} = -\int_0^F \mu_{\text{ind}} \cdot dF, \quad (1)$$

де F – напруженість поля, створеного диполем; μ_{ind} – наведений диполь

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha F, \quad (2)$$

α – поляризованість.

Підставляючи (2) в (1) та інтегруючи, маємо

$$E_{\text{ind}} = -\frac{\alpha F^2}{2} \quad (3).$$

Напруженість поля (F) у центрі неполярної молекули створюється позитивним і негативним полюсами сталого диполя:

$$F = \frac{q}{\left(r - \frac{l}{2}\right)^2} - \frac{q}{\left(r + \frac{l}{2}\right)^2} = \frac{2qlr}{\left(r^2 - \frac{l^2}{4}\right)^2}. \quad (4)$$

Ураховуючи, що для сталого диполя $\mu = q \cdot l$ та умову $r \gg l$, маємо

$$F = \frac{2\mu}{r^3}. \quad (5)$$

Відповідно до формул (3) і (5) маємо

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (6)$$

згідно з формулою (6.11) підрозд. 6.2.

11-6.

Метал	Li	Na	K	Rb	Cs
E_F, eV	4,69	3,40	2,13	1,82	1,57

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бальхаузен, К.* Введение в теорию поля лигандов. – М. : Мир, 1964.
2. *Берсукер, И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л. : Химия, 1986.
3. *Губанов, В. А., Курмаев, Э. З., Ивановский, А. Л.* Квантовая химия твердого тела. – М. : Наука, 1984.
4. *Драго, Р.* Физические методы в химии. – М., Мир, 1981. – Т. 1, 2.
5. *Дьюар, М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М. : Мир, 1972.
6. *Дяткина, М. Е.* Основы теории молекулярных орбиталей. – М. : Наука, 1975.
7. *Картмелл, Э., Фоулс, Г.В.А.* Валентность и строение молекул. – М. : Химия, 1979.
8. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела. – М. : Наука, 1978.
9. *Козман, У.* Введение в квантовую химию. – М.: Изд-во ИЛ, 1960.
10. *Коулсон, Ч.* Валентность. – М.: Мир, 1965.
11. *Кукушкин, А. К.* Задачи по квантовой химии и строению молекул. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
12. *Ливер, Ё.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – М. : Мир, 1987.
13. *Маррел, Дж., Кеттл, С, Теддер, Дж.* Химическая связь. – М. : Мир, 1980.
14. *Мотт, Н., Снеддон, И.* Волновая механика и ее применения. – М. : 2006.
15. *Пиментел, Дж., Мак-Клеллан, С.* Водородная связь. – М. : Мир, 1964.
16. *Рюденберг, К.* Физическая природа химической связи. – М. : Мир, 1964.
17. *Слетер, Дж.* Электронная структура молекул. – М. : Мир, 1965.
18. *Стрейтвизер, Э.* Теория молекулярных орбит. – М. : Мир, 1965.
19. *Хедвиг, П.* Прикладная квантовая химия – М. : Мир, 1977
20. *Хохитрассер, Р.* Молекулярные аспекты симметрии. – М. : Мир, 1968.
21. *Фларри, Р.* Квантовая химия. – М. : Мир, 1985.
22. *Эткинс, П.* Кванты. – М. : Мир, 1977.
23. *Яцимирський, К. Б., Яцимирський, В. К.* Хімічний зв'язок. – К. : Вища шк., 1993.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А ФІЗИЧНІ СТАЛІ Й ОДИНИЦІ ЕНЕРГІЇ

Число Авогадро $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Універсальна газова стала $R = 8,31441 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Стала Больцмана $k = \frac{R}{N_A} = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$.

Стала Планка $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ (атомна одиниця дії).

Атомна одиниця довжини (радіус Бора) $a_0 = 5,2917706 \cdot 10^{-11} \text{ м}$.

Атомна одиниця енергії 1 а. о. е. $= \frac{e^2}{a_0} = 4,3592 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 27,2094 \text{ еВ}$.

Заряд електрона $|e| = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ (атомна одиниця заряду).

Маса електрона $m_e = 9,1093 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$.

Маса протона $m_p = 1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1836,1 m_e$.

Швидкість світла $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ м/с}$.

Магнетон Бора $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл}$.

$1 \text{ еВ} = 1,60202 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 8066,1 \text{ см}^{-1}$.

$1 \text{ еВ/атом} = 96,37408 \text{ Дж/моль}$.

$1 \text{ см}^{-1} = 1,9861 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$.

$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$; $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$; $1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$.

ДОДАТОК В

СПІВВІДНОШЕННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТЕЙ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Співвідношення невизначеностей (1.73) у підрозд. 1.3. було отримано на моделі частинки в потенціальній ямі. Його загальний вигляд можна отримати, спираючись на фізичний зміст хвильової функції, яке виражається через поняття ймовірності. У теорії ймовірностей мірою відхилення деякої величини (x) від її середнього значення ($\bar{x}$) є середнє квадратичне відхилення (σ_x):

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - (\bar{x})^2}, \quad (\text{В.1})$$

де $\langle x^2 \rangle$ – середнє значення квадрата величини x .

Формулу (В.1) можна безпосередньо застосувати для вираження відхилення координати x .

Для імпульсу p_x маємо аналогічно:

$$\sigma_{p_x} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle - (\bar{p}_x)^2}. \quad (\text{В.2})$$

Не зменшуючи загальності розгляду, можна обрати початок координат у точці $\bar{x}$, тобто $\bar{x} = 0$ і розглянути систему, яка рівномірно рухається разом із центром ($\bar{x}$), тобто вважати, що $\bar{p}_x = 0$. Це дає

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}, \quad (\text{В.3})$$

та

$$\sigma_{p_x} = \sqrt{\langle p_x^2 \rangle}. \quad (\text{В.4})$$

За визначенням поняття середньої величини у квантовій механіці (див. підрозд. 1.2), відповідно для $\langle x^2 \rangle$ і $\langle p_x^2 \rangle$ маємо

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx, \quad (\text{В.5})$$

та

$$\langle p_x^2 \rangle = -\hbar^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2}{dx^2} \psi dx. \quad (\text{В.6})$$

(оператор $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$).

Для знаходження зв'язку між $\langle x^2 \rangle$ і $\langle p_x^2 \rangle$ розглянемо інтеграл

$$I(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\alpha x \psi + \frac{d\psi}{dx} \right)^2 dx \geq 0, \quad (\text{B.7})$$

де α – деяка дійсна величина.

Підносячи вираз у дужках до квадрата й ураховуючи, що ψ може бути комплексною величиною, маємо

$$I(\alpha) = a\alpha^2 + b\alpha + c \geq 0, \quad (\text{B.8})$$

де

$$a = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x^2 \psi dx = \bar{x}^2 = \sigma_x^2. \quad (\text{B.9})$$

$$c = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi^*}{dx} \cdot \frac{d\psi}{dx} dx = - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{d^2}{dx^2} \psi dx = \frac{\langle p_x^2 \rangle}{\hbar^2} = \frac{\sigma_{p_x}^2}{\hbar^2}. \quad (\text{B.10})$$

$$b = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\frac{d\psi^*}{dx} \psi + \psi^* \frac{d\psi}{dx} \right) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{d}{dx} (\psi \psi^*) dx = x \cdot \psi \psi^* \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = -1. \quad (\text{B.11})$$

(тут застосовано взяття інтеграла частинами і враховано, що в нескінченності ψ і ψ^* прямують до нуля, а $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = 1$ за умовами нормування). Отже, з (B.8)–(B.11) маємо

$$I(\alpha) = \sigma_x^2 \alpha^2 - \alpha + \frac{\sigma_{p_x}^2}{\hbar^2} \geq 0. \quad (\text{B.12})$$

Умова (B.12) виконується, якщо $4\sigma_x^2 \cdot \frac{\sigma_{p_x}^2}{\hbar^2} \geq 1$, що дає $\sigma_x^2 \cdot \sigma_{p_x}^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$, або

$$\langle x^2 \rangle \cdot \langle p_x^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}. \quad (\text{B.13})$$

Це і є співвідношення невизначеностей для імпульсів і координат у загальному та строгому вигляді.

ДОДАТОК С

ТЕОРІЯ ЗБУРЕНЬ

Повний гамільтоніан $\hat{H}$ дорівнює

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{h}, \quad (\text{C.1})$$

де $\hat{H}^0$ – незбурений гамільтоніан; $\hat{h}$ – оператор збурення.

Розкладемо енергію та хвильову функцію за степенями малого параметра λ :

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots, \quad (\text{C.2})$$

$$\psi_n = \psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots \quad (\text{C.3})$$

При відсутності збурення

$$\hat{H}^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0, \quad (\text{C.4})$$

де E_n^0 – власні значення енергії; ψ_n^0 – власні функції незбуреного оператора $\hat{H}^0$.

Точний розв'язок має такий вигляд:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n. \quad (\text{C.5})$$

Підставимо вирази (C.1), (C.2) і (C.3) у рівняння (C5):

$$\begin{aligned} & (\hat{H}^0 + \lambda \hat{h}) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots) = \\ & = (E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots) (\psi_n^0 + \lambda \psi_n' + \lambda^2 \psi_n'' + \dots). \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

У формулі (C.6) згрупуємо члени однакової величини за λ . При λ^0 маємо рівняння (C.4). При λ^1 –

$$\hat{H}^0 \psi_n' + \hat{h} \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n' + E_n' \psi_n^0, \quad (\text{C.7})$$

а при λ^2 –

$$\hat{H}^0 \psi_n'' + \hat{h} \psi_n' = E_n^0 \psi_n'' + E_n' \psi_n' + E_n'' \psi_n^0. \quad (\text{C.8})$$

Виразимо ψ'_n у вигляді лінійної комбінації ортогональних незбурених функцій:

$$\psi'_n = \sum a_m \psi_m^0. \quad (\text{C.9})$$

Діючи оператором $\hat{H}^0$ на ψ'_n , згідно з виразом (C.9) одержимо:

$$\hat{H}^0 \psi'_n = \sum_m a_m \psi_m^0 E_m^0. \quad (\text{C.10})$$

Вирази (C.9) і (C.10) підставимо в рівняння (C.7), потім помножимо зліва рівняння (C.7) на ψ_n^0 (ψ_n^0 вважаємо дійсною) і проінтегруємо. З урахуванням ортонормування незбурених хвильових функцій, тобто умови $\int \psi_m^0 \psi_n^0 dV = \delta_{mn}$, де δ_{mn} – символ Кроннекера ($\delta_{mn} = 0$ при $m \neq n$ та $\delta_{mn} = 1$ при $m = n$), дістанемо

$$a_n E_n^0 + \int \psi_n^0 \hat{h} \psi_n^0 dV = a_n E_n^0 + E'_n,$$

звідки

$$E'_n = h_{nn}, \quad (\text{C.11})$$

де

$$h_{nn} = \int \psi_n^0 \hat{h} \psi_n^0 dV. \quad (\text{C.12})$$

Отже, поправка до енергії в першому порядку теорії збурень дорівнює середньому значенню оператора збурення, обчисленому за допомогою незбурених хвильових функцій.

Якщо рівняння (C.7) помножити зліва на ψ_m^0 і проінтегрувати, то

$$a_m E_m^0 + h_{mn} = E_n^0 a_m,$$

звідки

$$a_m = \frac{h_{mn}}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{C.13})$$

при $m \neq n$, де

$$h_{mn} = \int \psi_m^0 \hat{h} \psi_n^0 dV. \quad (\text{C.14})$$

Формула (С.13) дає змогу обчислити всі коефіцієнти a_m при розкладанні ψ'_n (крім a_n , який знаходиться з умов нормування), отже, знайти поправку до хвильової функції у першому порядку теорії збурень.

Рівняння (С.7) можна записати у такому вигляді:

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi'_n = [\hat{h} - E_n'] \psi_n^0. \quad (\text{С.15})$$

Помноживши на ψ_n^0 і проінтегрувавши, отримаємо у правій частині $h_{nn} - E_n' = 0$ (згідно з (С.11)), отже, інтеграл у лівій частині також дорівнює нулю:

$$\int \psi_n^0 (\hat{H} - E_n^0) \psi'_n dV = 0, \quad (\text{С.16})$$

тобто ψ'_n ортогональна до ψ_n^0 .

Добуті вище співвідношення справедливі, якщо незбурена хвильова функція ψ_n^0 єдина, тобто n -й стан невироджений. При виродженні (l -кратному) власному значенню енергії E_n^0 відповідає набір l -лінійно незалежних хвильових функцій ψ_{nk}^0 , кожна з яких є розв'язком незбуреного рівняння Шредінгера.

Оскільки функції ψ_{nk}^0 лінійно незалежні, то візьмемо їх лінійну комбінацію:

$$\psi_n^0 = \sum_{k=1}^l c_k \psi_{nk}^0. \quad (\text{С.17})$$

Підставивши вираз (С.17) у рівняння (С.15) і позначивши далі E_n' через ε , матимемо

$$(\hat{H}^0 - E_n^0) \psi'_n = (\hat{h} - \varepsilon) \sum_{k=1}^l c_k \psi_{nk}^0. \quad (\text{С.18})$$

Помноживши рівняння (С.18) зліва на ψ_{n1}^0 і проінтегрувавши, одержимо зліва нуль (згідно зі співвідношенням (С.16)), а справа

$$c_1(h_{11} - \varepsilon) + c_2 h_{12} + \dots + c_l h_{1l} = 0.$$

Далі беремо знову рівняння (С.18), домножуємо його зліва вже на ψ_{n2}^0 та інтегруємо. Тоді

$$c_1 h_{21} + c_2 (h_{22} - \varepsilon) + \dots + c_l h_{2l} = 0 .$$

Потім робимо ту саму процедуру, домножуючи послідовно на $\psi_{n3}^0, \psi_{n4}^0, \dots, \psi_{nl}^0$ та інтегруючи. Одержимо систему l -лінійних однорідних рівнянь з l -невідомими $(c_1; c_2; c_3; \dots; c_l)$. Ця система має нетривіальні розв'язки, якщо відповідний детермінант дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon & h_{12} & \dots & h_{1l} \\ h_{21} & h_{22} - \varepsilon & \dots & h_{2l} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ h_{l1} & h_{l2} & \dots & h_{ll} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 . \quad (\text{C.19})$$

При розкриванні детермінанта дістанемо l різних значень ε , унаслідок чого виродження знімається.

Для атома гелію в детермінанті другого порядку $h_{11} = h_{22} = K$, а $h_{12} = h_{21} = A$. Тоді

$$\begin{vmatrix} K - \varepsilon & A \\ A & K - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 ,$$

тобто маємо формулу (2.74).

ДОДАТОК D

РОЗРАХУНОК КУЛОНІВСЬКОГО ІНТЕГРАЛА ДЛЯ ОСНОВНОГО СТАНУ АТОМА ГЕЛІЮ

Згідно з визначенням (2.52)

$$K = \int_V \frac{|1s_1^2| |1s_2^2|}{r_{1,2}} dV, \quad (D.1)$$

де $dV = dV_1 dV_2 = r_1^2 dr_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 r_2^2 dr_2 \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2$

1s-орбіталь в атомних одиницях має вигляд:

$$1s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z^{3/2} e^{-Zr}. \quad (D.2)$$

Обчислення інтеграла K зручно вести у два етапи. Спочатку проінтегруємо за координатами одного з електронів (першого) і знайдемо потенціал U , який створює в центрі атома сферично-симетрична хмара цього електрона:

$$U = \int \frac{|1s_1^2|}{r_{1,2}} dV_1. \quad (D.3)$$

Потім, використовуючи значення U , обчислимо K , інтегруючи за координатами іншого електрона. Виберемо вісь z уздовж радіуса вектора $\vec{r}_1$, тоді

$$r_{1,2} = \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_1}. \quad (D.4)$$

Використовуючи (D.4), обчислимо кутову частину (I) інтеграла U :

$$\begin{aligned} I &= \int_0^\pi \frac{\sin \theta_1 d\theta_1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_1}} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 = \int_{-1}^{+1} \frac{dx}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x}} 2\pi = \\ &= 2\pi \left(-\frac{2}{2r_1 r_2} \right) \Big|_{-1}^{+1} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 x} = \\ &= \frac{2\pi}{r_1 r_2} (\sqrt{(r_1 + r_2)^2} - \sqrt{(r_1 - r_2)^2}) = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_2} npu & r_1 < r_2 \\ \frac{4\pi}{r_1} npu & r_1 > r_2 \end{cases} \end{aligned} \quad (D.5)$$

При обчисленні інтеграла I зроблено підстановку $x = \cos \theta$ ($x = 1$ при $\theta = 0$ та $x = -1$ при $\theta = \pi$; $dx = -\sin \theta d\theta$) і враховано, що підкореневий вираз у другому корені додатний. Підставивши (D.5) і (D.2) у (D.3), одержимо

$$\begin{aligned} U &= \frac{4\pi Z^3}{\pi} \left[\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1} r_1^2 \frac{1}{r_2} dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1} r_1^2 \frac{1}{r_1} dr_1 \right] = \\ &= 4Z^3 \left[\frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} e^{-2Zr_1} r_1^2 dr_1 + \int_{r_2}^{\infty} e^{-2Zr_1} r_1 dr_1 \right]. \end{aligned} \quad (D.6)$$

$$\text{Інтеграли типу } \int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax - 1) \text{ та } \int x^2 e^{ax} dx = e^{ax} \left(\frac{x^2}{a} - \frac{2x}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right)$$

легко обчислити інтегруванням по частинах. Тому

$$\begin{aligned} U &= 4Z^3 \left\{ \frac{1}{r_2} \left[\frac{r_1^2}{-2Z} - \frac{2r_1}{4Z^2} + \frac{2}{(-2Z)^3} \right] e^{-2Zr_1} \Big|_0^{r_2} + \frac{e^{-2Zr_1}}{4Z^2} (-2Zr_1 - 1) \Big|_{r_2}^{\infty} \right\} = \\ &= \frac{1}{r_2} [1 - e^{-2Zr_2} (Zr_2 + 1)] \end{aligned} \quad (D.7)$$

Використовуючи вираз (D.7), обчислимо K , інтегруючи по r_2 :

$$\begin{aligned} K &= \frac{Z^3}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_2} \frac{1}{r_2} [1 - e^{-2Zr_2} (Zr_2 + 1)] r_2^2 dr_2 \int_0^{\pi} \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2 = \\ &= \frac{Z^3 4\pi}{\pi} \left[\frac{1}{(2Z)^2} - Z \frac{1 \cdot 2}{(4Z)^3} - \frac{1}{(4Z)^2} \right] = \frac{4Z^3}{4Z^2} \left[1 - \frac{1}{8} - \frac{1}{4} \right] = \frac{5}{8} Z \end{aligned} \quad (D.8)$$

згідно з формулою (2.54).

При обчисленні інтегралів використовувалася формула

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

ДОДАТОК Е

ВАРІАЦІЙНИЙ ПРИНЦИП ТА МЕТОД САМОУЗГОДЖЕНОГО ПОЛЯ

Повна енергія розраховується за формулою

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV. \quad (\text{E.1})$$

Застосуємо варіаційний принцип:

$$\delta E = \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi dV = 0. \quad (\text{E.2})$$

Варіації $\delta \Psi^*$ і $\delta \Psi$ у рівнянні (E.2) не незалежні, оскільки Ψ^* і Ψ пов'язані умовою нормування:

$$\int \Psi^* \Psi dV = 1. \quad (\text{E.3})$$

Варіюючи вираз (E.3), одержимо

$$\int \Psi \delta \Psi^* dV + \int \Psi^* \delta \Psi dV = 0. \quad (\text{E.4})$$

Вираз (E.4) домножуємо на невизначений множник Лагранжа λ і сумуємо з виразом (E.2):

$$\int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi dV + \lambda \int \Psi \delta \Psi^* dV + \lambda \int \Psi^* \delta \Psi dV = 0 \quad (\text{E.5})$$

Тепер $\delta \Psi^*$ і $\delta \Psi$ незалежні, тому можна окремо прирівняти до нуля члени, які містять $\delta \Psi^*$ та $\delta \Psi$.

Розглянемо члени з $\delta \Psi^*$.

$$\int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi dV + \lambda \int \delta \Psi^* \Psi dV = \int \delta \Psi^* (\hat{H} + \lambda) \Psi dV = 0. \quad (\text{E.6})$$

Варіація $\delta \Psi^* \neq 0$ довільна, отже,

$$(\hat{H} + \lambda) \Psi = 0, \quad \hat{H} \Psi = -\lambda \Psi = E \Psi. \quad (\text{E.7})$$

Це рівняння Шредінгера (параметр λ дорівнює енергії з протилежним знаком).

Якщо на хвильову функцію не накладати ніяких умов (крім умови нормування), то обчислення енергії за допомогою варіаційного принципу еквівалентне розв'язку рівняння Шредінгера.

Для простоти розглянемо далі двоелектронну систему й припустимо, що повна хвильова функція (Ψ) системи дорівнює добутку одноелектронних функцій, тобто

$$\Psi = \psi_1 \psi_2. \quad (\text{E.8})$$

Подивимось, що дає варіаційний принцип при виконанні умови (E.8) та вимог нормування:

$$\int \psi_1^* \psi_1 dV_1 = 1; \quad (\text{E.9})$$

$$\int \psi_2^* \psi_2 dV_2 = 1. \quad (\text{E.10})$$

Повна енергія в цьому наближенні така:

$$\begin{aligned} E &= \int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = \int \psi_1^* \psi_2^* \left(\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \psi_1 \psi_2 dV_1 dV_2 = \\ &= \int \psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 \int \psi_2^* \psi_2 dV_2 + \int \psi_2^* \hat{H}_2^0 \psi_2 dV_2 \int \psi_1^* \psi_1 dV_1 + \\ &+ \iint \frac{e^2 |\psi_1^* \psi_1| |\psi_2^* \psi_2|}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \int \psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 + \int \psi_2^* \hat{H}_2^0 \psi_2 dV_2 + \\ &+ \iint \frac{e^2 |\psi_1^* \psi_1| |\psi_2^* \psi_2|}{r_{12}} dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Якщо у вираз (E.11) підставити незбурені хвильові функції ψ_1^0 та ψ_2^0 , то $E = E_1^0 + E_2^0 + \varepsilon$, тобто це формула (2.55).

Вище було показано, що при виконанні умови нормування варіювання за ψ^* та ψ можна проводити незалежно. Проваріюємо вираз (E.11) за ψ_1^* з урахуванням умови (E.9). Невизначений множник λ дорівнює $(-E_1)$, тоді

$$\begin{aligned} \int \delta \psi_1^* \hat{H}_1^0 \psi_1 dV_1 + \iint \frac{\delta \psi_1^* \psi_1 |\psi_2^* \psi_2| e^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 - E_1 \int \delta \psi_1^* \psi_1 dV_1 = \\ = \int \delta \psi_1^* \left[\hat{H}_1^0 + \int \frac{|\psi_2^* \psi_2| e^2}{r_{1,2}} dV_2 - E_1 \right] \psi_1 dV_1 = 0. \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

Оскільки $\delta \psi^*$ величина довільна, то

$$\left[\hat{H}_1^0 + \int \frac{|\psi_2^* \psi_2| e^2}{r_{1,2}} dV_2 \right] \psi_1 = E_1 \psi_1 \quad (\text{E.13})$$

Варіювання за ψ_2^* з урахуванням умови (E.10) приводить до аналогічного рівняння для другого електрона:

$$\left[\hat{H}_2^0 + \int \frac{|\psi_1^* \psi_1| e^2}{r_{12}} dV_1 \right] \psi_2 = E_2 \psi_2 \quad (\text{E.14})$$

Отже, виведено два рівняння самоузгодженого поля Хартрі (2.68). Щоб вивести рівняння Хартрі – Фока за допомогою варіаційного принципу, необхідно повну хвильову функцію замість простого добутку хвильових функцій узяти у вигляді детермінанта Слетера (2.98).

ДОДАТОК F

ОБЧИСЛЕННЯ ІНТЕГРАЛІВ, ЯКІ ЗУСТРІЧАЮТЬСЯ ПРИ РОЗРАХУНКАХ МОЛЕКУЛИ ВОДНЮ

Кулонівський інтеграл C (3.54) обчислити досить легко. У додатку D був розрахований потенціал U , який створюється сферично симетричною хмаркою $1s$ -електрона (формула (D.7)). Потенціальна енергія дорівнює добутку цього потенціалу за місцем знаходження другого ядра (протона) на заряд цього ядра $(+e)$. Оскільки в атомних одиницях $e = 1$, а для атома гідрогену $Z = 1$, то кінцевий результат дістанемо, якщо замінимо у формулі (B.7) r_2 на r_{AB} – відстань між ядрами:

$$C = -\frac{1}{r_{AB}} \left[1 - e^{-2r_{AB}} (1 + r_{AB}) \right] \quad (\text{F.1})$$

Для обчислення інтеграла перекривання S (формула (3.55)) треба застосовувати еліптичні координати (μ, ν, ϕ) :

$$\mu = \frac{r_A + r_B}{r_{AB}}; \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{r_{AB}}. \quad (\text{F.2})$$

Значення μ змінюється від 1 до ∞ , ν від -1 до $+1$ оскільки вісь z вибирається вздовж осі молекули, то азимутальний кут ϕ описує обертання навколо цієї осі.

Елемент об'єму в еліптичних координатах має такий вигляд:

$$dV = \frac{r_{AB}^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi. \quad (\text{F.3})$$

Для інтеграла перекривання

$$\begin{aligned} S &= \int_V 1s_A 1s_B dV = \frac{1}{\pi} \int e^{-(r_A + r_B)} dV = \\ &= \frac{r_{AB}^3}{8\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \left[\int_{-1}^{+1} d\nu \int_1^{\infty} \mu^2 e^{-\mu r_{AB}} d\mu - \int_{-1}^{+1} \nu^2 d\nu \int_1^{\infty} e^{-\mu r_{AB}} d\mu \right] = \\ &= \frac{2\pi r_{AB}^3}{8\pi} \left[2e^{-\mu r_{AB}} \left(-\frac{\mu^3}{r_{AB}} - \frac{2\mu}{r_{AB}^2} - \frac{2}{r_{AB}^3} \right) \Big|_1^{\infty} - \frac{2}{3} e^{-\mu r_{AB}} \left(-\frac{1}{r_{AB}} \right) \Big|_1^{\infty} \right] = \\ &= \frac{r_{AB}^3 e^{-r_{AB}}}{4} \left[2 \left(\frac{1}{r_{AB}} + \frac{2}{r_{AB}^2} + \frac{2}{r_{AB}^3} \right) - \frac{2}{3} \frac{1}{r_{AB}} \right] = e^{-r_{AB}} \left(1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3} \right). \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

Отже, отримали формулу (3.55).

Згідно з формулою (F.2) $r_A = \frac{(\mu + \nu) \cdot r_{AB}}{2}$. З урахуванням цього резонансний інтеграл β (див. вираз (3.6)):

$$\begin{aligned} \beta &= \int_V \frac{1s_A 1s_B}{r_A} dV = \frac{1}{\pi} \frac{r_{AB}^3}{8} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} \int_{+1}^{\infty} \frac{(\mu^2 - \nu^2)2}{r_{AB}(\mu + \nu)} e^{-\mu r_{AB}} d\mu d\nu = \\ &= \frac{2\pi r_{AB}^3}{r_{AB} \pi 8} \left[\int_{-1}^{+1} d\nu \int_1^{\infty} \mu e^{-\mu r_{AB}} d\mu - \int_{-1}^{+1} \nu d\nu \int_1^{\infty} e^{-\mu r_{AB}} d\mu \right] = \\ &= \frac{r_{AB}^2}{2} \left[2 \cdot e^{-\mu r_{AB}} \frac{(-\mu r_{AB} - 1)}{r_{AB}^2} \Big|_1^{\infty} - 0 \cdot e^{-\mu r_{AB}} \left(-\frac{1}{r_{AB}} \right) \Big|_1^{\infty} \right] = e^{-r_{AB}} (1 + r_{AB}). \end{aligned} \quad (F.5)$$

Кулонівський інтеграл K (див. формулу (3.24)) обчислюємо аналогічно інтегралу K в додатку D з використанням попередньо обчисленого потенціалу U (див. вираз (D.7)), однак при інтегруванні за координатами другого електрона необхідно враховувати, що електрон центрований на сусідньому ядрі. Отже,

$$K = \frac{1}{\pi} \int e^{-2r_{B_2}} U dV_2 = \frac{1}{\pi} \left[\int e^{-2r_{B_2}} \frac{1}{r_{A_2}} dV_2 - \int e^{-2(r_{B_2} + r_{A_2})} \left(1 + \frac{1}{r_{A_2}} \right) dV_2 \right]. \quad (F.6)$$

Нехтуючи індексом "2" і враховуючи, що $r_A = \frac{(\mu + \nu)R}{2}$, а $r_B = \frac{(\mu - \nu)R}{2}$, маємо

$$\begin{aligned} K &= \frac{r_{AB}^3}{8\pi} \left[\int_V e^{-(\mu - \nu)r_{AB}} \frac{(\mu^2 - \nu^2)2}{(\mu + \nu)r_{AB}} d\mu d\nu d\varphi - \int_V e^{-2\mu r_{AB}} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi - \right. \\ &\quad \left. - \int_V e^{-2\mu r_{AB}} \frac{(\mu^2 - \nu^2)2}{(\mu + \nu)r_{AB}} d\mu d\nu d\varphi \right] = \frac{r_{AB}^3 2\pi}{8\pi} \left[\frac{2}{r_{AB}} \int_1^{\infty} \mu e^{-\mu r_{AB}} d\mu \Big|_{-1}^{+1} e^{\nu r_{AB}} d\nu - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{r_{AB}} \int_1^{\infty} e^{-\mu r_{AB}} d\mu \Big|_{-1}^{+1} \nu e^{\nu r_{AB}} d\nu - \int_1^{\infty} \mu^2 e^{-2\mu r_{AB}} d\mu \Big|_{-1}^{+1} d\nu + \int_1^{\infty} e^{-2\mu r_{AB}} d\mu \Big|_{-1}^{+1} \nu^2 d\nu - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2}{r_{AB}} \int_1^{\infty} e^{-2\mu r_{AB}} \mu d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu + \frac{2}{r_{AB}} \int_1^{\infty} e^{-2\mu r_{AB}} d\mu \int_{-1}^{+1} \nu d\nu = \right. \\ &\quad \left. = \frac{1}{r_{AB}} \left[1 - e^{-2r_{AB}} \left(1 + \frac{11}{8} r_{AB} + \frac{3}{4} r_{AB}^2 + \frac{1}{6} r_{AB}^3 \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (F.7)$$

При $r_{AB} = 0$ цей інтеграл перетворюється на K -атомний, обчислений у додатку D, і дорівнює, згідно з формулою (D.8), $5/8$ при $Z = 1$. Пряма підстановка $r_{AB} = 0$ дає невизначеність типу $0/0$. Щоб її розкрити, скористаємось правилом Лопіталя. Після диференціювання дістанемо в знаменнику 1, а в чисельнику

$$\begin{aligned} & -(2)e^{-2r_{AB}} \left(1 + \frac{11}{8}r_{AB} + \frac{3}{4}r_{AB}^2 + \frac{c}{6} \right) - e^{-2r_{AB}} \left(\frac{11}{8} + 2\frac{3}{4}r_{AB} + 3\frac{1}{6}r_{AB}^3 \right) = \\ & = e^{-2r_{AB}} \left(\frac{5}{8} + \frac{9}{4}r_{AB} + r_{AB}^2 + \frac{r_{AB}^3}{3} \right), \end{aligned}$$

що при $r_{AB} = 0$ дає $K = 5/8$ і узгоджується з виразом (D.8).

Рівноважна відстань у молекулі водню $r_0 = 1,4$ а.о. Обчислимо K при $r_{AB} = 1$ – відстані, близької до рівноважної:

$$K = 1 \left[1 - \frac{1}{e^2} \left(1 + \frac{11}{8} + \frac{3}{4} + \frac{1}{6} \right) \right] = 0,54. \quad (\text{F.8})$$

Обчислення обмінного інтеграла міжелектронного відштовхування A (див. вираз (3.25)) досить складна справа, і той вираз, що дістають, дуже громіздкий. В. Гайтлер і Ф. Лондон довели, що має виконуватися нерівність

$$A < \frac{5}{8} e^{-2r_{AB}} \left(1 + r_{AB} + \frac{r_{AB}^2}{3} \right). \quad (\text{F.9})$$

При $r_{AB} = 1$

$$A < \frac{5}{8} \frac{1}{e^2} \left(1 + 1 + \frac{1}{3} \right) = 0,198. \quad (\text{F.10})$$

Отже, A суттєво менший, ніж K , що й дає можливість обґрунтувати нерівність $Q \ll P$ (див. розділ 3.2).

ДОДАТОК G

НАБЛИЖЕННЯ БОРНА – ОПЕНГЕЙМЕРА

Повний гамільтоніан $\hat{H}$ складається з двох частин:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc}, \quad (G.1)$$

де індекс *el* означає електронний, а індекс *nuc* – ядерний (від англ. *electron* і *nuclear* – ядро).

Ядерний гамільтоніан запишемо так:

$$\hat{H}_{nuc} = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla^2_{X_j}, \quad (G.2)$$

де M_j – маса j -го ядра; X_j – координати ядра.

$\hat{H}_{nuc}$ виражає лише кінетичну енергію ядер, усі потенціальні взаємодії разом з кінетичною енергією електронів включені до $\hat{H}_{el}$.

Хвильова функція електронів $\Psi(X_j, x_i)$ залежить від координат електронів x_i та ядер X_j , а хвильова функція ядер $u(X_j)$ лише від координат ядер X_j .

$\hat{H}_{el}$, діючи на $\Psi(X_j, x_i)$, дає енергію $E_{el}(X_j)$:

$$\hat{H}_{el}\Psi(X_j, x_i) = E_{el}(X_j)\Psi(X_j, x_i). \quad (G.3)$$

Дія $\hat{H}_{nuc}$ на $u(X_j)$ дає енергію E_{nuc} , яка залежить від координат ядер як від параметрів (для двоатомної молекули $E_{el}(X_j)$ – це E_s , див. розд. 3):

$$\hat{H}_{nuc}u(X_j) = E_{nuc}u(X_j). \quad (G.4)$$

Дія $\hat{H}$ на повну хвильову функцію системи Φ дає повну енергію E , тобто

$$\hat{H}\Phi = E\Phi. \quad (G.5)$$

У наближенні Борна – Опенгеймера розділяють ядерний і електронний рух. Порівняно з рухом електронів рух ядер дуже повільний, тому

спочатку при фіксованих положеннях ядер розв'язують рівняння (G.3) для електронного гамільтоніана. Потім, користуючись $E_{el}(X_j)$ як потенціальною функцією для ядерного руху, знаходять повну енергію:

$$\langle \hat{H}_{nuc} + E_{el}(X_j) \rangle u(X_j) = E_{BO} u(X_j), \quad (G.6)$$

де E_{BO} – повна енергія системи в наближенні Борна – Опенгеймера. Оскільки в цьому наближенні рух ядер і електронів вважається незалежним, то повна хвильова функція (Φ) є ньому дорівнює добутку електронної $\Psi(X_j, x_i)$ та ядерної $u(X_j)$ хвильових функцій, тобто

$$\Phi_{BO} = \Psi(X_j, x_i) u(X_j). \quad (G.7)$$

Покажемо, що E_{BO} і Φ_{BO} є хорошими наближеннями до точних значень E та Φ , які визначаються за рівнянням (G.5). Підставимо Φ_{BO} замість Φ у рівняння (G.5) і, враховуючи формули (G.1)–(G.7), одержимо:

$$\begin{aligned} \hat{H}\Phi_{BO} &= (\hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc})\Psi(X_j, x_i)u(X_j) = \hat{H}_{el}\Psi(X_j, x_i)u(X_j) + \\ &\quad + \hat{H}_{nuc}\Psi(X_j, x_i)u(X_j) = u(X_j)\hat{H}_{el}\Psi(X_j, x_i)^* - \\ &\quad - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{X_j}^2 \Psi(X_j, x_i)u(X_j) = u(X_j)E_{el}\Psi(X_j, x_i) - \\ &\quad - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{X_j} \{u(X_j)\nabla_{X_j}[\Psi(X_j, x_i)] + \Psi(X_j, x_i)\nabla_{X_j}[u(X_j)]\}^{**} = \\ &= \Psi(X_j, x_i)E_{el}u(X_j) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \{u(X_j)\nabla_{X_j}^2[\Psi(X_j, x_i)] + \\ &\quad + 2\nabla_{X_j}[u(X_j)]\nabla_{X_j}[\Psi(X_j, x_i)] + \Psi(X_j, x_i)\nabla_{X_j}^2[u(x_j)]\} = \\ &= \Psi(X_j, x_i)[E_{el} + \hat{H}_{nuc}]u(x_j) - \sum_j \frac{\hbar^2}{2M_j} \{u(X_j)\nabla_{X_j}^2[\Psi(X_j, x_i)] + \\ &\quad + 2\nabla_{X_j}[u(X_j)]\nabla_{X_j}[\Psi(X_j, x_i)]\} = E_{BO}\Phi_{BO}^{***} - Y \end{aligned} \quad (G.8)$$

Якщо знехтувати членом Y , то вираз (G.8) збігатиметься з точним виразом (G.5). Похідні за ядерними координатами, які містяться у фігурних дужках і входять до Y , є величинами того самого порядку, що й похідні за електронними координатами. Помножені на $\left(-\frac{h^2}{2m}\right)$, де m – маса електрона, вони дали б величини порядку кінетичної енергії в атомах, тобто кілька електрон-вольт. Проте всі вони менші в m/M_j разів, тобто більш ніж на три порядки, унаслідок того, що в знаменнику ядерного гамільтоніану стоїть велика величина M_j – маса ядра. Тому нехтування членом Y досить обґрунтоване, а отже, наближення Борна – Опенгеймера також обґрунтоване.

* $\hat{H}_{el}$ не діє на $u(X_j)$.

** диференціюємо як добуток двічі.

*** з урахуванням виразів (G.6) та (G.7).

ДОДАТОК Н

МЕТОД РУТАНА

Метод самоузгодженого поля Хартрі – Фока дає змогу здобути самоузгоджені орбіталі ψ_i та відповідні орбітальні значення енергій E_i при розв'язку (ітераційним методом) рівняння

$$\hat{F}_i \psi_i(s) = E_i \psi_i(s), \quad (\text{Н.1})$$

де $\hat{F}_i$ – фокіан – складний інтегродиференціальний оператор:

$$\hat{F}_i = \hat{H}_i^c + G_i, \quad (\text{Н.2})$$

$\hat{H}_i^c$ – гамільтоніан остова:

$$\hat{H}_i^c = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ai}}; \quad (\text{Н.3})$$

$-\frac{\nabla_i^2}{2}$ – оператор кінетичної енергії i -го електрона (в ат. одиницях);

$\sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ai}}$ – оператор потенціальної енергії взаємодії s -го електрона

з остовом N ядер; Z_a – заряд a -го ядра; r_{as} – відстань від a -го ядра до i -го електрона.

$\hat{G}_i$ – оператор міжелектронної взаємодії:

$$\hat{G}_i = \sum_j (2\hat{K}_j - \hat{A}_j), \quad (\text{Н.4})$$

де j – індекс (як і індекс i) самоузгодженої орбіталі. $\hat{K}_j$ – кулонівський оператор:

$$\hat{K}_j \psi_i(s) = \left(\int \frac{\psi_j(t) \psi_j(t)}{r_{st}} dV_t \right) \psi_i(s), \quad (\text{Н.5})$$

де t – координата електрона (як і s).

Оператор $\hat{K}_j$ уже зустрічався в рівнянні Хартрі (підрозд. 2.2, формули (2.68) і (2.69)). Якщо подіяти оператором $\hat{K}_j$ на $\psi_i(s)$, потім добутий вираз помножити зліва на $\psi_i(s)$ (вважаючи $\psi_i(s)$ дійсною функцією) і проінтегрувати, то дістанемо кулонівський інтеграл $K_{ij}(st)$, обчислений із самоузгодженими функціями

$$K_{ij}(st) = \int \psi_i(s) \hat{K}_i(s) \psi_i(s) dV_s = \iint \frac{|\psi_i^2(s)| |\psi_j^2(t)|}{r_{st}} dV_s dV_t = (ii | jj). \quad (\text{H.6})$$

У скороченому $(ii | jj)$ позначенні двоелектронного інтеграла збережені тільки індекси орбіталей, а круглі дужки означають послідовний порядок запису координат для орбіталей: перші два індекси s -координата, другі два – t -координата.

$\hat{A}_j$ – обмінний оператор;

$$\hat{A}_j \psi_i(s) = \left(\int \frac{\psi_i(t) \psi_j(t)}{r_{st}} dV_t \right) \psi_j(s). \quad (\text{H.7})$$

Помноживши (H.7) зліва на $\psi_i(s)$ та інтегруючи, дістанемо обмінний інтеграл, обчислений із самоузгодженими орбіталями:

$$A_{ij}(st) = \int \psi_i(s) \hat{A}_j \psi_i(s) dV_s = \iint \frac{\psi_i(s) \psi_j(s) \psi_j(t) \psi_i(t)}{r_{st}} dV_s dV_t = (ij | ji). \quad (\text{H.8})$$

У написаних вище рівняннях використовуються просторові, а не спіні-орбіталі. Ці рівняння справедливі для конфігурацій із заповненою оболонкою, де кожна орбіталь зайнята двома електронами зі спіновими α - та β -функціями. При інтегруванні за спіновими координатами обмінні інтеграли для антисиметричної спінової функції перетворюються на нулі, а кулонівські залишаються (на різних j - та i - орбіталях). За однакової кількості електронів з α - та β -спінами одержимо $2N$ кулонівських інтегралів ($2N$ – кількість спіні-орбіталей) і лише N – обмінних. Це враховано у виразі (H.4) для оператора міжелектронної взаємодії. Метод Рутана полягає в зображенні самоузгоджених орбіталей ψ_i у вигляді лінійної комбінації базисних орбіталей (ϕ_v), тобто

$$\psi_i = \sum_v c_{iv} \phi_v. \quad (\text{H.9})$$

Якщо метод Рутана використовують для розрахунку молекул, то ψ_i – це самоузгоджена МО, розрахована в наближенні ЛКАО, а ϕ_v – атомна орбіталь.

Підставляючи вираз (Н.9) у рівняння (Н.1), помноживши зліва на ϕ_μ (μ , як і v , індекс АО) та інтегруючи, дістанемо рівняння Рутана:

$$\sum_v c_{iv} (F_{\mu v} - S_{\mu v} E_i) = 0, \quad (\text{Н.10})$$

де

$$S_{\mu v} = \int \phi_\mu \phi_v dV. \quad (\text{Н.11})$$

$S_{\mu v}$ – інтеграл неортогональності (перекривання) АО.

$$F_{\mu v} = \int \phi_\mu \hat{F} \phi_v dV \quad (\text{Н.12})$$

де $F_{\mu v}$ – матричний елемент фокіана.

Одноелектронні інтеграли

$$H_{\mu v}^c = \int \phi_\mu(s) \hat{H}^c \phi_v(s) dV_s \quad (\text{Н.13})$$

називаються інтегралами остова.

Двохелектронні інтеграли $(ii | jj)$ та $(ij | ji)$ виражаються через двохелектронні інтеграли з АО типу

$$(\mu v | \kappa \lambda) = \iint \frac{\phi_\mu(s) \phi_v(s) \phi_\kappa(t) \phi_\lambda(t)}{r_{st}} dV_s dV_t, \quad (\text{Н.14})$$

а коефіцієнти c_{jk} і $c_{j\lambda}$ розкладання МО через ЛКАО, із чого маємо

$$F_{\mu v} = H_{\mu v}^c + \sum_j \sum_\lambda \sum_\kappa c_{jk} c_{j\lambda} [2(\mu v | \lambda \kappa) - (\mu \kappa | \lambda v)] \quad (\text{Н.15})$$

Для розв'язку рівнянь (Н.10) необхідно знати коефіцієнти c_{jk} і $c_{j\lambda}$ для конструювання $F_{\mu v}$, отже, рівняння Рутана розв'язують ітераційним методом.

У наближенні нульового диференційного перекривання (НДП) $\phi_\mu \phi_\nu dV = \delta_{\mu\nu}$, тоді $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ ($\delta_{\mu\nu}$ – символ Кронекера), а нулю не дорівнюють лише інтеграли типу

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \iint \left(\frac{\phi_\mu^2(s)\phi_\lambda^2(s)}{r_{st}} \right) dV_s dV_t \quad (\text{H.16})$$

З урахуванням цього $(\mu\nu|\lambda\kappa) = 0$, й

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\mu}^c - \sum_j c_{j\mu} c_{j\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (\text{H.17})$$

при $\mu \neq \nu$,

і

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_j \left[2 \sum_{\nu \neq \mu} c_{j\nu}^2 (\mu\mu|\nu\nu) - c_{j\mu}^2 (\mu\mu|\mu\mu) \right] \quad (\text{H-18})$$

при $\mu = \nu$.

Розглядаючи $H_{\mu\nu}^c$, $H_{\mu\mu}^c$, $(\mu\mu|\nu\nu)$ та $(\mu\mu|\mu\mu)$ як параметри, дістанемо напівемпіричний варіант методу Рутана – ПЗДП (повне знехтування диференційним перекриванням, або CNDO – від англ. *complete neglect differential overlapping*). У π -наближенні – це метод ППП (Парізера – Парра – Попла, див. підрозд. 5.1). Інтеграли $(\mu\mu|\mu\mu)$ методу Рутана відповідають γ_{AA} методу ППП, а $(\mu\mu|\nu\nu)$ – γ_{AB} .

ДОДАТОК І

ДИСПЕРСІЙНА ВЗАЄМОДІЯ

За рахунок руху електронів у системі (атом, неполярна молекула) виникає нерівномірний розподіл електронної густини – миттєвий диполь. Розглянемо взаємодію миттєвих диполів на моделі лінійно осцилюючих диполів (диполі орієнтовані вздовж лінії, що зв'язує їхні центри). Якщо відхилення від положення рівноваги диполя (x_i) мале порівняно з відстанню між диполями (r), то кулонівська енергія їхньої взаємодії дорівнює

$$U_{\text{int}} = -\frac{2q^2 x_1 x_2}{r^3} = -\lambda x_1 x_2, \quad (\text{I.1})$$

де q – заряд, а

$$\lambda = \frac{2q^2}{r^3}. \quad (\text{I.2})$$

Загальна потенціальна енергія (U) складається з потенціальної енергії кожного диполя, який розглядається як гармонічний осцилятор (див. формулу (1.14)) і U_{int} тобто

$$U = \frac{fx_1^2}{2} + \frac{fx_2^2}{2} - \lambda x_1 x_2, \quad (\text{I.3})$$

де f – квазіпружна стала.

Гамільтоніан для системи двох осциляторів має такий вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + \frac{fx_1^2}{2} + \frac{fx_2^2}{2} - \lambda x_1 x_2 \quad (\text{I.4})$$

Для розділення змінних уводять так звані “нормальні координати”:

$$z_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) \text{ та } z_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2). \quad (\text{I.5})$$

Неважко довести, що

$$x_1 x_2 = \frac{1}{2}(z_1^2 - z_2^2), \quad (\text{I.6})$$

а

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}. \quad (\text{I.7})$$

З урахуванням (I.4), (I.6) і (I.7) рівняння Шредінгера для цієї системи має вигляд

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} + \frac{f_1 z_1^2}{2} \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} + \frac{f_2 z_2^2}{2} \psi = E \psi, \quad (\text{I.8}),$$

де

$$f_1 = f - \lambda, \text{ а } f_2 = f + \lambda. \quad (\text{I.9}).$$

З урахуванням

$$\psi = \psi_1(z_1) \cdot \psi_2(z_2), \quad (\text{I.10})$$

та

$$E = E_1 + E_2, \quad (\text{I.11})$$

рівняння (I.8) розпадається на такі два незалежні рівняння:

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial z_1^2} + \frac{f_1 z_1^2}{2} \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial z_2^2} + \frac{f_2 z_2^2}{2} \psi_2 &= E_2 \psi_2 \end{aligned} \right\}. \quad (\text{I.12})$$

Кожне з них є рівнянням Шредінгера для гармонічного осцилятора (див. підрозд. 1.4), згідно з яким для енергії маємо

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_i. \quad (\text{I.13})$$

Для основного стану $n_{1_1} = n_{2_1} = 0$ і

$$E = E_1 + E_2 = \frac{\hbar}{2} (\nu_1 + \nu_2). \quad (\text{I.14})$$

Частоти (ν) зв'язані з квазіпружною сталою (f) співвідношенням (1.13)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}, \quad (\text{I.15})$$

де m – маса матеріальної точки осцилятора.

Звідки

$$\frac{\nu_1}{\nu_0} = \sqrt{\frac{f_1}{f}} = \sqrt{\frac{f+\lambda}{f}} = \sqrt{1+\frac{\lambda}{f}} \quad (\text{I.16})$$

Відповідно, для ν_2 :

$$\frac{\nu_2}{\nu_0} = \sqrt{1-\frac{\lambda}{f}} \quad (\text{I.17})$$

Це дає для сумарної енергії системи:

$$E = \frac{h\nu_0}{2} \left[\sqrt{1+\frac{\lambda}{f}} + \sqrt{1-\frac{\lambda}{f}} \right] \quad (\text{I.18}).$$

Вважаючи $\lambda \ll f$, розкладаємо корені в ряд:

$$\left(1 \pm \frac{\lambda}{f} \right)^{\frac{1}{2}} = 1 \pm \frac{\lambda}{2f} - \frac{\lambda^2}{8f^2} + \dots, \quad (\text{I.19})$$

що дає

$$E = \frac{h\nu_0}{2} \left[2 - \frac{\lambda^2}{4f^2} \right] = h\nu_0 - \frac{h\nu_0\lambda^2}{8f^2}. \quad (\text{I.20})$$

Величина $h\nu_0 = E_0$ – це нульова енергія двох невзаємодіючих диполів, отже, енергія взаємодії (E_{disp}) двох миттєвих диполів (з урахуванням формули (I.2)) така:

$$E_{disp} = E - E_0 = -\frac{\lambda^2 h\nu_0}{8f^2} = -\frac{h\nu_0 q^4}{2f^2 r^6} \quad (\text{I.21})$$

Формулі (I.21) можна надати іншого вигляду, використавши поняття поляризованості (α).

Для наведеного диполя (μ) маємо

$$\mu = qx = \alpha F, \quad (\text{I.22})$$

де

$$F = \frac{q}{r^2} \quad (\text{I.23})$$

F – напруженість електричного поля.

Вважаючи поворотальну силу fx силою кулонівської взаємодії $\frac{q^2}{r^2}$, маємо

$$fx = \frac{q^2}{r^2} = Fq. \quad (\text{I.24})$$

З рівнянь (I.22)–(I.24) отримуємо

$$\alpha = \frac{q^2}{f}. \quad (\text{I.25})$$

Отже, з урахуванням (I.25) формула (I.21) набуває вигляду

$$E_{disp} = -\frac{h\nu_0\alpha^2}{2r^6} \quad (\text{I.26}).$$

Формула (I.26) отримана на моделі взаємодіючих миттєвих лінійних диполів. Вона практично збігається з наведеною в тексті (підрозд. 6.2) формулою (6.12), де враховано, що реально миттєві диполі в молекулах (атомах) можуть коливатися у тривимірному просторі.

ДОДАТОК J

ТАБЛИЧНІ ІНТЕГРАЛИ ТИПУ $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$ I $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx =$$

при n від 0 до 5:

n	0	1	2	3	4	5
$\int_0^{\infty}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2}$	$\frac{1}{a^3}$

За парного n : $\int_{-\infty}^{\infty} = 2 \int_0^{\infty}$, за непарного n : $\int_{-\infty}^{\infty} = 0$.

Навчальне видання

ЯЦИМИРСЬКИЙ Віталій Костянтинович
ЯЦИМИРСЬКИЙ Андрій Віталійович

КВАНТОВА ХІМІЯ

Підручник

Редактор *В. Р. Філь*
Технічний редактор *А. П. Шевченко*

Оригінал-макет виготовлено Видавничо-поліграфічним центром "Київський університет"



Підписано до друку 05.11.09. Формат 70х100^{1/16}. Вид. № 233. Гарнітура Bookman Old Style.
Папір офсетний. Друк офсетний. Наклад 600.
Ум. друк. арк. 38,70 Обл.-вид. арк. 34,30. Зам. № 28-4515.

Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет"
01601, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43
☎ (38044) 239 32 22; (38044) 239 31 72; тел/факс (38044) 239 31 28
Свідоцтво внесено до Державного реєстру ДК № 1103 від 31.10.02.