

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування факультету)

Кафедра теоретичної фізики та астрономії

(повна назва кафедри)

Д и п л о м н а р о б о т а

бакалавра

(ступінь вищої освіти)


на тему: «Електронна структура молекул в наближенні моделі
потенціалів нульового радіусу»

«Electronic structure of molecules in the zero-range potentials approximation»

Виконав: студент денної форми навчання

спеціальність: 104-Фізика та астрономія

Кузьмін Станіслав Олександрович

Керівник д.ф.-м.н., проф. Адамян В.М. 

Рецензент к.ф.-м.н., доц. Завальнюк В.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ ___ від __. __. 2022 р.

Захищено на засіданні ЕК № ___

протокол № ___ від __. __. 2022 р.

Оцінка _____ / _____ / _____

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

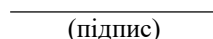
Завідувач кафедри

Голова ЕК



Адамян В.М.

(підпис)



(підпис)

Ваксман Ю.Ф.

ЗМІСТ РОБОТИ

Вступ.....	3
1. Постановка задачі.....	7
2. Електронні спектри двохатомних молекул.....	9
3. Визначення спектру для молекулярних структур з високою симетрією....	11
4. Молекула метану.....	14
5. Молекула аміаку.....	16
6. Електронні рівні стійких з'єднань C_{20}	18
6.1. Визначення спектру молекул з циклічною структурою.....	18
6.2. Структура і електронні рівні ізомерів молекули фулерену C_{20}	20
6.3. Визначення енергії іонізації ізомерів молекули фулерену C_{20}	23
Висновки.....	25
Література.....	26

ВСТУП

В квантовій механіці дуже мало задач, які допускають точні розв'язки – навіть коли йдеться про стани однієї частинки в зовнішньому полі. В трьох вимірах для однієї частинки вони традиційно вичерпуються задачами: для вільної частинки та частинки у прямокутній, сферичній та циліндричних потенціальних ямах, для лінійного гармонічного осцилятора, для руху зарядженої частинки в однорідних магнітному та електричних полях та кулонівському полі. Точні розв'язки в цих задачах вдається відносно легко отримати завдяки притаманній їм симетрії, що дозволяє скористатися методом розділення змінних для відповідних рівнянь Шредінгера. Однак, незважаючи на обмежену кількість відповідних математичних моделей квантової механіки, вони широко і успішно використовуються при дослідженні найсучасніших проблем атомної фізики, квантової теорії твердого тіла, фізики низькорозмірних систем тощо, а також і достатньо далеких від фізики галузей знань. Це пов'язано з ефективністю так званого одноелектронного наближення, згідно з яким електронна підсистема у багаточастинкових системах за певних умов може розглядатися як газ однакових невзаємодіючих ферміонів. При цьому успіх одноелектронного наближення в застосуванні до конкретних систем та об'єктів у значній мірі залежить від вдалого вибору моделі одночастинкового оператора енергії – гамільтоніану електронів, а тому власне і зводиться до пошуку такої моделі. Зазвичай такий гамільтоніан моделюється, як у згаданих вище одночастинкових задачах у вигляді суми оператора кінетичної енергії частинки з можливою заміною маси відокремленої частинки ефективною масою та оператора потенціальної енергії – потенціалу, який залежить від положення частинки у просторі і який разом з ефективною масою поглинає внески від усіх ефектів і взаємодій, які зумовлені для кожної частинки її багаточастинковим оточенням.

Зазначимо, що вибір ефективного одночастинкового оператора енергії, стартуючи з багаточастинкового гамільтоніану системи на основі аксіом і

обґрунтованих наближень квантової теорії, є непростю задачею і неясно, чи зводитиметься одначастинковий гамільтоніан, за допомогою якого можна адекватно, з невеликою обчислювальною складністю і потрібною точністю знаходити потрібні електронні характеристики реальних багатоатомних систем, до суми оператору кінетичної енергії та певного потенціалу. Взагалі, таке розбиття може виявитися некоректним та, строго кажучи, нездійсненним. Розглянемо, наприклад, одначастинковий гамільтоніан з потенціалом «нульового радіусу дії», що має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \alpha \cdot \delta(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де $\delta(\mathbf{r})$ - дельта-функція Дірака, α - деякий дійсний параметр, що має розмірність оберненої довжини. Хоча в одновимірних задачах квантової механіки такі точкові потенціали широко використовуються, однак в двох та трьох вимірах наведений формальний вираз не має змісту, але згідно [1] його певною легалізацією є просто гранична умова

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r\psi(\mathbf{r})) - \alpha r\psi(\mathbf{r}) \right] = 0, \quad r = |\mathbf{r}|, \quad (2)$$

яку треба накласти на хвильову функцію частинки $\psi(\mathbf{r})$ в точці $\mathbf{r}=0$, де локалізовано певне збурення (див. [1]). При збуренні, яке визначається такою умовою, амплітуда s-розсіяння частинки відрізняється від нуля і, коли $\alpha < 0$, виникає один її зв'язаний власний стан з енергією

$$E_\alpha = -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m}. \quad (3)$$

Надалі збурення у вигляді граничних умов (2) ми називатимемо потенціалами нульового радіусу (ПНР).

Відразу ж зазначимо, що можливість появи лише одного зв'язаного стану в околі ПНР є недоліком, який виключає їх пряме використання для опису атомних рівнів та електронної структури атомів. Однак, у конгломератах з атомів (молекулах, квантових точках, кристалах), в яких валентні електрони атомів можуть вважатися колективізованими, в інтервалах

енергій, які недостатні для електронних збуджень іонів, саме вплив останніх може моделюватися за допомогою ПНР. Перевагою такого моделювання є те, що, незалежно від кількості ПНР та їх взаємного розташування, квантово-механічні задачі про одночастинкові стани електронів у конгломератах є точно і відносно нескладно розв'язуваними.

Вперше метод ПНР в тривимірному просторі досліджували Г. Бете й Р. Пайерлс в 1935 році [2]: вони використали його при розв'язуванні задачі про фоторозщеплення дейтона (системи, що складається з протона й нейтрона).

Бете й Пайерлс виходили з наступних міркувань. По-перше, вони стверджували, що має сенс розглядати лише синглетні стани, тобто ті стани, яким відповідають s -хвилі. Це обґрунтовувалося тим, що дія відцентрової сили є надто малою порівняно з дією потенціалу за малих відстаней між протоном та нейтроном, щоб ці стани були розщеплені за моментом імпульсу, тобто можна вважати, що орбітальне квантове число розглядуваних хвильових функцій $l=0$. Далі, вони доводять, що логарифмічна похідна в нулі від добутку відстані до потенціалу та хвильової функції має бути сталою, яка безпосередньо пов'язана з енергією:

$$\left. \frac{d}{dr} (\ln(r\Psi)) \right|_{r=0+} = 4\pi\alpha. \quad (4)$$

Величину, обернено пропорційну до сталої α , іноді називають глибиною потенціальної ями.

Пізніше Вігнер [3] довів, що взаємодія між протоном і нейтроном має дуже малий радіус, що робить доцільним розглянути її як взаємодію нульового радіусу, тобто ввести дельта-потенціал.

Томас [4], теж вивчаючи систему з протона й нейтрона, додав формулу $V(r) \approx \varepsilon^{-2} f(r/\varepsilon)$, де $\varepsilon \approx 0$ для точкової взаємодії.

Фермі в 1936 р. діяв таким самим чином, як і Бете й Пайерлс, коли розглядав розсіяння нейтронів у водневмісних речовинах [5], але при цьому запропонував замінити дельта-потенціал наступним:

$$-\alpha^{-1}\delta(r)\frac{\partial}{\partial r}r\Big|_{r=0+}. \quad (5)$$

Такий потенціал пізніше було названо псевдопотенціалом Фермі.

Дана робота присвячена дослідженню ефективності методу ПНР як інструменту дослідження електронних спектрів і зв'язків у простих молекулах.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Отже, нашою метою є вивчення можливості застосування методу ПНР для опису електронної структури молекул різної конфігурації, зокрема знаходження спектру зв'язаних електронних станів у молекулі та її енергію іонізації. Зрозуміло, що при цьому ми повинні дотримуватися припущень, за яких розглядуваний метод має сенс.

По-перше, досліджуючи електронну структуру молекул ми користуємося граничним випадком адіабатичного наближення, вважаючи, що іони, які входять у склад молекули, є важкими, а отже, виключаючи будь-який (навіть коливальний) рух іонів.

По-друге, ми нехтуємо прямою кулонівською взаємодією електронів між собою. Тоді електрони взаємодіють лише з ядрами, а їхні хвильові функції залежать лише від своїх координат. Це є так зване одноелектронне наближення.

По-третє, ми вважаємо радіус взаємодії іонів (та й, власне, їхні розміри) з електронами малим у порівнянні з відстанями між іонами. Це, власне, і дозволяє нам розглядати молекулу як систему точкових потенціалів.

Для визначення положень ПНР, які моделюють взаємне розташування іонів в молекулі треба знати її структуру. Визначення структури молекули є окремою задачею, що має самостійний інтерес, але її розв'язання доки виходить за межі нашої роботи. Ми вважаємо, що ця задача є розв'язаною, і, відповідно, структура розглядуваної молекули – відомою. З нею ми працюватимемо, розмістивши її у вибраній системі координат зручним для нас чином (зрозуміло, що розв'язок задачі не залежить від вибору системи координат).

Розглянемо задачу про частинку в полі N потенціалів нульового радіусу. Нехай глибині i -тої точкової потенціальної ями, положення якої в просторі визначається радіус-вектором \mathbf{r}_i , відповідає стала величина $b_i > 0$, що відповідає параметру α в граничній умові (2) і квадрат якої ми далі пов'язуємо

співвідношенням (3) з енергією іонізації відповідного поодинокого атома (або іона) у складі молекули. Енергії атомів або іонів, що складають певну молекулу, вважатимемо відомими. Вплив сукупності вказаних точкових ям (ПНР), які моделюють іонний остов молекули, на одноелектронну хвильову функцію $\psi(\mathbf{r})$ зводиться до системи граничних умов, яка виглядає наступним чином:

$$\lim_{\rho_i \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial \rho_i} (\rho_i \psi(\mathbf{r})) + b_i \rho_i \psi(\mathbf{r}) \right] = 0, \quad (6)$$

де $\rho_i = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|$, \mathbf{r} – радіус-вектор частинки (електрону). Оператор Гамільтона такої частинки є самоспряженим, що було доведено в [6].

Власні функції для стаціонарного рівняння Шредінгера

$$-\frac{\hbar}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}), \quad E < 0, \quad (7)$$

та граничних умов (6), що відповідають від'ємним власним значенням енергії, шукатимемо у вигляді лінійної комбінації функцій Гріна рівняння Гельмгольца:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N C_i \frac{e^{-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}, \quad (8)$$

де

$$\kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad (9)$$

а коефіцієнти C_i підбираються таким чином, щоб хвильова функція задовольняла систему граничних умов (6). Підставляючи хвильову функцію (8) у граничні умови (6), отримаємо однорідну систему лінійних рівнянь для коефіцієнтів C_i :

$$C_i (b_i - \kappa) + \sum_{j=1, j \neq i}^N C_j \frac{e^{-\kappa |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = 0. \quad (10)$$

Ми шукаємо нетривіальні розв'язки системи рівнянь (10), отже, ми маємо покласти її визначник рівним нулю. Ця умова й визначає всі можливі значення параметру κ , а відтак згідно (9) власні значення одноелектронних енергій.

2. ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ДВОХАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

Знайдемо розв'язок поставленої задачі у випадку двохатомних молекул, коли

$$\psi(\mathbf{r}) = C_1 \frac{e^{-\kappa r}}{r} + C_2 \frac{e^{-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}.$$

Тут \mathbf{R} – вектор, що з'єднує положення іонів (один з них розташований на початку координат).

Система рівнянь (10) у матричному представленні має наступний вигляд:

$$\begin{pmatrix} b_1 - \kappa & e^{-\kappa R}/R \\ e^{-\kappa R}/R & b_2 - \kappa \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad R = |\mathbf{R}|.$$

З рівності визначника цієї системи нулю випливає рівняння відносно κ :

$$(b_1 - \kappa)(b_2 - \kappa) = e^{-2\kappa R}/R^2. \quad (11)$$

Рівняння (11) спрощується, коли параметри потенціалів мають однакові значення – такий випадок реалізується для симетричних двохатомних молекул – воно рівносильне сукупності двох більш простих рівнянь:

$$b - \kappa = e^{-\kappa R}/R; \quad (12)$$

$$b - \kappa = -e^{-\kappa R}/R. \quad (13)$$

Тут введено позначення: $b \equiv b_1 = b_2$.

До симетричних двохатомних молекул належить молекула водню. Вона уявляє собою систему двох протонів, розташованих на відстані $R=1.403$ а.о.. Енергії іонізації атома водню відповідає величина κ , обернена одному борівському радіусу, тож тут значення параметрів ПНР складають $b_1=b_2=b=1$. Звичайно, в системі з двох електронів обмеження, які пов'язані з антисиметрією хвильових функцій, не впливають на залежну від координат частину хвильових функцій, а тому в такій системі зникає основа для формування поняття псевдопотенціалу. Менше з тим, формально розв'язуючи рівняння (12) та (13), для випадку як би молекули водню отримуємо значення κ , що складають відповідно 0.752 та 1.143 (в атомних одиницях). Відповідно,

енергії зв'язаних станів електрону в одноелектронному наближенні дорівнюють -7.68 та -17.78 еВ. Оскільки на кожному енергетичному рівні, згідно з принципом заборони Паулі, може знаходитися до двох електронів, то в основному стані такої системи обидва її електрони знаходитимуться на нижчому рівні. Отже, енергія іонізації молекули водню дорівнює 17.78 еВ – це більше за модулем, ніж енергія іонізації 13.606 еВ окремого атома водню та більше, ніж експериментальне значення 15.43 еВ енергії іонізації молекули водню [7].

Для визначення енергії іонізації гідриду літію LiH помітимо, що атом літію має відносно малу енергію іонізації 0.3967 Ry та великий атомний радіус 3.27 а.о. в порівнянні з атомом водню [8], де відповідні величини становлять 1 Ry та 0.607 а.о.. При значеннях параметрів ПНР $b_1=0.6295$, $b_2=1$, які відповідають вказаним енергіям іонізації та для експериментального значення відстані $R=3.015$ а.о. між ядрами в LiH рівні зв'язаних станів електронів, які виходять при розв'язанні рівняння (11), майже не відрізняються від рівнів валентних електронів в атомах літію та водню. Тому можна було б зробити висновок, що таке з'єднання нестійке, оскільки електронна енергія його основного стану не відрізняється від суми відповідних енергій основного стану відокремлених атомів літію і водню і тому енергія дисоціації цієї молекули принаймні виходить дуже малою. Але, якщо визначати параметр b_1 для ПНР, що утворюється літієм, не за потенціалом іонізації нейтрального атому, а за потенціалом іонізації додатного двозарядного водневоподібного іону літію Li^{+2} , що складає 9 Ry, тоді $b_1=3$, та взяти $R=0.767$ а.о., що приблизно дорівнює сумі ковалентних радіусів атому водню та іону Li^{+2} , тоді згідно (9) відповідний одноелектронний гамільтоніан має два локалізовані власні стани з енергіями -9.03 Ry та -0.581 Ry. В одноелектронному наближенні для системи з чотирьох електронів абсолютне значення енергії більш високого рівня практично співпадає із спостережним значенням енергії іонізації молекули LiH (7.9 еВ, див. [7]).

3. ВИЗНАЧЕННЯ СПЕКТРУ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР З ВИСОКОЮ СИМЕТРІЄЮ

Подальші наші дослідження будуть пов'язані з чотирьохатомними молекулами, яким властива висока симетрія. До найбільш поширених у природі речовин, що складаються з таких молекул, відносяться метан та аміак.

Особливість молекул метану й аміаку полягає в тому, що в їхній структурі лише один атом відрізняється своїм сортом: усі інші – це атоми водню. Більше того, серед усіх відстаней між атомами лише дві величини є різними: відстань між атомами одного сорту та відстань між атомами різних сортів. Це значно спрощує вигляд матриці коефіцієнтів системи рівнянь (10).

Нехай сталі величини b_i , де $i=2, \dots, N$, відповідають глибині потенціальних ям, створених атомами водню (надалі позначатимемо їх літерою b , $b=1$ одиниці на борівський радіус), а величина b_1 – атомом іншого сорту. Тоді матрицю коефіцієнтів можна уявити у вигляді лінійної комбінації одиничної матриці I та матриці U , що складалася б з однакових елементів, якщо викреслити з неї перший рядок та перший стовпчик:

$$\beta I + U, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} p & s & \dots & s \\ s & x & & x \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ s & x & \dots & x \end{pmatrix}$$

Тут усі літери: β , p , s , x – позначають змінні величини, що є певними функціями від змінної κ , визначеними згідно з матрицею коефіцієнтів. Вони мають наступний вигляд:

$$\beta = b - \kappa - \frac{e^{-\kappa d}}{d}; \quad p = \frac{e^{-\kappa d}}{d} - b + b_1; \quad s = \frac{e^{-\kappa a}}{a}; \quad x = \frac{e^{-\kappa d}}{d}.$$

Тут і надалі літерою d ми позначатимемо відстань між атомами одного сорту, літерою a – відстань між атомами різних сортів.

Матриця I має власне значення, що дорівнює 1, а її власний вектор – будь-який. Тому спектр власних значень та власних векторів матриці коефіцієнтів визначається матрицею U . Розглянемо її.

В цій матриці повторюються $N-1$ рядок, тож її ранг (якщо $px \neq s^2$) дорівнює 2. Одне з власних значень матриці U є $(N-2)$ -кратно виродженим і дорівнює нулю. Йому відповідають $N-2$ незалежні власні вектори: в них перша координата й сума всіх інших координат дорівнюють нулю.

Всі інші стани є простими, а відповідні їм власні вектори визначаються з точністю до сталого множника. Нескладно переконатися, що вони колінеарні векторам виду $\mathbf{v}=(z, 1, \dots, 1)^*$. Дійсно, нехай λ - власне число, що відповідає вектору \mathbf{v} . Подіявши на цей вектор матрицею U , отримаємо:

$$U\mathbf{v} = \begin{pmatrix} p & s & \cdots & s \\ s & x & \cdots & x \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s & x & \cdots & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} pz + (N-1)s \\ sz + (N-1)x \\ \vdots \\ sz + (N-1)x \end{pmatrix} = \lambda\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \lambda z \\ \lambda \\ \vdots \\ \lambda \end{pmatrix}$$

Звідси маємо систему рівнянь відносно λ і z :

$$pz + (N-1)s = \lambda z; \quad (14)$$

$$sz + (N-1)x = \lambda. \quad (15)$$

Підставляючи λ з рівняння (15) системи у рівняння (14), отримуємо квадратне рівняння відносно z , розв'язки якого мають вигляд:

$$z = \frac{p - (N-1)x \pm \sqrt{(p - (N-1)x)^2 + 4(N-1)s^2}}{2s}.$$

Підставляючи отримане значення z у рівняння (15), отримуємо:

$$\lambda = \frac{p + (N-1)x \pm \sqrt{(p - (N-1)x)^2 + 4(N-1)s^2}}{2}.$$

Як відомо, визначник матриці дорівнює нулю тоді й тільки тоді, коли одне з її власних значень дорівнює нулю. Застосовуючи вказане міркування до матриці коефіцієнтів, ми отримуємо три рівняння відносно κ :

$$\beta + \frac{p + (N-1)x + \sqrt{(p - (N-1)x)^2 + 4(N-1)s^2}}{2} = 0; \quad (16)$$

$$\beta = 0; \quad (17)$$

$$\beta + \frac{p + (N-1)x - \sqrt{(p - (N-1)x)^2 + 4(N-1)s^2}}{2} = 0. \quad (18)$$

Рівняння (16)-(18) розв'язуємо чисельними методами. Отримані розв'язки підставляємо в (9) і знаходимо енергетичні рівні молекули.

Саме таким чином ми й будемо знаходити енергетичний спектр молекул метану й аміаку. Нам тільки залишається розібратися зі структурою цих молекул.

4. МОЛЕКУЛА МЕТАНУ

За своїми властивостями, метан, за кімнатної температури та нормального тиску, - безбарвний газ без запаху, нетоксичний, хімічно інертний. Слабко розчиняється у воді.

За структурою молекула метану CH_4 уявляє собою правильний тетраедр, у вершинах якого розташовані атоми водню, а в центрі – атом вуглецю (рис. 1). Довжина a зв'язку між атомом вуглецю і атомом водню складає 108.7 пм або 2.0548 а.о. Тоді довжина d ребра тетраедра (власне, відстань між двома атомами водню) складає приблизно 3.3555 а.о.

Нехай $ABCD$ – правильний тетраедр з центром O . Сумістимо цей тетраедр з молекулою метану вищевказаним чином. Молекулу метану розташуємо в декартовій системі координат (ДСК) у такий спосіб: нехай початок координат співпадає з точкою O , де розташовано атом вуглецю, одна з вершин тетраедра – нехай це буде точка B – лежить на додатній півосі “ z ”, а вершина D лежить у площині XOZ .

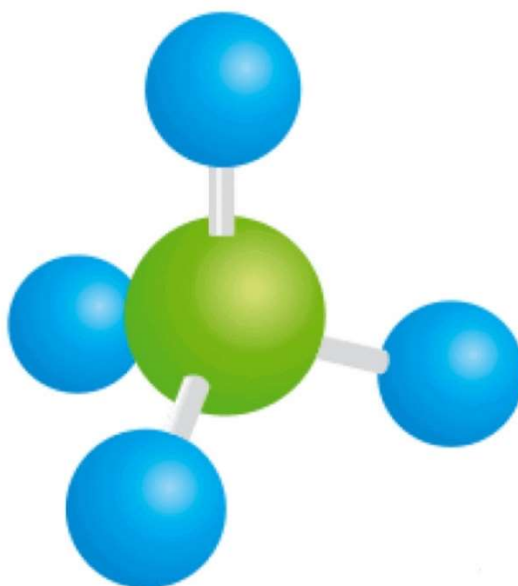


Рис. 1. Схематичне зображення молекули метану (зеленою кулькою позначено атом вуглецю, синіми – атоми водню).

Виходячи з нескладних геометричних міркувань, знайдемо координати центру та вершин тетраедра: O (0, 0, 0); A ($d\sqrt{3}/6$, $-d/2$, $-d\sqrt{6}/12$); B (0, 0, $d\sqrt{6}/4$); C ($d\sqrt{3}/6$, $d/2$, $-d\sqrt{6}/12$); D ($-d\sqrt{3}/3$, 0, $-d\sqrt{6}/12$). Відповідні координати (і відповідний порядок) матимуть точкові збурення в ДСК.

Це остаточно визначить вигляд хвильової функції (8) зв'язаного електрону в молекулі метану.

З урахуванням того, що енергія іонізації атома вуглецю складає 11.26 еВ (звідки $b_I=0.91$), маємо наступні значення енергій зв'язаних станів електрону: -16.03, -13.31 та -8.18 еВ. Оскільки в молекулі метану 8 валентних електронів - 4 від атома вуглецю та по одному від атомів водню, - то рівнем Фермі молекули метану є трикратно вироджений рівень, енергія якого складає -13.31 еВ. Отже, енергія іонізації метану дорівнює 13.31 еВ.

5. МОЛЕКУЛА АМІАКУ

За своїми властивостями, аміак, за нормальних умов, - безбарвний газ з різким характерним запахом, легший за повітря, добре розчинний у воді.

За структурою молекула аміаку NH_3 уявляє собою трикутну піраміду, в вершині якої розташовано атом азоту; основою цієї піраміди є рівносторонній трикутник, у вершинах якого знаходяться атоми водню (рис. 2). Довжина зв'язку між атомом азоту й атомом водню складає 101.7 пм, або 1.922 а.о. Лінії зв'язків між атомом азоту й атомом водню утворюють між собою кут 107.8° . Тоді довжина сторони основи піраміди складає приблизно 3.106 а.о.

Нехай $OABC$ – трикутна піраміда з вершиною O , а ABC – правильний трикутник. Сумістимо цю піраміду з молекулою аміаку вищевказаним чином. Молекулу аміаку розташуємо в декартовій системі координат у такий спосіб: вершину O , де знаходиться атом азоту, поставимо на додатну піввісь “ z ”, а основу піраміди розмістимо у площині XOY таким чином, щоб одна з її вершин - нехай це буде точка B – лежала на додатній півосі “ y ”.

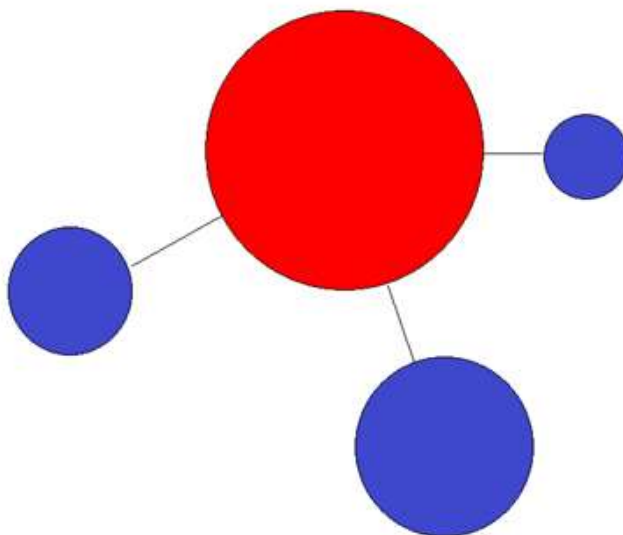


Рис. 2. Схематичне зображення молекули аміаку (червоним кругом позначено атом азоту, синіми – атоми водню).

Виходячи з нескладних геометричних міркувань, знайдемо координати вершин трикутної піраміди: O (0, 0, $\sqrt{(a^2-d^2/3)}$); A (-d/2, $-d*\sqrt{3}/6$, 0); B (0, $d*\sqrt{3}/3$, 0); C (d/2, $-d*\sqrt{3}/6$, 0). Відповідні координати (і відповідний порядок) матимуть точкові збурення в ДСК. Це остаточно визначить вигляд хвильової функції (8) зв'язаного електрону в молекулі аміаку.

З урахуванням того, що енергія іонізації атома азоту складає 14.54 еВ (звідки $b_I=1.0338$), маємо наступні значення енергій зв'язаних станів електрону: -17.35, -13.19 та -10.27 еВ. Оскільки в молекулі аміаку 8 валентних електронів, - 5 від атома азоту та по одному від атомів водню, - то всі енергетичні рівні молекули аміаку заповнені. Отже, енергія іонізації аміаку дорівнює 10.27 еВ.

6. ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ СТІЙКИХ З'ЄДНАНЬ C₂₀

6.1. ВИЗНАЧЕННЯ СПЕКТРУ МОЛЕКУЛ З ЦИКЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

Під циклічною структурою ми розумітимемо структуру, що має вісь дискретної обертальної симетрії – це вісь, при повороті на певний кут (що ділить кут 360° націло) навколо якої молекула не змінює свого положення у просторі. Наявність такої особливості у молекули дозволяє за належної нумерації потенціалів уявити матрицю коефіцієнтів системи рівнянь (10) у вигляді блочної матриці так, щоб кожен наступний “рядок” з n квадратних підматриць (однакової розмірності) утворювався з попереднього (а перший – з останнього) циклічною перестановкою: кожна наступна матриця стає на місце попередньої (а остання – на місце першої). Вона матиме наступний вигляд:

$$\begin{pmatrix} A_1 & A_2 & \cdots & A_n \\ A_n & A_1 & \cdots & A_{n-1} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ A_2 & \cdots & A_n & A_1 \end{pmatrix}, \quad (19)$$

де A_i – квадратна $m \times m$ -підматриця, причому m може дорівнювати й одиниці. Матрицю (19) називатимемо циклічною, а число m – її періодом.

Власні вектори матриці (19) мають блочну структуру:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \xi \mathbf{v} \\ \vdots \\ \xi^{n-1} \mathbf{v} \end{pmatrix},$$

де $\xi = \xi_k = \exp(2\pi k i/n) = \cos(2\pi k i/n) + i \sin(2\pi k i/n)$ – комплексний корінь n -того степеню з одиниці, $k=0,1,2,\dots,n-1$, а \mathbf{v} – власний вектор лінійної комбінації підматриць

$$\sum_{i=1}^n A_i \xi^{i-1}, \quad (20)$$

причому внаслідок того, що матриця коефіцієнтів системи рівнянь (10) є симетричною, симетричною є й підматриця A_1 , а підматриці з комплексно-

спряженими коефіцієнтами в (20) отримуються одна з одної транспонуванням, тобто

$$(A_{1+i})^T = A_{n+1-i},$$

де $i=1,2,\dots,n-1$. Лінійна комбінація підматриць на кшталт

$$A_{1+i}\xi^i + A_{n+1-i}\xi^{n-i}$$

є ермітовою матрицею, а отже, ермітовою є і матриця (20) – усі її власні значення є дійсними. Якщо в матриці (20) замінити число ξ на комплексно-спряжене, то спектр власних значень матриці не зміниться. Таким чином, кожному комплексному кореню з одиниці з відмінною від нуля уявною частиною відповідають рівні енергії, вироджені принаймні двократно.

Звичайно, розв'язок задачі не залежить від способу нумерації потенціалів: елементарними перетвореннями ми можемо звести матрицю до зручного для нас вигляду, при цьому спектр її власних значень залишиться незмінним. Цим ми й користуємося, щоб у певних випадках, коли симетрія молекулярної структури є досить високою, зводити задачу розв'язання характеристичного рівняння для матриці коефіцієнтів системи рівнянь (10) до задачі розв'язання більш простих рівнянь для знаходження власних чисел матриці коефіцієнтів.

Є ще один нюанс, який було опущено в розгляді циклічної молекулярної структури. Він полягає в тому, що вісь обертальної симетрії може містити один чи більше атомів цієї структури – в такому разі уявлення матриці коефіцієнтів системи рівнянь (10) у вигляді (19) не є можливим. Ми розглядатимемо ті молекули, вісь обертальної симетрії яких не містить її атомів. До них належать ізомери молекули фулерену C_{20} .

6.2. СТРУКТУРА І ЕЛЕКТРОННІ РІВНІ ІЗОМЕРІВ МОЛЕКУЛИ ФУЛЕРЕНУ C₂₀

Молекула фулерену містить лише атоми вуглецю. З точки зору методу ПНР її спектр є результатом розщеплення рівня енергії іонізації вуглецю: при необмеженому віддаленні атомів один від одного матриця коефіцієнтів системи рівнянь (10) наблизатиметься до скалярної матриці, спектр власних значень якої повністю визначається елементом її головної діагоналі. Розщеплення рівня енергії, очевидно, залежить від конфігурації молекули. Ми розглянемо ті її ізомери, які вважаються найстійкішими – кільце, чашу й клітину.

Всі атоми молекули фулерену в формі кільця лежать в одній площині та є вершинами правильного двадцятикутника; молекула фулерену в формі чаші уявляє собою правильний п'ятикутник, на кожній стороні якого побудовано по правильному шестикутнику так, що з них кожні два сусідні мають спільну сторону; молекула фулерену в конфігурації клітини є правильним додекаедром (рис. 3).

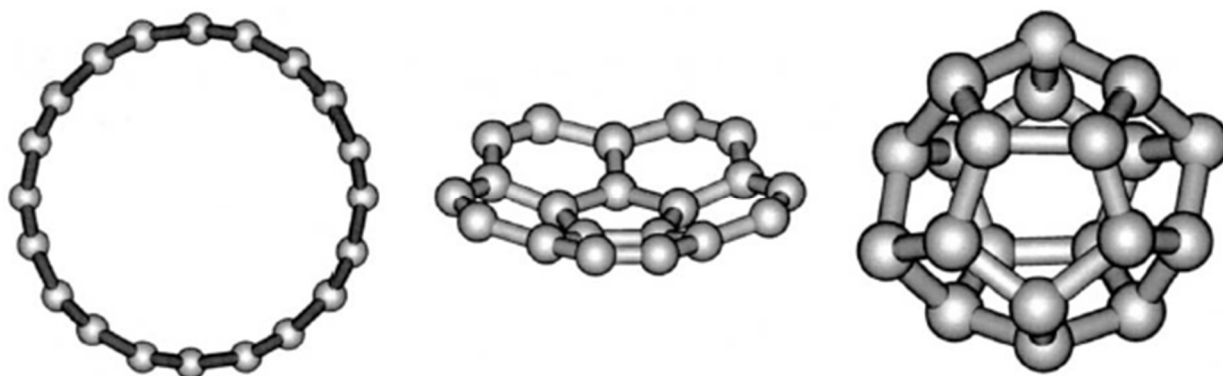


Рис. 3. Схематичне зображення молекулярних структур фулерену C₂₀ у конфігураціях кільця, чаші й клітини (зліва направо).

Мінімальна відстань між потенціалами в кожній конфігурації вважалася рівною 141 пм або 2.665 а.о., що приблизно дорівнює відстані між найближчими сусідами у графені.

Вісь обертальної симетрії конфігурації кільця залишає її незмінною при її обертанні на 90° . Тому (при послідовному нумеруванні, наприклад, сусідніх вершин правильного двадцятикутника) матриця коефіцієнтів системи рівнянь (10) матиме період, що дорівнює одиниці – в такому разі підматриці стають звичайними числами, зокрема $A_l = b \cdot k$, де сталій величині b відповідає глибина потенціальної ями, створеної атомом вуглецю ($b=0,91$ одиниці на борівський радіус), а за рахунок симетрії матриці коефіцієнтів системи рівнянь (10) $A_{l+i} = A_{n+l-i}$, де $i=1, 2, \dots, n-1$. Власні вектори такої матриці мають вигляд

$$\begin{pmatrix} 1 \\ \xi \\ \vdots \\ \xi^{n-1} \end{pmatrix}.$$

Власні числа такої матриці дорівнюють

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^n A_i \xi_k^{i-1}$$

Для конфігурації кільця $n=20$. Враховуючи, що $\xi^i = (\xi^{n-i})^*$, для власних чисел одержимо:

$$\lambda_k = A_1 + 2 \sum_{i=2}^{10} A_i \cos\left(\frac{\pi k(i-1)}{10}\right) + (-1)^k A_{11}$$

Отже, власне число є простим у випадку, коли $\xi^2 = 1$ – в усіх інших випадках воно є двократно виродженим.

Молекули фулерену C_{20} у конфігурації клітини або чаші мають обертальну вісь, що не змінює їхнього положення при повороті навколо неї на кут 72° . Тому матриця коефіцієнтів системи рівнянь (10) матиме період 4 – кожен “рядок” матриці (19) складатиметься з 5 підматриць розміром 4×4 . Тому, щоб знайти енергетичні рівні для розглядуваних конфігурацій, треба підставляти у (20) кожний з 5 комплексних коренів 5-того степеню з одиниці

та знаходити власні значення отриманої матриці. З 5 можливих характеристичних рівнянь матриці (20) лише 3 них є різними, а корені 2 з них відповідають двократно виродженим рівням. Тому за найбільшого розщеплення енергії іонізації вуглецю ми маємо 4 простих енергетичних рівні та 8 двократно вироджених. Таке розщеплення рівнів спостерігається у молекулі фулерену конфігурації чаші. Конфігурація клітини має значно вищу симетрію, тому в її енергетичному спектрі є три-, чотири- і навіть п'ятикратно вироджені рівні.

Наводимо порівняльну таблицю спектрів з отриманими чисельними методами рівнями енергії в електрон-вольтах та відповідними їм кратностями виродження для кожного з розглянутих ізомерів:

Ring		Bowl		Cage	
12,77	1	13,43	1	13,8	1
12,7	2	12,9	2	13	3
12,48	2	12,4	1	11,82	5
12,13	2	12,31	2	10,95	4
11,69	2	11,669	2	9,5	4
11,18	2	11,666	2	9,36	3
10,66	2	10,67	2		
10,18	2	10,25	1		
9,78	2	10,13	1		
9,52	2	10,04	2		
9,43	1	9,67	2		
		9,13	2		

6.3. ВИЗНАЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ ІОНІЗАЦІЇ ІЗОМЕРІВ МОЛЕКУЛИ ФУЛЕРЕНУ C₂₀

Молекула фулерену C₂₀ має 40 валентних електронів – по 2 від кожного атома – тому всі її енергетичні рівні заповнені. Отже, енергія її іонізації дорівнює 9.43, 9.13 та 9.36 еВ для конфігурацій кільця, чаші й клітини відповідно. Найменш глибокий рівень енергії Фермі – в ізомера чаші. При цьому якщо скласти енергії всіх електронів, що заповнюють енергетичні рівні, то найменша сума вийде для конфігурації клітини (445.68, 444.64 та 443.56 еВ для конфігурацій кільця, чаші й клітини відповідно). Тож найбільш стійким (або енергетично вигідним), згідно з моделлю ПНР, ізомером молекули фулерену C₂₀ є саме конфігурація клітини. Зазначимо, що, як впливає з підрахунків, всі наведені структури з вуглецю є стійкими, бо сумарні енергії валентних електронів кожного з ізомерів є меншими, ніж сумарна енергія валентних електронів атомів вуглецю, взятих окремо (це 450,4 еВ – 40 разів взята енергія іонізації атома вуглецю).

Треба ще відзначити, що енергії іонізації ізомерів помітно залежать від відстані d між потенціалами нульового радіусу, яка використовується при розрахунках. При використанні замість значення 141 пм, значень 154, 134 та 124 пм, які відповідають довжинам одно-, дво- та трьохвалентних зв'язків між атомами вуглецю в різних з'єднаннях (наприклад, довжини зв'язків в ацетилені та етилені приблизно дорівнюють 124 та 134 пм відповідно) отримані значення енергій іонізації суттєво змінюються (рис. 4).

d=	154 пм	141 пм	134 пм	124 пм
Ring	9,95	9,43	9,06	8,37
Bowl	9,73	9,13	8,7	7,92
Cage	9,89	9,36	8,98	8,29

Рис. 4. Порівняльна таблиця енергій іонізації (в еВ) ізомерів молекули C₂₀ в залежності від довжини зв'язку між атомами вуглецю.

Зазначимо, що при значенні $d=124$ пм енергія іонізація клітини виявляється близькою до значення 7.2 еВ, яке отримано в деяких експериментальних та обчислювальних дослідженнях електронних властивостей фулерену. Підкреслимо, що відносна похибка результатів наведених обчислень внаслідок неврахування рухомості молекул вуглецю є величиною порядку $\sqrt{m_e/M_C} \approx 0.015$, де m_e - маса електрону, M_C - маса атома вуглецю.

ВИСНОВКИ

1. Отримані на основі моделі потенціалів нульового радіусу розрахунки енергій іонізації молекул метану, аміаку та ізомерів фулерену C_{20} при використанні як вхідних даних лише геометричні структури відповідних молекул та енергій іонізації атомів в їх складі відрізняються від відповідних результатів, які отримані експериментально або на основі обчислювальних методів сучасною квантової хімії, в межах розбіжностей між цими результатами в інших роботах.
2. Розбіжності між результатами обчислень на основі моделі потенціалів нульового радіусу і відповідними результатами, отриманими іншими методами, за порядком величини також майже не виходять за рамки похибок, що пов'язані з нехтуванням рухомості атомів у складі молекул.
3. Проведені розрахунки для ізомерів C_{20} виявили помітну залежність їх енергій іонізації від відстані між найближчими сусідами у молекулі.
4. На підставі отриманих результатів можна очікувати, що модель потенціалів нульового радіусу може стати простим інструментом для попередніх оцінок та планування експериментів по дослідженню електронної структури реальних молекул та штучних атомарних утворень типу квантових точок.

ЛІТЕРАТУРА

1. F.A. Berezin and L.D. Faddeev, Remarks on the Schrödinger equation with singular potential, Doklady Akad. Nauk SSSR, **137**, (1961), 1011 – 1014
2. Bethe, H., Peierls, R.: Quantum theory of the dipion. Proc. Roy. Soc. (London) 148A (1935), 146-156.
3. Wigner, E.: On the mass defect of helium. Phys. Rev. 43 (1933), 252-257.
4. Thomas, L. H.: The interaction between a neutron and a proton and the structure of H^3 . Phys. Rev. 47 (1935), 903-909.
5. Fermi, E.: SuI moto dei neutroni nelle sostanze idrogenate (In Italian). Ricerca Scientifica 7 (1936), 13-52. English translation in E. Fermi Collected Papers, Vol. I, Italy, 1921-1938. University of Chicago Press, Chicago-London, 1962, pp. 980-1016.
6. Yu. N. Demkov and V.N. Ostrovsky, Zero-range Potentials and their Applications in Atomic Physics, Plenum, New York, 1988
7. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, Standard Reference Database, Release 21 (August 2020) [National Institute of Standards and Technology, CCCBDB introduction navigation \(nist.gov\)](https://www.nist.gov/pml/ccl/cccbdb)
8. *Mathematica's* ElementData function from Wolfram Research, Inc., <https://periodictable.com/Elements/001>
9. S. Albeverio, F. Gesztesy, R. Høegh-Krohn, and H. Holden, Solvable models in quantum mechanics. Texts and Monographs in Physics. 2nd edition, AMS-Chelsea Series, Amer. Math. Soc., 2005