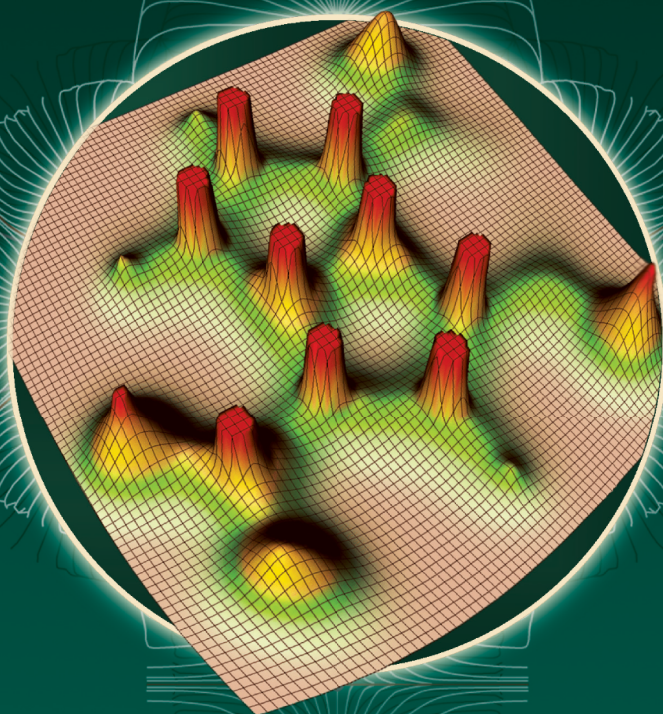


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Г. Цирельсон

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

МОЛЕКУЛЫ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА



УДК 54
ББК 24.5я73
Ц68

Серия основана в 2009 г.

Рецензенты:

директор Института физической и органической химии
Южного федерального университета (Ростов-на-Дону)
акад. РАН, проф. *В. И. Минкин*;

директор Института химической физики твердого тела
им. Макса Планка (Дрезден, Германия)
проф. *Ю. Н. Гринь*

Цирельсон В. Г.

Ц68 Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 5-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 522 с. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-518-9

Изложены теоретические основы квантово-химических методов расчета молекул, молекулярных систем и твердых тел, а также современные воззрения на химическую связь и межмолекулярные взаимодействия. Рассмотрены способы интерпретации результатов квантово-химических расчетов и методы расчета свойств химических веществ. Материал, необходимый как химику-исследователю, так и химику-технологу для практической работы в условиях современных наукоемких производств, представлен в доступной форме с широким привлечением иллюстраций.

Для студентов, аспирантов, докторантов, преподавателей химических факультетов классических, педагогических и технологических университетов, а также для широкого круга специалистов в различных областях химии, физики, биологии и материаловедения.

УДК 54
ББК 24.5я73

Деривативное издание на основе печатного аналога: Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 5-е изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 495 с. : ил., [24] с. цв. вкл. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-00101-374-7.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-93208-518-9

© Лаборатория знаний, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	14
Глава 1. ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ К КВАНТОВОЙ	19
1.1. Классическое описание структуры и динамики молекул	19
1.2. Механическая модель молекулы	30
1.3. Классические молекулярные системы	45
1.4. Основные положения квантовой механики	51
1.5. Атом водорода	62
<i>Вопросы для самопроверки</i>	80
<i>Библиографический список</i>	81
Глава 2. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ	82
2.1. Вариационный принцип и решение уравнения Шредингера	84
2.2. Одноэлектронная модель	90
2.3. Метод самосогласованного поля	92
2.4. Атомные орбитали	95
2.4.1. Радиальные части атомных орбиталей	95
2.4.2. Угловые части атомных орбиталей	98
2.5. Принцип Паули и структура многоэлектронной волновой функции	104
2.6. Одноэлектронные уравнения в многоэлектронной теории	107
2.6.1. Метод Хартри—Фока	107
2.6.2. Метод Кона—Шэма	115
2.7. Электронная структура и свойства многоэлектронных атомов	119
2.7.1. Атомные электронные конфигурации и термы	119
2.7.2. Оболочечная модель атома	122
2.7.3. Химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений	128
<i>Вопросы для самопроверки</i>	136
<i>Библиографический список</i>	137

Глава 3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ	139
3.1. Приближение Борна—Оппенгеймера. Молекулярная структура	140
3.2. Одноэлектронные уравнения для молекул	148
3.2.1. Метод Хартри—Фока	148
3.2.2. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана	151
3.3. Учет электронной корреляции в орбитальных моделях	155
3.3.1. Разложение по конфигурациям	158
3.3.2. Теория возмущений	163
3.3.3. Метод связанных кластеров	166
3.3.4. Метод валентных схем	168
3.4. Метод Кона—Шэма для молекул	172
3.5. Иерархия расчетных методов квантовой химии	187
3.6. Неэмпирическая квантовая химия	189
3.6.1. Базисные функции для неэмпирических расчетов	189
3.6.1.1. Аналитические базисные функции	189
3.6.1.2. Атомные базисные наборы	193
3.6.1.3. Молекулярные базисные наборы Попла	195
3.6.1.4. Другие базисные наборы	196
3.6.2. Многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы	198
3.6.3. Точность неэмпирических квантово-химических расчетов молекул	199
3.7. Полуэмпирическая квантовая химия	208
3.7.1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием ...	211
3.7.2. Принципы параметризации полуэмпирических методов	213
3.7.3. Методы, использующие частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	215
3.7.4. Разделение σ - и π -электронов. π -Электронное приближение	219
3.7.5. Метод Хюккеля	220
<i>Вопросы для самопроверки</i>	228
<i>Библиографический список</i>	229
 Глава 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	 232
4.1. Силовой и энергетический аспекты описания химической связи	233
4.1.1. Теоремы о силах	236
4.1.2. Теорема вириала	237
4.1.3. Общий взгляд на природу химической связи	239
4.2. Орбитальная картина химической связи	242
4.2.1. Интерференция орбиталей	242
4.2.2. Молекулярные орбитали и их классификация	246
4.2.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул	250
4.2.4. Анализ заселенностей орбиталей	259
4.3. Пространственное распределение электронной плотности	264
4.3.1. Деформационная электронная плотность	264
4.3.2. Квантово-топологическая теория атомных взаимодействий	269

4.4. Силы в молекулах	292
4.5. Распределение энергии в молекулах	297
4.6. Дырка Ферми как характеристика химической связи	302
4.7. Многоатомные молекулы	305
4.7.1. Локализация и гибридизация орбиталей	307
4.7.2. Модели локализации электронов	313
4.7.3. Химическая связь в координационных соединениях переходных металлов	320
4.7.4. Эффект Яна—Теллера и структура молекул	329
4.8. Характеристики молекул, зависящие от распределения заряда	332
4.8.1. Заряды на атомах	332
4.8.2. Дипольные и квадрупольные моменты молекул	335
4.8.3. Молекулярный электростатический потенциал	339
<i>Вопросы для самопроверки</i>	345
<i>Библиографический список</i>	346
Глава 5. НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ	349
5.1. Квантово-химический анализ межмолекулярных взаимодействий	351
5.1.1. Метод супермолекулы	351
5.1.2. Методы теории возмущений	358
5.2. Донорно-акцепторные молекулярные комплексы	363
5.3. Водородная связь	367
5.4. Гибридные методы квантовая механика/молекулярная механика	384
<i>Вопросы для самопроверки</i>	389
<i>Библиографический список</i>	390
Глава 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	393
6.1. Одноэлектронные волновые функции в бесконечных периодических кристаллах	394
6.1.1. Трансляционная симметрия кристалла	394
6.1.2. Электрон в периодическом поле кристалла	396
6.2. Методы расчета волновых функций в кристаллах	406
6.2.1. Бесконечные периодические кристаллы	406
6.2.2. Кластерные модели твердых тел. Неидеальные кристаллы	421
6.3. Электронное строение полимеров	430
<i>Вопросы для самопроверки</i>	434
<i>Библиографический список</i>	435
Глава 7. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ	438
7.1. Задачи квантовой и вычислительной нанохимии	438
7.2. Фуллерены, фуллериты и углеродные нанотрубки	442

7.3. Квантовая наноэлектроника	455
7.4. Квантовый позиционно-контролируемый наномеханосинтез	462
7.5. Сканирующая зондовая микроскопия как инструмент квантовой химии	465
<i>Вопросы для самопроверки</i>	474
<i>Библиографический список</i>	474

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ОСНОВНЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ	476
--	-----

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ	478
--	-----

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

КОМПЬЮТЕРНЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ	482
---	-----

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	485
---------------------------------------	-----

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	488
-----------------------------------	-----

Все должно быть сделано так просто, как это возможно. Но не проще.

А. Эйнштейн

1.1. КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ

Классическая механика представляет собой основу, на которую опирается квантовая механика. Не менее важно и то, что многие прошедшие проверку временем представления современной химии, физики, биологии, наук о материалах имеют классическую природу. Рассмотрим кратко основные понятия классической механики применительно к задачам описания строения и динамики молекул.

Представим молекулу в виде набора атомов, размеры которых во много раз меньше, чем расстояния между ними, и применим законы классической механики для описания зависимости положений и скоростей атомов от времени. Для этого удобно использовать две системы декартовых координат (рис. 1.1). Одна из них — лабораторная система — имеет начало в произвольной точке пространства, начало другой совпадет с центром масс молекулы. Допустим, как принято в классической механике, что наблюдения не возмущают систему и могут производиться в любой момент времени.

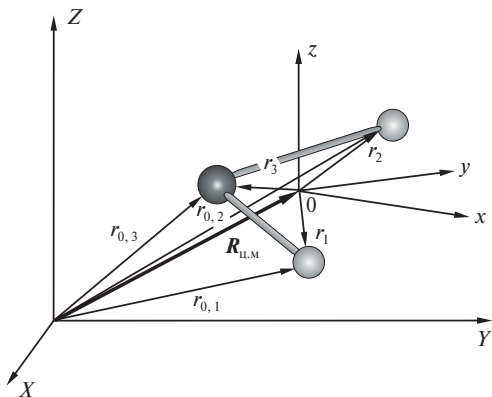


Рис. 1.1. Декартовы лабораторная система координат XYZ и система координат xyz , связанная с центром масс молекулы. Вектор $R_{ц.м.}$ задает положение центра масс молекулы в лабораторной системе координат. Векторы, направленные к атомам молекулы из начала лабораторной системы координат, обозначены нижним индексом «0»

Мерой взаимодействия в любой системе является сила. Тела, входящие в механическую систему, могут взаимодействовать как между собой, так и с другими телами, не принадлежащими системе. Соответственно различают *внутренние* и *внешние силы*. *Внешняя сила*, действующая на i -й атом в молекуле, определяется вторым законом Ньютона, который для лабораторной системы отсчета может быть записан как

$$F_i = m_i \frac{dv_{0,i}}{dt} = \frac{dp_{0,i}}{dt}. \quad (1.1)$$

Здесь m_i , $v_{0,i}$, $p_{0,i} = m_i v_{0,i}$ — масса, скорость и импульс i -го атома соответственно;

$$v_{0,i} = \frac{dr_{0,i}}{dt};$$

вектор $r_{0,i}$ указывает положение этого атома. Если действующая на атом сила равна нулю, импульс атома сохраняется во времени t .

Вектор $R_{ц.м.}$, проведенный из начала лабораторной системы отсчета в центр масс, определяется как

$$R_{ц.м.} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i r_{0,i}, \quad (1.2)$$

где $M = \sum_{i=1}^N m_i$ — полная масса системы, состоящей из N атомов. Импульс центра масс молекулы равен сумме импульсов всех атомов:

$$P_0 = M \frac{dR_{ц.м.}}{dt} = \sum_i^N m_i \frac{dr_{0,i}}{dt} = \sum_i^N p_{0,i}. \quad (1.3)$$

Если на i -й атом в молекуле помимо внешней силы F_i действуют и *внутренние силы* со стороны других атомов F_{ij} ($i \neq j$, так как атом не взаимодействует сам с собой), то второй закон Ньютона для i -го атома будет иметь следующий вид

$$F_i + \sum_{j=1}^N F_{ij} = \frac{dp_{0,i}}{dt}. \quad (1.4)$$

Суммирование по всем атомам молекулы дает

$$\sum_i^N F_i + \sum_{ij}^N F_{ij} = \sum_i^N \frac{dp_{0,i}}{dt} = \frac{dP_0}{dt} \quad (i \neq j). \quad (1.5)$$

В силу третьего закона Ньютона $\sum_{ij}^N F_{ij} = 0$ (так как $F_{ij} = -F_{ji}$). Следовательно,

$$F = \sum_i^N F_i = \frac{dP_0}{dt}. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) выражает закон изменения полного механического импульса молекулы. Внутренние силы не оказывают влияния на движение молекулы: центр масс молекулы движется так, как если бы полная внешняя сила \mathbf{F} действовала на общую массу системы, сосредоточенную в центре масс. Если полная внешняя сила равна нулю, импульс молекулы сохраняется.

При изменении положения атома изменяется потенциальная энергия молекулы. Рассмотрим соответствующее изменение полной энергии; ограничимся случаем, когда в молекуле действуют лишь консервативные силы, работа которых зависит только от положения точек приложения сил в начале и в конце пути. Такие силы связаны с изменением потенциальной энергии U следующим образом:

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x} - \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y} - \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z}$$

($\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль декартовых осей координат x, y, z соответственно). Работа, выполняемая консервативной силой, перемещающей i -й атом за время dt на расстояние $d\mathbf{r}_i$, равна $dA_i = -dU_i$. Домножив скалярно обе части уравнения (1.1) на $d\mathbf{r}_{0,i}$, получаем:

$$dA_i = \mathbf{F}_i d\mathbf{r}_{0,i} = m_i \frac{dv_{0,i}}{dt} d\mathbf{r}_{0,i} = m_i dv_{0,i} \cdot v_{0,i} = m_i d\left(\frac{v_i^2}{2}\right) = -dU_i \quad (1.7)$$

(символ « \cdot » обозначает скалярное произведение векторов). Суммируя по атомам, получаем

$$d\left(\sum_i \frac{m_i v_{0,i}^2}{2}\right) + dU = d(T + U) = 0, \quad (1.8)$$

где T — кинетическая энергия молекулы. Таким образом, под действием консервативной силы полная механическая энергия изолированной молекулы $E = T + U$ сохраняется.

Пусть молекула совершает вращательное движение, при котором положение центра масс не меняется и расстояния между атомами остаются неизменными. Тогда роль силы, действующей на атом i , играет вращательный момент силы $\mathbf{M}_{0,i} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{F}_{0,i}$, а роль импульса — момент импульса (или угловой момент) $\mathbf{J}_{0,i} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{p}_{0,i}$. Они связаны между собой следующим образом:

$$\frac{d\mathbf{J}_{0,i}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt} \times \mathbf{p}_{0,i} + \mathbf{r}_{0,i} \times \frac{d\mathbf{p}_{0,i}}{dt} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{F}_{0,i} = \mathbf{M}_{0,i}. \quad (1.9)$$

Мы использовали здесь то обстоятельство, что векторы $\frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt}$ и $\mathbf{p}_{0,i}$ параллельны, а значит, их векторное произведение, обозначаемое знаком « \times », равно нулю. Выражение (1.9) представляет собой основной закон вращательного движения. Если вращательный момент частицы равен нулю, ее угловой момент сохраняется во времени.

Перепишем полный угловой момент молекулы в лабораторной системе координат

$$\mathbf{J}_0 = \sum_i \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{p}_{0,i} \quad (1.10)$$

через координаты и скорости атомов в системе центра масс, учитывая, что $\mathbf{r}_{0,i} = \mathbf{R}_{\text{ц.м.}} + \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{v}_{0,i} = \mathbf{V} + \mathbf{v}_i$ ($\mathbf{V} = \frac{d\mathbf{R}_{\text{ц.м.}}}{dt}$):

$$\mathbf{J}_0 = \sum_i m_i (\mathbf{R}_{\text{ц.м.}} + \mathbf{r}_i) \times (\mathbf{V} + \mathbf{v}_i) = M\mathbf{R}_{\text{ц.м.}} \times \mathbf{V} + \mathbf{J}. \quad (1.11)$$

Здесь $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i)$ — полный внутренний момент импульса молекулы в системе центра масс, а член $(M\mathbf{R}_{\text{ц.м.}} \times \mathbf{V})$ описывает полный угловой момент, связанный с движением центра масс. Когда последний неподвижен, $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}$.

Если расстояния между всеми атомами в молекуле неизменны (приближение абсолютно жесткого тела), то в этом случае удобно ввести угловую скорость $\boldsymbol{\omega}$, одинаковую для всех вращающихся атомов, которая связана со скоростью i -го атома в системе центра масс соотношением $\mathbf{v}_i = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i$. Тогда

$$\mathbf{J} = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) = \sum_i m_i [\mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)] \quad (1.12)$$

и далее, с учетом матричного тождества $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, получаем:

$$\mathbf{J} = \sum_i m_i [\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) - \mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega})] = \sum_i m_i (\mathbf{r}_{0,i} \cdot \mathbf{1} - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \boldsymbol{\omega} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (1.13)$$

В последнем выражении мы перешли к матричной записи: $\mathbf{1}$ — единичная матрица, $\boldsymbol{\omega}$ — матрица угловых скоростей с компонентами $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$, \mathbf{I} — тензор момента инерции молекулы, компоненты которого в системе центра масс равны:

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2); \quad (1.14)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = -\sum_i m_i x_i y_i.$$

Остальные компоненты матрицы (т. е. I_{yy} , I_{zz} , $I_{xz} = I_{zx}$, $I_{yz} = I_{zy}$) получаются из (1.14) путем циклических перестановок индексов. Компоненты тензора момента инерции по отношению к произвольному началу вычисляются по теореме Гюйгенса—Штейнера.

Полная кинетическая энергия молекулы в лабораторной системе координат описывается выражением

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_{0,i}^2, \quad (1.15)$$

которое можно переписать следующим образом ($v_{0,i} = V + v_i$):

$$T = \frac{1}{2} MV^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2} MV^2 + T_{\text{ц.м.}} \quad (1.16)$$

Отсюда следует, что кинетическая энергия молекулы равна сумме кинетической энергии точки массы M , сосредоточенной в центре масс, и внутренней кинетической энергии в системе координат, связанной с центром масс. Если расстояния между атомами фиксированы, то $v_i = \omega \times r_i$. Тогда выполняется соотношение:

$$T_{\text{ц.м.}} = \frac{1}{2} \omega \cdot J = \frac{1}{2} \omega \cdot I \cdot \omega \quad (1.17)$$

Последнее выражение связывает кинетическую энергию молекулы, вычисленную относительно центра масс, с угловой скоростью вращения молекулы и пространственным расположением в ней атомов, имеющих разные массы. Обратим внимание читателя, что результат в (1.17) получается по правилам матричного умножения:

$$T_{\text{ц.м.}} = \frac{1}{2} \omega \cdot I \cdot \omega = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \omega_x & \omega_y & \omega_z \end{pmatrix} \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}.$$

Направления осей локальной системы координат удобно выбирать таким образом, чтобы матрица моментов инерции I была диагональной; такая система координат называется *системой главных осей инерции*, а вычисленные относительно этих осей диагональные элементы $I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}$ называются *главными моментами инерции молекулы*. Выражение для кинетической энергии вращения (1.17) в системе главных осей инерции приобретает простой вид:

$$T_{\text{ц.м.}} = \frac{1}{2} (\omega^2 I_{aa} + \omega^2 I_{bb} + \omega^2 I_{cc}). \quad (1.18)$$

Если движение атомов молекулы рассматривается относительно центра масс, последний можно считать неподвижным. Такая жесткая система называется в механике *волчком*. Поведение молекул при вращении зависит от их пространственной симметрии, и его можно классифицировать по типу волчка, как это показано в табл. 1.1.

Примем, что на каждую вращательную степень свободы приходится энергия, равная $1/2 kT$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Это означает, что кинетическая энергия вращения линейной молекулы при комнатной температуре равна $\sim 4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Если молекула состоит из легких атомов, от Н до F, то, принимая принцип равномерного распределения энергии между поступательным и вращательным движением, можно оценить частоту ее вращения: она составляет ~ 100 ГГц.

До сих пор мы задавали состояние молекулы из N атомов с помощью декартовых координат $(x_i, y_i, z_i, i = 1, 2, \dots, N)$ и их производных по времени $\left(\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i, \frac{dy_i}{dt} = \dot{y}_i, \frac{dz_i}{dt} = \dot{z}_i\right)$. Перейдем теперь к некоторым обобщенным координатам q_j и их производным по времени \dot{q}_j ($j = 1, 2, \dots, 3N$), таким, что $x_i = x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), i = 1, 2, \dots, N$. Если в молекуле имеются r связей (соотношений, связывающих координаты), число независимых обобщенных координат уменьшается до $(3N - r)$. Вводя функцию Лагранжа $L(\dot{q}_j, q_i) = T(\dot{q}_j) - U(q_i)$, для каждой независимой координаты можно записать следующее обобщенное уравнение движения Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N - r. \quad (1.19)$$

Таблица 1.1. Моменты инерции молекул различной структуры

Тип волчка	Возможная симметрия молекулы	Пример молекулы	Главные моменты инерции, 10^{-47} кг·м ²
Сферический	T_d, O_h, I_h		$I_{aa} = I_{bb} = I_{cc} = 5,3$
Линейная молекула	C_∞		$I_{aa} = 0$ $I_{bb} = I_{cc} = 71,3$
Вытянутый симметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 3$		$I_{aa} = 5,3$ $I_{bb} = I_{cc} = 32,9$
Сплюснутый симметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 3$		$I_{aa} = I_{bb} = 81,1$ $I_{cc} = 149,1$
Асимметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 2$ C_1, C_s, C_2, S_n		$I_{aa} = 70,8$ $I_{bb} = 71,3$ $I_{cc} = 143,0$

Примечание. На рисунках показаны направления главных осей инерции.

Преимущество такой записи состоит в том, что уравнения (1.19) имеют один и тот же вид в любой системе координат. Кроме того, из них можно очень просто получить законы сохранения. Так, если функция Лагранжа не зависит от какой-либо координаты q_k , то

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

и из (1.19) следует, что

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \text{const.}$$

По физическому смыслу $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$ есть обобщенный импульс p_i , таким образом, мы получили закон сохранения импульса.

Введем теперь функцию Гамильтона

$$H = \sum_i^{3N} p_i \dot{q}_i - L(\dot{q}_i, q_i). \quad (1.20)$$

Продифференцируем H по q_i

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = p_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

и подставим сюда $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ и $\dot{p} = \frac{\partial L}{\partial q_i}$. Учитывая (1.19), получаем

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1.21)$$

Дифференцирование (1.20) по p_i , с учетом того факта, что функция Лагранжа явно не зависит от обобщенного импульса, дает

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1.22)$$

Уравнения (1.21) и (1.22) называются *уравнениями Гамильтона*. Они составляют систему $6N$ дифференциальных уравнений первого порядка, которая эквивалентна $3N$ дифференциальным уравнениям Лагранжа второго порядка. Важность этих уравнений состоит в том, что функция Гамильтона имеет ясный физический смысл. Действительно, кинетическая энергия молекулы в системе центра масс представляется в обобщенных координатах следующим образом:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \sum_j \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{jk} t_{jk} \dot{q}_j \dot{q}_k, \quad (1.23)$$

где коэффициенты

$$t_{jk} = \sum_i m_i \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \right).$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_k t_{ik} \dot{q}_k. \quad (1.24)$$

Домножим это выражение на \dot{q}_i и просуммируем по i . Имеем

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{ik} t_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k = 2T. \quad (1.25)$$

Вспоминая, что $L = T - U$, получаем для обобщенного импульса

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.26)$$

(напомним, что потенциальная энергия U не зависит от импульсов атомов). Теперь функции Гамильтона (1.20) можно придать вид

$$H = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - T + U, \quad (1.27)$$

а с учетом (1.25) получаем

$$H = T + U. \quad (1.28)$$

Таким образом, для консервативной изолированной системы функция Гамильтона представляет собой полную энергию. Это очень важный результат, который понадобится при переходе к квантово-механическому описанию молекул.

С помощью уравнений Гамильтона полную производную по времени произвольной функции A , явно зависящей от обобщенных координат, импульсов и времени, можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}.$$

Выражение

$$\{A, H\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (1.29)$$

называется *скобкой Пуассона* двух динамических переменных величин A и H . Если функция A явно не зависит от времени, а $\{A, H\} = 0$, то величина A сохраняется во времени.

В обобщенных координатах удобно рассматривать колебания атомов в молекуле. Потенциальная энергия молекулы $U(\{q_i\})$ в равновесии имеет минимум, положение которого задается координатами $q_{0,1}, q_{0,2}, q_{0,3N-r}$. Разложим U в ряд Тейлора по степеням отклонений от равновесия $\xi_i = q_i - q_{0,i}$. При малых отклонениях достаточно ограничиться квадратичными по ξ_i членами:

$$U(\{q_i\}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N-r} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 \xi_{0,i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-r} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \xi_i \xi_j. \quad (1.30)$$

Поскольку все производные в (1.30) вычисляются в положении равновесия, то

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0.$$

Постоянную U_0 , характеризующую потенциальную энергию равновесной системы, удобно положить равной нулю, приняв за начало отсчета: $U_0 = 0$. Тогда, вводя обозначение

$$U_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0,$$

перепишем (1.30) в виде

$$U \cong \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij} \xi_i \xi_j. \quad (1.31)$$

Такой потенциал называется *гармоническим*; он характерен для колебательного движения, линейно пропорционального действию возвращающей силы (*гармонический осциллятор*).

Кинетическая энергия гармонически колеблющейся системы (1.23) в переменных ξ_i имеет вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{3N-r} t_{0,ij} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_j, \quad (1.32)$$

коэффициенты $t_{0,ij}$ определены в равновесных положениях и $\dot{\xi}_i = \dot{q}_i$.

Перейдем с помощью линейного преобразования

$$\xi_i = \sum_k^{3N-r} A_{ik} Q_k$$

к новым обобщенным координатам Q_r . Такой переход описывает поворот системы координат, в результате которого кинетическая и потенциальная энергии молекулы записываются в простом диагональном виде:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-r} \dot{Q}_k^2; \quad U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-r} \omega_k^2 Q_k^2, \quad (1.33)$$

где ω_k — угловая частота колебаний. Функция Гамильтона в новых переменных также имеет простой вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_k^{3N-r} (p_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2), \quad (1.34)$$

где $p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k$ — обобщенный импульс, сопряженный координате Q_k .

Уравнение движения для гармонически колеблющихся атомов в молекуле

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N - r \quad (1.35)$$

имеет решение

$$Q_k(t) = a_k \cos(\omega_k t + \alpha), \quad (1.36)$$

где a_k — амплитуда колебания, а α — некоторый фазовый множитель. Подставляя (1.36) в (1.35), получаем систему $(3N - r)$ линейных уравнений

$$\sum_k (U_{ik_i} - \omega^2 \delta_{ik}) a_{ik} = 0, \quad (1.37)$$

имеющую решение в случае, если

$$\det (U_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}) = 0. \quad (1.38)$$

Здесь \det обозначает детерминат, а δ_{ik} — символ Кронекера:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = k \\ 0 & \text{при } i \neq k \end{cases}$$

Уравнение движения типа (1.38) впервые возникло в задачах классической механики о вековых (секулярных) возмущениях планетарных орбит. Отсюда его название — *вековое (секулярное) уравнение*. Три его корня, соответствующие поступательному движению, при выборе системы отсчета в центре масс равны нулю. Еще три корня (два — для линейных молекул) равны нулю, если вращение молекулы как целого не рассматривается. Остальные $(3N - 6)$ решений дают спектр возможных колебательных частот молекулы. Зная частоты ω_k , с помощью (1.37) можно найти амплитуды колебаний атомов a_k . Эти $(3N - 6)$ независимых типов колебаний называются *нормальными колебаниями*, а соответствующие им координаты Q_k называются *нормальными координатами*. Они представляют собой линейные комбинации декартовых координат, описывающих отклонения атомов от положений равновесия. Примеры нормальных колебаний некоторых молекул приведены на рис. 1.2. Их частоты приходятся на инфракрасную часть спектра и могут быть измерены методами колебательной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

В рассмотренном приближении молекула представляет собой набор атомов, колеблющихся по гармоническому закону относительно своих

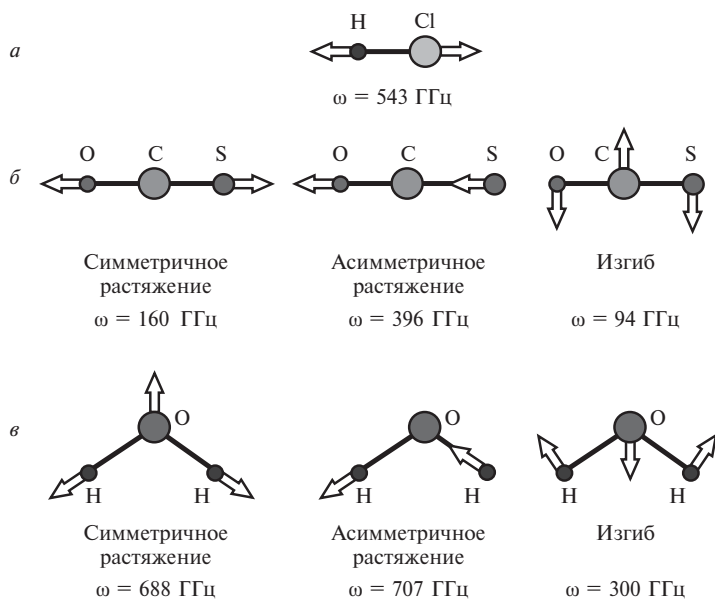


Рис. 1.2. Нормальные валентные колебания и их частоты в двухатомной молекуле HCl и трехатомных молекулах COS и H₂O

положений равновесия. Такие же движения будет совершать пружина, выведенная из положения равновесия и предоставленная сама себе при отсутствии трения. Частота колебаний пружины ω связана с ее жесткостью k и массой m соотношением

$$\omega^2 = k/m, \quad (1.39)$$

которое понадобится нам в дальнейшем.

Если движение стабильных молекул происходит в ограниченной области пространства за некоторый промежуток времени, существует простое соотношение между средними значениями кинетической и потенциальной энергий. Воспользуемся тем обстоятельством, что сумма $\sum_i p_i \dot{q}_i$ явно не зависит от времени. Тогда с помощью скобки Пуассона (1.29) можно записать:

$$\frac{d}{dt} \sum_i p_i \dot{q}_i = \sum_i (p_i \dot{q}_i + q_i \dot{p}_i). \quad (1.40)$$

Так как движение атомов ограничено, их импульсы и координаты могут принимать лишь конечные значения, и при достаточно большом времени наблюдения среднее по времени значение (1.40) стремится к нулю:

$$\left\langle \sum_i (p_i \dot{q}_i + q_i \dot{p}_i) \right\rangle = 0 \quad (1.41)$$

(угловые скобки указывают на то, что рассматриваются средние во времени величины).

Учтем теперь, что $\sum_i \mathbf{p}_i \dot{q}_i = 2T$ и $\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i$ и получим (в декартовых координатах):

$$\langle 2T \rangle = - \left\langle \sum_i q_i F_i \right\rangle = - \left\langle \sum_i x_i F_{xi} + y_i F_{yi} + z_i F_{zi} \right\rangle = - \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle. \quad (1.42)$$

Величина $\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle$ называется *вириалом сил*. Для систем, в которых действуют консервативные силы, обратно пропорциональные квадрату расстояния между частицами — такие как силы Кулона в атомах, справедливо соотношение

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle, \quad (1.43)$$

известное как *теорема вириала*. Если вспомнить, что полная энергия молекулы равна $E = T + U$, то из теоремы вириала следует, что в молекуле, представляющей собой связанную систему частиц, изменения кинетической и потенциальной энергии происходят согласовано.

Укажем, что теорема вириала для гармонического осциллятора имеет вид $\langle T \rangle = \langle U \rangle$.

1.2. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

В классической теории молекула представляется в виде изолированной системы, состоящей из набора атомов, совершающих колебания относительно положений равновесия. Атомы аппроксимируют материальными точками определенной массы (то есть электронно-ядерное строение атома игнорируется), которые несут некоторые электрические заряды и удерживаются вместе валентными и невалентными взаимодействиями. Силы, действующие в молекуле, для валентных взаимодействий (химических связей) имитируются пружинками; их жесткость зависит от сорта атомов, которые они соединяют. Для учета невалентных взаимодействий используют различные потенциалы (рис. 1.3). Принимают, что энергии парных атомных взаимодействий переносимы из одной молекулы в другую и аддитивны. Перечисленные приближения лежат в основе механической модели молекулы.

Пространственная структура молекулы определяется числом N входящих в нее атомов и их декартовыми координатами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Потенциальная энергия молекулы U является многомерной функцией этих координат, каждой точке которой отвечает определенная пространственная геометрическая конфигурация ядер; эту функцию называют поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). Из-за многомерного характера изобразить ППЭ молекулы, содержащей более двух атомов, в трехмерном пространстве невозможно, поэтому обычно довольствуются двух- или трехмерными картами ППЭ или ее одномерными профилями вдоль определенных направлений.

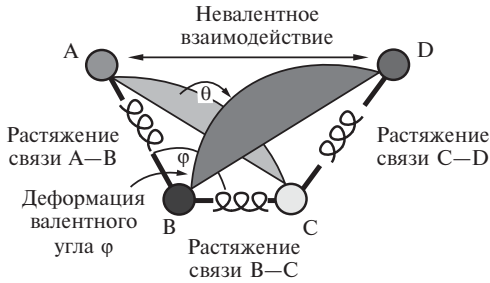


Рис. 1.3. Внутренние координаты, используемые для описания структуры молекул и атомных взаимодействий: межъядерные расстояния, или длины связей R_{A-B} , углы между векторами АВ и ВС (валентные углы) φ_{ABC} и торсионные углы вращения θ_{ABCD} . Торсионный угол определяется как угол между нормалью к плоскости ABC и нормалью к плоскости BCD и считается положительным, если связь А—В расположить перед плоскостью, перпендикулярной связи В—С, и вращать по часовой стрелке так, чтобы она заслонила связь С—D

Поверхность потенциальной энергии молекулы обладает следующими свойствами:

- ППЭ непрерывна и непрерывно дважды дифференцируема;
- на ППЭ обязательно имеется стационарная точка глобального (наиболее глубокого) минимума, отвечающая наименьшей по энергии равновесной пространственной атомной конфигурации молекулы; кроме этого на ППЭ могут также быть локальные минимумы, соответствующие другим стабильным конфигурациям с более высокими энергиями;
- кратчайшие пути переходов между локальными минимумами проходят через стационарные седловые точки ППЭ, играющие роль энергетических барьеров.

Напомним, что *стационарной точкой* некоторой скалярной функции называется точка, в которой производная этой функции по рассматриваемым переменным обращается в ноль. Тип стационарной точки (максимум, минимум или седловая точка) определяется матрицей вторых производных функции, которая называется *матрицей Гессе*, или *гесссианом*. Гесссиан функции потенциальной энергии молекулы изображен на рис. 1.4, а; его элементы есть вторые производные энергии U по координатам ядер атомов. По физическому смыслу этот гесссиан представляет собой матрицу силовых постоянных молекулы, которая в гармоническом приближении определяет энергии и частоты нормальных колебаний ядер. В минимуме ППЭ все элементы матрицы Гессе, приведенной к диагональному виду, положительны, а в седловых точках в гесссиане имеется один или несколько отрицательных диагональных элементов. Это выглядит так, как будто энергии некоторых колебаний отрицательны, а соответствующие колебательные частоты являются мнимыми — см. (1.34). Число мнимых частот определяет вид стационарной точки, с которой соотносится данная молекулярная структура; точка, имеющая n мнимых частот, является седловой точкой n -го порядка.

$$\left(\begin{array}{cccccc}
 \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial z_2} \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_1 \partial z_2} \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial y_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_1 \partial z_2} \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial z_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial y_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial z_2} \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial z_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial x_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial z_2} \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial z_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_2 \partial z_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_2 \partial x_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial y_2 \partial z_2} & \frac{\partial^2 U}{\partial z_2^2} \\
 \vdots & & & & & \ddots
 \end{array} \right)$$

а

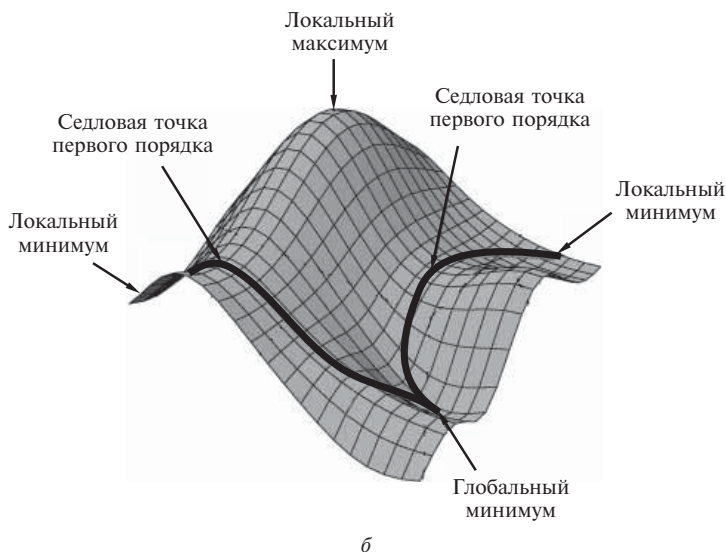


Рис. 1.4. Матрица гессиана функции потенциальной энергии U , элементами которой являются вторые производные U по координатам ядер атомов (а) и фрагмент двумерной поверхности потенциальной энергии, на котором видны основные виды стационарных точек — двумерный максимум, минимум и седловая точка 1-го порядка (б)

Энергетическим барьерам ППЭ отвечают седловые точки первого порядка: они имеют отрицательную кривизну вдоль кратчайших путей перехода между локальными минимумами и положительные значения кривизны вдоль направлений, перпендикулярных этим путям. Пример двумерной поверхности потенциальной энергии приведен на рис. 1.4, б.