

ОБЗОРЫ

УДК 536.669

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КЛАСТЕРОВ *s*-ЭЛЕМЕНТОВ© 2008 А.П. Шпак¹, В.А. Засуха², В.В. Трачевский³, Е.В. Урубкова^{3*}¹Институт металлофизики им. В.Г. Курдюмова НАН Украины, Киев²Национальный аграрный университет, Киев, Украина³Технический Центр НАН Украины, Киев

Статья поступила 7 июня 2006 г.

Методами теоретико-группового анализа точечных и перестановочных (циклических) групп и молекулярных орбиталей получены в аналитическом виде электронная структура и физико-химические свойства кластеров M_n ($n = 2, 3, 4, 5$) *s*-элементов М (водород, щелочные, щелочноземельные, благородные металлы) в зависимости от количества атомов n и геометрического строения (одно-, двух-, трехмерные различной конформации). Аналитический вид полученных результатов позволил вскрыть физическую сущность строения и свойств этих кластеров и предсказать некоторые закономерности и явления.

Ключевые слова: методы теоретико-группового анализа и молекулярных орбиталей (МО), группы, кластеры, *s*-элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Количество исследований атомных и молекулярных кластеров, наноматериалов и квазикристаллов стремительно увеличивается благодаря уникальным физико-химическим свойствам и разнообразию их применения в приборостроении, материаловедении, адсорбции и катализе, защите окружающей среды, биологии, медицине, фармакологии и других областях науки, техники и технологии [1].

Свойства кластерного состояния, например, температура плавления, ионизационные потенциалы, энергии связей и диссоциации, отнесенные к одному атому, энергии (частоты) электронных переходов, оптические и магнитные параметры, электронная и ионная (в случае твердых электролитов) проводимость и другие резко отличаются от твердых тел и зависят от числа атомов, среди которых существуют "магические" с энергетически выгодными состояниями [1—9].

Кластерное состояние является промежуточным между молекулярным и твердотельным. Действительно, размеры атомов, например, металлов, их кластеров, наночастиц, коллоидов и блочных структур составляют 0,1, 1, 10, 10^2 и 10^3 нм соответственно [6].

Кластеры некоторых элементов могут находиться в газообразном состоянии [5], а в большинстве случаев в зависимости от технологии их получения реализуются в виде цепочных и слоистых структур на поверхности подложек и объемных ассоциативов в полостях полимеров, цеолитов и других материалов [7, 8].

Для описания квантоворазмерных эффектов потенциала ионизации, работы выхода, поляризуемости и сечения поглощения кластеров щелочных и благородных металлов применяли модель "желе", представляющую собой структуры объединенных в ядро положительно заря-

* E-mail: urubkova@ukr.net

женных ионов и делокализованных *s*-электронов, образующие оболочки по аналогии с атомами [10—13].

Из соотношения неопределенности $\Delta p \Delta x \simeq \hbar$ при $\Delta x = R$ энергия переходов равна $\Delta E \simeq (\Delta p)^2/2m = \hbar^2/2mR^2$, а энергия экситонного возбуждения — $E_n = \hbar^2 n^2/6\pi^2 R^2 m^*$ (R — размер кластера, p — импульс, x — координата, \hbar — постоянная Планка, m , m^* — эффективные массы электрона и экситона) [9].

Для кластеров, в отличие от кристаллов с линейной вольт-амперной характеристикой, на этой кривой, полученной туннельной микроскопией, обнаруживаются ступеньки, число которых растёт с падением температуры [15]. Этот эффект обусловлен дискретным характером электронных состояний кластеров, для которых электростатическая составляющая энергии электрона $\Delta E = e^2/2C$ (C — емкость нанокластера, пропорциональная его размеру R) преобладает над кинетической kT [1]. При этом электрон может активационно или туннельно (при высоких и низких температурах) переноситься с кластера на острие туннельного микроскопа в соответствии с предсказаниями теории [16—21].

При переходе от кристалла к кластеру магнитные моменты атомов переходных металлов, например, Fe, Rh, немонотонно растут с уменьшением числа атомов в кластере [22]. Аналогично меняется реакционная способность Nb_n в реакциях с N_2 и D_2 , которая зависит от геометрической структуры (изомерия) при $n = 3, 5, \dots, 35$ и электронного строения при $n = 2, 4, \dots, 20$, а также фотоэлектронный переход с максимальной энергией при $n = 8, 10, 16$ [1, 23].

От размера молекулярных кластеров Pd зависят магнитная восприимчивость, теплоемкость и их температурные характеристики [1]. Вследствие уменьшения плотности состояний вблизи энергии Ферми E_F при переходе от кристаллов, для которых характерен парамагнетизм Паули с независимой от температуры магнитной восприимчивостью, к кластерам при $T \rightarrow 0$ наблюдается либо падение до нуля, либо ее рост до бесконечности для четного и нечетного числа электронов [1].

Теплоемкость $c = kT/d$ ($d = E_F/N$; d — среднее расстояние между уровнями, N — число электронов) кластера Pd_n , для которого расчетное значение d/k равно 12; 4,5; 3,0 и 0,0060 К соответственно при $n = 561, 1415, 2057$, и коллоида размером 15 нм при низких температурах ($T < 1$ К), как для и кристаллов, подчиняется линейному закону [1]. В этой области экспериментально наблюдается закон $c \sim T^2$, который характерен и для аморфных тел, что объясняется туннельными эффектами.

Исследования фотоэлектронных, рентгено-электронных спектров и квантовохимические расчеты методами МО ЛКАО и X_α -РВ комплексных ионов, кластеров *d*-металлов, их сплавов, оксидов, боридов, силицидов, фосфидов, сульфатов, фосфатов позволили установить ряд новых закономерностей: изменение характера прочности связей, наличие на поверхности оксида магния шестивалентных ионов Fe(VI), которые являются причиной сильных окислительных свойств, а на кремнеземе ионов Cr(VI).

Цель настоящей работы — изучение электронного строения и физико-химических свойств (потенциалов ионизации, энергии диссоциации, связей, электронных переходов, реакционной способности и др.) кластеров M_n *s*-элементов M (водород, щелочные, щелочноземельные, благородные металлы) в зависимости от количества атомов n и геометрического строения (одно-, двух- и трехмерные различной конформации) методами молекулярных орбиталей и теоретико-группового анализа. Как убедимся далее, эти методы позволяют решить данную задачу в аналитическом виде и тем самым выяснить и предсказать многие явления и закономерности на качественном уровне.

МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ И ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ

По сравнению с кристаллами электроны кластеров в меньшей степени коллективизированы, поэтому их одноэлектронные волновые функции (ψ_i задают в виде линейных комбинаций атомных орбиталей ЛКАО) ϕ_μ (типа *s* в случае водорода, щелочных, щелочноземельных, благородных газов и металлов Zn, Cd, Ag):

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (i, \mu = 1, 2, \dots, n), \quad (1)$$

где n — количество атомов в кластере. При этом одноэлектронное уравнение Хартри—Фока

$$\hat{F}\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (2)$$

преобразуется в систему алгебраических уравнений относительно коэффициентов $c_{i\mu}$

$$\sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (\mu, \nu = 1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

где $F_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \hat{F} | \varphi_{\nu} \rangle$ и $S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle$ — матричные элементы оператора \hat{F} Хартри—Фока и интегралы перекрывания ($S_{\mu\mu} = 1$ АО нормированы).

Система (3) имеет ненулевое (нетривиальное) решение, если ее определитель (детерминант) равен нулю:

$$\left| F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right| = 0. \quad (4)$$

Из векового уравнения (4) находят уровни ε_i , которые поочередно подставляют в систему (3) и определяют коэффициенты $c_{i\mu}$ линейных комбинаций (1), а следовательно, и МО ψ_i с учетом ортонормировки

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1, \quad \langle \psi_i | \psi_{i'} \rangle = 0 \quad (i \neq i'). \quad (5)$$

В ряде задач, например, об электронной структуре координационных, кластерных [24, 25], хемосорбционных, межмолекулярных соединений [26, 27], бинарных расплавов [28], квази-молекул примесных атомов в кристаллах [29], больших систем и о механизме процессов и явлений [16—21, 30, 31] целесообразно применение метода линейных комбинаций молекулярных орбиталей взаимодействующих фрагментов (ЛКМО) [32]. Этот метод упрощает и позволяет привести решения указанных задач в аналитическом виде. Форма уравнений (1)—(4) метода ЛКМО не меняется, однако φ_{μ} представляют собой МО фрагментов, которые предварительно рассчитываются методом ЛКАО.

Теоретико-групповой анализ [33] значительно упрощает систему (3) и уравнение (4): уменьшает число неизвестных коэффициентов $c_{i\mu}$ в системе (3) и порядок уравнения (4) относительно ε_i , и решения этих уравнений приобретают наглядный вид и физическую сущность. В уравнениях (1)—(4) вместо АО или МО фрагментов берутся их групповые орбитали (ГО) φ_{μ} с одинаковым неприводимым представлением (НП) i точечной группы симметрии кластера. ГО получаются действием на АО атомов или МО фрагментов оператора проектирования [33]

$$\sum_{k=1}^m \chi^i(R_k) T(R_k), \quad (6)$$

где $T(R_k)$ — операторы преобразования R_k (поворот вокруг осей, отражения в плоскостях, инверсии и другие), $\chi^i(R_k)$ — характер НП i , сумма по k включает все m преобразований точечной группы симметрии. Для невырожденного НП i находим результат действия оператора (6) на АО или МО одного из атомов или фрагментов кластера с последующей нормировкой полученной таким образом ГО. В случае двух- и трехкратного вырождения НП i необходимо получить результат действия оператора (6) на АО или МО двух и трех атомов или фрагментов кластера соответственно, а затем полученные ГО ортонормировать.

Таким образом, НП i точечной группы симметрии являются единственными квантовыми числами МО кластера, которые обозначаются через N_i в порядке возрастания энергии уровня ($N_i = 1, 2, \dots$). В конечном итоге ГО $\varphi_{i\mu}$ с НП i формально можно записать в виде ($\mu = 1, 2, \dots, m$ — количество ГО с НП i , $m < n$)

$$\varphi_{i\mu} = \sum_{\mu=1}^m a_{i\mu} \varphi_{\mu}, \quad (7)$$

а МО Ψ_i кластера

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \varphi_{i\mu}. \quad (8)$$

Количество неизвестных системы (3) и порядок векового уравнения (4) в базе $\varphi_{i\mu}$ ГО уменьшится ($n < m$):

$$\sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} (F_{i\mu\nu} - \varepsilon_i S_{i\mu\nu}) = 0, \quad (9)$$

$$|F_{i\mu\nu} - \varepsilon_i S_{i\mu\nu}| = 0 \quad (\mu, \nu = 1, 2, \dots, m < n),$$

где ради сокращения записи индекс НП i в $F_{i\mu\nu}$ и $S_{i\mu\nu}$ опущен.

В случае НП i с одной ГО ($\mu, \nu = 1$) из (8) и (9) получим решения

$$\Psi_i = \varphi_i, \quad \varepsilon_i = F_{i\mu\mu}. \quad (10)$$

Для циклических структур с расположением атомов в вершинах правильных многоугольников система (3) преобразуется к виду [34]

$$c_{\mu-1} + x c_{\mu} + c_{\mu+1} = 0, \quad (11)$$

где $\mu - 1$, μ и $\mu + 1$ — номера трех следующих друг за другом атомов (индекс i при c и ε также опущен),

$$x_i = (F_{\mu\mu} - \varepsilon) / (F_{\mu,\mu+1} - \varepsilon S_{\mu,\mu+1}), \quad (12)$$

поскольку $F_{\mu,\mu+1} - \varepsilon S_{\mu,\mu+1} = F_{\mu,\mu-1} - \varepsilon S_{\mu,\mu-1}$.

Учитывая периодичность (n — число атомов (вершин) многоугольника)

$$c_{\mu} = c_{\mu+n}, \quad (13)$$

общее решение системы (11) имеет вид

$$c_{\mu} = \sin \frac{2\pi k}{n} \mu \quad (k = 0, 1, 2, \dots). \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11), получим

$$\sin \left[\frac{2\pi k}{n} (\mu - 1) \right] + x \sin \left[\frac{2\pi k}{n} \mu \right] + \sin \left[\frac{2\pi k}{n} (\mu + 1) \right] = 2 \sin \frac{2\pi k}{n} \mu \cos \frac{2\pi k}{n} + x \sin \frac{2\pi k}{n} \mu = 0, \quad (15)$$

где использовано $\sin \alpha + \sin \beta = 2 \sin \frac{1}{2}(\alpha + \beta) \cos \frac{1}{2}(\alpha - \beta)$.

Из уравнения (12) получим:

$$x = -2 \cos \frac{2\pi k}{n}. \quad (16)$$

Подставив (12) в (16), определим ε :

$$\varepsilon = \left(F_{\mu\mu} + 2F_{\mu,\mu+1} \cos \frac{2\pi k}{n} \right) / \left(1 + 2S_{\mu,\mu+1} \cos \frac{2\pi k}{n} \right). \quad (17)$$

Если число атомов n в многоугольнике четное, возможны решения (14) при

$$k = 0, \dots, \frac{n}{2}, \quad (18)$$

а при нечетном

$$k = 0, \dots, \frac{(n-1)}{2}. \quad (19)$$

Из (17) следует, что для значений k , кроме $k = 0$ или $k = \frac{n}{2}$, при четном числе атомов, когда выражение (14) обращается в нуль, существует два решения уравнения (11) (двукратное вырождение). Таким образом, низшая МО в циклической структуре кластера не вырождена, но все МО с более высокой энергией двукратно вырождены, кроме наивысшей МО при четном n .

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЛАСТЕРОВ M_n

М₂. Электронная структура двухатомных молекул M_2 известна и приводится лишь для сравнения с кластерами M_n с большим числом атомов ($n = 3, 4, \dots$). МО двухатомной молекулы, принадлежащей к точечной группе симметрии $D_{\infty h}$, получаются действием оператора проектирования (6) на s -АО атомов 1 и 2 и представляют собой симметричную Σ_g^+ и антисимметричную Σ_u^+ ГО, которые и являются МО $|1\Sigma_g^+\rangle$ и $|1\Sigma_u^+\rangle$:

$$|1\Sigma_g^+\rangle = (s_1 + s_2)/\sqrt{2(1+S)}, \quad |1\Sigma_u^+\rangle = (s_1 - s_2)/\sqrt{2(1-S)}, \quad (20)$$

а соответствующие им уровни $1\Sigma_g^+$ и $1\Sigma_u^+$ определяют из векового уравнения (9) первого порядка как диагональные матричные элементы ГО (20) оператора \hat{F} :

$$1\Sigma_g^+ = (\alpha + \beta)/(1+S), \quad 1\Sigma_u^+ = (\alpha - \beta)/(1-S). \quad (21)$$

Здесь и ниже число перед групповыми обозначениями МО указывает на номер в порядке возрастания энергии уровней, s_μ ($\mu = 1, 2, \dots, n$) — s -АО μ -го атома кластера, $\alpha = \langle s_1 | \hat{F} | s_1 \rangle = \langle s_2 | \hat{F} | s_2 \rangle = \dots = \langle s_n | \hat{F} | s_n \rangle$ — диагональные матричные элементы оператора \hat{F} , $\beta = \langle s_\mu | \hat{F} | s_{\mu+1} \rangle = \langle s_\mu | \hat{F} | s_{\mu-1} \rangle$ — недиагональные между ближайшими атомами кластера, а S — интеграл перекрывания между ними.

На рисунке изображена диаграмма уровней молекулы M_2 , из которой следует, что эта молекула стабильна для элементов с оболочкой s^1 (водород, щелочные, благородные металлы) и нестабильна с оболочкой s^2 (инертные газы, щелочноземельные металлы, Zn, Cd, Hg) из-за преобладания "разрыхления" и "связывания".

Из этого рисунка также следует, что для элементов M_2 с оболочкой s^1 потенциал ионизации I , энергия первого электронного перехода Δ_1 ($\omega_1 = \Delta_1/\hbar$ — частота), расщепление Δ (расстояние между верхним вакантным и нижним заполненным), энергия диссоциации D , энергия связи D' , отнесенная к одному атому, равны:

$$I_1 = 1\Sigma_g^+ = -(\alpha + \beta)/(1+S) \approx -(\alpha + \beta),$$

$$\Delta = \Delta_1 = 1\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^+ = -2(\beta - \alpha S)/(1-S^2) \approx -2\beta,$$

$$D = 2\alpha' - 2 \cdot 1\Sigma_g^+ = 2\alpha' - 22(\alpha + \beta)/(1+S) =$$

$$= [2(\alpha' - \alpha) - 2(\beta - \alpha S)]/(1+S) \approx -2(\beta - \alpha S) \approx -2\beta,$$

$$D' = D/2 = [(\alpha' - \alpha) - (\beta - \alpha S)]/(1+S) \approx -(\beta - \alpha S)/(1+S) \approx -\beta, \quad (22)$$

где $\alpha' = \varepsilon(s) = -I = \langle s | \hat{F}' | s \rangle$ — диагональный матричный элемент оператора \hat{F}' атома M , равный энергии уровня s или потенциалу ионизации I с обратным знаком этого атома. Конечные выражения в (22) получены с учетом пренебрежения интегралом перекрывания S , что можно достичь ортогонализацией s -АО атомов, и с учетом малых отличий диагональных матричных элементов операторов \hat{F}' и \hat{F} соответственно в атоме и молекуле ($\langle s | \hat{F}' | s \rangle \approx \langle s | \hat{F} | s \rangle$, $\alpha' \approx \alpha$) вследствие компенсации составляющих энергии притяжения и отталкивания между атомами в M_2 .

М₃. Три атома можно расположить на линии и в вершинах правильного треугольника с симметрией кластеров точечной группы $D_{\infty h}$ и D_{3h} соответственно (см. рис. 1).

Для линейного кластера действием оператора проектирования (6) составляются ГО $|\Sigma_{g,1}^+\rangle = (s_1 + s_2)/\sqrt{2}$ и $|\Sigma_u^+\rangle = (s_1 - s_2)/\sqrt{2}$ вида (20) без интеграла перекрывания S из-за увеличения расстояния между атомами 1 и 2 в два раза сравнительно с молекулой M_2 , а s_3 АО атома 3 принадлежит НП Σ_g^+ , т.е. $|\Sigma_{g,2}^+\rangle = s_3$.

$$\varepsilon_+ = 1\Sigma_g^+ = (\alpha + \sqrt{2\beta})/(1 + \sqrt{2S}) \approx \alpha + \sqrt{2\beta} = \alpha + 1,41\beta, \quad (26)$$

$$\varepsilon_- = 2\Sigma_g^+ = (\alpha - \sqrt{2\beta})/(1 - \sqrt{2S}) \approx \alpha - \sqrt{2\beta} = \alpha - 1,41\beta. \quad (27)$$

Коэффициенты $c_{3\pm}$ и $c_{1,2\pm}$ соответственно при s_3 и $1\Sigma_g^+$ определяются из системы

$$\begin{cases} c_{3\pm}(\alpha - \varepsilon_{\pm}) + c_{1,2\pm}\sqrt{2}(\beta + \varepsilon_{\pm}S) = 0, \\ c_{3\pm}\sqrt{2}(\beta - \varepsilon_{\pm}S) + c_{1,2\pm}(\alpha - \varepsilon_{\pm}) = 0. \end{cases} \quad (28)$$

Подставляя в (28) поочередно ε_+ (26) и ε_- (27), получим $c_{3+} = c_{1,2+}$ и $c_{3-} = c_{1,2-}$. Следовательно, $|1\Sigma_g^+\rangle$ и $|2\Sigma_g^+\rangle$ имеют вид:

$$\begin{aligned} |1\Sigma_g^+\rangle &= c_{3+} \left[c_3 + (s_1 + s_2)/\sqrt{2} \right] = \left[s_3 + (s_1 + s_2)/\sqrt{2} \right] / \sqrt{2(1 + \sqrt{2S})}, \\ |2\Sigma_g^+\rangle &= c_{1-} \left[s_3 - (s_1 + s_2)/\sqrt{2} \right] = \left[s_3 - (s_1 - s_2)/\sqrt{2} \right] / \sqrt{2(1 - \sqrt{2S})}, \end{aligned} \quad (29)$$

где c_+ и c_- определены из условий нормировки $\langle 1\Sigma_g^+ | 1\Sigma_g^+ \rangle = 1$ и $\langle 2\Sigma_g^+ | 2\Sigma_g^+ \rangle = 1$.

Диаграмма уровней линейного кластера M_3 при $S = 0$ изображена на рисунке.

Значения $I_1, I_2, \Delta_1, \Delta_2, D$ и D' равны:

$$\begin{aligned} I_1 &= -1\Sigma_u^+ = -\alpha, \\ I_2 &= -1\Sigma_g^+ = -(\alpha + \sqrt{2\beta})/(1 + \sqrt{2S}) \approx -(\alpha + \sqrt{2\beta}) = (\alpha + 1,41\beta), \\ \Delta_1 &= -2\Sigma_g^+ - 1\Sigma_u^+ = -\sqrt{2}(\beta - \alpha S)/(1 - 2S) \approx -\sqrt{2}\beta = -1,41\beta, \\ \Delta &= \Delta_2 = 2\Sigma_g^+ - 1\Sigma_g^+ = -2\sqrt{2}(\alpha S - \beta)/(1 - 2S^2) \approx -2\sqrt{2}\beta = -2,82\beta, \\ D &= 3\alpha - 2 \cdot 1\Sigma_g^+ - 1\Sigma_u^+ = 2\sqrt{2}(\alpha S - \beta)/(1 + \sqrt{2S}) \approx -2\sqrt{2}\beta = -2,82\beta, \\ D' &= D/3 \approx -0,94\beta. \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь и ниже I_1, I_2, I_3 — орбитальные потенциалы ионизации атома, начиная с верхнего и ниже заполненных уровней (не путать с первым, вторым и третьим потенциалами атома).

Таким образом, при переходе от M_2 к M_3 значения I_1, Δ_1, D и D' линейных структур уменьшаются, а расщепление уровней Δ (расстояние между нижним заполненным и верхним вакантным) растет.

Для циклических плоскостных кластеров M_3 точечной группы симметрии D_{3h} действием оператора проектирования (6) составляются ГО:

$$|1A_1'\rangle = |A_1'\rangle = (s_1 + s_2 + s_3)/\sqrt{3(1 + 2S)}, \quad (31)$$

$$|1E'\rangle = |E'\rangle = (2s_1 - s_2 - s_3)/\sqrt{6(1 - S)}, \quad (s_2 - s_3)/\sqrt{2(1 - S)}, \quad (32)$$

которые и являются МО кластера. Этим МО соответствуют уровни

$$1A_1' = \langle A_1' | \hat{F} | A_1' \rangle = (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx \alpha + 2\beta, \quad (33)$$

$$1E_1' = \langle E_1' | \hat{F} | E_1' \rangle = (\alpha - \beta)/(1 - S) \approx \alpha - \beta. \quad (34)$$

Диаграмма уровней циклического плоскостного кластера M_3 симметрии D_{3h} изображена на рисунке.

Характеристики этого кластера равны

$$\begin{aligned} I_1 &= -1E_1' = -(\alpha - \beta)/(1 - S) \approx -(\alpha - \beta), \\ I_2 &= -1A_1' = -(\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx -(2\alpha + 2\beta), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta_1 = 1E'_1 - 1A'_1 = 3(\alpha S - \beta) / (1 + S - 2S^2) \approx -3\beta, \\ D &= 3(\alpha S + 2\beta S - 2\alpha S^2 - \beta) / (1 + S - 2S^2) \approx -3\beta, \\ D' &= D/3 \approx -\beta.\end{aligned}\quad (35)$$

Таким образом, при переходе от линейной к циклической структуре M_3 значения I_1 уменьшаются, а I_2 , Δ_1 , D , D' и расщепление Δ уровней ($2\sqrt{2}\beta < 3\beta$) увеличиваются, т.е. более стабильной является вторая конформация.

Обратим внимание на то, что МО (31), (32) и соответствующие им уровни (33), (34) получаются такими же из выражений (14) и (17) с учетом ортонормировки.

М₄. Четыре атома можно расположить на линии, на плоскости в центре и вершинах правильного треугольника, в вершинах ромба и квадрата, в объеме в вершинах тетраэдра (см. рисунок).

Действием оператора проектирования (6) точечной группы симметрии $D_{\infty h}$ линейного кластера M_4 (см. рисунок) из *s*-АО атомов составляются ГО $\Sigma_{g,1}^+$, $\Sigma_{u,1}^+$ вида (20) и $\Sigma_{g,2}^+$, $\Sigma_{u,2}^+$ такого же вида, в котором следует заменить $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ и пренебречь интегралом перекрытия S (атомы 3 и 4 расположены на удвоенном расстоянии между атомами 1 и 2):

$$\begin{aligned}|\Sigma_{g,1}^+\rangle &= (s_1 + s_2) / \sqrt{2(1+S)}, \quad |\Sigma_{u,1}^+\rangle = (s_1 - s_2) / \sqrt{2(1-S)}, \\ |\Sigma_{g,2}^+\rangle &= (s_3 + s_4) / \sqrt{2}, \quad |\Sigma_{u,2}^+\rangle = (s_3 - s_4) / \sqrt{2}.\end{aligned}\quad (36)$$

Тогда матричные элементы оператора \hat{F} и интегралы перекрытия равны:

$$\begin{aligned}\langle \Sigma_{g,2}^+ | \hat{F} | \Sigma_{g,2}^+ \rangle &= \langle \Sigma_{u,2}^+ | \hat{F} | \Sigma_{u,2}^+ \rangle = \alpha, \\ \langle \Sigma_{g,1}^+ | \hat{F} | \Sigma_{g,1}^+ \rangle &= (\alpha + \beta) / (1 + S), \quad \langle \Sigma_{u,1}^+ | \hat{F} | \Sigma_{u,1}^+ \rangle = (\alpha - \beta) / (1 - S), \\ \langle \Sigma_{g,1}^+ | \hat{F} | \Sigma_{g,2}^+ \rangle &= \beta / \sqrt{1 + S}, \quad \langle \Sigma_{u,1}^+ | \hat{F} | \Sigma_{u,2}^+ \rangle = \beta / \sqrt{1 - S}, \\ \langle \Sigma_{g,1}^+ | \Sigma_{g,2}^+ \rangle &= S / \sqrt{1 + S}, \quad \langle \Sigma_{u,1}^+ | \Sigma_{u,2}^+ \rangle = S / \sqrt{1 - S}.\end{aligned}\quad (37)$$

Уровни энергии линейного кластера M_4 находятся из решения векового уравнения ("+" и "-" относится к НП Σ_g^+ и Σ_u^+ соответственно)

$$\begin{vmatrix} [(\alpha \pm \beta) / (1 \pm S)] - \varepsilon & (\beta - \varepsilon S) / \sqrt{1 \pm S} \\ (\beta - \varepsilon S) / \sqrt{1 \pm S} & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\alpha - \varepsilon \pm (\beta - \varepsilon S)}{(1 \pm s)} & \frac{\beta - \varepsilon S}{\sqrt{1 \pm s}} \\ \frac{\beta - \varepsilon S}{\sqrt{1 \pm s}} & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 \pm$$

$$\begin{aligned}\pm (\beta - \varepsilon S)(\alpha - \varepsilon) - (\beta - \varepsilon S)^2 &= [(\alpha - \varepsilon) / (\beta - \varepsilon S)]^2 \pm [(\alpha - \varepsilon) / (\beta - \varepsilon S)] - 1 = \\ &= x^2 \pm x - 1 = 0,\end{aligned}$$

где

$$x = (\alpha - \varepsilon) / (\beta - \varepsilon S). \quad (39)$$

Уравнение типа $x^{n+1} = x^n + 1$ нашло применение в изучении свойств кластеров и известно под названием обобщенной "золотой пропорции", положительные корни которого при $n = 1, 2, 3, 4$ дают последовательность пропорций 1,618; 1,465; 1,380; 1,344, обладающих свойствами $y_{n-1} = 1/y_n$, т.е. 0,618; 0,465; 0,380; 0,324.

Из решения уравнения (38) получим

$$x_{1,2} = \mp \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + 4} = \mp \frac{1 \mp \sqrt{5}}{2} = \mp \frac{1 \mp 2,24}{2} = \pm 0,62; \mp 1,62. \quad (40)$$

С учетом (39) уровни энергии электрона выражаются по формулам:

$$1\Sigma_g^+ = [\alpha + (1 + \sqrt{5})\beta/2] / [1 + (1 + \sqrt{5})S/2] = (\alpha + 1,62\beta) / (1 + 1,62S) = \alpha + 1,62\beta, \quad (41)$$

$$2\Sigma_g^+ = [\alpha + (1 - \sqrt{5})\beta/2] / [1 + (1 - \sqrt{5})S/2] = (\alpha - 0,62\beta) / (1 - 0,62S) = \alpha - 0,62\beta, \quad (42)$$

$$1\Sigma_u^+ = (\alpha + 0,62\beta) / (1 + 0,62s) \approx \alpha + 0,62\beta, \quad (43)$$

$$2\Sigma_u^+ = (\alpha - 1,62\beta) / (1 - 1,62s) \approx \alpha - 0,62\beta. \quad (44)$$

Коэффициенты $c_{1i\pm}$ и $c_{2i\pm}$ при ГО $|\Sigma_{g,1}^+\rangle$, $|\Sigma_{g,2}^+\rangle$; $|\Sigma_{u,1}^+\rangle$, $|\Sigma_{u,2}^+\rangle$ в МО $|i\rangle = |1\Sigma_g^+\rangle$, $|2\Sigma_g^+\rangle$; $|1\Sigma_u^+\rangle$, $|2\Sigma_u^+\rangle$ определяются из одного уравнения системы

$$\begin{cases} c_{1i\pm} \{[(\alpha \pm \beta)/(1 \pm S)] - \varepsilon\} + c_{2i\pm} (\beta - \varepsilon S) / \sqrt{1 \pm S} = 0, \\ c_{1i\pm} (\beta - \varepsilon S) / \sqrt{1 \pm S} + c_{2i\pm} (\alpha - \varepsilon) = 0, \end{cases} \quad (45)$$

например, из второго

$$c_{1i\pm} (\beta - \varepsilon_i S) / \sqrt{1 \pm S} + c_{2i\pm} (\alpha - \varepsilon_i) = c_{1i\pm} [(\beta - \varepsilon_i S) / \sqrt{1 \pm S} \pm c_{2i\pm} (\alpha - \varepsilon_i) / c_{1i\pm}] = 0, \quad (46)$$

откуда

$$c_{2i\pm} / c_{1i\pm} = (\beta - \varepsilon_i S) / (\alpha - \varepsilon_i) \sqrt{1 \pm S} = -x / \sqrt{1 \pm S}, \quad (47)$$

а $c_{1i\pm}$ определится из условия нормировки $\langle i | i \rangle = 1$ функции $|i\rangle = c_{1i} [|i_1\rangle - c_{2i\pm} / c_{1i\pm} |i_2\rangle]$:

$$\begin{aligned} C_{1i\pm} &= 1 / \left\{ 1 + [(\beta - \varepsilon_i S) / (\alpha - \varepsilon_i) \sqrt{1 \pm S}]^2 - 4s [(\beta - \varepsilon_i S) / (\alpha - \varepsilon_i) (1 \pm S)] \right\}^{1/2} = \\ &= 1 / \left\{ 1 + x^2 / (1 \pm S) - 2xS / (1 + S) \right\}^{1/2} = 1 / \sqrt{1 \pm S} (1 + x^2 - 2xS)^{1/2}. \end{aligned} \quad (48)$$

В конечном итоге получим МО вида

$$|1\Sigma_g^+\rangle = (|\Sigma_{g,1}^+\rangle + |\Sigma_{g,2}^+\rangle) / \sqrt{1+S} = [1 + 1,62^2 + 2S \cdot 1,62]^{1/2}, \quad (49)$$

$$|2\Sigma_g^+\rangle = (|\Sigma_{g,1}^+\rangle - |\Sigma_{g,2}^+\rangle) / \sqrt{1+S} = [1 + 0,62^2 - 2S \cdot 0,62]^{1/2}, \quad (50)$$

$$|1\Sigma_u^+\rangle = (|\Sigma_{u,1}^+\rangle + |\Sigma_{u,2}^+\rangle) / \sqrt{1-S} = [1 + 0,62^2 + 2S \cdot 0,62]^{1/2}, \quad (51)$$

$$|2\Sigma_u^+\rangle = (|\Sigma_{u,1}^+\rangle - |\Sigma_{u,2}^+\rangle) / \sqrt{1-S} = [1 + 1,62^2 - 2S \cdot 1,62]^{1/2}. \quad (52)$$

Диаграмма уровней линейного кластера M_4 при $s = 0$ изображена на рисунке, а его характеристики равны:

$$I_1 = -1\Sigma_u^+ = -(\alpha + 0,62\beta) / (1 + 0,62S) = -(\alpha + 0,62\beta),$$

$$I_2 = -1\Sigma_g^+ = -(\alpha + 1,62\beta) / (1 + 1,62S) = -(\alpha + 1,62\beta),$$

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 2\Sigma_g^+ - 1\Sigma_u^+ = (\alpha - 0,62\beta) / (1 - 0,62S) - (\alpha + 0,62\beta) / (1 + 0,62S) = \\ &= 1,24(\alpha S - \beta) / (1 - 0,384S^2) \approx -1,24\beta, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_2 &= 2\Sigma_u^+ - 1\Sigma_u^+ = (\alpha - 1,62\beta) / (1 - 1,62S) - (\alpha + 0,62\beta) / (1 + 0,62S) = \\ &= 2,24(\alpha S - \beta) / (1 - S - S^2) \approx -2,24\beta, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_3 &= 2\Sigma_g^+ - 1\Sigma_g^+ = (\alpha - 0, 62\beta)/(1 - 0, 62S) - (\alpha + 1, 62\beta)/(1 + 1, 62S) = \\
 &= 2, 24(\alpha S - \beta)/(1 - S - S^2) \approx -2, 24\beta, \\
 \Delta &= \Delta_4 = 2\Sigma_u^+ - 1\Sigma_u^+ = (\alpha - 1, 62\beta)/(1 - 1, 62S) - (\alpha + 1, 62\beta)/(1 + 1, 62S) = \\
 &= 3, 24(\alpha S - \beta)/(1 - 2, 624S^2) \approx -3, 24\beta, \\
 D &= 4\alpha - 2(\alpha + 1, 62\beta)/(1 + 1, 62S) - 2(\alpha + 0, 62\beta)/(1 + 0, 62S) = \\
 &= [4, 48(\alpha S - \beta) - 4\alpha S^2]/(1 + 2, 24S + S^2) \approx -4, 48\beta, \\
 D' &= D/4 \approx -1, 12\beta.
 \end{aligned} \tag{53}$$

Для кластера M_4 точечной группы симметрии D_{3h} с расположением атомов в центре и вершинах равностороннего треугольника (см. рис. 1) имеем ГО с НП $A'_{1,1}$ и E'_1 вида (31) и (32) при $s = 0$ и $A'_{1,2} = s_3$, между которыми матричные элементы оператора \hat{F} и интегралы перекрывания равны:

$$\begin{aligned}
 \langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,1} \rangle &= \langle A'_{1,2} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle = \langle E' | \hat{F} | E' \rangle = \alpha, \\
 \langle A'_{1,1} | A'_{1,1} \rangle &= \langle A'_{1,2} | A'_{1,2} \rangle = \langle E' | E' \rangle = 1, \\
 \langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle &= \sqrt{3}\beta, \quad \langle A'_{1,1} | A'_{1,2} \rangle = \sqrt{3}\beta.
 \end{aligned} \tag{54}$$

Следовательно, получим уровень

$$1E' = \alpha, \tag{55}$$

которому соответствует МО $|1E'\rangle$ вида (32) при $S = 0$. Уровни с НП A'_1 получим с векового уравнения

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \sqrt{3}(\beta - \varepsilon S) \\ \sqrt{3}(\beta - \varepsilon S) & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - 3(\beta - \varepsilon S)^2 = 0, \tag{56}$$

откуда

$$1A'_1 = (\alpha + \sqrt{3}\beta)/(1 + \sqrt{3}S) \approx \alpha + 1, 73\beta, \quad 2A'_1 = (\alpha - \sqrt{3}\beta)/(1 - \sqrt{3}S) \approx \alpha - 1, 73\beta. \tag{57}$$

Коэффициенты c_1 и c_2 при $|A'_{1,1}\rangle$ и $|A'_{1,2}\rangle = S_3$ найдем из системы

$$\begin{cases} c_1(\alpha - \varepsilon) + \sqrt{3}c_2(\beta - \varepsilon S) = 0, & c_2\sqrt{3}(\beta - \varepsilon S) = -c_1(\alpha - \varepsilon), \\ \sqrt{3}c_1(\beta - \varepsilon S) + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0, & c_1\sqrt{3}(\beta - \varepsilon S) = -c_2(\alpha - \varepsilon), \end{cases} \tag{58}$$

откуда

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_1}{c_2}, \quad \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^2 = 1, \quad c_2 = \pm c_1. \tag{59}$$

Такой же результат можно получить, подставив в систему (57) поочередно $1A'_1$ и $2A'_1$, которым с учетом нормировки будут соответствовать

$$|1A'_1\rangle = [|A'_{1,2}\rangle + |A'_{1,1}\rangle] / \sqrt{2 + \sqrt{3}S}, \quad |2A'_1\rangle = [|A'_{1,2}\rangle - |A'_{1,1}\rangle] / \sqrt{2 - \sqrt{3}S}. \tag{60}$$

На рисунке изображена диаграмма уровней кластера M_4 симметрии D_{3h} , параметры электронной структуры которого равны

$$\begin{aligned}
 I_1 &= -1E' = -\alpha, \quad I_2 = -1A'_1 = -(\alpha + \sqrt{3}\beta)/(1 + \sqrt{3}S) \approx -(\alpha + \sqrt{3}\beta) = -(\alpha + 1, 73\beta), \\
 \Delta_1 &= 2A'_1 - 1E' = (\alpha - \sqrt{3}\beta)/(1 - \sqrt{3}S) - \alpha = \sqrt{3}(\alpha S - \beta)/(1 - \sqrt{3}S) \approx -\sqrt{3}\beta = -1, 73\beta,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta = \Delta_2 &= 2A'_1 - 1A'_1 = (\alpha - \sqrt{3}\beta)/(1 - \sqrt{3}S) - (\alpha + \sqrt{3}\beta)/(1 + \sqrt{3}S) = \\
&= 2\sqrt{3}(\alpha S - \beta)/(1 - 3S^2) \approx -2\sqrt{3}\beta = -3,5\beta, \\
D &= 4\alpha - 2 \cdot 1A'_1 - 2 \cdot 1E' = -2\sqrt{3}(\beta - \alpha S)/(1 + \sqrt{3}S) \approx -2\sqrt{3}\beta = -3,5\beta, \\
D' &= D/4 \approx -0,88\beta.
\end{aligned} \tag{61}$$

МО кластера M_4 с симметрией D_{4h} , атомы которого расположены в вершинах квадрата, являются ГО с НП A_{1g} , B_{1g} и E_g , явный вид которых получается действием оператора проектирования (6) на s_1 -АО первого атома для одномерных представлений и на s_1 - и s_2 -АО первых двух атомов с учетом их ортонормировки. Эти МО имеют вид

$$\begin{aligned}
|1A_{1g}\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/\sqrt{2\sqrt{1+2S}}, \quad |1B_{1g}\rangle = (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/\sqrt{2\sqrt{1-2S}}, \\
|1E_u\rangle &= (s_1 - s_3)/\sqrt{2}, \quad (s_2 - s_4)/\sqrt{2},
\end{aligned} \tag{62}$$

где в МО типа E_u интеграл перекрывания S опущен из-за больших расстояний между атомами 1—3 и 2—3 сравнительно с оптимальным 1—2 (диагональ квадрата в $\sqrt{2} \approx 1,4$ больше его сторон).

МО соответствуют уровни:

$$\begin{aligned}
1A_{1g} &= \langle A_{1g} | \hat{F} | A_{1g} \rangle = (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S), \\
1B_{1g} &= \langle B_{1g} | \hat{F} | B_{1g} \rangle = (\alpha - 2\beta)/(1 - 2S), \\
1E_u &= \langle E_u | \hat{F} | E_u \rangle = \alpha.
\end{aligned} \tag{63}$$

На рисунке изображена диаграмма уровней кластера M_4 симметрии D_{4h} , основные параметры которого равны:

$$\begin{aligned}
I_1 &= -1E_u = -\alpha, \quad I_2 = -1A_u = -(\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx -(\alpha + 2\beta), \\
\Delta_1 &= 1B_{1g} - 1E = (\alpha - 2\beta)/(1 - 2S) = 2(\alpha S - \beta)/(1 - 2S) \approx -2\beta, \\
\Delta = \Delta_2 &= 1B_{1g} - 1A_{1g} = (\alpha - 2\beta)/(1 - 2S) - (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) = \\
&= 4(\alpha S - \beta)/(1 - 4S^2) \approx -4\beta, \\
D &= 4\alpha - 2 \cdot 1A_{1g} - 2 \cdot 1E_u - 2\alpha = 4\alpha - 2(\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) - 2\alpha = \\
&= 4(\alpha S - \beta)/(1 + 2S) \approx -4\beta, \\
D' &= D/4 = (\alpha S - \beta)/(1 + 2S) = -\beta.
\end{aligned} \tag{64}$$

В случае кластера M_4 с атомами в вершинах равностороннего ромба симметрии D_{2h} (см. рисунок) составляются ГО следующих НП:

$$\begin{aligned}
|A_{g,2}\rangle &= (s_1 + s_2)/\sqrt{2(1+2S)}, \quad |A_{g,1}\rangle = (s_3 + s_4)/\sqrt{2}, \\
|B_{3u}\rangle &= (s_1 - s_2)/\sqrt{2(1-S)}, \quad |B_{2u}\rangle = (s_3 - s_4)/\sqrt{2}.
\end{aligned} \tag{65}$$

Матричные элементы оператора \hat{F} и интегралы перекрывания равны

$$\begin{aligned}
\langle A_{g,1} | \hat{F} | A_{g,1} \rangle &= (\alpha + \beta)/(1 + S), \quad \langle A_{g,2} | \hat{F} | A_{g,2} \rangle = \langle B_{2u} | \hat{F} | B_{2u} \rangle = \alpha, \\
\langle B_{3u,1} | \hat{F} | B_{3u,1} \rangle &= (\alpha - \beta)/(1 - S), \quad \langle A_{g,1} | \hat{F} | A_{g,2} \rangle = 2\beta/\sqrt{1+S}, \\
\langle A_{g,1} | A_{g,2} \rangle &= 2S/\sqrt{1+S}.
\end{aligned} \tag{66}$$

Таким образом, по НП B_{3u} и B_{2u} МО являются ГО с энергиями уровней

$$1B_{3u} = (\alpha - \beta)/(1 - S) \approx \alpha - \beta, \quad 1B_{2u} = \alpha, \tag{67}$$

а для A_g эти характеристики находим из уравнения

$$\begin{aligned}
& \left| \begin{array}{cc} [(\alpha + \beta)/(1 + S)] - \varepsilon & 2\beta/\sqrt{1 + S} - 2\varepsilon S/\sqrt{1 + S} \\ 2\beta/\sqrt{1 + S} - 2\varepsilon S/\sqrt{1 + S} & \alpha - \varepsilon \end{array} \right| = \\
& = \left| \begin{array}{cc} (\alpha - \varepsilon) + (\beta - \varepsilon S)/(1 + S) & 2(\beta - \varepsilon S)/\sqrt{1 + S} \\ 2(\beta - \varepsilon S)/\sqrt{1 + S} & \alpha - \varepsilon \end{array} \right| = \\
& = [(\alpha - \varepsilon)^2/(1 + S) + (\beta - \varepsilon S)(\alpha - \varepsilon)/(1 + S) - 4(\beta - \varepsilon S)^2/(1 + S)] = \\
& = [(\alpha - \varepsilon)/2(\beta - \varepsilon S)]^2 + [(\alpha - \varepsilon)/2(\beta - \varepsilon S)] - 4 = x^2 + x - 4 = 0,
\end{aligned} \tag{68}$$

где x определяется согласно (39).

Уравнение (67) имеет решения

$$x_{1,2} = -2,56, 1,56, \tag{69}$$

и, следовательно, получим из (39) уровни

$$1A_g = (\alpha + 2,56\beta)/\sqrt{(1 + 2,56S)} \approx \alpha + 2,56\beta, \quad 2A_g = (\alpha - 1,56\beta)/\sqrt{(1 - 1,56S)} \approx \alpha - 1,56\beta. \tag{70}$$

Из системы, согласно (3), имеем

$$\begin{cases} C_1(x+1)/(1+s) + 2C_2/\sqrt{1+s} = 0, \\ 2C_1/x\sqrt{1+s} + C_2 = 0, \end{cases} \tag{71}$$

или

$$\begin{cases} c_1(x+1) + 2c_2\sqrt{1+S} = 0, \\ 2c_1 + c_2x\sqrt{1+S} = 0. \end{cases} \tag{72}$$

Вычислим постоянные c_1 и c_2 при $x = x_1 = -2,56$ из первого уравнения системы $c_2 = 1,56c_1/2\sqrt{1+S} = 0,78c_1/\sqrt{1+S}$ и из второго — $c_2 = 2c_1/2,56\sqrt{1+S} = 0,78c_1/\sqrt{1+S}$, т.е. одинаковы.

Аналогично, подставив в систему (71) $x = x_1 = 1,561$, получим $c_2 = -2,56c_1/2\sqrt{1+S} = -1,28c_1/\sqrt{1+S}$. Определив постоянные c_1 из условий нормировки $\langle 1A_g | 1A_g \rangle$ и $\langle 2A_g | 2A_g \rangle$, получим

$$\begin{aligned}
|1A_g\rangle &= (|A_{g,1}\rangle + 0,78|A_{g,2}\rangle)/(1+S)/\sqrt{1+(0,61+3,12S)/(1+S)}, \\
|2A_g\rangle &= (|A_{g,1}\rangle - 1,28|A_{g,2}\rangle)/(1+S)/\sqrt{1+(1,64-5,12S)/(1+S)}.
\end{aligned} \tag{73}$$

Диаграмма уровней кластера равностороннего ромба симметрии D_{3h} изображена на рисунке, характеристики которого равны:

$$\begin{aligned}
I_1 &= -1B_{2u} = -\alpha, \quad I_2 = -1A_{1g} = -(\alpha + 2,56\beta)/(1 + 2,56S) \approx -(\alpha + 2,56\beta), \\
\Delta_1 &= 1B_{3u} - 1B_{2u} = -(\beta - \alpha S)/(1 - S) \approx -\beta, \\
\Delta_2 &= 2A_{1g} - 1B_{2u} = -1,56(\beta - \alpha S)/(1 - 1,56S) \approx -1,56\beta, \\
\Delta_3 &= 1B_{3u} - 1A_g = -3,56(\beta - \alpha S)/(1 + 1,56S - 2,56S^2) \approx -3,56\beta, \\
\Delta &= \Delta_4 = 2A_g - 1A_g = -4,12(\beta - \alpha S)/(1 + S + 4S^2) \approx -4,12\beta, \\
D &= 4\alpha - 2 \cdot 1A_g - 2 \cdot 1B_{2u} = -5,12(\beta - \alpha S)/(1 + 2,56S) \approx -5,12\beta, \\
D' &= D/4 = -1,28(\beta - \alpha S)/(1 + 2,56S) \approx -1,28\beta.
\end{aligned} \tag{74}$$

МО объемного тетраэдрического кластера M_4 (см. рисунок) точечной группы T_d являются ГО с НП A_1 и T_2 , которые составляются действием оператора проектирования (6) на АО s_1 и s_1, s_2, s_3 трех атомов соответственно для одномерного A_1 и трехмерного T_2 НП с учетом их ортонормировки. Эти МО имеют вид

$$\begin{aligned} |1A_1\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/2\sqrt{1+3S}; & |T_2\rangle &= (s_1 + s_2 - s_3 - s_4)/2\sqrt{1-2S}, \\ & (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2\sqrt{1-2S}, & & (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)/2\sqrt{1-2S}, \end{aligned} \quad (75)$$

которым соответствуют уровни

$$1A_1 = \langle A_1 | \hat{F} | A_1 \rangle = (\alpha + 3\beta)/(1 + 3S) \approx \alpha - 3\beta, \quad 1T_2 = \langle T_2 | \hat{F} | T_2 \rangle = (\alpha - \beta)/(1 - S) \approx \alpha - \beta. \quad (76)$$

На рисунке изображена диаграмма уровней тетраэдрического кластера M_4 , параметры которого равны:

$$\begin{aligned} I_1 = -1T_2 &= -(\alpha - \beta)/(1 - S) \approx -(\alpha - \beta), \quad I_2 = -1A_1 = -(\alpha + 3\beta)/(1 + 3S) \approx -(\alpha + 3\beta), \\ \Delta = \Delta_1 = 1T_2 - 1A_1 &= 4(\alpha S - \beta)/(1 + 2S - 3S^2) \approx -4\beta, \\ D = 4\alpha - 2 \cdot 1A_1 - 2 \cdot 1T_2 &= \\ = 4(\alpha S + 3\beta S - 3\alpha S^2 - \beta)/(1 + 2S - 3S^2) &\approx -4\beta, \\ D' = D/4 &\approx -\beta. \end{aligned} \quad (77)$$

Таким образом, стабильность квадратного и тетраэдрического кластеров фактически одинакова ($D' = -\beta$), максимальна для ромбического ($D' = -1,28\beta$), немного меньше для линейного ($D' = -1,12\beta$) и минимальна для централизованного равностороннего треугольного кластера ($D' = -0,88\beta$).

М₅. По НП точечной группы симметрии $D_{\infty h}$ линейного кластера (см. рисунок) состояются ГО: две $|\Sigma_{g,1}^+\rangle$, $|\Sigma_{g,2}^+\rangle$ и $|\Sigma_{u,1}^+\rangle$, $|\Sigma_{u,2}^+\rangle$, явный вид которых задается, как и для молекулы M_2 , выражениями (20), (21) и такими же при замене $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 3$ и пренебрежении интегралом перекрывания:

$$\begin{aligned} |\Sigma_{g,1}^+\rangle &= (s_1 + s_2)/\sqrt{2}, & |\Sigma_{g,2}^+\rangle &= (s_3 + s_4)/\sqrt{2}, \\ |\Sigma_{u,1}^+\rangle &= (s_1 - s_2)/\sqrt{2}, & |\Sigma_{u,2}^+\rangle &= (s_3 - s_4)/\sqrt{2}, \end{aligned} \quad (78)$$

а также

$$|\Sigma_{g,3}^+\rangle = s_5. \quad (79)$$

Матричные элементы оператора \hat{F} и интегралы перекрывания между этими ГО равны:

$$\begin{aligned} \langle \Sigma_{g,1}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,1}^+ \rangle &= \langle \Sigma_{g,2}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,2}^+ \rangle = \langle \Sigma_{g,3}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,3}^+ \rangle = \langle \Sigma_{u,1}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{u,1}^+ \rangle = \\ &= \langle \Sigma_{u,2}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{u,2}^+ \rangle = \alpha, S, \\ \langle \Sigma_{g,1}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,2}^+ \rangle &= \langle \Sigma_{u,1}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{u,2}^+ \rangle = \beta, S, \quad \langle \Sigma_{g,1}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,3}^+ \rangle = \sqrt{2}\beta, \sqrt{2}S, \quad \langle \Sigma_{g,2}^+ | \hat{F}_1, \hat{1} | \Sigma_{g,3}^+ \rangle = 0, 0, \end{aligned} \quad (80)$$

где ради сокращения записей введен оператор $\hat{1}$, соответствующий интегралу перекрывания. По НП Σ_u^+ получаем уравнения:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = (\alpha - \varepsilon)^2 - (\beta - \varepsilon S)^2 = 0, \quad \begin{cases} c_1(\alpha - \varepsilon) + c_2(\beta - \varepsilon S) = 0, \\ c_1(\beta - \varepsilon S) + c_2(\alpha - \varepsilon) = 0, \end{cases} \quad (81)$$

которые аналогичны двухатомной молекуле M_2 (см. выше) с решениями

$$1\Sigma_u^+ = (\alpha + \beta)/(1 + S) \approx \alpha + \beta, \quad (82)$$

$$2\Sigma_u^+ = (\alpha - \beta)/(1 - S) \approx \alpha - \beta, \quad (83)$$

$$\begin{aligned} |1\Sigma_u^+\rangle &= (1\Sigma_{u,1}^+ + \Sigma_{u,2}^+)/\sqrt{2(1+S)} = (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2\sqrt{1+S}, \\ |2\Sigma_u^+\rangle &= (1\Sigma_{u,1}^+ - \Sigma_{u,2}^+)/\sqrt{2(1-S)} = (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)/2\sqrt{1-S}. \end{aligned} \quad (84)$$

Действительно, определив c_2/c_1 из первого и второго уравнения (81) соответственно, получим $c_2/c_1 = c_1/c_2$, $c_2^2 = c_1^2$, $c_2 = \pm c_1$, т.е. $|1\Sigma_u^+\rangle$ и $|2\Sigma_u^+\rangle$ имеют вид (80). По НП Σ_g^+ получим уравнения

$$\begin{vmatrix} (\alpha - \beta) & (\beta - \varepsilon S) & \sqrt{2}(\beta - \varepsilon S) \\ (\beta - \varepsilon) & (\alpha - \beta) & 0 \\ \sqrt{2}(\beta - \varepsilon S) & 0 & (\alpha - \beta) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & \sqrt{2} \\ 1 & x & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & x \end{vmatrix} = x^3 - 3x = x(x^2 - 3) = 0, \quad (85)$$

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 + \sqrt{2}c_3 = 0, \\ c_1 + c_2 x = 0, \\ \sqrt{2}c_1 + c_3 x = 0, \end{cases} \quad (86)$$

где x определяется согласно (39).

Решения уравнения (81) равны $x_1 = -\sqrt{3}$, $x_2 = 0$, $x_3 = \sqrt{3}$, и, следовательно,

$$1\Sigma_g^+ = (\alpha + \sqrt{3}\beta) / (1 + \sqrt{3}S) \approx \alpha + 1,73\beta, \quad (87)$$

$$2\Sigma_g^+ = \alpha, \quad 3\Sigma_g^+ = (\alpha - \sqrt{3}\beta) / (1 + \sqrt{3}S) \approx \alpha - 1,73\beta. \quad (88)$$

Решения системы (82):

при $x_2 = 0$, $c_1 = 0$, $c_2 = -\sqrt{2}c_3$, и c_3 из условия нормировки получим

$$|2\Sigma_g^+\rangle = (\Sigma_{g,3}^+ - \sqrt{2}\Sigma_{g,2}^+) / \sqrt{3} = (s_5 - s_3 - s_4) / \sqrt{3}; \quad (89)$$

при $x_1 = -\sqrt{3} = -1,73$, $c_1 = \sqrt{3}c_2 = \sqrt{3/2}c_3$, $c_2 = c_3/\sqrt{2}$ и c_3 из условия нормировки, в результате получим

$$\begin{aligned} |1\Sigma_g^+\rangle &= (\sqrt{3}|\Sigma_{g,1}^+\rangle + |\Sigma_{g,2}^+\rangle + \sqrt{2}\Sigma_{g,3}^+) / \sqrt{3(1 + \sqrt{3}S)} = \\ &= [\sqrt{3}(s_1 + s_2) + (s_3 + s_4) + \sqrt{2}s_5] / \sqrt{6(1 + \sqrt{3}S)}; \end{aligned} \quad (90)$$

при $x_3 = \sqrt{3} = 1,72$, $c_1 = -c_2\sqrt{3} = -\sqrt{3/2}c_3$, $c_2 = c_3/\sqrt{2}$ и c_3 из условия нормировки, в результате получим

$$\begin{aligned} |3\Sigma_g^+\rangle &= (\sqrt{3}\Sigma_{g,2}^+ - \sqrt{3}\Sigma_{g,1}^+ + \sqrt{2}\Sigma_{g,3}^+) / \sqrt{6(1 - \sqrt{3}S)} = \\ &= [(s_3 + s_4) - \sqrt{3}(s_1 + s_2) + \sqrt{2}s_5] / \sqrt{6(1 - \sqrt{3}S)}. \end{aligned} \quad (91)$$

Электронная структура линейного кластера M_5 изображена на рисунок и имеет следующие характеристики:

$$\begin{aligned} I_1 &= -2\Sigma_g^+ = \alpha, \quad I_2 = -1\Sigma_u^+ = -(\alpha + \beta) / (1 + S) \approx -(\alpha + \beta), \\ I_3 &= -1\Sigma_g^+ = -(\alpha + \sqrt{3}\beta) / (1 + \sqrt{3}S) \approx -\alpha + \sqrt{3}\beta = -\alpha + 1,732\beta, \\ \Delta_1 &= 2\Sigma_u^+ - 2\Sigma_g^+ = -(\beta - \alpha S) / (1 - S) \approx -\beta, \\ \Delta_2 &= 3\Sigma_g^+ - 2\Sigma_g^+ = -\sqrt{3}(\alpha S - \beta) / (1 - \sqrt{3}S) \approx -\sqrt{3}\beta = -1,723\beta, \\ \Delta_3 &= 2\Sigma_u^+ - 1\Sigma_u^+ = -2(\beta - \alpha S) / (1 - S^2) \approx -2\beta, \\ \Delta_4 &= 2\Sigma_u^+ - 1\Sigma_g^+ = -2,72(\beta - \alpha S) / (1 + 0,72S - 1,72S^2) \approx -2,72\beta, \\ \Delta = \Delta_5 &= 3\Sigma_g^+ - 1\Sigma_g^+ = 2\sqrt{3}(\alpha S - \beta) / (1 - 3S^2) \approx -2\sqrt{3}\beta = -3,44\beta, \end{aligned} \quad (92)$$

$$D = 5\alpha - 2 \cdot 1\Sigma_g^+ - 2 \cdot 1\Sigma_u^+ - 2\Sigma_g^+ = [5, 46(\alpha S - \beta) - 7, 92\beta S] / (1 + 2, 72s + 1, 72s^2) \approx -5, 46\beta,$$

$$D' = D/5 \approx -1, 05\beta.$$

В случае плоскостной структуры M_5 вида центрированного квадрата группы D_{4h} (см. рисунок) составляются ГО

$$\begin{aligned} |A_{1g,1}\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/2, & |A_{1g,2}\rangle &= s_5, & |E_u\rangle &= (s_1 + s_2 - s_3 - s_4)/2, \\ & & & & & (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)/2, & |B_{1g}\rangle &= (s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2, \end{aligned} \quad (93)$$

с матричными элементами и интегралами перекрывания

$$\langle A_{1g,1} | \hat{F} | A_{1g,1} \rangle = \langle B_{1g} | \hat{F} | B_{1g} \rangle = \langle E_g | \hat{F} | E_g \rangle = \alpha, \quad \langle A_{1g,1} | \hat{F}, \hat{1} | A_{1g,2} \rangle = 2\beta, 2S. \quad (94)$$

Следовательно,

$$1E_u = 1B_{1g} = \alpha, \quad |1E_u\rangle = |E_u\rangle, \quad |1B_{1g}\rangle = |B_{1g}\rangle, \quad (95)$$

а уровни $1A_{1g}$ и $2A_{1g}$ определяются из уравнения

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & 2(\beta - \varepsilon S) \\ 2(\beta - \varepsilon S) & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 2 \\ 2 & x \end{vmatrix} = x^2 - 4 = 0, \quad x_{1,2} = \pm 2, \quad (96)$$

$$1A_{1g} = (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx (\alpha - 2\beta), \quad 2A_{1g} = (\alpha - 2\beta)/(1 - 2S) \approx (\alpha - 2\beta), \quad (97)$$

где x выражается формулой (39). Соответствующие уровням $1A_{1g}$ и $2A_{1g}$ МО определяются из системы

$$\begin{cases} c_1 x + 2c_2 = 0, \\ 2c_1 + c_2 x = 0, \end{cases} \quad (98)$$

из которой при $x_1 = -2$, $c_1 = c_2$ и с учетом нормировки

$$|1A_g\rangle = (|1A_{1g,1}\rangle + |A_{1g,2}\rangle) / \sqrt{2(1+2S)} = [(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/\sqrt{2} + s_5] / \sqrt{2(1+2S)}, \quad (99)$$

при $x_2 = 2$, $c_1 = -c_2$ и с учетом нормировки

$$|2A_{1g}\rangle = (|1A_{1g,1}\rangle - |A_{1g,2}\rangle) / \sqrt{2(1-2S)} = [(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/\sqrt{2} - s_5] / \sqrt{2(1-2S)}. \quad (100)$$

Диаграмма уровней этого комплекса изображена на рисунке, а его характеристики равны

$$\begin{aligned} I_1 &= -B_{1g} = -1E_u = -\alpha, \\ I_2 &= -1A_{1g} = -(\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx -(\alpha + 2\beta), \\ \Delta_1 &= 2A_{1g} - 1B_{1g}, 1E_u = -2(\beta - \alpha S)/(1 - 2S) \approx -2\beta, \\ \Delta &= \Delta_2 = 2A_{1g} - 1A_{1g} = -4(\beta - \alpha S)/(1 - 4S^2) \approx -4\beta, \\ D &= 5\alpha - 2 \cdot 1A_{1g} - 3 \cdot 1E_u = -2(\beta - \alpha S)/(1 + 2S) \approx -2\beta, \\ D' &= D/5 \approx -0, 4\beta. \end{aligned} \quad (101)$$

Для правильного пятиугольного комплекса M_5 симметрии D_{5h} , согласно формулам (16) и (17), при $k = 0$ получим

$$x_1 = -2, \quad 1A'_1 = (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) \approx \alpha + 2\beta, \quad (102)$$

при $k = 1$

$$x_2 = -2\cos 72^\circ = -2 \cdot 0, 309 = -0, 62, \quad (103)$$

$$1E'_1 = (\alpha + 0, 62\beta)/(1 + 0, 62s) \approx \alpha + 0, 62\beta, \quad (104)$$

при $k = 2$

$$x_3 = -2\cos 144^\circ = -2 \cdot \cos(90^\circ + 54^\circ) = 2\sin 54^\circ = -2 \cdot 0, 809 = 1, 618, \quad (105)$$

$$1E'_2 = (\alpha - 1, 62\beta)/(1 - 1, 62S) \approx \alpha - 1, 62\beta. \quad (106)$$

Согласно выражению (11), методом циклических перестановок c_i ($i = 1, 2, \dots, 5$) определяются из системы

$$\begin{cases} c_1 + xc_2 + c_3 = 0, \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0, \\ c_3 + xc_4 + c_5 = 0, \\ c_4 + xc_5 + c_1 = 0, \\ c_5 + xc_1 + c_2 = 0, \end{cases} \quad (107)$$

где x определяется по формуле (39).

Для симметричных МО ($1A_1'$ и одна из $1E_1'$; $1E_2'$) $c_4 = c_3$, $c_5 = c_2$ система (107) приобретет вид

$$\begin{cases} c_1 + xc_2 + c_3 = 0, \\ c_2 + (x+1)c_3 = 0, \\ 2c_2 + xc_1 = 0, \end{cases} \quad (108)$$

откуда, определив из первого c_3 и затем c_2 из третьего, получим

$$c_3 = -c_1 - xc_2 = -c_1(1 - x^2/2) \quad (109)$$

или, определив из второго c_3 и из третьего c_3 , получим

$$c_3 = -c_2/(x+1) = xc_1/2(x+1). \quad (110)$$

Для антисимметричных МО (по одной из $1E_1'$ и $1E_2'$) $c_4 = -c_3$, $c_5 = -c_2$ и система приобретет вид

$$\begin{cases} c_1 + xc_2 + c_3 = 0, \\ c_2 + (x-1)c_3 = 0, \\ c_3 = -xc_2 + c_1 = 0, \\ xc_1 = 0, \end{cases} \quad (111)$$

откуда

$$c_1 = 0, c_3 = -c_2/(x+1) \text{ или } c_3 = -xc_2. \quad (112)$$

Тогда симметричные $|S\rangle$ и антисимметричные $|A\rangle$ МО запишутся в виде:

$$|S\rangle = [s_1 - x(s_2 + s_5)/2 - (1 - x^2/2)(s_3 + s_4)]c_1, \quad (113)$$

$$\begin{aligned} c_1 &= 1/\sqrt{1 + x^2/2 + (1 - x^2/2)(2 + 2S - 2xS + 2xS)(1 - x^2/2)} = \\ &= 1/\sqrt{3 - 1,5x + 0,5x^4 - 1,5x^2S + 2S - x^3S}; \end{aligned} \quad (114)$$

$$|A\rangle = [(s_2 - s_5) - x(s_3 - s_4)]c_2, \quad (115)$$

$$c_2 = 1/\sqrt{2 + 2x^2(1 - S) - 4xS}, \quad (116)$$

где c_1 и c_2 определены с условия нормировки $|S\rangle$ и $|A\rangle$.

Из (113) и (114) найдем симметричные МО:

при $x = -2$

$$|1A_1'\rangle = \sum_{i=1}^5 s_i / \sqrt{5(1 + 2S)}, \quad (117)$$

при $x = -0,618$

$$|1E_{1,1}'\rangle = [s_1 + 0,309(s_2 + s_5) - 0,809(s_3 - s_4)]/\sqrt{2,499(1 + 0,618S)}, \quad (118)$$

при $x = 1,618$

$$|1E'_{2,1}\rangle = [s_1 - 0,809(s_2 + s_5) + 0,309(s_3 + s_4)] / \sqrt{3,499(1-1,618S)}. \quad (119)$$

Из (107) и (108) найдем антисимметричные МО:
при $x = -0,618$

$$|1E'_{1,2}\rangle = [(s_2 + s_5) + 0,618(s_3 - s_4)] / \sqrt{2,764(1+0,618S)}, \quad (120)$$

при $x = 1,618$

$$|1E'_{2,2}\rangle = [(s_2 - s_5) - 1,618(s_3 - s_4)] / \sqrt{7,236(1-1,618S)}. \quad (121)$$

Диаграмма уровней циклического комплекса M_5 изображена на рис. 1, а его характеристики равны:

$$\begin{aligned} I_1 &= -1E'_1 = -(\alpha + 0,618\beta) / (1 + 0,618S) = -(\alpha + 0,618), \\ I_2 &= -1E'_1 = -(\alpha + 2\beta) / (1 + 2S) \approx -(\alpha + 2\beta), \\ \Delta_1 &= 2E'_1 - 1A'_1 = 1,382(\alpha S - \beta) / (1 + 2,618S + 1,236S^2) \approx -1,382\beta, \\ \Delta_2 &= 1E'_2 - 1E'_1 = -2,23(\alpha S - \beta) / (1 - S - S^2) \approx -2,236\beta, \\ \Delta &= \Delta_3 = 1E'_2 - 1A'_1 = -3,618(\alpha S - \beta) / (1 + 0,382S - 3,236S^2) \approx -3,618\beta, \\ D &= 5\alpha - 2 \cdot 1A'_1 - 3 \cdot 1E'_1 = -2(\beta - 0,694\alpha S + 1,057\beta S) / (1 + 2,618S + 1,236S^2) \approx -5,854\beta, \\ D' &= D/5 = -1,171\beta. \end{aligned} \quad (122)$$

В случае объемного комплекса симметрии D_{3h} вида правильной бипирамиды с соприкасающимися тремя атомами в основании и двумя неконтактирующими атомами (см. рисунок) действием оператора проектирования (6) получим следующие ГО:

$$\begin{aligned} |A'_{1,1}\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3) / \sqrt{3(1+2S)}, \quad |A'_{1,2}\rangle = (s_4 + s_5) / \sqrt{2}, \quad |A''_2\rangle = (s_4 - s_5) / \sqrt{2}, \\ |E'\rangle &= (2s_1 - s_2 - s_3) / \sqrt{6(1-S)}, \quad (s_2 - s_3) / \sqrt{2(1-S)}. \end{aligned} \quad (123)$$

Следовательно, по НП A''_2 и E' одноэлектронные уровни $1A''_2$ и $1E'$ равны диагональным матричным элементам оператора \hat{F} :

$$1A'' = \alpha, \quad |E'\rangle = (\alpha - \beta) / \sqrt{1-S} \approx \alpha - \beta. \quad (124)$$

Используя для НП A'_1 матричные элементы оператора \hat{F} и интегралы перекрытия $\hat{1}$

$$\begin{aligned} \langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,1} \rangle &= (\alpha + 2\beta) / (1 + 2S), \quad \langle A'_{1,2} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle = \alpha, \\ \langle A'_{1,1} | \hat{F}, \hat{1} | A'_{1,2} \rangle &= \sqrt{6/(1+2S)}\beta, \quad \sqrt{6/(1+2S)}S, \end{aligned} \quad (125)$$

одноэлектронные уровни являются решениями секулярного уравнения:

$$\begin{aligned} &\begin{vmatrix} (\alpha + 2\beta)/(1+2S) - \varepsilon & \sqrt{6/(1+2S)}(\beta - \varepsilon S) \\ \sqrt{6/(1+2S)}(\beta - \varepsilon S) & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} [(\alpha - \varepsilon) + 2(\beta - \varepsilon S)]/(1+2S) - \varepsilon & \sqrt{6/(1+2S)}(\beta - \varepsilon S) \\ \sqrt{6/(1+2S)}(\beta - \varepsilon S) & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} (x+2)/(1+2S) & \sqrt{6/(1+2S)} \\ \sqrt{6/(1+2S)} & x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (x+2)/\sqrt{6(1+2S)} & 1 \\ 1 & x\sqrt{(1+2S)/6} \end{vmatrix} = \\ &= x(x+2)/6 - 1 = 0 \end{aligned} \quad (126)$$

$$\begin{aligned} x(x+2) - 6 &= 0, \quad x^2 + 2x - 6 = 0, \\ x_{1,2} &= -1 \pm \sqrt{7} = -1 \pm 2,645, \quad x_1 = -3,645, \quad x_2 = 1,645, \end{aligned} \quad (127)$$

$$1A'_1 = (\alpha + 3, 645\beta)/(1 + 3, 645S) \approx \alpha + 3, 65\beta,$$

$$2A'_1 = (\alpha - 1, 645\beta)/(1 - 1, 645S) \approx \alpha - 1, 65\beta,$$

где x выражается формулой (39). Коэффициенты c_1 и c_2 МО $|1A'_1\rangle$ и $|2A'_1\rangle$ вычислим из системы однородных уравнений

$$\begin{cases} c_1(x+2)/\sqrt{6(1+2S)} + c_2 = 0, \\ c_1 + c_2 x \sqrt{(1+2S)}/6 = 0, \end{cases} \quad (128)$$

из первого и второго уравнения получим соответственно

$$c_2 = -c_1(x+2)/\sqrt{6(1+2S)}, \quad (129)$$

$$c_1 = -c_2 x / \sqrt{6/(1+2S)}.$$

Выражения (128) и (129) приводят к одному и тому же результату, например, (128):

$$|nA'_1\rangle = c_2 \left(|A'_{1,2}\rangle - x \sqrt{6/(1+2S)} |A'_{1,1}\rangle \right), \quad n = 1, 2. \quad (130)$$

Коэффициент c_2 определим из условия нормировки

$$c_2 = 1 / \sqrt{1 + 6x^2/(1+2S) - 12xS/(1+2S)}, \quad (131)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} |nA'_1\rangle &= \left(|A'_{1,2}\rangle - x \sqrt{6/(1+2S)} |A'_{1,1}\rangle \right) / \sqrt{1 + 6x^2/(1+2S) - 12xS/(1+2S)}, \\ |1A'_1\rangle &= \left(|A'_{1,2}\rangle + 3, 645 \sqrt{6/(1+2S)} |A'_{1,1}\rangle \right) / \sqrt{1 + 79, 776/(1+2S) + 43, 740S/(1+2S)}, \\ |2A'_1\rangle &= \left(|A'_{1,2}\rangle - 1, 645 \sqrt{6/(1+2S)} |A'_{1,1}\rangle \right) / \sqrt{1 + 16, 230/(1+2S) + 19, 740S/(1+2S)}. \end{aligned} \quad (132)$$

Диаграмма уровней этого комплекса изображена на рисунке, а его характеристики равны:

$$\begin{aligned} I_1 &= -1A'_2 = -\alpha, \quad I_2 = -1E' = -(\alpha - \beta)/(1 - S) \approx -(\alpha - \beta), \\ I_3 &= -1A'_1 = -(\alpha + 3, 645\beta)/(1 + 3, 645S) \approx -(\alpha + 3, 645\beta), \\ \Delta_1 &= 2A'_1 - 1E' = 0, 645(\alpha S - \beta)/(1 - 2, 645S + 1, 645S^2) \approx -0, 645\beta, \\ \Delta_2 &= 1E' - 1A'_2 = (\alpha S - \beta)/(1 - S) \approx -\beta, \\ \Delta_3 &= 2A'_1 - 1A'_2 = 1, 645(\alpha S - \beta)/(1 - 1, 645S) \approx -1, 645\beta, \\ \Delta_4 &= 1E' - 1A'_1 = 4, 645(\alpha S - \beta)/(1 + 2, 645S - 3, 645S^2) \approx -4, 645\beta, \\ \Delta &= \Delta_5 = 2A'_1 - 1A'_1 = 5, 290(\alpha S - \beta)/(1 + 2S - 6S^2) \approx -5, 290\beta, \\ D &= 5\alpha - 2 \cdot 1A'_1 - 2 \cdot 2A'_2 - 1E' = \\ &= \left[6, 290(\alpha S - \beta - 10, 935S^2) \right] / (1 + 2, 645S - 3, 645S^2) \approx -6, 290\beta, \\ D' &= D/5 = -1, 260\beta. \end{aligned} \quad (133)$$

Рассмотрим бипирамидный комплекс симметрии D_{3h} с соприкасающимися атомами 4, 5 и, следовательно, атомы 1, 2 и 3 раздвинуты (см. рисунок). Действием оператора (6) составим ГО:

$$\begin{aligned} |A'_{1,1}\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3) / \sqrt{3}, \quad |A'_{1,2}\rangle = (s_4 + s_5) / \sqrt{2(1+S)}, \quad |A''_2\rangle = (s_4 - s_5) / \sqrt{2(1-S)}, \\ |E'\rangle &= (2s_1 - s_2 - s_3) / \sqrt{6}, \quad (s_2 - s_3) / \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (134)$$

Уровни $1A'_2$ и $1E'$ равны диагональным матричным элементам оператора \hat{F} :

$$1A'_2 = (\alpha - \beta)/(1 - S) \approx (\alpha - \beta), \quad 1E' = \alpha. \quad (135)$$

Используя (134) по НП $1A'_1$, получим матричные элементы оператора \hat{F} и интеграл перекрывания $\hat{1}$:

$$\begin{aligned} \langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,1} \rangle &= \alpha, \quad \langle A'_{1,2} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle = (\alpha + \beta)/(1 + S), \\ \langle A'_{1,1} | \hat{F}, \hat{1} | A'_{1,2} \rangle &= \sqrt{6/(1 + 2S)}\beta, \quad \sqrt{6/(1 + 2S)}S. \end{aligned} \quad (136)$$

Уровни $1A'_1$ и $2A'_1$ являются решениями секулярного уравнения

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{cc} \alpha - \varepsilon & \sqrt{6/(1 + 2S)}(\beta - \varepsilon S) \\ \sqrt{6/(1 + 2S)}(\beta - \varepsilon S) & (\alpha + 2\beta)/(1 + 2S) - \varepsilon \end{array} \right| = \\ &= \left| \begin{array}{cc} \alpha - \varepsilon & \sqrt{6/(1 + 2S)}(\beta - \varepsilon S) \\ \sqrt{6/(1 + 2S)}(\beta - \varepsilon S) & [(\alpha - \varepsilon) + 2(\beta - \varepsilon S)]/(1 + 2S) \end{array} \right| = \\ &= \left| \begin{array}{cc} x & \sqrt{6/(1 + 2S)} \\ \sqrt{6/(1 + 2S)} & (x + 2)/(1 + 2S) \end{array} \right| = 0, \\ & x(x + 1)/(1 + S) - 6/(1 + S) = 0 \\ & x(x + 1) - 6 = 0, \quad x^2 + x - 6 = 0, \\ & x_{1,2} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} + 6} = -\frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{25}{4}} = -0,5 \pm 2,5, \\ & x_1 = -3, \quad x_2 = 2. \end{aligned} \quad (137)$$

Подставив x_1 и x_2 в (6), получим

$$1A'_1 = (\alpha + 3\beta)/(1 + 3S) \approx (\alpha + 3\beta), \quad 2A'_1 = (\alpha - 2\beta)/(1 - 3S) \approx (\alpha - 2\beta). \quad (138)$$

Коэффициенты c_1 и c_2 МО $|1A'_1\rangle$ и $|2A'_1\rangle$ являются решениями однородных уравнений

$$\begin{cases} xc_1 + \sqrt{6/(1 + S)}c_2 = 0, \\ \sqrt{6/(1 + S)}c_1 + (x + 1)c_2/(1 + S) = 0. \end{cases} \quad (139)$$

Например, из первого уравнения определим c_2 :

$$c_2 = -x\sqrt{(1 + S)}/6c_1, \quad (140)$$

тогда

$$\begin{aligned} |nA'_1\rangle &= (c_1 |A'_{1,2}\rangle - x\sqrt{(1 + S)} |A'_{1,1}\rangle) = (|A'_{1,2}\rangle - x\sqrt{(1 + S)} |A'_{1,1}\rangle) / \sqrt{1 + x^2(1 + S) - 2\sqrt{6}xS}, \\ & n = 1, 2, \end{aligned} \quad (141)$$

где коэффициент c_1 получен из условия нормировки $\langle nA'_1 | nA'_1 \rangle = 1$:

$$c_1 = 1 / \sqrt{1 + x^2(1 + S) - 2x\sqrt{1 + S}\sqrt{6/(1 + S)}S} = 1 / \sqrt{1 + x^2(1 + S) - 2\sqrt{6}xS}. \quad (142)$$

Таким образом, $|1A'_1\rangle$ и $|2A'_1\rangle$ МО приобретут вид

$$\begin{aligned} |1A'_1\rangle &= (|A'_{1,1}\rangle + 3\sqrt{1 + S} |A'_{1,2}\rangle) / \sqrt{1 + 9(1 + S) + 6\sqrt{6}S}, \\ |2A'_1\rangle &= (|A'_{1,1}\rangle - 2\sqrt{1 + S} |A'_{1,2}\rangle) / \sqrt{1 + 4(1 + S) - 4\sqrt{6}S}. \end{aligned} \quad (143)$$

Диаграмма уровней этого комплекса изображена на рисунке и его характеристики равны:

$$\begin{aligned} I_1 &= -1E' = -\alpha, \\ I_2 &= -1A'_1 = -(\alpha + 3\beta)/(1 + 3S) \approx -(\alpha + 3\beta), \\ \Delta_1 &= 1A'_2 - 1E' = -(\beta - \alpha S)/(1 - S) \approx -\beta, \\ \Delta_2 &= 2A'_1 - 1E' = -2(\beta - \alpha S)/(1 - 2S) \approx -2\beta, \\ \Delta_3 &= 1E' - 1A'_1 = 3(\alpha S - \beta)/(1 + 3S) \approx -3\beta, \end{aligned} \quad (144)$$

$$\begin{aligned}\Delta &= \Delta_4 = 2A'_1 - 1A'_1 = 5(\alpha S - \beta)/(1 + S - 6S^2) \approx -5\beta, \\ D &= 5\alpha - 1 \cdot 1A'_1 - 3 \cdot 1E' = -6(\beta - \alpha S)/(1 + 3S) \approx -6\beta, \\ D' &= D/5 \approx -1,2\beta.\end{aligned}$$

В случае тетраэдрического объемноцентрированного комплекса симметрии T_d действием оператора (6) получим ГО:

$$\begin{aligned}|A'_{1,1}\rangle &= (s_1 + s_2 + s_3 + s_4)/2; \quad |A'_{1,2}\rangle = s_5; \quad |T_2\rangle = (s_1 + s_2 - s_3 - s_4)/2, \\ &(s_1 - s_2 + s_3 - s_4)/2, \quad (s_1 - s_2 - s_3 + s_4)/2.\end{aligned}\quad (145)$$

Следовательно, трижды вырожденный уровень $1T_2$ определится диагональным матричным элементом \hat{F} с МО $|T_2\rangle$:

$$1T_2 = \langle T_2 | \hat{F} | T_2 \rangle = \alpha, \quad |1T_2\rangle = |T_2\rangle. \quad (146)$$

По НП A_1 , учитывая матричные элементы

$$\langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,1} \rangle = \langle A'_{1,2} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle = \alpha, \quad \langle A'_{1,1} | \hat{F} | A'_{1,2} \rangle = \beta, S, \quad (147)$$

уровни определяются из векового уравнения

$$\begin{aligned}\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta - \varepsilon S \\ \beta - \varepsilon S & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = x^2 - 1 = 0, \\ x_{1,2} = \pm 1.\end{aligned}\quad (148)$$

Подставив x_1 и x_2 в (39), получим

$$\begin{aligned}1A'_1 &= (\alpha + \beta)/(1 + S), \\ 2A'_1 &= (\alpha - \beta)/(1 - S).\end{aligned}\quad (149)$$

Коэффициенты c_1 и c_2 определим из системы однородных уравнений

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0, \\ c_1 + c_2 x = 0. \end{cases}\quad (150)$$

Из первого и второго, соответственно, получим $c_2 = -c_1 x$ и $c_1 = c_2 x$, откуда

$$c_2/c_1 = c_1/c_2, \quad c_2^2 = c_1^2, \quad c_2 = \pm c_1. \quad (151)$$

Таким образом, МО $|1A_1\rangle$ и $|2A_1\rangle$ задаются выражениями

$$\begin{aligned}|1A_1\rangle &= (|A_{1,1}\rangle + |A_{1,2}\rangle) c_1 = (|A_{1,1}\rangle + |A_{1,2}\rangle) / \sqrt{2(1+S)}, \\ |2A_1\rangle &= (|A_{1,1}\rangle - |A_{1,2}\rangle) c_1 = (|A_{1,1}\rangle - |A_{1,2}\rangle) / \sqrt{2(1-S)},\end{aligned}\quad (152)$$

где c_1 определены из условия нормировки $\langle 1A_1 | 1A_1 \rangle = \langle 2A_1 | 2A_1 \rangle = 1$. Диаграмма уровней этого комплекса изображена на рисунке и его характеристики равны:

$$\begin{aligned}I_1 &= -1T_2 = -\alpha, \\ I_2 &= -1A_1 = -(\alpha + \beta)/(1 + S) \approx -(\alpha + \beta), \\ \Delta_1 &= 2A_1 - 1T_2 = -(\beta - \alpha S)/(1 - S) \approx -\beta, \\ \Delta_2 &= 1T_2 - 1A_1 = (\alpha S - \beta)/(1 + S) \approx -\beta, \\ \Delta &= \Delta_3 = 2A_1 - 1A_1 = -2(\beta - \alpha S)/(1 - S^2) \approx -2\beta, \\ D &= 5\alpha - 2 \cdot 1A_1 - 3 \cdot 1T_2 = -2(\beta - \alpha S)/(1 + S) \approx -2\beta, \\ D' &= D/5 \approx -0,4\beta.\end{aligned}\quad (153)$$

Таким образом, стабильность комплексов M_5 падает в ряду: бипирамида с соприкасающимися тремя атомами основания ($D' = -1,269\beta$), двумя атомами в вершинах ($D' = -1,2\beta$), пятиугольник ($D' = -1,171\beta$), линейная структура ($D' = -0,544\beta$), центрированные квадрат и тетраэдр с фактически одинаковой стабильностью ($D' = -0,4\beta$).

Характеристики кластеров M_n s -элементов в единицах $|\beta|$ при нуле отсчета $\alpha = 0$ и $S = 0$

n	c	I_1	I_2	Δ_1	Δ_2	Δ	D	D'
2	Л	-1	0	2		2	2	1
3	Л	0	1,41	1,41	2,82	2,82	2,82	0,94
	М	-1	2	3		3	3	1
4	Л	0,62	1,62	1,24	2,24	3,24	4,48	1,12
	ЦМ	0	-1,73	1,73	3,5	3,5	3,5	0,88
	М	1	2	2	4	4	4	1
	Р	0	2,56	1	1,56	4,12	5,12	1,28
	Т	1	3	4	-	4	4	1
5	Л	0	1	1	1,72	3,44	5,46	1,09
	ЦМ	0	2	2	4	4	2	0,4
	М	0,618	2	1,382	2,236	3,618	5,854	1,171
	БП1	0	-1	0,645	1	5,290	6,290	1,260
	БП2	0	3	1	2	5	6	1,2
	ТЦ	0	1	1	1	2	2	0,4

Примечание. Л — линейная, М — правильный многоугольник, ЦМ — центрированный правильный многоугольник, Р — правильный ромб, Т — тетраэдр, БП1 и БП2 — бипирамида с соприкасающимися тремя в основании и двумя в вершинах атомами, ТЦ — центрированный тетраэдр.

Характеристики всех комплексов M_n ($n = 2, 3, \dots, 5$) при нуле отсчета $\alpha = 0$ для одного и того же s -элемента и $S = 0$ в единицах β (α и $\beta < 0$) сведены в таблицу, из которой следуют закономерности их изменения с увеличением n , при переходе от одной структуры к другой и от одного элемента к другому (щелочные — Rb, Cs, Na, K, Li; щелочноземельные — Ba, Sr, Be, Ca, Mg; благородные — Au, Ag, Cu и Zn, Cd, Hg). Эти закономерности сформулированы ниже в выводах. Кластеры с большим числом атомов будут рассмотрены в дальнейшем.

ВЫВОДЫ

1. Атомы с оболочкой ns^2 (благородные газы; щелочноземельные металлы; Zn, Cd, Hg) не могут образовывать кластеры, поскольку все валентные уровни заполнены и эффекты "связывания" не компенсируют "разрыхлением".

2. Закономерности изменения потенциалов ионизации I_1 , I_2 и т.д. определяются матричным элементом α (см. (22), (35), (53), (61), (64), (73), (76), (92), (122), (153)), модуль которого больше модуля резонансного β матричного элемента между s -АО двух близких атомов (α , $\beta < 0$, $|\alpha| < |\beta|$). Таким образом, потенциалы ионизации увеличиваются в рядах Rb, Cs, Na, K, Li и Au, Ag, Cu, а также и при переходе от первого ко второму ряду и к H.

3. Характеристики Δ_1 , Δ_2 , Δ , D и D' практически не зависят от α (т.е. от типа s -элемента) и определяются параметром β , уменьшающимся с увеличением главного квантового числа n (растет расстояние между соседними контактирующимися атомами). Таким образом, для каждой структуры кластера значение вышеуказанных параметров уменьшается.

4. С увеличением числа атомов значение Δ_1 , Δ_2 убывает и Δ , D , D' (т.е. расщепление и стабильность) растет в линейном, а в правильном многоугольном и объемных комплексах (Т, БП1, БП2) неравномерно и с насыщением. Этот важный вывод дает возможность при переходе к кристаллическому состоянию оценить ширину зон и стабильность из величин расщеплений и стабильности для кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластеры и наноматериалы. — К.: Академперіодика, 2001.

2. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лисов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. – Киев: Академ-періодика, 2002.
3. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Коротченко О.О., Смик С.Ю. Квантовые низкоразмерные системы. – Киев: Академперіодика, 2003.
4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986.
5. Ильин А.П., Яблуновский Г.В., Яворовский Н.А. Кластеры в газовой среде. – Новосибирск: Наука, 1987.
6. Андриевский Р.А., Глязер А.М. // Физика металлов и металловедение. – 2000. – **89**, № 1. – С. 56 – 112.
7. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000.
8. Майборода В.П., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. Структурные аспекты теории плавления и затвердения. – Киев: Академперіодика, 2002.
9. Суздаев И.П., Суздаев П.И. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 3. – С. 203 – 240.
10. Wood D.M. // Phys. Rev. Lett. – 1981. – **46**. – P. 749.
11. Penzar Z., Ekardt W. // Z. Phys. D. Mol. Clusters. – 1990. – **17**. – S. 69.
12. Mie G. // Ann. Phys. (Germany). – 1998. – **25**. – S. 377.
13. Knight W.D., Clemenger K., de Heer W.A., Saunders W.A. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1985. – **31**. – P. 25.
14. Brechinguac C., Cahurac Ph., Carlier F. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1992. – **189**. – P. 28.
15. Noskova N.I. The nanocrystalline alloys: Structure and properties. // Nanostructured materials. Science and technology / Eds. G.-M. Chow, N. I. Noskova. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1998. – P. 93 – 119.
16. Zasukha V.A., Volkov S.V. // Inst. Quant. Chem. – 1979. – **16**. – P. 761 – 767; 1985. – **28**. – P. 17 – 26; 1986. – **29**. – P. 1815 – 1824.
17. Zasukha V.A. // J. Phys. C: Sci. St. Phys. – 1987. – **20**. – P. 1928 – 1935.
18. Zasukha V.A. // Chem. Phys. Lett. – 1988. – **144**. – P. 382 – 386.
19. Zasukha V.A. // Ibid. – 1990. – **167**. – P. 382 – 386.
20. Zasukha V.A. // Chem. Phys. – 1988. – **7**, N 10. – P. 289 – 295.
21. Засуха В.А. // Физика твердого тела. – 1990. – **32**, № 3. – С. 364 – 377.
22. Cox A.J., Lounderback J.G., Apsel S.J., Bloomfield L.A. // Phys. Rev. B. Condens. Matter. – 1994. – **49**. – P. 12295 – 12310.
23. Jarrold M.F. Clusters of atoms and molecules / Ed. H. Haberland. – Berlin, Acidelberg: Springer – Verlag, 1994. – P. 315 – 329.
24. Засуха В.А. Квантовая химия координационных конденсированных систем. – Киев: Наук. думка, 1985.
25. Засуха В.А. Внутри- и межкомплексные квантовые переходы в конденсированных средах: Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1991.
26. Засуха В.А. Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников. Сб. – Новосибирск: Наука, 1975.
27. Засуха В.А. Изучение адсорбции двухатомных молекул на переходных металлах четвертого периода методом молекулярных орбиталей: Автореф. ... дис. канд. физ.-мат. наук. – М.: ИХФ АН СССР, 1971.
28. Khirumenko L.I., Zasukha V.A., Pomosov Yu.V., Sosnin M.G. // Physica B. – 2001. – **308-310**. – P. 301 – 308.
29. Засуха В.А., Присяжный В.Д., Лысин В.И. и др. // Расплавы. – **202**, № 1. – С. 54 – 61.
30. Засуха В.А. // Оптика и спектроскоп. – 1990. – **69**, № 4. – С. 334 – 342; 1987. – **63**, № 6. – С. 1305 – 1312; 1989. – **66**, № 5. – С. 109 – 113.
31. Засуха В.А. // Хим. физика. – 1988. – **7**, № 10. – С. 1353 – 1358; 1991. – **10**, № 3. – С. 369 – 377; 1993. – **12**, № 12. – С. 1625 – 1627.
32. Засуха В.А. // Теорет. эксперим. химия. – 1974. – **10**, № 3. – С. 150 – 160.
33. Хохитрассер Р. Молекулярные аспекты симметрии. – М.: Мир, 1968.
34. Вигнер Е. Теория групп. – М.: ИЛ, 1961.
35. Паулинг Л. Природа химической связи. – М., Л.: Гостехиздат, 1947.