

Графическое изображение атомных орбиталей

*Д. И. Мычко, доцент кафедры неорганической химии, кандидат химических наук;
А. Н. Рябцев, доцент кафедры органической химии, кандидат химических наук
(Белорусский государственный университет)*

В этом году исполняется 80 лет с тех пор, как Г. Уайт предложил графическое изображение атомных орбиталей s -, p -, d - и f -электронов.

Экспериментально доказано, что электрон обладает как корпускулярными свойствами, т. е. имеет массу покоя m_e и определённый отрицательный заряд $-e$, так и волновыми свойствами: при взаимодействии электронного пучка с кристаллической решёткой никеля получается дифракционная картина (опыт Дэвиссона—Джермера, 1925 г.).

Математически волновое движение описывается дифференциальным уравнением второго порядка, которое в трёхмерном декартовом пространстве выглядит так:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2},$$

где c — скорость распространения волны, t — время, а Φ — волновая функция, характеризующая смещение точки, совершающей колебание, от положения равновесия.

Поскольку электростатические силы притяжения электрона к ядру не дают ему возможности покинуть атом без приложения энергии извне, то электрон в атоме можно рассматривать как «стоячую волну», наподобие той, которая возникает при колебании струны, закреплённой на двух концах. Кроме этого, сосредоточенный на ядре положительный заряд, действующий на электрон, будет создавать сферически симметричное электростатическое поле, а это требует использования в волновом уравнении сферических, а не прямоугольных декартовых координат.

Сферической называют такую систему координат, в которой для указания

положения точки в пространстве используются следующие параметры: r , θ , φ , где r — радиус-вектор полярных координат: расстояние точки до начала координат, θ и φ — зенитный и азимутальный углы соответственно.

Прямоугольная (Декартова) система координат связана со сферической следующим соотношением:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ y &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ z &= r \cos \theta, \end{aligned}$$

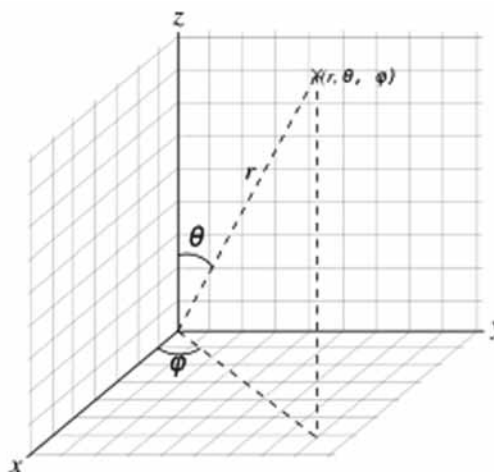


Рисунок 1 — Сферическая система координат

В 1926 году, взяв за основу уравнение трёхмерной стоячей волны в сферических координатах, с учётом энергии кулоновского притяжения электрона к ядру с зарядом $+Ze$, Шрёдингер предложил уравнение, позволяющее находить функции, описывающие состояние одноэлектронного, так называемого водородоподобного атома, а также энергии соответствующих состояний.

В сферических координатах уравнение Шрёдингера записывается в виде:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0,$$

где E — полная, а $-\frac{Ze^2}{r}$ — потенциальная энергия электрона, e — заряд электрона, r — расстояние от электрона до ядра.

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}.$$

Для того чтобы решить это уравнение, необходимо разделить переменные, поэтому искомую волновую функцию $\psi(r, \theta, \varphi)$ представляют в виде произведения трёх независимых функций $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$.

Разделение переменных приводит к получению трёх уравнений, в каждом из которых фигурирует только один из трёх независимых параметров: r , θ и φ . Процесс разделения переменных, а также само решение полученных уравнений становятся возможными только при введении трёх целочисленных величин, называемых **квантовыми числами**: n , l и m , от которых зависят получаемые возможные решения:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi).$$

Таблица 1 — Наборы значений квантовых чисел для различных атомных орбиталей (АО)

n	l	m	Число АО	Обозначение АО
1	0	0	Одна	1s
2	0	0	Одна	2s
	1	-1, 0, 1	Три	2p
3	0	0	Одна	3s
	1	-1, 0, 1	Три	3p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	Пять	3d
4	0	0	Одна	4s
	1	-1, 0, 1	Одна	4p
	2	-2, -1, 0, 1, 2	Три	4d
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	Пять	4f

Две последние функции — $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ — зависят только от углов θ и φ , а не от расстояния r , поэтому их, после их нахождения путём решения уравнения, часто объединяют в виде функций

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi),$$

которые представляют собой **сферические гармоники**, и полностью определяют угловую зависимость волновой функции электрона. Поэтому их называют

Таким образом, решениями уравнения Шрёдингера являются **волновые функции** $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ с определённым набором значений квантовых чисел n , l , m , которые описывают состояние электрона в атоме. Эти функции и называют **атомными орбиталями** водородоподобного атома. Каждая атомная орбиталь имеет строго определённую комбинацию значений n , l , m и соответствующие ей энергию, форму и ориентацию в пространстве.

Числа n , l и m называют соответственно главным, орбитальным и магнитным квантовыми числами.

Атомные орбитали принято обозначать в зависимости от величины квантового числа l , малыми буквами латинского алфавита: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$) по начальным буквам серий линий, присутствующих в оптических спектрах атомов: *sharp* (резкая), *principal* (главная), *diffuse* (диффузная) и *fundamental* (фундаментальная).

Допустимые значения квантовых чисел строго взаимосвязаны (табл. 1).

угловой составляющей волновой функции. Тогда решения уравнения Шрёдингера — **волновые функции** (ψ) — можно представить в форме произведения радиальной составляющей $R_{nl}(r)$ и угловой $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, т. е.:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Радиальная составляющая отвечает за характер изменения волновой функции по мере удаления от ядра, и её вид

зависит только от расстояния (r), а угловая составляющая — только от угловых координат θ и φ .

Число сферических гармоник с заданным значением l равно $2l + 1$, или числу допустимых значений квантового числа m . Например, при $l = 0$ $m = 0$, при $l = 1$ $m = 0, \pm 1$, при $l = 2$ $m = 0, \pm 1, \pm 2$, при $l = 3$ $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ (табл. 1).

Наиболее простую форму имеет решение Φ -уравнения:

$$\Phi(\varphi) = \text{const} \cdot e^{im\varphi},$$

где $i = \sqrt{-1}$ — «мнимая единица». Если $l = 0$, то и $m = 0$ (это s -орбиталь), и мнимая единица исчезает, так как $\text{const} \cdot e^{i0\varphi} = \text{const}$. Решение Θ -уравнения для случая $l = 0$, $m = 0$ также даёт $\Theta_{lm}(\theta) = \text{const}$. Следовательно, данная угловая функция не зависит ни от θ , ни от φ , т. е. её изображение представляет собой сферу (рис. 2).

Если $l = 1$ (p -орбитали), то m может принимать значения $0, \pm 1$. Для значения $m = 0$ решение Θ -уравнения выглядит как

$$\Theta_{lm}(\theta) = \text{const} \cdot \cos\theta,$$

а решением Φ -уравнения, как и в предыдущем случае:

$$\Phi(\varphi) = \text{const} \cdot e^{i0\varphi},$$

т. е. является const .

Таким образом, функция, описывающая угловую зависимость данной p -орбитали максимальна при $\theta = 0$ ($\cos\theta = 1$), минимальна с противоположным знаком при $\theta = \pi$ ($\cos\theta = -1$), и обращается в ноль при $\theta = \frac{\pi}{2}$, и при этом не зависит от φ (табл. 2). Такими свойствами обладает изображение p_z -гармоники, представленной на рисунке 2.

Однако при $m = \pm 1$, два соответствующих решения Φ -уравнения: $\text{const} \cdot e^{+i\varphi}$ и $\text{const} \cdot e^{-i\varphi}$ получаются мнимыми! Чтобы выйти из этого положения, пользуются тем обстоятельством, что решения уравнения Шрёдингера, характеризующиеся одинаковыми значениями энергии, можно складывать друг с другом и вычитать друг из друга в любых пропорциях. Складывая и вычитая мнимые сферические гармоники, т. е. выполняя линейные комбинации $e^{+i\varphi} + e^{-i\varphi}$ и $e^{+i\varphi} - e^{-i\varphi}$ и преобразуя их с помощью соотношения

Эйлера $e^{\pm i\varphi} = \cos\varphi \pm i \sin\varphi$, получаем две действительные Φ -функции:

$$\Phi(\varphi) = \text{const} \cdot \cos\varphi \text{ и } \Phi(\varphi) = \text{const} \cdot \sin\varphi.$$

Умножив их на соответствующее решение Θ -уравнения, которое в данном случае выражается как

$$\Theta_{lm}(\theta) = \text{const} \cdot \sin\theta,$$

получим (табл. 2):

$$Y(\theta, \varphi) = \text{const} \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \text{ и}$$

$$Y(\theta, \varphi) = \text{const} \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi.$$

Если сравнить выражения для $Y(\theta, \varphi)$ -функции с формулами перевода декартовых координат в сферические, то можно идентифицировать эти действительные орбитали как p_x и p_y , соответственно. Разумеется, в данном виде их квантовые числа m являются неопределёнными, зато такие функции можно изображать в действительном пространстве (рис. 2).

Аналогично этому, при $l = 2$ $m = 0, \pm 1, \pm 2$ снова получается только одна действительная d -орбиталь, а остальные четыре — в мнимом виде.

Вышеописанным приёмом пользуются и для получения действительных гармоник для d -орбиталей, поэтому изображение одной из этих орбиталей (той единственной, которая сразу получается в действительной форме) резко отличается от изображений всех остальных (потому что они были получены из мнимых функций путём линейных комбинаций).

Математические выражения, описывающие угловую составляющую атомных орбиталей с различными значениями квантовых чисел l и m , представлены в таблице 2.

Чем интересна $Y(\theta, \varphi)$ -функция?

Дело в том, что графическое изображение полной волновой функции ψ_{nlm} (точнее говоря, её модуля или квадрата модуля) частицы в трёхмерном пространстве невозможно. Её же угловую зависимость визуализируют различными способами. В одном из них используют трёхмерное изображение (аналогичное полярному графику), полагая радиальную функцию постоянной, т. е. $R(r) = \text{const}$, и умножая её на значения $Y(\theta, \varphi)$, получаемые при различных значениях соответствующих углов. Вид этих функций для s -, p - и d -состояний представлен на рисунке 2.

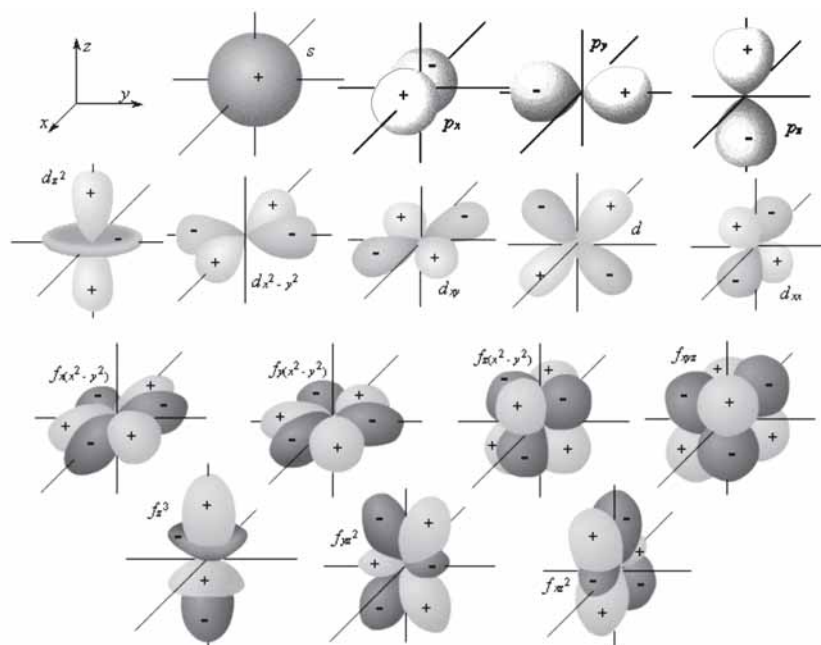


Рисунок 2 — Изображение s -, p -, d - и f -орбиталей (в сферических координатах, соотнесённых с декартовыми координатами) (рис. chemistry.ru/course/theory.html)

Таблица 2 — Вид угловой составляющей волновой функции для значений l и m , представляющих наибольший интерес в химии

l	m	Символ атомной орбитали	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	s	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	$\pm 1^*$	p_y	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cdot \sin \varphi$
	0	p_z	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$
	$\pm 1^*$	p_x	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cdot \cos \varphi$
2	$\pm 2^*$	d_{xy}	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi$
	$\pm 1^*$	d_{yz}	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cdot \sin \varphi$
	0	d_{z^2}	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1^*$	d_{xz}	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cdot \cos \varphi$
	$\pm 2^*$	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi$

* Значение квантового числа m в данных случаях неопределённо, поскольку приводимые действительные функции получены путём линейной комбинации мнимых функций с конкретными значениями m .

Физическую интерпретацию (или, как ещё говорят, физический смысл) имеет не сама волновая функция, т. е. *атомная орбиталь*, а её квадрат — $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$: *квадрат волновой функции описывает пространственное распределение плотности вероятности нахождения электрона около ядра, т. е. плотности отрицательного заряда в околоядерном пространстве*. В такой интерпретации квадраты угловых функций $Y_{lm}(\theta, \phi)$ в сферических координатах описывают угловую зависимость вероятности нахождения электрона в центральном поле атома, а сам электрон рассматривается как некоторое пространственное образование — электронное облако. Размеры электронных облаков выбирают исходя из того соображения, чтобы их граничная поверхность охватывала от 0,9—0,99 вероятности нахождения электрона.

Водородоподобный атом содержит только один электрон, поэтому на него действуют только силы притяжения со стороны положительного заряда ядра. В многоэлектронных атомах дело обстоит намного сложнее, поскольку в них присутствует более одного электрона, а значит необходимо учитывать также и силы отталкивания между электрона-

ми. Эта задача не поддаётся точному решению, поэтому используется так называемое приближение центрально-симметричного поля. Идея такого решения состоит в том, что движение каждого электрона приближенно рассматривается в суммарном электростатическом поле, которое создаёт заряд ядра, в некоторой степени «погашенный» за счёт присутствия остальных электронов, поскольку их заряд имеет противоположный знак. Степень такого «экранирования» ядра остальными электронами рассчитывается с помощью соответствующих приёмов. Но самое главное — делается *допущение*, что это суммарное электростатическое поле, действующее на отдельный электрон в многоэлектронном атоме, является по-прежнему *сферическим симметричным*. Это означает, что присутствие многих электронов изменяет только радиальную часть волновой функции, а сферические гармоники остаются по своей форме такими же, как в водородоподобном атоме. Именно это обстоятельство делает их изображения универсальными и весьма полезными при рассмотрении возможных вариантов взаимодействия атомов при образовании химических связей.

Рекомендуемая литература

1. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. — М. : Химия, 1987. — 696 с.
2. Корольков, Д. В. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. — М. : Академия, 2004. — 352 с.
3. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии : в 2 т.; пер. с англ. / К. Хаускрофт, Э. Констебел. — М. : Мир, 2002. — 540 с.
4. Неорганическая химия : учебник для студ. высш. учебн. заведений : в 3 т. / М. Е. Тамм, Ю. Д. Третьяков. — М. : Академия, 2004. — 240 с. — Т. 1.
5. Лесникович, А. И. Избранные главы неорганической химии. Атом, молекула, вещество / А. И. Лесникович, В. А. Красицкий. — Минск : БГУ, 2006.
6. Рябцев, А. Н. Орбиталь как фундаментальное понятие квантовой химии / А. Н. Рябцев // Хімія: проблеми викладання. — 2004. — № 1. — С. 27—39.