

В ПОМОЩЬ ПРЕПОДАВАТЕЛЮ ХИМИИ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ПРОБЛЕМЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

М. Е. Дяткина, А. А. Жуховицкий, Я. К. Сыркин

Любая молекула является многоэлектронной системой. Квантовая механика позволяет объяснить свойства молекул на основании решения уравнений Шрёдингера для многоэлектронных систем. Решение уравнения Шрёдингера для двухэлектронной системы — двухатомной молекулы водорода*, позволило рассчитать теоретически энергию, межатомное расстояние и другие свойства этой молекулы. Удовлетворительное совпадение результатов расчета с опытными данными доказывает правильность квантово-химических представлений о природе химической связи. Однако значение квантово-химических расчетов для химии определяется не только возможностью рассчитывать двухатомные молекулы, а тем, что квантово-химические представления могут быть распространены на сколь угодно сложные молекулы. При этом распространении удастся объяснить еще одно чрезвычайно существенное свойство химической связи — насыщаемость валентностей и, кроме того, ряд особенностей сложных молекул, как, например, резонанс электронных структур и т. д.

Принципиально применение метода Гейтлера — Лондона к решению многоэлектронной проблемы не требует никаких дополнительных предположений, однако расчет многоэлектронной проблемы сложен и требует специальных приемов. Знакомство с методами решения многоэлектронной проблемы в квантовой химии является безусловно необходимым, так как двухэлектронные системы являются в химии лишь частным случаем, тогда как почти все молекулы являются многоэлектронными системами. Основные результаты квантовой химии были получены именно для многоэлектронных систем при помощи методов, к изложению которых мы переходим.

Рассмотрим n -электронную систему с n -атомами. Когда атомы находятся на больших расстояниях друг от друга, электроны практически локализованы у своих атомов. Первый электрон находится у атома a , второй у атома b , третий у атома c и т. д. Функцией, описывающей систему, будет в этом случае произведение одноэлектронных функций, соответствующих пребыванию электронов у своих атомов

$$\Psi = \Psi^{(1)}_a \cdot \Psi^{(2)}_b \cdot \Psi^{(3)}_c \dots \Psi^{(n)}_n. \quad (1)$$

При уменьшении расстояний между ядрами становятся практически возможными** перестановки электронов и решением уравнения Шрёдингера

* См. статью в предыдущем номере «Успехов химии».

** Перестановки электронов возможны при любых расстояниях между атомами, однако вероятность просачивания через потенциальный барьер очень сильно зависит от высоты и ширины барьера. Поэтому, когда атомы находятся на больших расстояниях, электроны локализованы у них.

будут наряду с функцией (1) также и любые функции, полученные из функции (1) перестановкой электронов между атомами, например:

$$\Psi = \Psi_a^{(2)} \cdot \Psi_b^{(1)} \cdot \Psi_c^{(3)} \dots \Psi_n^{(n)} \quad (1')$$

$$\Psi = \Psi_a^{(2)} \cdot \Psi_b^{(3)} \cdot \Psi_c^{(1)} \dots \Psi_n^{(n)}$$

$$\Psi = \Psi_a^{(n)} \cdot \Psi_b^{(1)} \cdot \Psi_c^{(2)} \dots \Psi_n^{(n-1)}$$

Существование всех этих состояний обусловлено, как мы знаем, способностью электрона, обладающего волновыми свойствами, просачиваться через потенциальные барьеры, занимать все места с одинаковой энергией. Все состояния (1') будут соответствовать, из-за неразличимости электронов, одному и тому же значению энергии. Наряду с функциями (1') решением уравнения Шрёдингера для нашей проблемы будут, благодаря линейности уравнения, линейные комбинации функций (1'). При наложении всех этих состояний (1') полная энергия системы понижается за счет возникновения обменных структур, чем и объясняется устойчивость и значительная энергия диссоциации молекулярных систем.

В общем случае n -электронной проблемы, вырождение будет $n!$ -кратным, соответствующее вековое уравнение будет $n!$ -ой степени с $n!$ корнями.

Для того, чтобы найти таким путем энергию системы, необходимо решить вековое уравнение высокой степени. Так, уже для трехэлектронной проблемы

$$n! = 6,$$

и вековое уравнение будет уравнением шестой степени. Решение уравнения шестой степени, а при более высоком вырождении и уравнений более высоких степеней весьма затруднительно. Поэтому чрезвычайно существенным является умение «приводить» вековые уравнения — понижать их степень. Приведение всегда возможно, так как среди $n!$ решений n -электронной проблемы будут и решения, не удовлетворяющие принципу Паули, и решения, соответствующие более высоким энергетическим уровням — состояниям отталкивания. Итак, мы можем сформулировать задачу приведения векового уравнения как задачу отбрасывания решений, не удовлетворяющих принципу Паули, и решений, соответствующих более высоким энергетическим уровням — состояниям отталкивания.

Метод решения многоэлектронных проблем, основанный на приведении вековых уравнений, был разработан школами Слэтера, Паулинга и Вейля и называется обычно (по именам Гейтлера, Лондона, Слэтера и Паулинга) «методом HLSP». Целью настоящей статьи является изложение этого метода.

Состояния, соответствующие образованию связи или отталкиванию, будут отличаться лишь значениями коэффициентов в описывающих эти состояния линейных комбинациях функций (1'). Отбрасывание решений, соответствующих состояниям отталкивания или неудовлетворяющих принципу Паули, было бы невозможно, если бы мы ограничились только функциями, описывающими положение электронов в пространстве. Но это отбрасывание может быть легко проведено, если мы включим в рассмотрение также и спиновые функции. Идея приведения многоэлектронной проблемы по Вейлю состоит в том, что из всех решений проблемы отбираются лишь те, которые соответствуют насыщению спинов всех электронов, т. е. значению суммарного спинмомента системы, равному нулю, так как насыщение спинов электронов является необходимым условием возникновения химической связи, и в готовой молекуле обычно $S = 0$. Этим самым мы отбрасываем все решения, относящиеся к другому значению спинмомента, — соответствующие более высоким уровням энергии. Поясним сказанное выше на простейшем примере молекулы H_2 . Мы

* В силу равноценности всех состояний, описываемых функциями (1) и (1'), квадраты коэффициентов при них в линейных комбинациях равны.

зным, что в данном случае система может иметь следующие значения суммарного спинмомента и его проекции:

$$\begin{array}{lll} S=0, & \sigma=0 & \text{при спинфункции} \quad \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \\ S=1, & \sigma=0 & \text{»} \quad \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \\ S=1, & \sigma=1 & \text{»} \quad \alpha(1)\alpha(2) \\ S=1, & \sigma=-1 & \text{»} \quad \beta(1)\beta(2) \end{array}$$

Четыре возможных состояния системы будут описываться функциями

$$\Phi_1 = \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} + \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \} \{ \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \} \quad (2)$$

$$\Phi_2 = \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} - \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \} \{ \alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \} \quad (2')$$

$$\Phi_3 = \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} - \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \} \alpha(1)\alpha(2) \quad (2'')$$

$$\Phi_4 = \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} - \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \} \beta(1)\beta(2) \quad (2''')$$

При приведении по Вейлю мы будем рассматривать только состояние с $S=0$ — состояние связи Φ_1 .

Так как спинфункция $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$, соответствующая $S=0$, инвариантна по отношению к повороту осей (при любом выборе осей проекция момента, равного нулю, равна нулю), тогда как остальные спинфункции не инвариантны к повороту осей, мы назовем эту спинфункцию спининвариантом и обозначим через φ .

При этом мы сможем переписать (2) в виде

$$\Phi_1 = \varphi \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} + \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \}. \quad (3)$$

Очевидно, что в случае двухэлектронной проблемы состояние связи Φ_1 будет единственным, так как два электрона могут насытить свои спины единственным способом. Таким образом, в случае двухэлектронной проблемы метод Вейля отбирает только решение (3).

Энергия системы находится по формуле

$$E = \frac{\int \Phi_1 H \Phi_1 d\tau}{\int \Phi_1^2 d\tau}. \quad (4)$$

Прежде чем перейти к рассмотрению многоэлектронных проблем, мы должны оговориться, что метод Вейля в указанном виде годен только для систем, состоящих из четного числа электронов, так как только в этом случае возможно насыщение спинов ($S=0$).

В случае трехэлектронной системы суммарный спинмомент системы может быть равен $1/2$, $1/2$ и $3/2$. Приведение по Вейлю кажется на первый взгляд невозможным. Однако это обстоятельство отнюдь не ограничивает применимость метода Вейля. Действительно, вместо трехэлектронной проблемы мы можем рассматривать четырехэлектронную проблему и предположить впоследствии, что четвертый электрон удален от трех первых в бесконечность (т. е. что все обменные интегралы с этим электроном равны нулю).

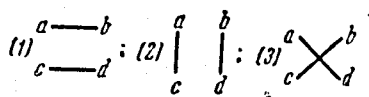
Найдем какие значения суммарного спинмомента возможны у четырехэлектронной системы. Исходя из значений суммарного спинмомента трехэлектронной системы $1/2$, $1/2$ и $3/2$, мы получаем, что при прибавлении четвертого электрона со спинмоментом $1/2$ возможны следующие значения суммарного спинмомента системы:

$$S=0 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right), \quad S=1 \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right),$$

$$S=0 \left(1 - \frac{1}{2} \right), \quad S=1 \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right),$$

$$S=1 \left(\frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right), \quad S=2 \left(\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2} \right).$$

При приведении четырехэлектронной проблемы по Вейлю необходимо рассматривать лишь два первых состояния системы, при которых $S=0$. Казалось бы, что таких состояний должно быть три:



Первое состояние соответствует попарному насыщению спинов электронов атомов a и b , c и d ; второе — a и c , b и d ; третье — a и d , b и c .

Можно показать, однако, что эти три состояния не будут независимыми, и мы найдем вид зависимости, связывающей эти три состояния. В этом нам поможет введенное ранее понятие спининварианта.

Введем обозначение:

$$\varphi = \alpha_a \beta_b - \alpha_b \beta_a = [AB]. \quad (5)$$

Очевидно, что спининвариант первого состояния имеет при этом такой вид:

$$\varphi_1 = [AB][CD]; \quad (6)$$

спининвариант второго состояния напишется так:

$$\varphi_2 = [AC][BD], \quad (7)$$

а спининвариант третьего состояния — так:

$$\varphi_3 = [AD][BC]. \quad (8)$$

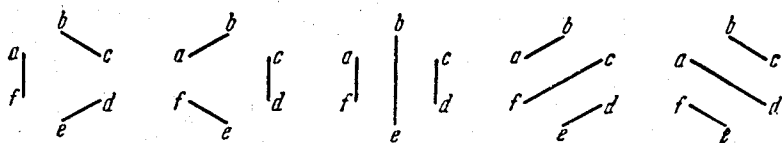
Воспользовавшись равенством (5), мы можем получить следующую зависимость между спининвариантами этих трех состояний:

$$\begin{aligned} \varphi_3 &= \{\alpha_a \beta_d - \alpha_d \beta_a\} \{\alpha_b \beta_c - \alpha_c \beta_b\} = \{\alpha_a \beta_b - \alpha_b \beta_a\} \{\alpha_c \beta_d - \alpha_d \beta_c\} - \\ &- \{\alpha_a \beta_c - \alpha_c \beta_a\} \{\alpha_b \beta_d - \alpha_d \beta_b\} = \varphi_1 - \varphi_2, \end{aligned} \quad (9)$$

так что независимыми являются только два состояния. Выберем в качестве независимых спининвариантов φ_1 и φ_2 .

Проведенное рассуждение и найденная зависимость между φ_1 , φ_2 и φ_3 могут быть распространены на случай любого числа электронов, и это позволяет сформулировать следующее правило для нахождения всех независимых спининвариантов системы: при расположении атомов на выпуклой кривой независимыми спининвариантами будут те состояния, которые получаются при соединении атомов неперекрывающимися штрихами.

Полезным это правило на примере шестиэлектронной проблемы. Очевидно, что в соответствии со сформулированным правилом независимыми спининвариантами будут в этом случае следующие пять состояний:



Нетрудно показать, что в шестиэлектронной проблеме число независимых спининвариантов действительно равно пяти. В самом деле, при двух электронах возможны значения суммарного спинмомента, равные — 0,1; при трех электронах — $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$; при четырех электронах — 0, 0, 1, 1, 1, 2; при пяти

электронах $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$; и при шести электронах — 0, 0, 0, 0, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 3.

Очевидно, что возможно пять состояний, при которых $S=0$. В общем случае при n -электронах число независимых спининвариантов и степень векового уравнения будут равны $\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! \left(\frac{n}{2}+1\right)!}$, или $\frac{(2m)!}{m! (m+1)!}$, где m — чп-

сло электронных пар, т. е. число возможных штрихов.

Число всех возможных спининвариантов, в том числе и схем с перекрывающимися штрихами, равно

$$\frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)! 2^{n/2}} \text{ или } \frac{(2m)!}{m! 2^m}. \quad (9')$$

Итак, в четырехэлектронной проблеме мы должны рассматривать только два состояния, а в шестизлектронной проблеме — пять состояний, которые будут участвовать в резонансе.

Функцией, описывающей состояние системы, будет для четырехэлектронной проблемы линейная комбинация функций Φ_1 и Φ_2 , выражающих отдельные независимые состояния системы

$$\Phi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2, \quad (10)$$

причем коэффициенты c_1 и c_2 должны быть выбраны в соответствии с принципом минимума полной энергии системы

$$\delta \int \Phi (H - E) \Phi d\tau = 0. \quad (11)$$

При подстановке функции (10) в вариационную задачу мы получаем (пренебрегая интегралом неортогональности $\int \Phi_1 \Phi_2 d\tau$) вековое уравнение второй степени:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0; \quad (12)$$

$$E^2 - (H_{11} + H_{22})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0, \quad (13)$$

где $H_{11} = \int \Phi_1 H \Phi_1 d\tau$ — энергия состояния Φ_1 ,

$H_{12} = \int \Phi_1 H \Phi_2 d\tau = H_{21}$ — обменная энергия, а

$H_{22} = \int \Phi_2 H \Phi_2 d\tau$ — энергия состояния Φ_2 .

Очевидно, что нам удалось значительно упростить задачу, так как без приведения вековое уравнение было бы двадцать четвертой (4!) степени.

Данные табл. 1 иллюстрируют, какое значительное упрощение проблем многих электронов достигается при приведении по Вейлю.

Что же представляют собой состояния системы, описываемые функциями Φ_1 и Φ_2 в (10)? Очевидно, что это будут отдельные возможные валентные структуры молекулы, отличающиеся друг от друга различной локализацией связей.

В двухатомных молекулах был возможен только один способ насыщения спинов — локализации валентного штриха. Соответственно этому при приведении по Вейлю мы рассматривали только одно состояние системы из двух атомов

$$\Phi_1 = \{ \psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)} + \psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)} \} \{ \alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1) \}. \quad (2)$$

Это состояние уже является результатом резонанса состояний $\psi_a^{(1)} \psi_b^{(2)}$ и $\psi_b^{(1)} \psi_a^{(2)}$, но смысл приведения по Вейлю заключается в том, что, потребовав попарного насыщения спинов электронов, мы можем а priori отказаться в этом случае от рассмотрения второго резонансного состояния Φ_2 , соответ-

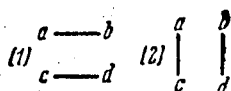
ТАБЛИЦА 1

Приведение векового уравнения в проблеме многих электронов

Число электронов	Степень исходного векового уравнения	Полное число спининвариантов	Число независимых спининвариантов — степень векового уравнения после приведения
2	2	1	1
4	24	3	2
6	720	15	5
8	40 320	105	14
10	3 628 800	945	42
12	479 001 600	10 395	132

ствующего отталкиванию. Точно так же при приведении многоэлектронной проблемы по Вейлю мы заранее отказываемся от состояний, соответствующих отталкиванию, ограничиваясь лишь рассмотрением возможных валентных схем.

Итак, в четырехэлектронной системе возможны только две сосуществующие валентные структуры:



Первая структура соответствует химической связи между атомами a и b , c и d , а вторая — химической связи между атомами a и c , b и d .

Мы пришли, таким образом, к фундаментальной для квантовой химии идее резонанса — наложения валентных структур. Как мы видим, явление это, чрезвычайно существенное для понимания ряда закономерностей химии, не требует для своего объяснения введения каких-либо новых представлений. Концепция об электронном резонансе структур логически вытекает из представления о резонансе электронов между разными атомами. Естественно, что в многоэлектронной системе резонанс электронов между разными атомами может осуществляться различными способами, причем все состояния с насыщенными спинами участвуют в суммарном состоянии молекулы.

Состояния Φ_1 и Φ_2 не являются в общем случае изоэнергетичными. Энергии этих состояний будут равны только в случае симметричного расположения атомов a , b , c и d . В противном случае одна из структур будет энергетически более выгодна, чем другая. В этом состоит отличие резонанса структур от резонанса состояний $\psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)}$ и $\psi_b^{(1)}\psi_a^{(2)}$ в двухатомных молекулах. Тем не менее резонанс валентных структур всегда понижает, из-за возникновения обменного облака, общую энергию системы. Так, при резонансе состояний Φ_1 и Φ_2 , результирующими уровнями энергии системы будут корни уравнения (12) E_1 и E_2 . Из свойств алгебраических уравнений следует, что сумма корней равна коэффициенту при неизвестном в степени $n-1$ (n — степень уравнения). Следовательно,

$$E_1 + E_2 = H_{11} + H_{22}. \quad (14)$$

Точно так же можно показать для любого числа уровней, что сумма энергий результирующих состояний равна сумме энергий резонирующих состояний — сумме диагональных членов матрицы.

В том случае, когда переход между состояниями Φ_1 и Φ_2 запрещен,

$$H_{12} = \int \Phi_1 \Pi \Phi_2 d\tau = 0$$

и резонансные уровни будут совпадать с основными. Мы докажем теперь, что при резонансе происходит расщепление уровней, т. е. что

$$E_1 < H_{11}, \text{ а } E_2 > H_{22}. \quad (15)$$

Предположим противное — резонансный уровень E_1 лежит между основными уровнями:

$$\begin{aligned} H_{11} &\leq E_1 \leq H_{22}, \\ H_{11} - E_1 &\leq 0, \quad H_{22} - E_1 \geq 0, \\ (H_{11} - E_1)(H_{22} - E_1) &\leq 0; \end{aligned}$$

но тогда по (13) и $H_{12}^2 \leq 0$, что невозможно. Точно так же доказывается, что уровень E_2 не лежит между основными уровнями. Невозможно также, чтобы оба уровня были ниже H_{11} или выше H_{22} , так как при этом не будет выполняться уравнение (14). Следовательно, один уровень лежит ниже H_{11} , а второй — выше H_{22} . Это доказательство может быть распространено на любое число уровней.

Естественно, что состояния, соответствующие более высоким энергетическим уровням, входят в суммарное состояние молекулы с меньшими весами, чем более энергетически выгодные состояния. Приблизительно можно считать, что вес данного состояния Φ_i в суммарном состоянии передается коэффициентом c_i .

Не всегда необходимо учитывать все возможные состояния системы. Если состояние Φ_1 соответствует очень высокому уровню H_{11} , то вес этого состояния — коэффициент c_1 — будет очень мал, и очень мало будет расщепление, обусловленное учетом этого уровня. Существенную стабилизацию молекулы дает лишь резонанс с энергетически-равноценными уровнями; в тех же случаях, когда резонансные состояния относятся к значительно более высоким уровням, ими можно пренебречь.

Теперь мы можем перейти к непосредственному вычислению энергии системы из уравнения (13). Для этого мы должны прежде всего записать функции Φ_1 и Φ_2 , описывающие отдельные состояния, и затем рассчитать при помощи этих функций интегралы H_{11} , H_{22} и H_{12} , входящие в уравнение (13).

Функцией, описывающей состояние четырехэлектронной системы, является произведение одноэлектронных функций, соответствующих пребыванию электронов у своих ядер:

$$\Psi = \Psi_a^{(1)} \Psi_b^{(2)} \Psi_c^{(3)} \Psi_d^{(4)}, \quad (16)$$

или:

$$\Psi = abcd. \quad (17)$$

В формуле (17) мы заменили простоты ради символы: Ψ_a — буквой a , Ψ_b — буквой b , Ψ_c — буквой c и Ψ_d — буквой d . Для того чтобы не указывать, какой электрон описывается данной функцией, условимся, что функция, описывающая состояние первого электрона, стоит на первом месте, второго на втором и т. д. Таким образом, запись (16) эквивалентна записи (17).

Точно так же, состояние этой системы будет описываться линейной комбинацией функций (17) и любых функций, полученных из данной путем перестановки электронов. Отбирая только то состояние, в котором связи образуются между атомами a и b и c и d , мы приходим к полной волновой функции

$$\Phi = abcd \{ \alpha_a \beta_b - \alpha_b \beta_a \} \{ \alpha_c \beta_d - \alpha_d \beta_c \}. \quad (18)$$

Однако эта функция, не будучи антисимметричной, не удовлетворяет принципу Паули. Для того, чтобы наша функция удовлетворяла принципу Паули, мы должны подвергнуть ее так называемой «антисимметризации».

Антисимметризация какой-нибудь произвольной функции состоит в составлении некоторой антисимметричной линейной комбинации из данной функции и функций, получающихся из данной всеми возможными перестановками электронов. Эта комбинация может быть составлена только одним способом, и, следовательно, антисимметризация однозначна.

Символически антисимметризованная функция обозначается так:

$$An\Phi = An\,abcd\,[AB]\,[CD] = \sum_p \delta_p Pabcd\,[AB]\,[CD], \quad (19)$$

где P обозначает перестановку электронов.

Суммирование производится по всем перестановкам; при этом, $\delta_p = +1$ при четной перестановке и $\delta_p = -1$ при нечетной перестановке.

Эта функция удовлетворяет и основному требованию, предъявляемому к антисимметричным функциям: она меняет знак на обратный при перестановке двух электронов и тождественно обращается в нуль, когда два электрона находятся в одном и том же состоянии, т. е., когда их пространственные координаты и направления спинмоментов совпадают.

Таким образом, функцией, описывающей состояние

$$I. \begin{matrix} a \rightarrow b \\ c \rightarrow d \end{matrix}$$

является

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{n! 2^{n/2}}} \sum_p \delta_p Pabcd \{ \alpha_a \beta_b - \alpha_b \beta_a \} \{ \alpha_c \beta_d - \alpha_d \beta_c \}. \quad (20)$$

Точно так же мы можем записать Φ -функцию, описывающую второе независимое состояние системы:

$$II. \begin{matrix} a & b \\ \downarrow & \downarrow \\ c & d \end{matrix}$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{4! 4}} \sum_p \delta_p Pabcd \{ \alpha_a \beta_c - \alpha_c \beta_a \} \{ \alpha_b \beta_d - \alpha_d \beta_b \}. \quad (21)$$

(Выражение $\frac{1}{\sqrt{n! 2^{n/2}}}$, где n — число электронов, является нормирующим множителем, причем множитель $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ обусловлен нормировкой координатной функции $\sum_p \delta_p Pabcd$, а множитель $\frac{1}{\sqrt{2^{n/2}}}$ — нормировкой спинфункции $\sum_p \delta_p P \times \{ \alpha_a \beta_b - \alpha_b \beta_a \} \{ \alpha_c \beta_d - \alpha_d \beta_c \}$. В случае четырехэлектронной проблемы нормирующий множитель равен $\frac{1}{\sqrt{4! 4}} = \frac{1}{\sqrt{96}}$).

Теперь мы можем перейти к непосредственному вычислению матричных элементов векового уравнения (13) H_{11} , H_{22} и H_{12} .

Из (20) следует, что

$$H_{11} = \frac{1}{96} \int \sum_p \delta_p Pabcd \varphi_1 H \sum_{p'} \delta_{p'} P^{11} abcd \varphi_1 d\tau. \quad (22)$$

Применив к выражению (22) перестановку P^{-1} , мы получаем * 24 (в общем случае $n!$) одинаковых члена **

$$\int abcd \varphi_1 H \sum_R R abcd \varphi_1 d\tau,$$

где

$$R = P^{-1}P'.$$

* Т. е. перестановку, обратную P ; $P \cdot P^{-1} = E$ (тождественная перестановка).

** При этом преобразовании мы воспользовались известными фактами из теории перестановок, согласно которым операции суммирования и перестановки коммутативны и две последовательных перестановки могут быть заменены одной.

Таким образом, выражение (22) может быть преобразовано к следующему виду:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \frac{24}{96} \int abcd \varphi_1 H \sum_R \delta_R R abcd \varphi_1 d\tau = \\ &= \frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H \sum_R \delta_R R abcd \varphi_1 d\tau. \end{aligned} \quad (23)$$

Как следует из (23), H_{11} состоит из суммы членов, соответствующих различным перестановкам.

Первый член этой суммы, соответствующий тождественной перестановке, имеет вид

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H abcd \varphi_1 d\tau.$$

При интегрировании по декартовым координатам* мы получим

$$\int abcd H abcd d\tau = C, \quad (24)$$

где C — энергия кулоновского взаимодействия.

Но в данном случае мы обязаны интегрировать еще по спиновым переменным. При этом мы получим*

$$\int (\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha) (\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha) d\omega = 4, \quad (25)$$

так как, в силу нормировки и ортогональности спинфункций, из шестнадцати членов произведения останутся только четыре члена:

$$\int \alpha^2 (1) \beta^2 (2) \alpha^2 (3) \beta^2 (4) d\omega,$$

$$\int \beta^2 \alpha^2 \alpha^2 \beta^2 d\omega,$$

$$\int \alpha^2 \beta^2 \beta^2 \alpha^2 d\omega,$$

$$\int \beta^2 \alpha^2 \beta^2 \alpha^2 d\omega.$$

Каждый из этих членов равен единице, следовательно:

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H abcd \varphi_1 d\tau = \frac{1}{4} \cdot 4C = C. \quad (26)$$

При перестановке R_{ab} мы получим второй член суммы

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{ab} abcd \varphi_1 d\tau = \frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H bacd \varphi_1 d\tau, \quad (27)$$

так как

$$R_{ab} \varphi_1 = -\varphi_1 \text{ и } \delta_R = -1.$$

При интегрировании по декартовым координатам мы получаем

$$\int abcd H bacd d\tau = [AB], \quad (28)$$

где $[AB]$ — обменный интеграл между электронами атомов a и b . Остальные члены имеют порядок S^2 , которым мы пренебрегаем.

При интегрировании по спинпеременным мы получим, так же как в предыдущем случае, четыре не исчезающих члена, каждый из которых равен единице. Следовательно,

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{ab} abcd \varphi_1 d\tau = \frac{1}{4} \cdot 4 [AB] = [AB]. \quad (29)$$

* Оператор H не зависит от спинпеременных.

Соответственно мы получаем для перестановки R_{cd}

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{cd} abcd \varphi_1 d\tau = [CD]. \quad (39)$$

Рассмотрим еще перестановку R_{ac} — перестановку электронов несвязанных атомов. Член суммы (23), соответствующий этой перестановке, имеет вид

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{ac} abcd \varphi_1 d\tau.$$

Интегрирование по декартовым координатам дает и в этом случае обменный интеграл

$$\int abcd H R_{ac} abcd d\tau = [AC]. \quad (31)$$

Интеграл по спинпеременным имеет в этом случае следующий вид:

$$\int (\alpha\beta\alpha\beta - \beta\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta\alpha) (\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\alpha\beta\beta - \beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha) d\omega = 2. \quad (32)$$

При интегрировании из шестнадцати членов произведения останутся только два члена:

$$\int \alpha^2\beta^2\alpha^2\beta^2 d\omega, \\ \int \beta^2\alpha^2\beta^2\alpha^2 d\omega,$$

каждый из которых равен единице. Следовательно,

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{ac} abcd \varphi_1 d\tau = -\frac{1}{4} \cdot 2 [AC] = -\frac{1}{2} [AC]. \quad (33)$$

Вполне аналогично мы можем получить для перестановки R_{bd}

$$\frac{1}{4} \int abcd \varphi_1 H R_{bd} abcd \varphi_1 d\tau = -\frac{1}{2} [BD]. \quad (34)$$

Членами, соответствующими перестановкам между несоседними атомами, например $[AD]$ и $[BC]$, мы можем пренебречь, так как обменные интегралы между электронами этих атомов малы. Точно так же можно пренебречь членами, соответствующими тройным и четверным перестановкам.

Таким образом, мы можем ограничиться в H_{11} только рассмотренными членами и записать окончательно

$$H_{11} = C + [AB] + [CD] - \frac{1}{2} [AC] - \frac{1}{2} [BD]. \quad (35)$$

Как видно из (35) энергия структуры I с локализованными связями между атомами a и b и c и d складывается из энергии кулоновского взаимодействия, обменных энергий связей ab и cd ; и, кроме того, в выражение для энергии структуры входит энергия отталкивания (со знаком минус) несвязанных электронов атомов a и c и b и d .

Формула (35) показывает, что энергия отталкивания между электронами несвязанных атомов равна половине обменного интеграла между этими электронами. Таким образом, помимо объяснения природы возникновения химической связи квантовая химия оказывается в состоянии объяснить еще одно чрезвычайно существенное свойство химических сил — насыщенность валентностей. Все известные нам силы обычно аддитивны — гравитационное или электростатическое взаимодействие двух частиц не зависит от того, участвуют ли эти частицы во взаимодействиях с другими частицами. Для химических сил характерна неаддитивность. Электрон, участвующий в химической связи с другим электроном, уже не может образовать связь с третьим электроном, а в результате резонанса отталкивается от него, причем энергия отталкивания равна половине обменного интеграла.

Наличие отталкивания несвязанных электронов является физической причиной существования энергии активации химических реакций.

Изученные нами свойства химических сил — образование химической связи за счет обмена валентных электронов и насыщаемость валентностей, обуславливающая отталкивание несвязанного электрона от пары, позволяют построить рациональную схему для энергий молекул в рамках аддитивности.

Мы показали, что энергия многоэлектронной системы с локализованными связями состоит из трех частей: 1) энергия электростатического взаимодействия всех электронов, 2) обменная энергия электронов, образующих (попарно) химические связи (эта энергия стабилизирует систему), и 3) обменная энергия несвязанных электронов, входящая в выражение для полной энергии системы со знаком минус и, следовательно, повышающая энергию. Эту обменную энергию мы называем энергией отталкивания.

Для многоэлектронной проблемы энергия кулоновского взаимодействия всех электронов равна сумме всех кулоновских интегралов (как интегралов между электронами, образующими химические связи — «shared electrons», так и интегралов между несвязанными электронами).

Таким образом, вычисление интеграла H_{11} , представляющего энергию структуры I, позволит нам построить аддитивную схему энергий для молекул с локализованными связями. Во всех случаях, когда энергетические соображения указывают на малую вероятность участия других валентных структур, мы можем вычислять энергию молекулы просто по формуле (35).

Методом, вполне аналогичным предыдущему, мы можем вычислить и остальные интегралы H_{22} и H_{12} и энергию системы E.

После вычисления всех интегралов, входящих в вековое уравнение, и энергетических уровней молекулы мы сможем найти коэффициенты c_i при отдельных состояниях.

Изложенный нами выше метод Слэтера — Паулинга не является единственным. В заключение настоящей статьи мы изложим еще один метод решения многоэлектронной проблемы — метод Вейля — и сравним эти методы.

Идея метода Вейля состоит в том, что спинфункция рассматривается как число — так называемая спин амплитуда, которое может быть вынесено из-под знака интеграла. Это эквивалентно выбору одной точки в спиновом пространстве (вместо всего пространства), для которой и ведется рассмотрение. Благодаря этому мы избавляемся от необходимости производить интегрирование по спинпеременным.

Мы показали выше, что энергия системы определяется следующим выражением:

$$\delta \int \sum_i c_i \Phi_i (H - E) \sum_i c_i \Phi_i d\tau = 0, \quad (36)$$

где δ — оператор варьирования, а c_i и Φ_i представляют собой при расчете по Вейлю числовые множители.

Воспользовавшись (19), мы можем переписать (36) для i -того спинварианта в случае четырехэлектронной проблемы в виде

$$\delta \int A n \varphi_i a b c d (H - E) A n \varphi_i a b c d d\tau = 0, \quad (37)$$

или

$$\delta \sum_p \int P \varphi_i a b c d (H - E) \sum_p P \varphi_i a b c d d\tau = 0. \quad (38)$$

Выражение (38) в точности эквивалентно следующему более простому выражению:

$$\int a b c d (H - E) \sum_p \delta_p P \varphi_i a b c d d\tau = 0, \quad (39)$$

так как все члены в первой сумме в (38) равны друг другу. Не производя дополнительных алгебраических выкладок, мы покажем эквивалентность (38) и (39) следующим образом. Так как функция (10) удовлетворяет в нулевом приближении уравнению Шредингера, то

$$(H - E)(c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2) = 0. \quad (40)$$

Умножив (40) на Φ_1 и затем на Φ_2 и проинтегрировав по всей области изменения переменных, мы получим, что

$$\begin{aligned} c_1(E - H_{11}) + c_2(ES_{12} - H_{12}) &= 0, \\ c_1(ES_{12} - H_{12}) + c_2(E - H_{22}) &= 0, \end{aligned} \quad (41)$$

т. е. при умножении на Φ_1 и интегрировании по всей области изменения переменных мы получаем систему уравнений (41), совпадающую с выведенной нами ранее из вариационного принципа. Следовательно, мы можем умножать $\sum_i c_i\Phi_i$ при подстановке в $\int \Phi(H - E)\Phi d\tau$ не на $\sum_i c_i\Phi_i$, а просто на любую функцию Φ_1 , что и приведет нас сразу к (40).

Мы можем переписать (40) в виде

$$\sum_P \delta_P P \varphi_i \int abcd (H - E) abcd d\tau = 0. \quad (42)$$

Рассмотрим члены суммы (42). Первый член имеет вид

$$\int abcd (H - E) \varphi_i abcd d\tau,$$

так как при

$$P = E, \quad P\varphi = \varphi \quad \text{и} \quad \delta_P = 1.$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \int abcd (H - E) \varphi_i abcd d\tau &= \varphi_i \int abcd H abcd d\tau - \\ &- \varphi_i \int abcd E abcd d\tau = \varphi_i (C^2 E_0 - E). \end{aligned} \quad (43)$$

Второй член суммы (42) мы получим при $P = P_{ab}$, переставив электроны атомов a и b .

$\varphi_i = [AB][CD]$ превращается при этом в

$$P_{ab}\varphi_i = [BA][CD] = -\varphi_i, \quad (44)$$

т. е. меняет знак на обратный. Кроме того, в этом случае $\delta_P = -1$, так что знак члена будет плюс.

Второй член суммы (42) состоит из двух интегралов

$$\int abcd H bacd d\tau = [AB] \quad (45)$$

и

$$\int abcd E bacd d\tau = ES^2. \quad (46)$$

Первый из этих интегралов является обменным интегралом между электронами атомов a и b . Вторым интегралом мы пренебрегаем, как имеющим порядок S^2 . Следовательно, второй член суммы будет равен

$$P_{ab}\varphi_i [AB].$$

Точно так же мы можем найти значения всех остальных членов суммы (42), соответствующих $P = 1$. При перестановке электронов атомов a и c мы получаем

$$P_{ac}\varphi_i [AC];$$

при перестановке электронов атомов b и c

$$P_{bc}\varphi_i [BC],$$

т, соответственно

$$P_{ad}\varphi_1[AD],$$

$$P_{bd}\varphi_1[BD],$$

$$P_{cd}\varphi_1[CD].$$

Этими членами в сумме (42) мы и ограничимся, так как тройные перестановки с $P=2$ и перестановки более высокого порядка дают члены порядка S^3 . Следовательно, мы можем переписать (42) в виде

$$\varphi_1(E - E_0 - C) + P_{ab}\varphi_1[AB] + P_{ac}\varphi_1[AC] + \dots = 0 \quad (47)$$

или

$$\varphi_1 \varepsilon + \sum_{(ab)} P_{ab}\varphi_1[AB] = 0, \quad (48)$$

где $\varepsilon = E - E_0 - C$ обозначает суммарную энергию обменного взаимодействия в системе (полная энергия системы за вычетом энергий разединенных атомов E_0 и энергии кулоновского взаимодействия C). Суммирование в $\sum_{(ab)} P_{ab}\varphi_1[AB]$ производится по всем возможным двойным перестановкам.

Полученное нами выражение (48) эквивалентно первому из уравнений системы (41), полученному при умножении на φ_1 , и соответствует первому независимому спинварианту — первой валентной схеме.

Вполне аналогично мы можем получить для второго спинварианта

$$\varphi_2 \varepsilon + \sum_{(ab)} P_{ab}\varphi_2[AB] = 0, \quad (49)$$

или в общем виде:

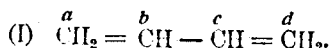
$$\varphi_i \varepsilon + \sum_{(ab)} P_{ab}\varphi_i[AB] = 0, \quad (50)$$

где i пробегает значения всех независимых спинвариантов системы.

Полученная нами система уравнений Вейля дает возможность найти значение энергии системы.

В качестве иллюстрации мы произведем расчет четырех- и шестизлектронной проблем. Расчет этот мы сделаем для электронов, образующих двойные связи — так называемых π -электронов — в молекулах бутадиена и бензола.

Произведем расчет энергии молекулы бутадиена

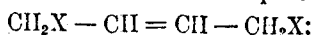


Написанная выше формула бутадиена не удовлетворяет опытным фактам:

1) в молекуле бутадиена нет свободного вращения вокруг оси, проходящей по связи $\text{C}-\text{C}$ вопреки тому факту, что свободное вращение вокруг оси ординарной связи всегда имеет место;

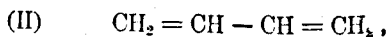
2) расстояние между ядрами атомов a и b , c и d больше обычного расстояния между ядрами атомов C в двойной связи, а расстояние между ядрами атомов b и c меньше обычного расстояния в ординарной связи $\text{C}-\text{C}$;

3) формула (I) не позволяет объяснить преимущественное присоединение к молекуле бутадиена в положении a и d с образованием



4) энергия молекулы бутадиена ниже энергии, рассчитанной по аддитивной схеме для формулы (I).

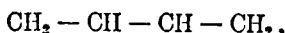
Все эти факты могут быть легко объяснены, если принять гипотезу о том, что в этой молекуле наряду с валентной схемой (I) возможна также резонансная схема (II)



так как возможно не только попарное насыщение спинов π -электронов атомов углерода a и b , c и d , но и попарное насыщение спинов π -электронов b и c , a и d .

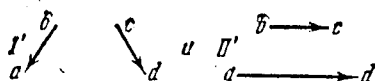
Резонанс этих двух состояний (энергетически неравноценных) понижает общую энергию системы.

Мы рассчитаем по Вейлю энергию взаимодействия четырех электронов, участвующих в резонансе. Эта энергия π -электронов складывается аддитивно с энергией системы с локализованными σ -связями*



которая может быть рассчитана по формуле (35).

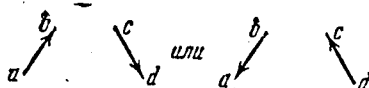
Валентные схемы (I) и (II) могут быть записаны следующим образом (при расположении атомов на выпуклой кривой):



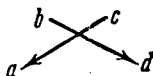
Число независимых спинвариантов исчерпано в схемах (I) и (II) полностью.

Расчет энергии молекулы бутадиена будет значительно упрощен, если мы пренебрежем обменными интегралами между электронами несоседних атомов $[AC]$, $[BD]$ и $[AD]$ и положим все обменные интегралы между электронами соседних атомов равными α .

Рассмотрим первую схему. Наряду с членом ε_1 мы получим при перестановках P_{ab} и P_{cd} члены $-\alpha\varphi_1$:



и при перестановке P_{bc} схему:



которая может быть представлена, как $\varphi_1 - \varphi_2$.

Таким образом, мы получим для схемы (I')

$$\varphi_1\varepsilon - \varphi_1[AB] - \varphi_1[CD] - (\varphi_2 - \varphi_1)[BC] = 0, \quad (51)$$

или

$$\varphi_1\varepsilon - \varphi_1\alpha - \varphi_2\alpha = 0. \quad (52)$$

Пользуясь аналогичным методом, мы получим для схемы (II'):

$$\varphi_2\varepsilon - \varphi_2[BC] + (\varphi_2 - \varphi_1)[AB] + (\varphi_2 - \varphi_1)[CD] = 0, \quad (53)$$

ли

$$-2\varphi_1\alpha + \varphi_2\varepsilon + \varphi_2\alpha = 0. \quad (54)$$

Из (52) и (54) мы получаем следующее вековое уравнение для нашей задачи:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon - \alpha & -\alpha \\ -2\alpha & \varepsilon + \alpha \end{vmatrix} = 0; \quad (55)$$

откуда следует, что

$$\varepsilon^2 = 3\alpha^2 \quad (56)$$

$$\varepsilon = \pm \alpha \sqrt{3} = \pm 1,71\alpha. \quad (57)$$

* Резонанс σ -связей очень мал и им можно пренебречь.

Энергия низшего уровня равна

$$\varepsilon = \pm 1,71\alpha.$$

(58)

Рассчитаем теперь, какова была бы энергия π -электронов в присутствии резонанса, если бы состояние молекулы описывалось схемой (I). Пользуясь формулой (35), мы получим, что энергия π -электронов при локализованных π -связях равна:

$$\varepsilon_{\text{addit}} = \begin{array}{c} 2\alpha \\ \text{по связям} \\ a \text{ и } b \\ \text{и} \\ c \text{ и } d \end{array} - \begin{array}{c} 0,5\alpha \\ \text{отталкивание} \\ \text{электронов} \\ \text{атомов } b \text{ и } c^* \end{array} = 1,5\alpha.$$

(59)

Из (58) и (59) следует, что энергия резонанса равна

$$\varepsilon_{\text{рез}} = \varepsilon - \varepsilon_{\text{addit}} = 1,71\alpha - 1,50\alpha = 0,21\alpha.$$

(60)

Мы показали на примере молекулы бутадиена, что даже резонанс с энергетически невыгодным состоянием понижает общую энергию системы, так как при резонансе выигрывается энергия переходной структуры.

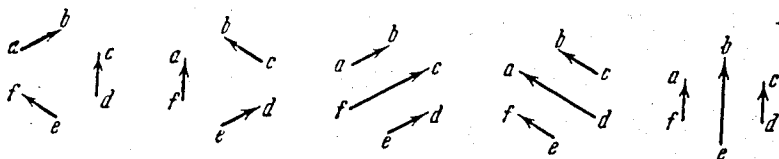
Очевидно, что резонанс π -электронов имеет место во всех молекулах с сопряженными двойными связями. Это обстоятельство объясняет, как мы видели выше, аномальное химическое поведение таких молекул.

Мы приведем в заключение результаты расчета энергий резонанса молекул с сопряженными двойными связями, произведенного Паулингом и Шерменом:

Система сопряженных двойных связей	Энергия резонанса
$= - - =$	$0,21\alpha$
$= - - - =$	$0,48\alpha$
$= - - - - =$	$0,73\alpha$
$= > =$	$0,44\alpha$

Мы переходим к расчету молекулы бензола C_6H_6 . Расчет этот мы произведем по методу Вейля, причем, как и в случае бутадиена, ограничимся расчетом энергии π -электронов, закрепив все σ -электроны. Таким образом, этот расчет сводится нами к решению шестиелектронной проблемы.

Расположив шесть центров на выпуклой кривой, мы получим следующие пять возможных состояний системы:



В целях упрощения расчета мы пренебрежем обменными интегралами между несоседними атомами углерода.

Кроме того, из соображений симметрии следует, что все обменные интегралы между соседними атомами равны между собой (обозначим их через α).

При этих предположениях мы можем без труда составить пять уравнений Вейля:

* Мы пренебрегаем отталкиванием электронов атомов a и d .

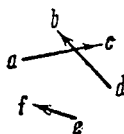
$$\varphi_i + \sum_{(ab)} P_{ab} \varphi_i [AB] = 0. \quad (50)$$

Для первой схемы получим:

$$\begin{aligned} \text{при перестановке } P_{ab} &= -\alpha \varphi_1, \\ \text{при перестановке } P_{cd} &= -\alpha \varphi_1, \\ \text{при перестановке } P_{ef} &= -\alpha \varphi_1, \\ \text{всего} &= -3\alpha \varphi_1, \end{aligned}$$

так как при этих перестановках изменяется только направление стрелки — знак спинварианта.

При перестановке P_{bc} мы получим схему:



Эта схема, будучи схемой с перекрещивающимися штрихами, не является независимой и может быть разложена на независимые спинварианты по правилу (9).

При этом мы получаем:

$$\begin{aligned} \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} &= \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} + \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} \\ &\varphi_1 - \varphi_4 \end{aligned}$$

Очевидно, что этой перестановке будет соответствовать член

$$\alpha (\varphi_1 - \varphi_4).$$

Точно так же при перестановке P_{de} мы получаем схему:

$$\begin{aligned} \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} &= \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} + \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} \\ &\varphi_1 - \varphi_3 \end{aligned}$$

а при перестановке P_{af} схему:

$$\begin{aligned} \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} &= \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} + \begin{array}{c} b \\ a \rightarrow c \\ f \leftarrow e \\ d \end{array} \\ &\varphi_3 + \varphi_1 \end{aligned}$$

Все остальные перестановки (P_{ac} , P_{ad} , P_{ae} , P_{bd} , P_{be} , P_{bf} , P_{ce} , P_{cf} , и P_{df}) дадут члены, содержащие обменные интегралы между несоседними атомами.

которыми мы пренебрегаем. Таким образом, мы можем записать первое уравнение Вейля в виде

$$\varepsilon \varphi_1 - 3\alpha \varphi_1 + \alpha (\varphi_1 - \varphi_4) + \alpha (\varphi_3 - \varphi_5) = 0 \quad (61)$$

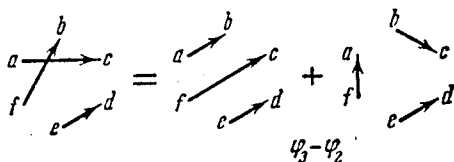
или, раскрыв скобки и произведя приведение подобных членов,

$$\varepsilon \varphi_1 - \alpha \varphi_3 - \alpha \varphi_4 + \alpha \varphi_5 = 0. \quad (62)$$

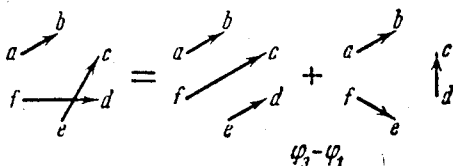
Из соображений симметрии следует, что второе уравнение Вейля (для φ_2) будет иметь вид

$$\varepsilon \varphi_2 - \alpha \varphi_3 - \alpha \varphi_4 + \alpha \varphi_5 = 0. \quad (63)$$

Выведем третье уравнение Вейля (для φ_3). В этом случае перестановки P_{ab} и P_{cd} дадут члены $\alpha \varphi_3$, перестановки P_{bc} и P_{af} — члены $\alpha (\varphi_3 - \varphi_2)$, соответственно схемам:



и перестановки P_{ed} и P_{ef} — члены $\alpha (\varphi_3 - \varphi_1)$, соответственно схемам:



Таким образом, третье уравнение Вейля будет иметь следующий вид:

$$\varepsilon \varphi_3 - 2\alpha \varphi_3 + 2\alpha (\varphi_3 - \varphi_2) + 2\alpha (\varphi_3 - \varphi_1) = 0, \quad (64)$$

или

$$-2\alpha \varphi_1 - 2\alpha \varphi_2 + (\varepsilon + 2\alpha) \varphi_3 = 0. \quad (65)$$

Из соображений симметрии легко получить четвертое уравнение Вейля (для φ_4).

$$-2\alpha \varphi_1 - 2\alpha \varphi_2 + (\varepsilon + 2\alpha) \varphi_4 = 0. \quad (66)$$

Выведем пятое уравнение Вейля (для φ_5). В этом случае перестановки P_{cd} и P_{af} дают члены $\alpha \varphi_5$, перестановки P_{bc} и P_{ab} — члены $\alpha (\varphi_1 + \varphi_4)$ и перестановки P_{ef} и P_{de} — члены $\alpha (\varphi_2 + \varphi_3)$. Пятое уравнение Вейля может быть записано в виде

$$\varepsilon \varphi_5 - 2\alpha \varphi_5 + 2\alpha (\varphi_1 + \varphi_4) + 2\alpha (\varphi_2 + \varphi_3) = 0. \quad (67)$$

или

$$2\alpha \varphi_1 + 2\alpha \varphi_2 + (\varepsilon + 2\alpha) \varphi_5 = 0. \quad (68)$$

Система уравнений (62), (63), (65), (66) и (68) имеет отличные от нуля решения только в том случае, если определитель системы равен нулю

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ 0 & \varepsilon & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -2\alpha & -2\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -2\alpha & -2\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 2\alpha & 2\alpha & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (69)$$

Мы получим уравнение пятой степени для ε . Как видно, нам удалось reducirать вековое уравнение для шестизлектронной проблемы от 720-й степени ($n!$) до пятой.

Однако в случае молекулы бензола мы еще не исчерпали всех возможностей приведения векового уравнения. Так как из-за симметрии молекулы все

обменные интегралы равны между собой, то вековое уравнение (69) может быть дополнительно приведено по симметрии. Для этого мы воспользуемся обычными методами понижения порядка определителя. Вычтя из второй строчки (69) первую, мы получаем:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -\varepsilon & \varepsilon & 0 & 0 & 0 \\ -2\alpha & -2\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -2\alpha & -2\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 2\alpha & 2\alpha & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (70)$$

Сложив теперь первый и второй столбцы определителя (70), мы получаем

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & \varepsilon & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -\varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\alpha & -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -2\alpha & -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 2\alpha & 4\alpha & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (71)$$

Из (71) следует, что

$$\varepsilon \begin{vmatrix} \varepsilon & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 4\alpha & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (72)$$

Мы выделили, таким образом, один корень уравнения (69)

$$\varepsilon_1 = 0; \quad \varepsilon = E_0 + C. \quad (73)$$

Этот корень не является значением энергии самого низшего уровня. В случае (73) суммарная обменная энергия равна нулю, так как энергии обменного взаимодействия отдельных пар электронов взаимно компенсируются. После отделения корня ε_1 наше уравнение будет четвертой степени:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 4\alpha & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (74)$$

Сложив вторую и четвертую строчки (74), мы получаем:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (75)$$

Вычтя теперь четвертый столбец (75) из второго, мы получаем:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -2\alpha & -\alpha & \alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (76)$$

Уравнение (76) может быть переписано в виде:

$$(\varepsilon + 2\alpha) \begin{vmatrix} \varepsilon & -2\alpha & -\alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (77)$$

Мы отделили при этом еще один корень уравнения (69)

$$\varepsilon_2 = -2\alpha \quad (78)$$

и свели вековое уравнение к уравнению третьей степени:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -2\alpha & -\alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & 0 \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (79)$$

Для дальнейшего приведения вычтем третью строчку (79) из второй. При этом мы получим:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -2\alpha & -\alpha \\ 0 & \varepsilon + 2\alpha & -(\varepsilon + 2\alpha) \\ -4\alpha & 0 & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (80)$$

Сложив теперь второй и третий столбцы (80), мы получаем:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -3\alpha & -\alpha \\ 0 & 0 & -(\varepsilon + 2\alpha) \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0. \quad (81)$$

или

$$(\varepsilon + 2\alpha) \begin{vmatrix} \varepsilon & -3\alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (82)$$

Из (82) мы можем найти третий корень уравнения (69)

$$\varepsilon_3 = -2\alpha, \quad (83)$$

совпадающий со вторым.

Остальные два корня мы найдем из квадратного уравнения

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & -3\alpha \\ -4\alpha & \varepsilon + 2\alpha \end{vmatrix} = 0, \quad (82)$$

$$\varepsilon^2 + 2\varepsilon\alpha - 12\alpha^2 = 0. \quad (84)$$

Решая это уравнение, мы получаем:

$$\varepsilon = -\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 12\alpha^2} = \alpha(\pm \sqrt{13} - 1); \quad (85)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha(\sqrt{13} - 1) = 2,605\alpha, \quad (86)$$

$$\varepsilon_5 = -\alpha(\sqrt{13} + 1) = -4,605\alpha. \quad (87)$$

Самым низким уровнем является уровень

$$\varepsilon_4 = 2,605\alpha \quad (\text{так как } \alpha < 0),$$

затем идут уровни

$$\varepsilon_1 = 0,$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -2\alpha;$$

и самый высокий уровень

$$\varepsilon_5 = 4,605\alpha.$$

Не следует думать, что эти уравнения соответствуют энергиям состояний $\varphi_1 - \varphi_5$.

Энергии отдельных структур I-V с локализованными связями могут быть найдены по формуле (35). Мы, попрежнему, будем интересоваться только энергией π -электронов.

Очевидно, что для структуры (I) или (II) энергия обменного взаимодействия π -электронов будет равна:

$$\epsilon_{\text{аддит}} = 3\alpha - \frac{3}{2}\alpha = 1,5\alpha. \quad (88)$$

по связям a и b, и c и d,	отталкивание электронов атомами b и c, d и e и a и f
------------------------------------	---

Этой величине была бы равна энергия взаимодействия π -электронов в бензоле, если бы не было резонанса. Сравнение (79) и (88) показывает, что резонанс обуславливает дальнейшую стабилизацию молекулы бензола, причем энергия резонанса составляет

$$\epsilon_{\text{рез}} = 2,605\alpha - 1,5\alpha = 1,105\alpha. \quad (89)$$

Вычислим для сравнения энергию структур III, IV и V с локализованными валентностями. Применяя формулу (35), мы получим, что

$$\epsilon_{\text{аддит}} = 2\alpha - 2\alpha = 0. \quad (90)$$

по связям c и d и a и f*	отталкивание электронов атомами a и b, b и c, e и f и d и e
-----------------------------------	---

Мы показали, что в результате резонанса двух состояний I и II с $\epsilon = 1,5\alpha$ и трех состояний III, IV и V с $\epsilon = 0$ возникли пять результирующих уровней молекулы. Все эти пять уровней соответствуют состояниям с $S = 0$, т. е. насыщенным молекулам. Самый низший из этих уровней будет соответствовать устойчивому состоянию молекулы, остальные — возбужденным. Чем же будут отличаться друг от друга эти уровни? Очевидно, что отличие будет сводиться к тому, в какой степени в каждом из этих состояний будут представлены более выгодные схемы I и II и менее выгодные схемы III, IV, V. Естественно, что в сильно возбужденных состояниях вес структур III, IV и V будет больше, чем в менее возбужденных.

Однако метод расчета энергии системы по Вейлю обладает наряду с преимуществами строгости и простоты выполнения тем недостатком, что иногда затруднительно использовать физические соображения и соображения симметрии для дальнейшего понижения степени векового уравнения. Этот недостаток оказывается весьма существенным при расчетах сложных молекул. Расчет по методу Вейля представляется уже весьма затруднительным для молекулы нафталина — системы из десяти π -электронов. Воспользовавшись формулой (9), мы получим, что в этом случае при $n = 10$ или $m = 5$ число независимых спинвариантов равно

$$\frac{10!}{5! 6!} = 42,$$

так что для проведения расчета по Вейлю необходимо решать уравнения 42-й степени. Еще хуже обстоит дело с расчетом молекулы антрацена — системы из 14 π -электронов, так как в этом случае число независимых спинвариантов будет равно

$$\frac{14!}{7! 8!} = 429.$$

Правда, при расчете молекулы бензола мы видели, что вековое уравнение удастся дополнительно привести по симметрии молекулы; мы свели уравнение пятой степени к квадратному. Точно так же удастся упростить и вековые уравнения для нафталина и антрацена, но сама по себе запись уравнений столь высоких степеней весьма затруднительна.

* Энергией связи атомов b и e пренебрегаем, так как обменный интеграл между электронами этих атомов очень мал.

Первая возможность упрощения расчета заключается в том, чтобы заранее вводить в расчет соображения симметрии. Симметрия молекулы, проявляющаяся в равенстве обменных интегралов между соседними атомами, физически эквивалентна тому, что две структуры, которые могут быть получены друг из друга при отражении от какого-либо элемента симметрии, энергетически равноценны и, следовательно, описывающие их функции входят в функцию, выражающую суммарное состояние молекулы с равными коэффициентами.

Так, очевидно, что в молекуле бензола две структуры Кекуле входят в функцию, описывающую суммарное состояние молекулы бензола с равными коэффициентами. Это же справедливо и для трех структур Дьюара.

Таким образом, мы вправе предположить, что

$$c_1 = c_2, \quad (91)$$

$$c_3 = c_4 = c_5. \quad (92)$$

При этом мы получаем, что состояние молекулы описывается функцией

$$\Phi = c_1 (\Phi_1 + \Phi_2) + c_2 (\Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5). \quad (93)$$

Очевидно, что при подстановке этой функции в выражение для энергии системы (4) мы получим квадратное вековое уравнение. При подобном априорном введении в расчет соображений симметрии мы не вводим никаких дополнительных приближений, так что результат расчета энергии устойчивого состояния молекулы при помощи функции (93) должен совпадать с результатом расчета по Вейлю. Отличие этих двух расчетов состоит лишь в том, что при использовании функции (93) будут утеряны значения энергий уровней, соответствующих $c_1 = -c_2$ и т. д.

Вторая возможность понижения степени векового уравнения принципиально отлична от первой, так как она вносит в расчет элементы произвольных допущений и неточностей. Эта возможность сводится к отбрасыванию энергетически невыгодных структур, входящих в основное состояние системы с малыми весами.

Так, в случае молекулы бензола можно отбросить структуры Дьюара, как энергетически невыгодные по сравнению со структурами Кекуле. Функция, описывающая состояние молекулы, сводится при этом к

$$\Phi_1^2 = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2. \quad (94)$$

При расчете с функцией (94) значение энергии устойчивого состояния молекулы будет отличаться от значения, рассчитанного по методу Вейля, но, как мы покажем в дальнейшем, разница эта сравнительно невелика, и пренебрежение структурами III, IV и V вполне оправдывается достигаемыми при этом упрощениями расчета.

Метод Слэтера — Паулинга позволяет сделать эти упрощения. Рассчитав изложенным выше способом элементы векового уравнения в методе Слэтера — Паулинга без упрощений, мы получим следующее вековое уравнение для π -электронов бензола:

$$\left| \begin{array}{cccccc} c + \frac{3}{2}\alpha - \varepsilon & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \\ \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & c + \frac{3}{2}\alpha - \varepsilon & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \\ \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & c - \varepsilon & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & \\ \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & c - \varepsilon & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & \\ \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{2} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & \frac{c - \varepsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & c - \varepsilon & \end{array} \right| = 0 \quad (95)$$

При решении этого уравнения мы найдем те же уровни энергий системы, что и при расчете по методу Вейля. Очевидно, что вычисление матричных элементов в методе Слэтера — Паулинга значительно сложнее, чем в методе Вейля, и поэтому решать многоэлектронную проблему по Слэтеру — Паулингу без упрощений не имеет смысла. Однако тот факт, что в методе Слэтера — Паулинга можно привести дополнительное вековое уравнение, позволит нам теперь решить шестизлектронную проблему проще, чем по Вейлю.

Так, воспользовавшись функцией (93), мы сможем не только найти значение энергии системы в устойчивом состоянии и энергию резонанса, но и соотношение коэффициентов c_1 и c_2 .

Паулинг получил, что

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + 0,4341 (\Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5), \quad (96)$$

Кроме того в расчете по Слэтеру — Паулингу можно отбросить дьюаровские структуры. При этом мы используем функцию (94) и получим в качестве векового уравнения

$$\begin{vmatrix} c + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon & \frac{c - \epsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha \\ \frac{c - \epsilon}{4} + \frac{3}{2}\alpha & c + \frac{3}{2}\alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (97)$$

Решая это уравнение, мы найдем, что в устойчивом состоянии молекулы $\epsilon = 2,4\alpha$ вместо $2,6055\alpha$ при точном расчете,

$\epsilon_{рез} = 0,9\alpha$ вместо $1,1055\alpha$ при точном расчете.

Как видно, неточность, обусловленная пренебрежением дьюаровскими структурами, сравнительно невелика.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Heitler, Phys. Zs., 31, 185, 1930.— 2. М. Борн, Квантовая механика и химическая связь.— 3. В. Гейтлер, Квантовая теория гомеоналярная химическая связь. 1934.— 4. F. London, Zs. f. Phys., 46, 455, 1928.— 5. W. Pauli, Zs. f. Phys., 43, 601, 1927.— 6. I. Slater, Phys. Rev., 34, 1233, 1929.— 7. М. Борн, Zs. f. Phys., 64, 729, 1930.— 8. I. Slater, Phys. Rev., 38, 1109, 1931.— 9. W. Heitler u. G. Rumer, Gött. Nachr., 1930, 277.
10. W. Heitler u. G. Rumer, Zs. f. Phys., 68, 12, 1931.— 11. H. Weyl, Gött. Nachr., 1930, 286.— 12. H. Weyl, Gött. Nachr., 1931, 33.— 13. G. Rumer, Gött. Nachr., 1932, 337.— 14. G. Rumer, F. Teller u. H. Weyl, Gött. Nachr., 1932, 449.— 15. R. Bear a. H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 98, 1935.— 16. E. Seitz a. A. Sherman, J. Chem. Phys., 2, 11, 1934.— 17. H. Eyring, A. Sherman a. G. Kimball, J. Chem. Phys., 1, 586, 1933.— 18. H. Taylor, H. Eyring a. A. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 68, 1933.— 19. H. Eyring a. G. Kimball, J. Chem. Phys., 1, 239, 1933.— 20. H. Eyring, A. Frost a. S. Turkevich, J. Chem. Phys., 1, 777, 1933.— 21. A. Stearn, C. Lindsley a. H. Eyring, J. Chem. Phys., 2, 40, 1934.— 22. R. Serber, J. Chem. Phys., 2, 697, 1934.— 23. L. Pauling, G. Wheland, J. Chem. Phys., 1, 362, 1933.— 24. L. Pauling a. I. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 606, 1933.— 25. L. Pauling a. I. Sherman, J. Chem. Phys., 1, 679, 1933.— 26. G. Wheland, J. Chem. Phys., 2, 474, 1934.— 27. W. Penney, Proc. Roy. Soc., A, 146, 223, 1934.— 28. L. Pauling, J. Chem. Phys., 1, 280, 1933.— 29. L. Pauling a. G. Wheland, J. Chem. Phys., 2, 482, 1934.
30. A. Sherman, J. Chem. Phys., 2, 488, 1934.