

Астраханский государственный технический университет  
Астраханский филиал Российского научного центра физического  
образования

Ю. Ю. Тарасевич, И. В. Водолазская

Квантовая физика  
МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ  
И МОЛЕКУЛЫ

Астрахань, 1996

УДК 53

Тарасевич Ю. Ю., Водолазская И. В. Квантовая физика. Многоэлектронные атомы и молекулы. — Астрахань, АГТУ, 1996.

Рекомендовано в качестве методического пособия для инженерных специальностей (Протокол № 1 заседания кафедры физики от 11 октября 1996)

Рецензент: к. ф. н., доц. С. С. Воронков (ИУУ).

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии со следующими документами:

Государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования. Государственные требования к минимальному содержанию и уровню подготовки выпускников по специальности 220200 — Автоматизированные системы обработки информации и управления; Государственные требования к минимальному содержанию и уровню подготовки выпускников по специальности 210200 — Автоматизация технологических процессов и производств;

Примерная типовая программа дисциплины физика. Для направлений: 550000 — Технические науки, 540000 — профессиональное обучение. Одобрена Президиумом НМС по физике 29.11.94. Утверждена начальником Главного управления образовательно-профессиональных программ и технологий.

Пособие включает материал, предусмотренный минимумом содержания курса физики, однако отсутствующий в общедоступных учебниках и учебных пособиях по физике для технических вузов.

Данный выпуск посвящен многоэлектронным атомам и молекулам. На примере атома гелия демонстрируется метод нахождения электронного строения атомов. Вводятся обменные силы. Образование химической связи в молекулах продемонстрировано на примере молекулы водорода.

© Ю. Ю. Тарасевич, И. В. Водолазская, 1996

# Содержание

<b>1. Атом гелия</b>	<b>4</b>
1.1. Постановка задачи . . . . .	4
1.2. Модельный гамильтониан . . . . .	4
1.3. Нулевое приближение — невзаимодействующие электроны . .	5
1.4. Многоэлектронная волновая функция . . . . .	6
1.5. Энергия атома в нулевом приближении . . . . .	7
1.6. Энергия атома с учетом межэлектронного взаимодействия . .	7
1.7. Анализ результатов . . . . .	9
<b>2. Молекула водорода</b>	<b>11</b>
2.1. Постановка задачи и модельный гамильтониан . . . . .	11
2.2. Волновая функция системы . . . . .	11
2.3. Энергия системы . . . . .	13
2.4. Анализ результатов . . . . .	13

# 1. Атом гелия

## 1.1. Постановка задачи

Классическая теория совместно с правилами квантования орбит Бора дала блестящие результаты при описании атома водорода. Этот успех вселял надежду, что ее применение к многоэлектронным атомам также будет плодотворным. Однако применение классической теории даже к простейшему многоэлектронному атому — атому гелия — потерпело полный крах. В частности, не удалось объяснить спектр атома гелия.

Эксперимент показывает, что в спектре гелия присутствуют две группы линий: одинарные — *синглеты* и тройные — *триплеты*. Соответственно выделяют две группы термов, причем переходы из одной группы в другую практически невозможны. Создается впечатление, что заведомо химически чистый гелий состоит из атомов двух сортов. Атомы одного сорта, дающие в спектре одинарные линии, назвали *парагелием*, атомы другого сорта — *ортогелием*.

Строгое применение квантовомеханического подхода к решению задачи об атоме водорода позволило объяснить тонкую структуру спектра, естественным образом дало правила квантования орбит. Однако даже в этой простейшей задаче — один электрон в центральносимметричном поле — математический аппарат оказался достаточно громоздким.

Встает задача описать атом гелия с позиций квантовой механики по возможности простыми математическими методами, применяя для этого какие-то разумные приближения.

Впервые задача об атоме гелия была решена в 1926 г В. Гейзенбергом.

## 1.2. Модельный гамильтониан

Атом гелия состоит из ядра (два протона и два нейтрона) и двух электронов. Мы будем считать, что ядро неподвижно, и не будем принимать во внимание его кинетическую энергию. Такое приближение вполне оправдано: масса ядра примерно в четыре тысячи раз больше массы электронов, поэтому атом можно разделить на две подсистемы — тяжелую и малоподвижную ядерную и легкую подвижную электронную. Подвижная электронная подсистема в любой момент времени подстраивается под движение ядра. Такое приближение называется *адиабатическим* или *приближением Борна–Оппенгеймера*. Кроме того мы не будем учитывать спиновое взаимодействие.

Энергия атома складывается из

- кинетической энергии электронов;

- потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов с ядром;
- потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов между собой.

Будем обозначать координаты электронов  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  и запишем гамильтониан системы

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad (1)$$

где

$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - k\frac{2e^2}{r_i}$  — одноэлектронный гамильтониан  $i$ -го электрона без учета межэлектронного взаимодействия (гамильтониан водородоподобного атома),

$\hat{V}_{12} = k\frac{e^2}{r_{12}}$  — оператор межэлектронного взаимодействия,

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

$$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0},$$

$r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  — расстояние между электронами.

### 1.3. Нулевое приближение — невзаимодействующие электроны

Если не учитывать взаимодействие между электронами, то гамильтониан системы состоит из двух слагаемых, одно из которых зависит только от  $\vec{r}_1$ , а другое только от  $\vec{r}_2$ . Тогда волновая функция системы может быть представлена в виде произведения одноэлектронных волновых функций

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_1)\Psi(\vec{r}_2). \quad (2)$$

При этом

$$\hat{H}_i\Psi(\vec{r}_i) = E_n\Psi(\vec{r}_i), \quad (3)$$

где  $E_n$  — одноэлектронная энергия, то есть энергия электрона в водородоподобном атоме.

Хотя предложенный способ построения волновой функции математически обоснован, волновая функция не является антисимметричной, поэтому правильно построенная волновая функция будет представлять из себя линейную комбинацию волновых функций вида (2).

## 1.4. Многоэлектронная волновая функция

Поскольку гамильтониан не зависит от спина, волновую функцию можно представить в виде произведения спиновой и координатной части

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2),$$

где  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  зависит только от координат, а  $\chi(s_1, s_2)$  только от спинов.

В соответствии с принципом Паули волновая функция системы двух электронов должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов. Возможны две ситуации: координатная часть волновой функции симметрична, а спиновая часть антисимметрична и координатная часть антисимметрична, а спиновая симметрична.

Координатные части волновой функции

$$\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) - \psi_n(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)] \quad (4)$$

— антисимметричная,

$$\Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) + \psi_n(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)] \quad (5)$$

— симметричная.

$\psi_n(\vec{r}_i), \psi_m(\vec{r}_i)$  — одноэлектронные волновые функции, соответствующие  $n$ -му и  $m$ -му энергетическому состоянию.

Традиционно спиновую часть волновой функции, соответствующую проекции спина, направленной вверх, обозначают  $\alpha$ , а проекции спина, направленной вниз —  $\beta$ . В случае системы двух электронов спиновая часть волновой функции может иметь вид  $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ , что соответствует ситуациям: оба спина направлены вверх; один вверх, другой вниз; оба спина направлены вниз.

Спиновые части волновой функции

$$\chi_s = \alpha\alpha, \quad \chi_s = \beta\beta, \quad \chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (6)$$

— симметричная,

$$\chi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (7)$$

— антисимметричная.

$\chi_s$  соответствует полному спину системы равному 1, а  $\chi_a$  — полному спину, равному 0.

Таким образом, имеем одну волновую функцию вида

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_a(s_1, s_2) \quad (8)$$

и три волновые функции вида

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi_s(s_1, s_2). \quad (9)$$

Обратите внимание, что волновая функция  $\Phi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  обращается в ноль, если  $m = n$ , тем самым выполняется требование принципа запрета Паули: два электрона не могут находиться в одинаковом квантовом состоянии.

## 1.5. Энергия атома в нулевом приближении

Если пренебречь межэлектронным взаимодействием, то гамильтониан системы представляет сумму одночастичных гамильтонианов. Действие одночастичного гамильтониана на волновую функцию определяется уравнением (3). Прямой подстановкой волновых функций (29) и (5) в уравнение Шрёдингера можно получить очевидный результат, что энергия системы равна сумме одноэлектронных энергий  $E_n + E_m$ .

$$\begin{aligned} (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) \pm \psi_n(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)] &= \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} [(E_n + E_m) \psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) \pm (E_n + E_m) \psi_n(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)] &= \\ = (E_n + E_m) \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_n(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_2) \pm \psi_n(\vec{r}_2)\psi_m(\vec{r}_1)] \quad (10) \end{aligned}$$

В дальнейшем мы будем полагать, что энергия межэлектронного взаимодействия много меньше одноэлектронных энергий, и будем рассматривать межэлектронное взаимодействие как малую поправку (возмущение) к гамильтониану. Тогда разумно предположить, что и волновая функция системы изменится незначительно при учете межэлектронного взаимодействия, и в качестве начального приближения мы можем воспользоваться волновыми функциями (4) и (5) для дальнейшего уточнения решения.

## 1.6. Энергия атома с учетом межэлектронного взаимодействия

Для нахождения энергии умножим уравнение Шрёдингера

$$\left( \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + k \frac{e^2}{r_{12}} \right) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (11)$$

слева на  $\Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  и проинтегрируем по всему объему по координатам  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$

$$\iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 = E \iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (12)$$

Интеграл в правой части уравнения в силу ортонормированности волновых функций равен 1. Интеграл в левой части разбивается на два слагаемых: одночастичное, совпадающее с (10), и двухчастичное

$$\iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{V} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (13)$$

Поскольку оператор межэлектронного взаимодействия не действует на спиновые части волновых функций, интеграл может быть переписан в виде

$$\iint \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{V} \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (14)$$

Подставим явные выражения для координатной части волновой функции и оператора межэлектронного взаимодействия

$$\begin{aligned} \iint \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_m^*(\vec{r}_2) \pm \psi_n^*(\vec{r}_2) \psi_m^*(\vec{r}_1)) k \frac{e^2}{r_{12}} \frac{1}{\sqrt{2}} \times \\ \times (\psi_n(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_2) \pm \psi_n(\vec{r}_2) \psi_m(\vec{r}_1)) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad (15)$$

где знак “-” соответствует антисимметричной по координатной части волновой функции (4), а знак “+” — симметричной (5). Раскрывая скобки, получаем следующие слагаемые:

1.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} k e^2 \iint \psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_m^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_n(\vec{r}_1) \psi_m(\vec{r}_2) dV_1 dV_2 = \\ = \frac{1}{2} k e^2 \iint \frac{|\psi_n(\vec{r}_1)|^2 |\psi_m(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \\ = \frac{1}{2} k e^2 \iint \frac{\rho(\vec{r}_1, E_n) \rho(\vec{r}_2, E_m)}{r_{12}} dV_1 dV_2. \end{aligned}$$



Квадрат модуля волновой функции — плотность вероятности того, что электрон с заданной энергией находится в объеме  $dV_i$  с координатой  $r_i$ . Плотность вероятности умноженная на заряд — плотность распределения заряда электрона;

2. такое же слагаемое, в котором индексы 1 и 2 поменялись местами;

3.

$$\pm \frac{1}{2} k e^2 \iint \psi_n^*(\vec{r}_1) \psi_m^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_m(\vec{r}_1) \psi_n(\vec{r}_2) dV_1 dV_2;$$

4. такое же слагаемое, в котором индексы 1 и 2 поменялись местами.

Слагаемые 1) и 2) описывают кулоновское взаимодействие электрона с координатой  $\vec{r}_i$  и энергией  $E_n$  и электрона с координатой  $\vec{r}_j$  и энергией  $E_m$ . Очевидно, что эти слагаемые равны между собой. Обозначим их  $C$ .

Слагаемые 3) и 4), очевидно также равны между собой. Обозначим их  $A$ . Эти слагаемые также описывают кулоновское взаимодействие между электронами, но взаимодействие специфическое, отсутствующее в классической физике. Такое взаимодействие называют *обменным*. Обменное взаимодействие возникает из-за перераспределения электронной плотности в пространстве. Слагаемое 3) можно интерпретировать как энергию кулоновского взаимодействия электрона с энергией  $E_n$  с электроном с энергией  $E_m$ , причем каждый электрон находится одновременно в объемах с координатами  $\vec{r}_i$  и  $\vec{r}_j$ . В частном случае, когда электроны находятся в состояниях с одинаковой энергией ( $n = m$ ), энергия обменного взаимодействия в точности равна кулоновской энергии ( $C = A$ ).

Таким образом, решением уравнение (11) является энергия

$$E = E_n + E_m + C \pm A. \quad (16)$$

## 1.7. Анализ результатов

Знак “-” в уравнении (16) соответствует волновой функции с антисимметричной координатной частью. Таких функций 3, следовательно, состояния с энергией

$$E_T = E_n + E_m + C - A. \quad (17)$$

трехкратно вырождены (являются триплетными) и соответствуют ортоголию. Поскольку при  $n = m$  волновая функция обращается в ноль, уравнение (17) справедливо только для случаев  $n \neq m$ .

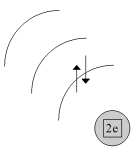
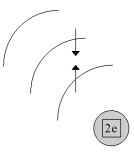
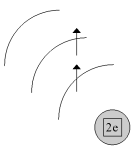
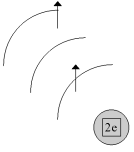
Знак “+” в уравнении (16) соответствует волновой функции с симметричной координатной частью. Такая волновая функция только одна, следовательно, состояние однократно вырождено (синглет, парагелий).

$$E_C = E_n + E_m + C + A. \tag{18}$$

Очевидно, что основному состоянию атома соответствует энергия

$$E_C^{(0)} = 2E_0 + 2C. \tag{19}$$

Используя в качестве грубой иллюстрации планетарную модель атома, состояния орто- и парагелия можно представить в следующем виде

	основное состояние	возбужденное состояние
парагелий		
ортогелий		

Энергия основного состояния ортогелия выше, чем энергия основного состояния парагелия, однако переход ортогелия в парагелий невозможен, так как должен сопровождаться переворотом спина, поэтому состояния ортогелия устойчивы. Перевести ортогелий в парагелий возможно, например, путем бомбардировки атома пучком электронов, тогда, возможно, один из электронов в атоме заместится на электрон с противоположным спином из числа падающих на атом электронов, и состояние ортогелия превратится в возбужденное состояние парагелия.

На самом деле оказывается, что сделанное нами в п. 1.5 предположение о малости межэлектронного взаимодействия неверно: по порядку величины одноэлектронные энергии и энергия межэлектронного взаимодействия

близки. Следовательно, полученные нами результаты не могут претендовать на количественную точность, а только качественно передают основные черты электронного строения атома гелия.

## 2. Молекула водорода

### 2.1. Постановка задачи и модельный гамильтониан

Молекула водорода  $H_2$  является следующей по сложности после атома гелия многоэлектронной системой. Впервые задача об уровнях энергии молекулы водорода была решена в 1927 г. В. Гайтлером и Ф. Лондоном. Предложенный ими метод получил название *метода Гайтлера–Лондона*.

Молекула состоит из двух ядер водорода (протонов) и двух электронов. Как и в случае атома гелия мы будем использовать адиабатическое приближение, то есть будем считать, что ядра неподвижны. Энергия молекулы складывается из кинетической энергии электронов, энергии электростатического взаимодействия электронов с каждым из ядер, электронов между собой и ядер между собой.

Будем обозначать ядра индексами  $a$  и  $b$ , а электроны индексами 1 и 2. Расстояние между ядрами —  $r$ , расстояние между электронами —  $r_{12}$ , расстояние между  $j$ -м ядром и  $i$ -м электроном —  $r_{ji}$ . Тогда гамильтониан системы запишется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + k \frac{e^2}{r} + k \frac{e^2}{r_{12}} - k \frac{e^2}{r_{a2}} - k \frac{e^2}{r_{b1}}, \quad (20)$$

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - k \frac{e^2}{r_{a1}}, \quad \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - k \frac{e^2}{r_{b2}}. \quad (21)$$

### 2.2. Волновая функция системы

Пусть первоначально имеется два изолированных, то есть удаленных на бесконечное расстояние друг от друга, атома водорода. В такой системе электроны взаимодействуют только со своими ядрами и гамильтониан системы равен сумме одноэлектронных гамильтонианов изолированных атомов (первые два слагаемых в (20)). Волновая функция такой системы равна произведению волновых функций электронов отдельных атомов. Чтобы удовлетворить принципу Паули, следует построить линейные комбинации таких произведений, обладающие антисимметрией относительно перестановки электронов.

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N^\pm (\psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) \pm \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1)) \chi(s_1, s_2). \quad (22)$$

Знак “+” соответствует антисимметричной спиновой части волновой функции (спин системы равен нулю), знак “−” — симметричной (спин системы равен единице).  $N^\pm$  — нормировочный множитель. Будем полагать, что при сближении атомов и образовании молекулы энергия взаимодействия меньше одноэлектронной энергии. Тогда волновые функции системы изменятся незначительно, и в качестве волновых функций молекулы в первом приближении можно использовать функции (1). Найдем нормировочные множители  $N^\pm$  из условия ортонормированности волновых функций

$$\iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 = 1. \quad (23)$$

Подставим явные выражения для волновой функции (1)

$$\begin{aligned} (N^\pm)^2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_1) dV_1 \cdot \int \psi_b^*(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_2) dV_2 \pm \\ \pm \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_1) dV_1 \cdot \int \psi_a^*(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_2) dV_2 + \dots \end{aligned} \quad (24)$$

Многоточием обозначены аналогичные слагаемые, в которых индексы 1 и 2 поменялись местами. В силу ортонормированности атомных волновых функций первое слагаемое равно единице. Во втором слагаемом под интегралом стоят волновые функции, центрированные на различных атомах. Такие интегралы называют *интегралами перекрытия*. Они показывают, на сколько сильно перекрываются волновые функции электронов на соседних атомах. Очевидно, что в случае бесконечно удаленных атомов интеграл перекрытия равен нулю, а в случае, когда  $a = b$  — единице. Интеграл перекрытия принято обозначать  $S$  ( $0 \leq S \leq 1$ ). Тогда выражение в скобках можно переписать в виде  $2(1 \pm S^2)$ , где  $S = \int \psi_a^*(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_i) dV_i$ . В данном случае, для простоты мы предположили, что оба атома находятся в одинаковом квантовом состоянии.

Таким образом, нормировочные коэффициенты определяются выражением

$$N^\pm = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}. \quad (25)$$

### 2.3. Энергия системы

Найдем энергию молекулы, умножая уравнение Шрёдингера слева на  $\Psi^*$  и интегрируем по переменным  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$ .

$$\iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2 = E \iint \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (26)$$

Интеграл в правой части (2) равен 1 по условию нормировки. Очевидно, что в левой части (2) при действии одночастичных слагаемых гамильтониана получатся просто энергии водородоподобного атома  $E_a$  и  $E_b$ . Энергия взаимодействия между ядрами не зависит от положения и состояния электронов и дает постоянный вклад в полную энергию молекулы.

Непосредственная подстановка в формулу (2) многочастичных волновых функций дает, что многоэлектронная часть разбивается на два слагаемых

$$C = ke^2 \iint \psi_a^*(\vec{r}_i) \psi_b^*(\vec{r}_j) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a(\vec{r}_i) \psi_b(\vec{r}_j) dV_i dV_j,$$

которое описывает кулоновское взаимодействие, и

$$A = \pm ke^2 \iint \psi_a^*(\vec{r}_i) \psi_b^*(\vec{r}_j) \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right) \psi_a(\vec{r}_j) \psi_b(\vec{r}_i) dV_i dV_j,$$

которое описывает обменное взаимодействие. В обоих случаях для сокращения записи опущен множитель  $(1 \pm S^2)^{-1}$ .

Тогда полная энергия синглетного состояния

$$E_c = E_a + E_b + \frac{C + A}{1 + S^2}. \quad (27)$$

Полная энергия триплетного состояния

$$E_T = E_a + E_b + \frac{C - A}{1 - S^2}. \quad (28)$$

### 2.4. Анализ результатов

Анализ полученных формул полной энергии возможен только на основании численных расчетов. Будем считать, что электроны обоих атомов находятся в основном состоянии. Тогда их волновые функции

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (29)$$

где  $r_0$  — боровский радиус.

Расчет показывает (рис. 1), что при сближении двух атомов водорода с одинаковой ориентацией спинов электронов, энергия системы больше энергии изолированных атомов. При сближении атомов с противоположной ориентацией спинов электронов энергия понижается, то есть данная конфигурация оказывается устойчивой. Связь, возникающую в молекуле водорода, принято называть *ковалентной* или *гомеополярной*. Связь возникает благодаря перераспределению электронной плотности в пространстве за счет обменного взаимодействия (рис. 2). Наглядно это можно представить себе следующим образом: между атомными ядрами возникает избыточная электронная плотность, притяжения положительных ядер к этому отрицательному облаку оказывается достаточно, чтобы удержать атомы вместе и образовать устойчивую молекулу. Спины с одинаковой ориентацией не могут находиться в одной области пространства, обменное взаимодействие приводит к расталкиванию электронов, поэтому такая конфигурация не может образовывать связанное состояние.

## Список литературы

1. Борн М. Атомная физика — М.: Мир, 1967.
2. Ферми Э. Квантовая механика — М.: Мир, 1968.
3. Нерсесов Э. А. Основные законы атомной и ядерной физики — М.: Высшая школа, 1988.
4. Савельев И. В. Курс общей физики — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. — т. 3.
5. Матвеев А. Н. Атомная физика — М.: Высшая школа, 1989.
6. Суханов А. Д. Лекции по квантовой физике — М.: Высшая школа, 1991.
7. Сивухин Д. В. Атомная и ядерная физика. Ч. 1. Атомная физика — М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. — Общий курс физики. Т.V.

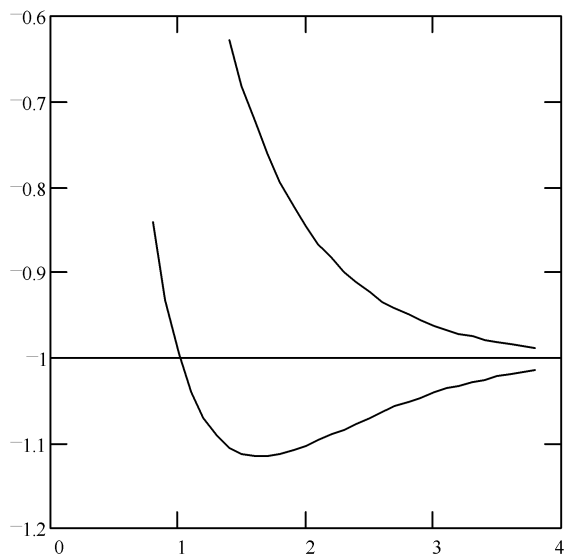
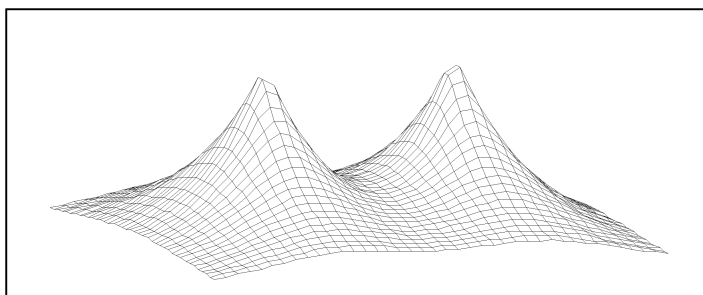
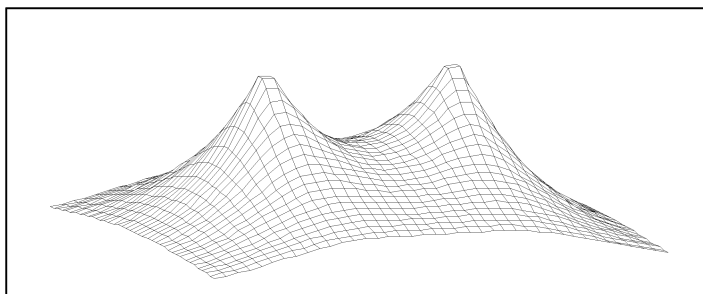


Рис. 1. Зависимость энергии молекулы водорода от расстояния между атомами. Верхний график соответствует триплетному состоянию, нижний — синглетному, горизонтальная линия — энергия невзаимодействующих атомов. Энергия измеряется в атомных единицах, расстояние — в радиусах первой боровской орбиты  $r_0$



a



b

Рис. 2. Пространственное распределение электронной плотности: а – синглетное состояние, б – триплетное