



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

НОВАКОВСКАЯ
ЮЛИЯ ВАДИМОВНА

ХИМФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).



БЛАГОДАРИМ ЗА ОЦИФРОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТА ХИМФАКА МГУ
КАЙДУ АНАТОЛИЯ СЕРГЕЕВИЧА

Оглавление

Лекция №1. Общие представления о квантовомеханическом описании молекулярных систем.	4
1.1 Волновое уравнение и волновые функции. Постановка основной задачи.	4
1.2 Атомная система единиц.	6
1.3 Оператор Гамильтона молекулярной системы. Движение поле фиксированных ядер. Электронный гамильтониан.	6
1.4 Адиабатическое приближение. Вывод ядерного уравнения.	7
Лекция №2. Связь ядерной и электронной подсистем молекулы.	10
2.1 Электронное уравнение и электронный гамильтониан.	10
2.2 Ядерное уравнение. Приближение Борна-Оппенгеймера.	11
2.3 Поверхности потенциальной энергии. Энергетические профили химических реакций.	13
Лекция №3. Симметрия состояний молекул.	15
3.1 Важность учета симметрии системы при ее движении по поверхности потенциальной энергии в ходе химической реакции.	15
3.2 Элементы теории групп.	16
Лекция №4. Многоэлектронная задача.	19
4.1 Многоэлектронная задача. Представление многоэлектронной функции. Одноэлектронное приближение. Принцип Паули. Определитель Слейтера.	19
Лекция №5. Уравнения Хартри-Фока	22
5.1 Уравнения Хартри-Фока. Исходные допущения. Одно-и двухэлектронные интегралы.	22
5.2 Энергия электронной подсистемы как функционал одночастичных функций. Линейный вариационный подход в рамках решения электронной задачи.	23
5.3 Вид уравнений Хартри-Фока. Оператор Фока. Канонический вид уравнения Хартри-Фока. Ограничения применимости уравнения.	24
Лекция №6. Метод Хартри-Фока	27
6.1 Уравнения Хартри-Фока. Принцип заполнения.	27
6.2 Спиновая функция. Спиновое состояние. Спин-орбитали.	28
6.3 Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока.	29
Лекция №7. Метод МО ЛКАО (Молекулярные Орбитали как Линейные Комбинации Атомных Орбиталей)	32
7.1 Повторение базовых приближений методы Хартри-Фока.	32
7.2 Базисные наборы. Волновая функция атома водорода.	32
7.3 Экспоненциальные функции Слейтера и Гаусса. Примитивные и сжатые функции и базисные наборы. Дополнения базовых наборов: поляризационные и диффузные функции.	35

7.4 Начальные приближения для молекулярных орбиталей.....	36
Лекция №8. Распределение электронной плотности.	38
8.1 Распределение электронной плотности. Электронная плотность однопериодической волновой функции.....	38
8.2 Распределение электронной плотности для орбитали в приближении МО ЛКАО.....	39
8.3 Схемы анализа распределения электронной плотности. Схема Маллика на примере двухатомной молекулы. Преимущества и недостатки схемы.....	40
Лекция №9. Недостатки однопериодического подхода и его альтернативы.	44
9.1 Недостатки однопериодического подхода.....	44
9.2 Энергия электронной корреляции.....	47
9.3 Метод конфигурационного взаимодействия.....	48
9.4 Метод многоконфигурационного самосогласованного поля.	49
Лекция №10. Полуэмпирические методы.	50
10.1 Полуэмпирические методы.....	50
10.2 Требование пространственной инвариантности.....	52
10.3 Методы в рамках полуэмпирического подхода.....	53
Лекция №11. Метод функционала плотности.....	55
11.1 Введение в теорию функционала плотности. Внешний потенциал.....	55
11.2 Теорема Хоэнберга-Кона и ее доказательство.....	56
11.3 Функционал Хоэнберга-Кона. Обменно-корреляционная энергия.....	57
11.4 Составление названий. Построение функционалов. Основные приближения теории функционала плотности.....	59
Лекция №12. Состояния и реакционная способность молекул.	61
12.1 Обзор методов, рассмотренных в курсе.....	61
12.2 Функции Фукуи. Конечно-разностный подход.....	62
12.3 Сжатые функции Фукуи. Жесткость электронной подсистемы.....	64
12.4 Локальная мягкость. Относительные нуклеофильность и электрофильность.....	65

Лекция №1. Общие представления о квантовомеханическом описании молекулярных систем.

1.1 Волновое уравнение и волновые функции. Постановка основной задачи.

Из курса квантовой механики известно, что электроны, протоны, α -частицы и некоторые другие микроскопические объекты, а также фотоны в зависимости условий эксперимента могут проявлять свойства частиц или свойства волн. В связи с этим возникает вопрос каким образом описывать подобные объекты?

Попробуем интуитивно прийти к основному уравнению квантовой механики – временному уравнению Шредингера. Рассмотрим свободно движущуюся в пространстве частицу, например, электрон. Если мы думаем про электрон как про волну, то для него можно записать уравнение волны в экспоненциальном виде:

$$\Phi = e^{i(kx - \omega t)} \quad (1.1)$$

Если мы перейдем к трехмерной задаче и произвольному направлению движения предыдущее уравнение можно переписать в виде:

$$\Phi = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \quad (1.2)$$

где \vec{k} – волновой вектор, ω – круговая частота. Волновой вектор и частота могут быть связаны с более привычными характеристиками движения материальных частиц – импульсом и энергией:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \hbar \vec{k} \\ E &= \hbar \omega \end{aligned} \quad (1.3)$$

где \vec{p} – импульс, E – энергия, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. С учетом вида дифференциальных уравнений, решением которых является уравнение (1.1) или (1.2), а также того, что для свободного электрона справедливо уравнение:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (1.4)$$

мы можем в каком-то смысле «угадать» уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Phi \quad (1.5)$$

где Δ – оператор Лапласа. Уравнение (1.5), в сущности, позволяет, не вдаваясь во внутреннюю структуру частиц, описывать «внешнюю форму» распределения, например, заряда в случае заряженных частиц.

Эффективный размер ядра атома порядка фемтометра, а электрона нескольких ангстрем:

$$R(\text{ядро}) \sim 10^{-15} \text{ м}$$

$$R(\text{электрон}) \sim 10^{-10} \text{ м}$$

В связи с этим в большинстве рассматриваемых далее задач мы можем считать ядро практически точечным объектом и рассматривать его как материальную точку, что, однако, далеко не всегда можно сказать об электроне. По сути, молекула для нас стала подобной атому в модели Томсона. Только теперь в этом уже молекулярном «пудинге» «изюминки» внутри это ядра, а окружающая их студенистая масса это каким-то образом распределенные электроны.

У нас есть базовые представления классической физики о том, как взаимодействуют частицы, но мы практически ничего не знаем о структуре этих частиц. В сущности, мы пытаемся корректно описать «внешнее» проявление динамической структуры частиц. Для этого в рамках принципа соответствия в уравнениях классической физики мы заменяем обычные физические величины соответствующими операторами. Обобщим уравнение (1.5) записанное для свободного электрона на случай произвольной системы:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial t} = \hat{H} \tilde{\Psi} \quad (1.6)$$

где \hat{H} - оператор Гамильтона. Оператор Гамильтона при описании молекулярных система явно не зависит от времени, поэтому уравнение (1.6) можно решать методом разделения переменных. Представляя функцию Ψ в виде произведения двух функций получим:

$$\tilde{\Psi} = \Psi(\vec{r}, \vec{R}) * f(t) \quad (1.7)$$

где $\vec{r} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_K)$ – совокупность радиус-векторов N электронов, $\vec{R} \equiv (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_K)$ совокупность радиус-векторов K ядер, t – время.

С учетом выражения (1.7) уравнение (1.6) можно привести к следующему виду:

$$\begin{cases} \hat{H}\Psi = E\Psi \\ i\hbar \frac{\partial f}{\partial t} = Ef \Rightarrow f = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \end{cases} \quad (1.8)$$

Первое уравнение системы является стационарным уравнением Шредингера. Фактически основной задачей курса является решение стационарного уравнения Шредингера для молекулярных систем т.е. систем, состоящих из K ядер и N электронов.

1.2 Атомная система единиц.

В дальнейшем будет целесообразно пользоваться атомной системой единиц:

$$\begin{aligned} e &= 1 \text{ атомная единица заряда} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \\ m_e &= 1 \text{ атомная единица массы} = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \\ \hbar &= 1 \text{ атомная единица действия} = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \end{aligned}$$

1.3 Оператор Гамильтона молекулярной системы. Движение поле фиксированных ядер. Электронный гамильтониан.

Постоянная Планка – мера масштаба, в котором мы работаем. В том случае, когда можно пренебречь величинами порядка \hbar можно перейти на макроуровень. Запишем оператор Гамильтона молекулярной системы для N электронов и K ядер:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (1.9)$$

где \hat{T}_n – оператор кинетической энергии ядер, \hat{T}_e – оператор кинетической энергии электронов, \hat{V}_{ee} – оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой, \hat{V}_{en} – оператор потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами, \hat{V}_{nn} – оператор потенциальной энергии взаимодействия ядер между собой.

Распишем выражение (1.9) подробнее:

$$\hat{H} = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} + \sum_{\alpha<\beta=1}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta=1}} \quad (1.10)$$

где M_{α} – масса α -го ядра в атомной системе единиц, ∇ – оператор набла, Z_{α} – заряд ядра в атомной системе единиц, $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между парой электронов, $R_{i\alpha} = |R_{\alpha} - r_i|$ – расстояние между электроном и ядром, $R_{\alpha\beta} = |R_{\alpha} - R_{\beta}|$ – расстояние между ядрами.

Разделить переменные в стационарном уравнении Шредингера с оператором Гамильтона, приведенным выше (см. выражение 1.10), невозможно в силу согласованности состояния ядер и электронов. Масса протона равна примерно 1836 а.е. и, следовательно, можно считать $M_{\alpha} \approx 10^4$ а.е.. Коэффициенты перед слагаемыми оператора кинетической энергии ядер в стационарном уравнении при этом будут малы, и мы можем в «нулевом приближении» исключить слагаемые с малыми коэффициентами и решать в начале частную задачу:

$$\hat{H}_e = \hat{H} - \hat{T}_n = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (1.11)$$

где \hat{H}_e – электронный гамильтониан.

Соответствующую частную задачу можно записать в следующем виде:

$$\hat{H}_e \Phi_k = E_{ek} \Phi_k \quad (1.12)$$

где E_{ek} – энергия электронной подсистемы. Модельной системой при этом является совокупность ядер, которые не изменяют свое положение и электроны, движущиеся в поле этих ядер. Электронный гамильтониан – эрмитов оператор. Уравнение на его собственные функции и собственные значения вообще говоря имеет бесконечное число решений. Функции Φ_k характеризуют состояние электронной подсистемы (иначе говоря форму «молекулярного пудинга») при определенном расположении ядер. Таким образом, можно записать:

$$\Phi_k = \Phi_k(\vec{r}|\vec{R}) \quad (1.13)$$

где величины, стоящие левее вертикальной черты, являются явными переменными, а правее – параметрами. Поскольку каждый раз задача решается при фиксированном положении ядер, то и энергия будет функцией положения ядер $E_{ek} = E_{ek}(\vec{R})$. Более того, функции Φ_k образуют ортогональный базис:

$$\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle \equiv \int_{\vec{r}_1} \dots \int_{\vec{r}_N} \Phi_k^* \Phi_l d\vec{r} \dots \vec{r}_{N_1} \equiv \delta_{kl} \quad (1.14)$$

С точки зрения молекулярной системы («молекулярного пудинга») это означает, что при одном и тоже расположении ядер существует бесконечное число вариантов того как электроны, могут быть распределены в пространстве вокруг ядер.

При этом одни состояния могут быть энергетически более выгодны чем другие.

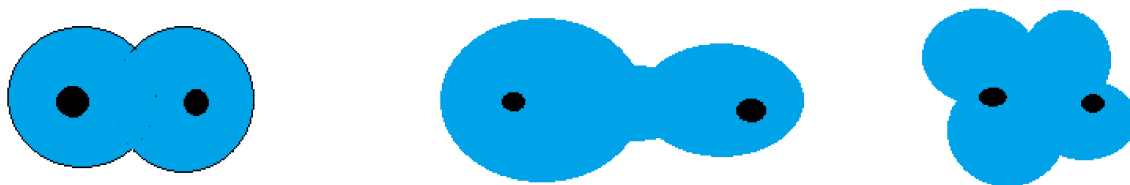


Рисунок 1.1 Схематическое изображение различного распределения электронов.

1.4 Адиабатическое приближение. Вывод ядерного уравнения.

Представим волновую функцию исходной задачи в виде бесконечной суммы:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \Phi_k(\vec{r}|\vec{R}) \chi_k(\vec{R}) \quad (1.15)$$

где χ_k – функция, зависящая от ядерных переменных. Подставим это разложение в исходное молекулярное выражение и получим:

$$\left(\hat{H}_e + \hat{T}_n \right) \sum_k \Phi_k \chi_k = E \sum_k \Phi_k \chi_k \quad (1.16)$$

Если функции Φ_k в уравнении (1.16) уже известны, то остается найти функции χ_k характеризующие ядерную подсистему. Для этого умножим левую и правую часть уравнения (1.16) на некоторую функцию Φ_m^* и проинтегрируем по переменным всех электронов:

$$\left\langle \Phi_m \left| \hat{H}_e + \hat{T}_n \right| \sum_k \chi_k \Phi_k \right\rangle_{\vec{r}} = \langle \Phi_m | E | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \quad (1.17)$$

Ясно, что знак суммы в правой части уравнения (1.17) можно поменять местами со знаком интегрирования, E в уравнении (1.17) является константой, поэтому ее тоже можно вынести за знак интеграла и т.к. интегрирование ведется по электронным переменным, то χ_k также можно вынести за знак интеграла:

$$\langle \Phi_m | E | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} = E \sum_k \langle \Phi_m | \Phi_k \rangle \chi_k \quad (1.18)$$

Если принять во внимание, что функции Φ_k образуют ортогональный базис, правая часть уравнения еще упрощается:

$$E \sum_k \langle \Phi_m | \Phi_k \rangle \chi_k = E \chi_m \quad (1.19)$$

Левую часть уравнения (1.17) мы можем записать в виде суммы двух интегралов:

$$\langle \Phi_m | \hat{H}_e + \hat{T}_n | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} = \langle \Phi_m | \hat{H}_e | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \quad (1.20)$$

В первом интеграле правой части уравнения (1.20) суммирование можно поменять местами с интегрированием, а функцию χ_k можно вынести за знак интеграла:

$$\langle \Phi_m | \hat{H}_e | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} = \sum_k \langle \Phi_m | \hat{H}_e | \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \chi_k \quad (1.21)$$

Поскольку функции Φ_k собственные функции оператора \hat{H}_e , то выражение (1.21) можно еще упростить:

$$\sum_k \langle \Phi_m | \hat{H}_e | \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \chi_k = \sum_k E_{em} \langle \Phi_m | \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \chi_k = E_{em} \chi_k \quad (1.22)$$

Второй интеграл в уравнении (1.20) можно заменить суммой из трех интегралов если учесть вид оператора кинетической энергии и, то что Φ_k зависит от координат ядер:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} &= \sum_k \langle \Phi_m | - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 | \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} = \\ &= \sum_k \langle \Phi_m | \Phi_k \left(- \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \chi_k \right) \rangle_{\vec{r}} + \sum_k \langle \Phi_m | \chi_k \left(- \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Phi_k \right) \rangle_{\vec{r}} + \\ &\quad + \sum_k \langle \Phi_m | - \sum_{\alpha=1}^K \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \chi_k \nabla_{\alpha} \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \end{aligned} \quad (1.23)$$

Первый из трех интегралов представляет собой действие оператора кинетической энергии ядер на функции χ_k . Во втором интеграле можно вынести за знак интеграла функцию χ_k . В третьем интеграле результат действия оператора на функцию χ_k также можно вынести за знак интеграла. Итого, мы получим:

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \sum_k \chi_k \Phi_k \rangle_{\vec{r}} = \\ & = \hat{T}_n \chi_m + \sum_k \langle \Phi_k | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \chi_k + \sum_k \sum_{\alpha} \left(-\frac{1}{M_{\alpha}} \right) (\langle \Phi_m | \nabla_{\alpha} \Phi_k \rangle_{\vec{r}}) \nabla_{\alpha} \chi_k \end{aligned} \quad (1.24)$$

Группируя и подставляя в исходное стационарное уравнение Шредингера выражения (1.22) и (1.24) с учетом выражения (1.21) получим:

$$\begin{aligned} & \left(\hat{T}_n + E_{em} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle \right) \chi_m + \\ & + \sum_{k \neq m} \left(\langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \Phi_m | \nabla_{\alpha} \Phi_k \rangle_{\vec{r}} \nabla_{\alpha} \right) \chi_k = E \chi_m \end{aligned} \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) было получено после домножения на функцию Φ_m с выбранным индексом m . Поэтому, вообще говоря, можно получить систему из бесконечного числа таких уравнений. Решая, систему из этих связанных дифференциальных уравнений, можно получить функции, определяющие состояние и динамику эволюции ядерной подсистемы.

Систему дифференциальных уравнений (1.25) решить в общем случае практически невозможно. Очевидно, что здесь необходимо прибегать к разного рода приближениям. Самое простое приближение состоит в том, что волновая функция представляется не в виде бесконечного набора произведений электронных и ядерных функций, а аппроксимируется всего лишь одним таким произведением:

$$\Psi = \chi_m \Phi_m \quad (1.26)$$

С точки зрения физики это означает, что мы предполагаем, что характер распределения электронов в молекулярной системе (форма «молекулярного пудинга») кардинально не изменяется при колебании ядер относительно выбранных положений, т.е. вся динамика ядер определяется одним распределением электронов в системе. Если применить данное приближение к уравнению 27, то сумма в левой части уравнения будет равна нулю, и мы получим:

$$\left(\hat{T}_n + E_{em} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle \right) \chi_m = E \chi_m \quad (1.27)$$

Уравнение (1.27) называется **ядерным уравнением**, а соответствующее приближение называется **адиабатическим**.

Лекция №2. Связь ядерной и электронной подсистем молекулы.

2.1 Электронное уравнение и электронный гамильтониан.

Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера для молекулярной системы, включающей K ядер и N электронов, на которую не действуют внешние поля:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Оператор Гамильтона для данной системы примет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

Для решения уравнения (2.1) на первом этапе можно решать частное дифференциальное уравнение, которое можно получить из оператора Гамильтона (2.2) если исключить оператор кинетической энергии ядер \hat{T}_n :

$$\hat{H}_e \Phi_k = E_{ek} \Phi_k \quad (2.3)$$

где $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}$. Решая частную задачу (2.3) при разных положениях ядер, мы находим функции $\Phi_k(\vec{r}|\vec{R})$ и собственные значения электронного Гамильтониана $E_{ek}(\vec{R})$, которые описывают состояние электронной подсистемы при различных конфигурациях ядер. Для однозначного определения взаимного расположения ядер можно использовать Z-матрицу:

$$\{r_{ij}, \theta_{ijk}, \varphi_{ijk}\} \quad (2.4)$$

где r_{ij} – межъядерные расстояния, θ_{ijk} – плоские углы (часто соответствуют валентным углам молекулы), φ_{ijk} – торсионные углы. Число элементов в Z-матрице будет равно $3K - 6$, т.е. мы рассматриваем только то, как друг относительно друга располагаются ядра атомов, «забывая» о том, где расположен центр масс молекулы относительно начала координат и как повернута молекула в пространстве. Из этого следует, что $E_{ek}(q)$ – функция $3K - 6$ переменных, где q – совокупность всех $3K - 6$ переменных:

$$q = q_1, q_2, q_3 \dots q_{3K-6} \quad (2.5)$$

Совокупность (2.5) называют **внутренними координатами**.

Электронное уравнение – это, в сущности, физическая задача, которая отвечает гипотетической ситуации, при которой ядра вообще не движутся, а электроны каким-то образом эволюционируют в этой системе. Попробуем формально обосновать эту задачу с точки зрения классической физики(!). В рамках классической механики необходимым условием того, чтобы молекула существовала как единое целое, является сопоставимость импульсов всех составляющих ее частиц. Но если $p_n \approx p_e$ (где p_n – импульс ядер, p_e – импульс электронов), то в силу того, что массы ядер электронов могут различаться на 3-4 для скоростей ядер и электронов можно записать $v_e \gg v_n$ (где v_e – скорость электрона, v_n – скорость ядра), а для времён, требующихся этим частицам для преодоления одного и того же расстояния, $\tau_e \ll \tau_n$. Если понимать под этими величинами некоторые характеристические времена можно утверждать, что при временах порядка τ_e электрон успевают значительно изменять свое состояние, а ядра — нет. Таким образом при решении электронного уравнения мы переходим к масштабам времени порядка τ_e .

Частоты колебаний в различных молекулах занимают диапазон приблизительно от 400-4000 см^{-1} . Периоды колебаний с такими частотами можно оценить, как 10-100 фс. Эти времена достаточно большие в сравнении с тем временем, которое требуется электронной подсистеме, для того чтобы она как-то изменилась, что в целом ожидаемо если учесть, что атомная единица времени порядка $\frac{1}{40}$ фс. Таким образом, решая электронную задачу, мы работаем в масштабах времени приблизительно порядка 10^{-17} с. В дальнейшем будет полезно знать следующие соотношения для энергии в различных системах единиц: **1 а.е. энергии = 219475 см^{-1} , 1 эВ \approx 8065 см^{-1} и 1 ккал/моль \approx 350 см^{-1}**

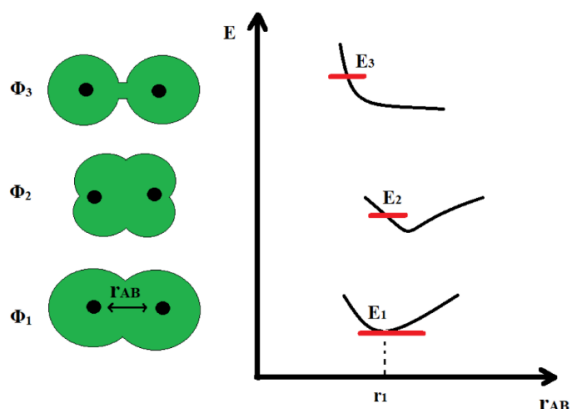


Рисунок 2.1 Схематическое изображение электронной плотности двухатомной молекулы в зависимости от энергии.

На рисунке 2.1 изображено схематичное распределение электронной плотности в некоторой двухатомной молекуле. Основному состоянию электронной подсистемы Φ_k соответствует некоторая энергия E_1 . Деформируя распределение электронной плотности можно получить новые распределения Φ_1 , Φ_2 и т.д. Одни состояния могут быть энергетически выгоднее чем другие, может изменяться оптимальное расстояние между ядрами. Более того в некоторых состояниях молекула может не существовать как единое целое и стремиться «развалиться» на отдельные составляющие ее части.

2.2 Ядерное уравнение. Приближение Борна-Оппенгеймера.

Решений электронного уравнения бесконечно много т.е. $\{\Phi_k\}_{(1... \infty)}$. Каждое из этих решений имеет различное распределение электронной плотности, различные зависимости от межъядерного расстояния и различные энергии этих электронных состояний. Полную функцию общей задачи можно разложить по базису найденных электронных состояний (см. уравнение 1.17):

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_k \Phi_e(\vec{r}|\vec{R}) \chi_n(\vec{R}) \quad (2.6)$$

где функции $\chi_n(\vec{R})$ — будут характеризовать ядерную подсистему. Подставляя функцию (2.6) в исходную молекулярную задачу (см. уравнение 2.1), умножая на одну из электронных функций (номер m функции выбирается произвольно), и, интегрируя по переменным всех электронов, мы получим бесконечную систему связанных дифференциальных уравнений:

$$\left(\hat{T}_n + E_{em} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle \right) \chi_m + \sum_{k \neq m} \left(\langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \langle \Phi_m | \nabla_{\alpha} | \Phi_k \rangle \nabla_{\alpha} \right) \chi_k = E \chi_m \quad (2.7)$$

Решить систему (2.7) практически невозможно. Если прибегнуть к адиабатическому приближению т.е. представить функцию в виде $\Psi = \chi_m \Phi_m$, то в (2.7) сумма по k отличным от m будет равна нулю и задача существенно упростится. С точки зрения математики это означает, что интегралы находящиеся под знаком суммы должны быть пренебрежимо малыми величинами:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_k \rangle &\sim \langle \Phi_m | \nabla_\alpha^2 | \Phi_k \rangle \approx 0 \\ \langle \Phi_m | \nabla_\alpha | \Phi_k \rangle &\approx 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

С точки зрения физики это означает, что при движении ядер характер распределения электронов принципиально не изменяется т.е. не происходит перехода между различными электронными состояниями. Можно показать, что:

$$\langle \Phi_m | \nabla_\alpha | \Phi_k \rangle = \frac{\langle \Phi_m | \nabla_\alpha \hat{H}_e | \Phi_k \rangle}{E_{ek} - E_{em}} \quad (2.9)$$

где E_{ek} и E_{em} – собственные значения электронного гамильтониана для функций Φ_m и Φ_k . Если знаменатель в выражении (2.9) будет большим, а числитель малым, то все выражение будет малым. Это означает, что молекула будет оставаться в состоянии Φ_1 (см. рисунок 2) если разность энергий между состояниями Φ_1 и Φ_2 , Φ_3 и т.д. будут большими. Если рассмотреть электронный гамильтониан как *классическую функцию Гамильтона*, то $\nabla_\alpha H_e$ будет являться силой действующая на соответствующую частицу:

$$\nabla_\alpha H_e = \nabla_\alpha (T_n + V) = \nabla_\alpha V = -\vec{F}_\alpha \quad (2.10)$$

Таким образом, оператор $\nabla_\alpha \hat{H}_e$ можно рассматривать как аналог в операторном смысле классической силы действующие на ядро с номер α . Интегралом в правой части выражения (2.9) при этом можно пренебречь если при действии сил на соответствующие ядра опять-таки принципиально не изменится картина распределения электронов.

В описанном выше адиабатическом приближении ядерное уравнение выглядит как:

$$(\hat{T}_n + E_{em} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle) \chi_m = E \chi_m \quad (2.11)$$

где сумма $E_{em} + \langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle$ играет роль потенциала, в котором движутся ядра, и называется **адиабатическим потенциалом**. Индекс m при этом указывает номер выбранного электронного состояния. Если в уравнении (2.11) оператор в левой части обозначить как \hat{H}_n , то данное уравнение можно переписать как:

$$\hat{H}_n \chi_{mj} = E_j \chi_{mj} \quad (2.12)$$

где \hat{H}_n – **ядерный гамильтониан**. При этом важно отметить, что индекс m в уравнении (2.12) соответствует определённому выбранному электронному состоянию, а индекс j который нумерует возможные ядерные состояния молекулы, отвечающие выбранному электронному состоянию с номером m . Возможных ядерных состояний наряду с этим бесконечно много, так как уравнение (2.12) является уравнением на собственные функции и собственные значения эрмитова оператора \hat{H}_n . Решив данную задачу, можно получить бесконечный набор функций, характеризующих всю молекулярную систему для

выбранного электронного состояния:

$$\Psi_j = \Phi_m \chi_{mj} \quad (2.13)$$

где Ψ_j – функция, характеризующая молекулярную систему в определенном электронном состоянии.

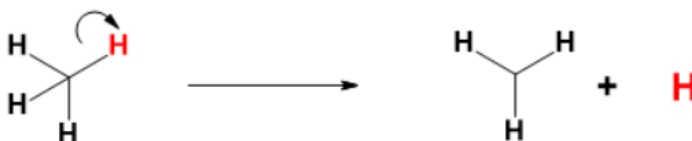
Интеграл $\langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle$ в уравнении (2.12) можно рассматривать как поправку к энергии (возмущение) системы в первом порядке теории возмущений. В этом случае данный интеграл в некотором смысле есть уточнение электронной задачи при условии, что мы учитываем кинетическую энергию ядер как небольшое возмущение при анализе электронного состояния системы. Поэтому если считать, что интегралы $\langle \Phi_m | \hat{T}_n | \Phi_m \rangle$ невелики и ими можно пренебречь, то ядерное уравнение можно еще более упростить:

$$(\hat{T}_n + E_{em}) \chi_{mj} = E_j \chi_{mj} \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) называют **ядерным уравнением в приближении Борна-Оппенгеймера**.

2.3 Поверхности потенциальной энергии. Энергетические профили химических реакций.

Функции $E_e(q)$ зависят от координат ядер. Рассмотрим процесс образования метильного радикала из молекулы метана:



При этом изменяется не только расстояние между «отрываемым» атомом водорода (выделен красным), но и валентные углы от $109,5^\circ$ до 120° и расстояния C-H от $1,087 \text{ \AA}$ до $1,079 \text{ \AA}$. Электронная энергия в случае молекулы метана функция 9 переменных (т.к. $K=5$). Можно прибегнуть к некоторой эффективной координате ξ , которая является линейной комбинацией внутренних переменных молекулы с некоторыми коэффициентами:

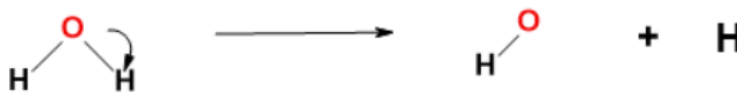
$$\xi = \sum_{k=1}^9 c_k q_k \quad (2.15)$$

где c_k – коэффициенты, характеризующие «вклад» внутренних координат.

С помощью эффективной координаты для молекулы метана можно схематически изобразить сечение, 9-мерной поверхности зависимости электронной энергии внутренних координат.

Аналогично рассмотрим диссоциацию молекулы воды с отрывом атома водорода:

При этом процессе расстояние O-H изменяется от $0,958 \text{ \AA}$ до $0,970 \text{ \AA}$ (валентный угол в



молекуле воды $104,5^\circ$). Эффективную координату для молекулы воды можно записать в виде:

$$\xi = \sum_{k=1}^3 a_k q_k \quad (2.16)$$

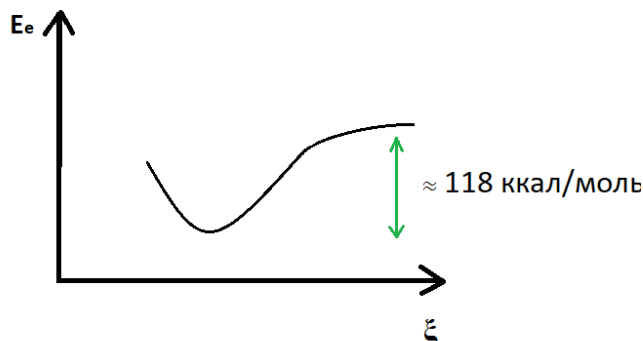


Рисунок 2.2 Схематическое изображение сечения процесса отрыва протона от молекулы воды.

На рисунке 2.2 схематично изображено сечение процесса отрыва протона от молекулы воды. Графический образ решения электронного уравнения называют **поверхностью потенциальной энергии (ППЭ)**. На рисунках 3 и 4 изображены **сечения** многомерной ППЭ вдоль эффективной координаты.

Рассмотрим теперь процесс «оттягивания» протона ОН-радикалом от молекулы метана:



Максимум кривой энергии вдоль эффективной координаты соответствует некоторому переходному состоянию. Высота барьера составляет при этом 9,5 ккал/моль, что гораздо меньше энергии диссоциации отдельно в молекуле метана или молекуле воды. При этом всю систему нужно рассматривать как некую совокупность 1 атома С, 1 атома О и 5 атомов Н. ($K=7$), где каждому варианту расположения атомов соответствует определенная точка на ППЭ.

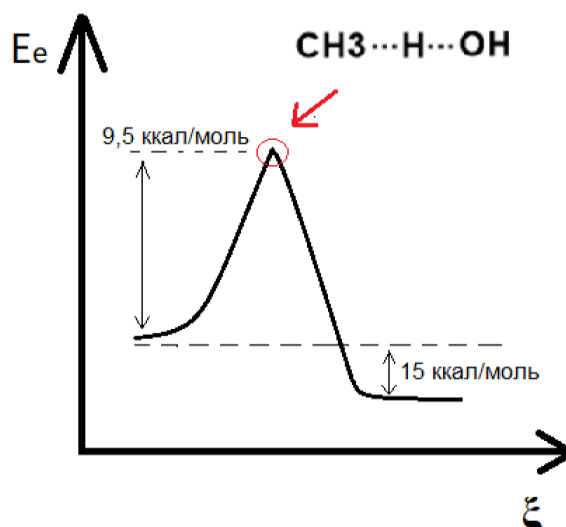
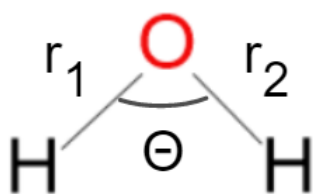


Рисунок 2.3 Схематическое изображение сечения процесса «оттягивания» протона ОН-радикала от молекулы CH_4

Лекция №3. Симметрия состояний молекул.

3.1 Важность учета симметрии системы при ее движении по поверхности потенциальной энергии в ходе химической реакции.



Рассмотрим молекулу воды с постоянным валентным углом. Если варьировать значения длин связей можно получить сечения

ППЭ молекулы воды. Данные сечения будут похожи на геодезическую карту местности, только вместо линий постоянной высоты будут линии постоянной E_e . Линии постоянной энергии при этом должны быть симметричны относительно биссектрисы координатного угла, т.к. связи О-Н в молекуле воды одинаковы.

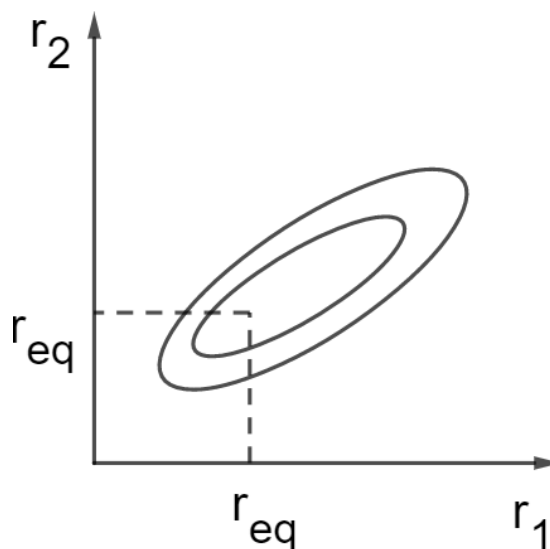
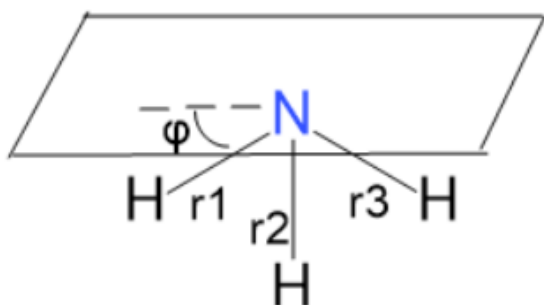


Рисунок 3.1 Схематическое изображение сечения ППЭ молекулы воды при постоянном значении валентного угла



Для молекулы NH_3 также можно построить похожие картины для расстояний r_1 - r_2 , r_1 - r_3 и r_2 - r_3 или объемную картину, которая, как и молекула аммиака будет иметь ось симметрии третьего порядка. При этом для ППЭ молекулы аммиака можно отметить еще один элемент симметрии. Относительно угла между любой из связей N-H и плоскости проходящей через атом азота параллельно плоскости трех протонов.

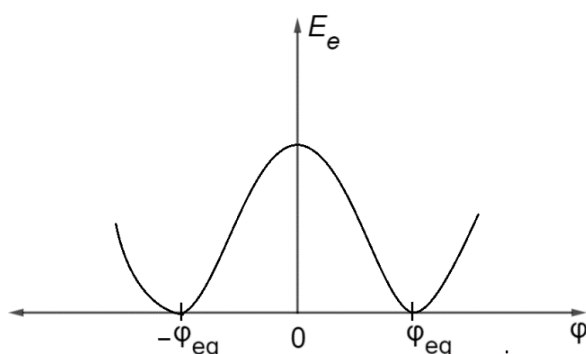


Рисунок 3.2. Схематическое изображение зависимости E_e от ϕ .

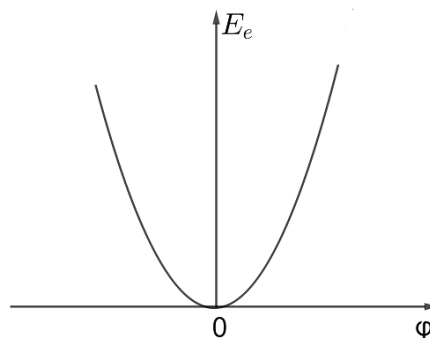


Рисунок 3.3 Схематическая зависимость E_e от угла ϕ для молекулы BF_3

Для молекулы BF_3 зависимость E_c от угла между плоскостью и связью В-Ф будет выглядеть несколько иначе – минимум энергии будет соответствовать плоской конфигурации молекулы. Перестановки эквивалентных ядер не изменяют состояния молекулярной системы, поэтому симметрия молекулы отражается в характере ППЭ или адиабатического потенциала.

3.2 Элементы теории групп.

Группа – множество элементов $\mathbb{G} = \{g_1, \dots, g_n\}$, для которых определена операция умножения: $\forall \{g_i, g_j\} \in \mathbb{G} \exists! g_k \in \mathbb{G}: g_i \circ g_j = g_k$ и причем:

$$1) g_i \circ (g_j \circ g_m) = (g_i \circ g_j) \circ g_m \quad \forall g_i, g_j, g_m \in \mathbb{G}$$

$$2) \exists e_g \in \mathbb{G}: g_i \circ e_g = e_g \circ g_i = g_i \quad \forall g_i \in \mathbb{G}$$

$$3) \forall g_i \in \mathbb{G} \exists g_i^{-1} \in \mathbb{G}: g_i \circ g_i^{-1} = g_i^{-1} \circ g_i = e_g$$

если 4) $\forall g_i, g_j \in \mathbb{G}: g_i \circ g_j = g_j \circ g_i \Rightarrow$ группа абелева

Группа перестановок обозначается как S_n (n – число эквивалентных элементов).

Порядок группы \mathcal{N} – число элементов в группе.

В молекуле H_2O есть два эквивалентных протона. Соответствующая группа перестановок будет обозначена как $S_2 = \{(1,2), (2,1)\}$, где цифрами обозначены атомы водорода. Порядок этой группы равен двум. В молекуле NH_3 имеется три эквивалентных протона. Группа будет обозначаться как $S_3 = \{(1,2,3), (2,3,1), (3,1,2), (1,3,2), (2,1,3), (3,2,1)\}$ и $\mathcal{N} = 6$. Понятно, что для любой группы $S_n: \mathcal{N} = n!$.

Прямое произведение групп – $\mathbb{G} = \{g_i, i = 1 \dots m\}$ и $\mathbb{H} = \{h_j, j = 1 \dots n\}$ – это $\mathbb{F} = \mathbb{G} \otimes \mathbb{H} = \{g_i h_j, i = 1 \dots m, j = 1 \dots n\}$, $\mathcal{N}_{\mathbb{F}} = m \cdot n$.

В молекуле C_2H_6 есть две группы эквивалентных атомов – 2 атома углерода и 6 атомов водорода. При этом группа перестановок данной молекулы образуется путем прямого произведения групп перестановок атомов углерода и атомов водорода: $S_2 \otimes S_6$. Порядок этой группы будет равен $\mathcal{N} = 2! 6! = 1440$.

При этом нужно понимать, что группы перестановок эквивалентных ядер не включают структурное преобразование молекулярной системы. Например, группа перестановок S_3 молекулы NH_3 не описывает симметрию ППЭ относительно плоскости проходящей через атом азота параллельно плоскости протонов. Поэтому вводят понятие полной **перестановочной инверсионной группы (ППИ)**, которая включает все преобразования молекулярной системы. ППИ можно построить как: $\{E, P, E^*, PE^*\}$, где E – тождественная перестановка, P – все перестановки отличные от тождественной, E^* – инверсия, PE^* – все возможные комбинации инверсии с перестановками. Порядок ППИ, например, для системы C_2H_6 , будет равен $\mathcal{N} = 2 \cdot 2! 6! = 2880$.

Гомоморфизм называют отображение $F: \mathbb{G} \rightarrow \mathbb{H}: \forall g_i \exists F(g_i) = h_i \in \mathbb{H}$, причем $\forall (g_i g_j) \in \mathbb{G}: F(g_i \circ g_j) = h_i \circ h_j$, где $F(g_i) = h_i; F(g_j) = h_j$.

Как следствие: $F(e_g) = e_h$; $F(g_i^{-1}) = h_i^{-1}$.

Порядки групп при этом \mathbb{G} и \mathbb{H} могут не совпадать т.е. $\mathcal{N}_{\mathbb{G}} \geq \mathcal{N}_{\mathbb{H}}$. Если порядки групп \mathbb{G} и \mathbb{H} совпадают т.е. $\mathcal{N}_{\mathbb{G}} = \mathcal{N}_{\mathbb{H}}$, то отображение F из группы называют **изоморфизмом**.

Элементы симметрии и точечные группы.

Вспомним некоторые пространственные преобразования симметрии:

E — тождественное преобразование

i — инверсия

C_n^k — поворот на угол $\frac{2\pi k}{n}$

S_n^k — поворот на угол $\frac{2\pi k}{n}$ и отражение в ортогональной плоскости

σ_v и σ_d — отражение в плоскости включающей ось высшего порядка

Плоскости σ_v и σ_d не переводятся друг в друга элементами симметрии

σ_h — отражение в плоскости ортогональной оси высшего порядка

Совокупности пространственных преобразований образуют **точечные группы симметрии**. Выпишем некоторые из них:

Низшая категория:

$\mathbb{C}_i = \{E, i\}$; $\mathbb{C}_s = \{E, \sigma_h\}$

Средняя категория:

$\mathbb{C}_n = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}\}$; $\mathbb{D}_n = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}\}$;

$\mathbb{C}_{nv} = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\}$; $\mathbb{C}_{nh} = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}, S_n^1, \dots, S_n^{n-1}\}$;

$\mathbb{D}_{nd} = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}, \sigma_d^{(1)}, \dots, \sigma_d^{(n)}, S_n, S_n^2, \dots, S_n^{n-1}\}$;

$\mathbb{D}_{nh} = \{E, C_n, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n-1)}, \sigma_h, S_n, \dots, S_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \dots, \sigma_v^{(n)}\}$

Высшая категория:

\mathbb{T} ; \mathbb{O} ; \mathbb{I} и \mathbb{T}_d ; \mathbb{T}_h ; \mathbb{O}_h ; \mathbb{I}_h

Элементы симметрии молекулы аммиака изображены на рисунках 3.3 и 3.4. Она имеет ось третьего порядка и 3 плоскости симметрии, Группа пространственных преобразований молекулы будет иметь вид: $E \sim (1,2,3)$; $C_3 \sim (2,3,1)$; $C_3^2 \sim (3,1,2)$;

$\sigma^{(1)} \sim (1,3,2)$; $\sigma^{(2)} \sim (3,2,1)$; $\sigma^{(3)} \sim (2,3,1)$,

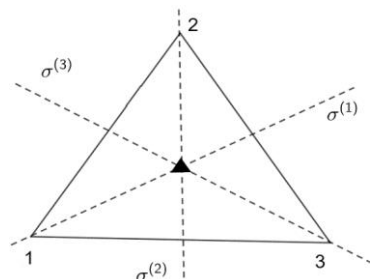


Рисунок 3.3 Молекула NH_3 «вид сверху»
Цифрами обозначены атомы водорода.

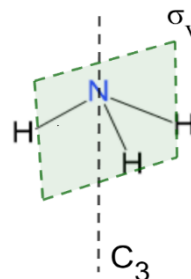


Рисунок 3.4 Молекула NH_3 «вид сбоку»
с некоторыми элементами симметрии.

При этом между элементами группы перестановок S_3 и элементами группы пространственных преобразований можно установить взаимно-однозначное соответствие.

Не решая электронную задачу и соответствующую ей ядерную задачу, можно сказать, что операторы, соответствующие элементам точечной группы характеризующих данную структуру, коммутируют с \hat{H}_e т.е. для $g \in \mathbb{G}$ выполнено $[\hat{g}, \hat{H}_e] = 0$. Поэтому для этих операторов можно построить общий набор собственных функций, следовательно, $\hat{g}_e \Phi = g\Phi$.

На рисунке 3.5 изображена проекция Ньюмена молекулы этана и зависимость E_e от величины торсионного угла ϕ . Активационный барьер вращения равен примерно 1000 см^{-1} .

В экспериментах ЯМР ^1H , вследствие вращения метильных групп и симметрии распределения электронной плотности в них, сигнал отвечает эквивалентным протонам в пределах одной метильной группы.

Таким образом, пользуясь знанием о симметрии молекулы или ее части, можно делать предварительные выводы относительно ядерной динамики молекулы и реакционной способности функциональных групп.

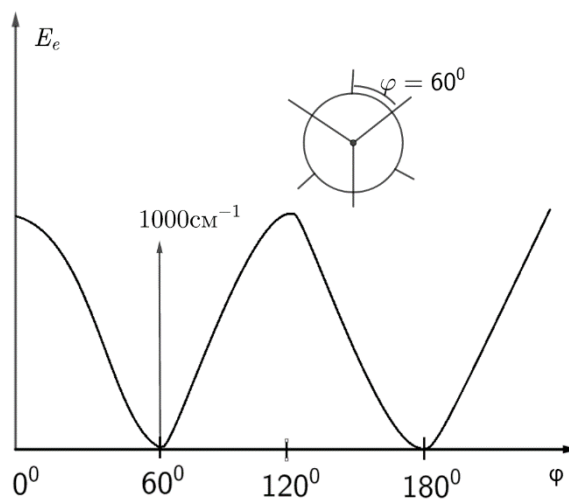


Рисунок 3.5 Проекция Ньюмена молекулы этана и зависимость E_e от торсионного угла ϕ

Лекция №4. Многоэлектронная задача.

4.1 Многоэлектронная задача. Представление многоэлектронной функции. Одноэлектронное приближение. Принцип Паули. Определитель Слейтера.

Рассмотрим электронную функцию для N электронов $\Phi(1,2,\dots,N)$, где цифрами обозначены совокупность декартовых координат и спина i -го электрона, т.е. $i \equiv \vec{r}_i, \sigma_i$. Если допустить, что электронная задача в многоэлектронной системе решена для каждого отдельного электрона, то будет получен бесконечный набор функций состояний каждого отдельного электрона $\{\psi_i^{(k)}(k)\}_{1..\infty}$, где верхний индекс (k) -номер электрона, k – переменные k -го электрона. Такое приближение, в котором допускается существование индивидуальных состояний каждого электрона в поле остальных ядер и электронов, при котором эти состояния описываются одноэлектронными функциями называется **одноэлектронным приближением**.

Если принять во внимание, что электроны тождественные частицы верхний индекс (k) можно опустить $\psi_i \equiv \psi_i^{(k)} \forall k$. Таким образом мы имеем общий для всех электронов набор одноэлектронных состояний. Следовательно, многоэлектронную функцию $\Phi(1,2,\dots,N)$ можно разложить по базисным функциям. Разложим многоэлектронную функцию по базисным функциям электрона с индексом 1:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1=1}^{\infty} c_{k_1}(2,3,\dots,N) \psi_{k_1}(1) \quad (4.1)$$

где $c_{k_1}(2,3,\dots,N)$ – коэффициент разложения, являющийся функцией переменных электронов с индексами отличными от 1. В свою очередь индекс $c_{k_1}(2,3,\dots,N)$ можно представить в виде:

$$c_{k_1}(2,3,\dots,N) = \sum_{k_2=1}^{\infty} c_{k_1 k_2}(3,\dots,N) \psi_{k_2}(2) \quad (4.2)$$

Окончательно в результате такого разложения можно получить:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1=1}^{\infty} \dots \sum_{k_N=1}^{\infty} c_{k_1 k_2 \dots k_N} \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N) \quad (4.3)$$

Далее потребуются следующие понятия:

Принцип тождественности: в системе из N тождественных частиц могут реализовываться только такие состояния, которые не изменяются при перестановках этих частиц.

Оператор парной перестановки \hat{P}_{ij} это оператор, который меняет местами наборы пространственных переменных двух электронов с индексами i и j :

$$\hat{P}_{ij}\Phi(1, \dots i \dots j, N) = \Phi(1, \dots j \dots i, N) \quad (4.4)$$

Из курса линейной алгебры известно, что любую перестановку можно представить, как последовательность парных перестановок.

Согласно принципу тождественности, состояние при любой перестановке не изменяется т.е. $\hat{P}_{ij}\Phi = p_{ij}\Phi$. Если дважды подействовать на функцию состояния оператором перестановки получим:

$$\hat{P}_{ij}^2 \Phi = p_{ij} \hat{P}_{ij} \Phi = p_{ij}^2 \Phi \quad (4.5)$$

где p_{ij} — некоторая константа. При этом при повторном действии оператора перестановки должна получиться исходная функция Φ . Из этого следует, что $p_{ij}^2 = 1$, а $p_{ij} = \pm 1$. Согласно **Принципу Паули** для фермионов ($s=1/2, 3/2, \dots$) $p_{ij} = -1$, а для бозонов ($s=0, 1, \dots$) $p_{ij} = 0$.

Из принципа Паули следует, что для электронов:

$$\hat{P}_{ij}\Phi = -\Phi \quad (4.6)$$

В общем случае, если перестановку можно получить четным числом парных перестановок, то коэффициент равен 1, а если не четным числом перестановок, то -1:

$$\hat{P}\Phi = (-1)^{[P]}\Phi \quad (4.7)$$

где P —четность перестановки.

Рассмотрим многоэлектронную функцию для двух электронов и представим ее как сумму произведений одноэлектронных функций:

$$\Phi(1,2) = \sum_{k_1, k_2} C_{k_1 k_2} \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \quad (4.8)$$

Подействуем на эту функцию оператором перестановки:

$$\hat{P}_{12}\Phi(1,2) = \Phi(2,1) = \sum_{k_1, k_2} C_{k_1 k_2} \psi_{k_1}(2) \psi_{k_2}(1) \quad (4.9)$$

При этом ничего не мешает поменять местами индексы суммирования в правой части (4.9):

$$\sum_{k_1, k_2} C_{k_1 k_2} \psi_{k_1}(2) \psi_{k_2}(1) = \sum_{k_2, k_1} C_{k_2 k_1} \psi_{k_2}(2) \psi_{k_1}(1) \quad (4.10)$$

С другой стороны, согласно принципу Паули, имеем:

$$\hat{P}_{12} \Phi(1,2) = -\Phi(1,2) = -\sum_{k_1, k_2} C_{k_1 k_2} \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \quad (4.11)$$

Из (4.10) и (4.11) следует:

$$C_{k_1 k_2} = -C_{k_2 k_1} \quad (4.12)$$

Используя свойство (4.12) и упорядоченные пары индексов k_1 и k_2 , функцию $\Phi(1,2)$ можно записать как:

$$\Phi(1,2) = -\sum_{k_1 < k_2} C_{k_1 k_2} (\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) - \psi_{k_2}(1) \psi_{k_1}(2)) \quad (4.13)$$

Выражение, находящееся в скобках в правой части (4.13) есть определитель квадратной матрицы 2×2 :

$$\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) - \psi_{k_2}(1) \psi_{k_1}(2) = \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) \\ \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_2}(2) \end{vmatrix} = \det\{\psi_{k_1}, \psi_{k_2}\} \quad (4.14)$$

Обобщая выражение (4.14) на случай N электронной системы можно получить:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N} C_{k_1 \dots k_N} \det\{\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_N}\} \quad (4.15)$$

Запишем определитель в правой части (4.15) в явном виде:

$$\det\{\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_N}\} \equiv \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_1(2) \dots \psi_1(N) \\ \psi_2(1) \psi_2(2) \dots \psi_2(N) \\ \vdots \\ \psi_N(1) \psi_N(2) \dots \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.16)$$

В выражении (4.15) функция $\Phi(1,2,\dots,N)$ представляется как бесконечная сумма. Поэтому прибегают к использованию приближения, в котором функция Φ аппроксимируется всего одним определителем, то есть:

$$\Phi(1,2,\dots,N) \approx \Phi_0 = \tilde{N} \det\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (4.17)$$

где \tilde{N} - некоторая константа. Функция (4.17) с коэффициентом $\tilde{N} = \frac{1}{\sqrt{N!}}$ называется **определителем Слейтора**.

Лекция №5. Уравнения Хартри-Фока

5.1 Уравнения Хартри-Фока. Исходные допущения. Одно-и двух-электронные интегралы.

В лекции №4 было показано, что многоэлектронная функция $\Phi(1,2,\dots,N)$ многоэлектронной системы может быть представлена разложением по произведению одноэлектронных функций:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1\dots k_N}^{\infty} C_{k_1\dots k_N} \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N) \quad (5.1)$$

где цифрами в скобках обозначены 3 декартовы и 1 спиновая координаты i -го электрона, а индексы k_i обозначают одноэлектронную функцию состояния с номером k из бесконечного их набора для i -го электрона.

Также так как для электронов справедлив принцип тождественности выражение (5.1) можно переписать в более компактном виде:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N}^{\infty} C_{k_1\dots k_N} \det\{\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N)\} \quad (5.2)$$

Можно показать, что для того, чтобы на определителях в выражении (5.2) можно было построить нормированную на единицу функцию эти определители должны быть домножены на коэффициент $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Для этого выражение (5.2) можно представить в виде:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_K C_K \Phi_K \quad (5.3)$$

где индекс K – содержит в себе всю информацию о индексах $k_1\dots k_N$,

функция $\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_N}\}$ и $C_K = \sqrt{N!} \times C_{k_1\dots k_N}$.

Часто прибегают к допущению, что функция в котором функция аппроксимируется всего одним определителем:

$$\Phi(1,2,\dots,N) \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N\} \quad (5.4)$$

Рассмотрим выражение для электронной энергии для электронной функции, записанной в виде (5.4):

$$E_e = \langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle$$

Электронный гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_e = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha k}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l}^N \frac{1}{r_{kl}} + \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} \quad (5.6)$$

Введем обозначение упрощающее запись выражения (5.6):

$$\hat{h}(k) = -\frac{1}{2}\nabla_k^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha k}} \quad (5.7)$$

С учетом выражений (5.6) и (5.7) уравнение (5.5) примет вид:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}(1) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle \right) \quad (5.8)$$

где сумма, включающая оператор $\hat{h}(k)$, отвечает среднему значению кинетической энергии всех электронов и энергии их взаимодействия со всеми ядрами.

Интеграл $\langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle$ обозначается как J_{ij} и называется **кулоновским интегралом**. Интеграл $\langle \psi_i(1)\psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle$ обозначается как K_{ij} и называется **обменным интегралом**. Полезно записать кулоновский и обменный интеграл в явном виде:

$$J_{ij} = \int \int \frac{\psi_i(1)^* \psi_j(2)^* \psi_i(1) \psi_j(2)}{r_{12}} d1 d2 = \int \int \frac{|\psi_i(1)|^2 |\psi_j(2)|^2}{r_{12}} d1 d2 \\ K_{ij} = \int \int \frac{\psi_i(1)^* \psi_j(2)^* \psi_i(1) \psi_j(2)}{r_{12}} d1 d2 \quad (5.9)$$

Важно подчеркнуть, что кулоновское отталкивание между электронами меньше чем простое кулоновское отталкивание между статически заряженными частицами т.к. обменный интеграл входит в выражение (5.8) со знаком минус.

5.2 Энергия электронной подсистемы как функционал одночастичных функций. Линейный вариационный подход в рамках решения электронной задачи.

Электронная энергия зависит от того какие одноэлектронные функции составляют определитель, описывающий состояние молекулы. Это означает что электронная энергия является функционалом соответствующих одночастичных функций

$$\psi_{k_1}(1), \psi_{k_2}(2), \dots, \psi_{k_N}(N) \text{ т.е. } E_e[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N] - \\ \text{функционал } \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N.$$

Функционал I — это отображение которое ставит в соответствии функции $f(x)$ число I и обозначается как $I[f(x)]$.

Чтобы оценить электронную энергию, которая есть функционал на множестве функций $[\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N]$, нужно прибегнуть к вариационному подходу, пытаясь минимизировать электронную энергию, варьируя вид функций ψ_i . На изменения функций ψ_i при этом логично наложить дополнительное условие — функции должны образовывать набор

взаимно ортогональных функций т.е. $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Так же удобно определить дополнительный функционал как:

$$I = E_e - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (5.10)$$

где ε_{ij} -неопределенные множители Лагранжа. Таким образом, условие минимума энергии сводится к равенству вариации функционала (5.10) нулю. Важно отметить, что так как E_e — действительная величина, то и I также должен быть величиной действительной. Для этого должно выполняться условие: $\forall \{i, j\} \varepsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle \psi_j | \psi_i \rangle = \varepsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle \psi_i | \psi_j \rangle^* \in R$, а так как при сложении двух комплексно-сопряженных чисел всегда получается действительное, то $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$. При этом матрица, построенная на неопределенных множителях Лагранжа будет эрмитовой.

5.3 Вид уравнений Хартри-Фока. Оператор Фока. Канонический вид уравнения Хартри-Фока. Ограничения применимости уравнения.

Выпишем выражение для электронной энергии E_e (5.8) где к каждой функции ψ_i добавлена небольшая вариация $\delta\psi_i$:

$$\begin{aligned} E_e[\psi_1 + \delta\psi_1, \psi_2 + \delta\psi_2, \dots, \psi_N + \delta\psi_N] = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i + \delta\psi_i | \hat{h}(1) | \psi_i + \delta\psi_i \rangle \\ + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j | \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j \rangle - \\ - \langle \psi_i + \delta\psi_i, \psi_j + \delta\psi_j | \psi_j + \delta\psi_j, \psi_i + \delta\psi_i \rangle) \end{aligned} \quad (5.11)$$

где в вариациях кулоновского и обменного интегралов опущены номера электронов и оператор расстояния между электронами.

По определению вариацию функционала можно записать как $\delta I = I[f(x) + \delta f(x)] - I[f(x)]$ линейную по $\delta f(x)$. Используя, это определение можно записать вариацию электронной энергии δE_e в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_e = \sum_i \langle \delta\psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_i \left(\langle \delta\psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle \right)^* + \\ + \sum_{i,j} (\langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle) + \\ + \sum_{i,j} (\langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta\psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle)^* \end{aligned} \quad (5.12)$$

Функционал (5.10) будет записан при этом в виде:

$$\begin{aligned} \delta I = & \sum_i \langle \delta \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle + \sum_i (\langle \delta \psi_i | \hat{h} | \psi_i \rangle)^* + \\ & + \sum_{i,j} (\langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle) + \\ & + \sum_{i,j} (\langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \delta \psi_i \psi_j | \psi_j \psi_i \rangle)^* - \\ & - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji}^* \langle \delta \psi_j | \psi_i \rangle^* \end{aligned} \quad (5.13)$$

Обозначив первые три слагаемых в выражении (5.13) последовательно за А, В и С получим более простую его запись:

$$\delta I = (A + B + C) + (A + B + C)^* \quad (5.14)$$

Сумму А+В+С для дальнейших преобразований удобно представить в виде:

$$\begin{aligned} A + B + C = & \sum_i \delta \psi_i^*(1) \left\{ \hat{h} \psi_i(1) + \sum_i \left(\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(1) \psi_i(2)}{r_{12}} d2 - \right. \right. \\ & \left. \left. - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(1) \psi_i(2)}{r_{12}} d2 \right) - \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(1) \right\} d1 \end{aligned} \quad (5.15)$$

Введем общепринятые обозначения для интегралов в выражении (5.15):

$$\begin{aligned} \hat{J}_j \psi_i(1) &= \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(1) \psi_i(2)}{r_{12}} d2 \\ \hat{K}_j \psi_i(1) &= \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(1) \psi_i(2)}{r_{12}} d2 \end{aligned} \quad (5.16)$$

где \hat{J}_j – кулоновский оператор, \hat{K}_j – обменный оператор.

Обозначив в (5.15) выражение в фигурных скобках как $D_i(1)$, можно переписать выражение (5.14) в виде:

$$\delta I = \sum_i \delta \psi_i^*(1) D_i(1) d1 + \sum_j \delta \psi_i(1) D_i(1)^* d1 \quad (5.17)$$

Согласно основной лемме вариационного исчисления $\delta I = 0$, если $D_i(1) = 0$ и $D_i(1)^* = 0$. С учетом (5.16) условие $D_i(1) = 0$ можно переписать как:

$$\left(\hat{h} + \sum_{i=1}^N \{ \hat{J}_i - \hat{K}_i \} \right) \psi_i(1) = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j(1) \quad (5.18)$$

Уравнение (5.18) называется **уравнением Хартри-Фока**.

Общепринято вводить оператор Фока, который определяется как:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N \{ \hat{J}_i - \hat{K}_i \} \quad (5.19)$$

Так как коэффициенты ε_{ij} образуют эрмитову матрицу, то ее можно привести к диагональному виду путем ортогональных преобразований, т.е.

$$\exists U: \tilde{\psi}_k = \sum_i U_{ki} \psi_i \quad ; \quad \tilde{\varepsilon}_{kl} = \sum_{i,j} U_{ki} \varepsilon_{ij} (U^{-1})_{jl} = \tilde{\varepsilon}_{kk} \delta_{kl}.$$

Домножим уравнение (5.18) на U_{ki} и просуммируем по всем i :

$$\sum_i U_{ki} \hat{F} \psi_i = \sum_{i,j} U_{ki} \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (5.20)$$

Оператор Фока инвариантен относительно ортогональных преобразований функций, поэтому в (5.20) его можно вынести за знак суммы:

$$\hat{F} \sum_i U_{ki} \psi_i = \sum_{i,j} U_{ki} \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (5.21)$$

Можно выразить функции $\tilde{\psi}_i$ через ψ_i и наоборот уравнение (5.21) можно записать в более простом виде:

$$\hat{F} \tilde{\psi}_k = \tilde{\varepsilon}_k \tilde{\psi}_k \quad (5.22)$$

Уравнение (5.22) называется **уравнением Хартри-Фока в каноническом виде**.

Лекция №6. Метод Хартри-Фока

6.1 Уравнения Хартри-Фока. Принцип заполнения.

В предыдущей лекции было показано, что электронную функцию в многоэлектронной системе можно аппроксимировать как:

$$\Phi(1,2,\dots,N) = \sum_K C_K \Phi_K \quad (6.1)$$

где $K = \{k_1, \dots, k_N\}$ – совокупный индекс, включающий номера функций ψ_k , на которых построены определители Φ_K . Определители Φ_K , с учетом принципа Паули, записывались следующим образом:

$$\Phi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_{k_1}, \psi_{k_2} \dots \psi_{k_N}\} \quad (6.2)$$

Затем функция (6.1) еще более упрощалась и аппроксимировалась только одним определителем:

$$\Phi(1,2,\dots,N) \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N\} \quad (6.3)$$

В этом приближении электронная энергия может быть записана в виде:

$$E_e = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{h}(1) | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha < \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (6.4)$$

Выпишем в явном виде разность кулоновского и обменного интегралов:

$$J_{ij} - K_{ij} = \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle \quad (6.5)$$

Если учесть, что $J_{ij} = J_{ji}$ и $K_{ij} = K_{ji}$, то разность можно переписать как:

$$J_{ij} - K_{ij} = \langle \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_j(1) & \psi_j(2) \end{vmatrix} | \frac{1}{r_{12}} | \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_j(1) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \rangle \quad (6.6)$$

Выражение (6.6) это оценка взаимодействия двух электронов в многоэлектронной системе. Энергия взаимодействия двух электронов при этом отличается от обычного кулоновского взаимодействия точечных зарядов.

Электронная энергия — это функционал одноэлектронных функций. Из условия равенства нулю первой вариации этого функционала с учетом ортонормированности функций ψ_i можно получить **уравнения Хартри-Фока в каноническом виде**:

$$\hat{F} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (6.7)$$

где $\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \{\hat{J}_j - \hat{K}_j\}$.

Уравнение (6.7) является обычным уравнением на собственные функции и собственный значения оператора. Величину $\varepsilon_i = \langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle$ называют **орбитальной энергией**.

Орбитальная энергия — это минимальная энергии необходимая для удаления электрона из многоэлектронной системы.

Уравнение (6.7) имеет бесконечный набор решений. Поэтому для выбора одноэлектронных функций ψ_i используют **принцип заполнения**. Согласно этому принципу энергии упорядочиваются по возрастанию и выбирается N функций ψ_i соответствующих этим низшим значениям энергии. Далее на этих функциях строится многоэлектронная функция:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N\} \quad (6.8)$$

где функциям ψ_i соответствуют низшие значения энергии.

Введем функцию Φ_{0n}^m , которая получается из функции Φ_0 (6.8) путем замены функции с номером n на функцию с номером $m > N$:

$$\Phi_{0n}^m = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \dots \psi_m, \dots \psi_N\} \quad (6.9)$$

Так как $m > N$, то согласно **принципу заполнения**, можно записать:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_e | \Phi_0 \rangle \leq \langle \Phi_{0n}^m | \hat{H}_e | \Phi_{0n}^m \rangle \quad (6.10)$$

С помощью определителя (6.9) можно описывать возбужденные состояния молекулярной системы.

6.2 Спиновая функция. Спиновое состояние. Спин-орбитали.

Функции ψ_i это функции трех пространственных и одной спиновой координат $\psi_i = \psi_i(\vec{r}, \sigma)$. Для электрона возможно всего два возможных спиновых состояния, поэтому функцию ψ_i можно разложить по базису функций, описывающих спиновое состояние:

$$\psi_i(\vec{r}, \sigma) = \phi_i^{(\alpha)}(\vec{r})\alpha(\sigma) + \phi_i^{(\beta)}(\vec{r})\beta(\sigma) \quad (6.11)$$

Так как электрон может находиться только в одном спиновом состоянии, то

выражение (6.11) можно переписать несколько иначе:

$$\psi_i(\vec{r}, \sigma) = \phi_i^{(\alpha)}(\vec{r})\gamma(\sigma) \quad (6.12)$$

где $\gamma = \alpha$ или β . Таким образом каждая одноэлектронная функция может быть представлена в виде произведения **спиновой функции** и **пространственной функции (орбитали)**. Саму одноэлектронную функцию часто называют **спин-орбиталью**.

6.3 Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока.

В зависимости от того, что в модели молекулярной системы говорится о спине электронов существует два метода Хартри-Фока:

Неограниченный

Каждый электрон описывается своей пространственной функцией и энергии двух электронов, которые описываются функциями $\phi_i\alpha$ и $\phi_j\beta$ всегда будут отличаться:

Ограниченный

Предполагается, что существуют пары спин-орбиталей в $\{\phi_i\alpha, \phi_i\beta\}$, в которых пространственная часть одна и та же. Электроны при этом будут иметь одну и ту же энергию:



Запишем выражение для энергии взаимодействия двух электронов в предположении, что электронные функции электронов i и j можно записать как $\psi_i = \phi_i\gamma_i$, $\psi_j = \phi_j\gamma_j$. При этом не уточняется в каких спиновых состояниях находятся электроны.

$$J_{ij} - K_{ij} = \iint \frac{\phi_i^*(\vec{r}_1)\gamma_i^*(\sigma_1)\phi_j(\vec{r}_2)\gamma_j(\sigma_2)\phi_i(\vec{r}_1)\gamma_i(\sigma_1)\phi_j(\vec{r}_2)\gamma_j(\sigma_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\sigma_1 d\vec{r}_2 d\sigma_2 - \iint \frac{\phi_i^*(\vec{r}_1)\gamma_i^*(\sigma_1)\phi_j(\vec{r}_2)\gamma_j(\sigma_2)\phi_j(\vec{r}_1)\gamma_j(\sigma_1)\phi_i(\vec{r}_2)\gamma_i(\sigma_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\sigma_1 d\vec{r}_2 d\sigma_2 \quad (6.13)$$

С учетом соотношений для базисных спиновых функций электронов:

$$\int \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_1)d\sigma_1 = \int \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_1)d\sigma_1 = 1$$

$$\int \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_1)d\sigma_1 = 0 \quad (6.14)$$

для энергии взаимодействия двух электронов можно записать выражение:

$$J_{ij} - K_{ij} = \left\langle \phi_i\phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i\phi_j \right\rangle - \left\langle \phi_i\phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i\phi_j \right\rangle \delta_{\gamma_i\gamma_j} \quad (6.15)$$

Таким образом, когда два электрона находятся в разных спиновых состояниях их взаимодействие является чисто кулоновским. В противном случае взаимодействие оказывается ослабленным.

Запишем уравнение Хартри-Фока с учетом представления спин-орбитали как произведения пространственной и спиновой функции:

$$\hat{F}\phi_i\alpha = \varepsilon_i\phi_i\alpha \quad (6.16)$$

Домножим это уравнение на комплексно сопряженную спиновую функцию α^* и проинтегрируем по спину электрона $d\sigma_1$:

$$\int \alpha^*(\sigma_1) \hat{F} \phi_i(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_1) d\sigma_1 = \int \alpha^*(\sigma_1) \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_1) d\sigma_1 \quad (6.17)$$

ε_i и $\phi_i(\vec{r}_1)$ в правой части (6.17) можно вынести за знак интеграла, поэтому последнее выражение можно переписать как:

$$\int \alpha^*(\sigma_1) \hat{F} \phi_i(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_1) d\sigma_1 = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}_1) \quad (6.18)$$

Если в определителе (6.8) упорядочить функции следующим образом:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1\alpha, \phi_2\alpha, \dots, \phi_{N_\alpha}\alpha, \phi_{N_\alpha+1}\beta, \dots, \phi_N\beta\} \quad (6.19)$$

то оператор Фока, отвечающий спиновой компоненте α с учетом (6.15) можно записать как:

$$\hat{F}^{(\alpha)} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \{\hat{J}_j - \hat{K}_j\} + \sum_{j=N_\alpha+1}^N \hat{J}_j \quad (6.20)$$

Для β оператор Фока можно представить в виде:

$$\hat{F}^{(\beta)} = \hat{h} + \sum_{j=N_\alpha+1}^N \{\hat{J}_j - \hat{K}_j\} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \hat{J}_j \quad (6.21)$$

Выражения (6.20) и (6.21) базовые выражения для оператора Фока в **неограниченном методе Хартри-Фока (НХФ)**. В общем случае уравнение Хартри-Фока можно переписать как:

$$\hat{F}^{(\gamma)} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (6.22)$$

где $\gamma = \alpha$ или β

В **ограниченном методе Хартри-Фока (ОХФ)** предполагается, что все электроны попарно описываются одной и той же пространственной функцией т.е. $\phi_1 = \phi_{N_\alpha+1} \dots \phi_{N_\alpha} = \phi_N$, то оператор Фока будет записан как:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^N \{2\hat{J}_i - \hat{K}_i\} \quad (6.23)$$

Выберем базис конечного размера $\{\chi_q\}_{1\dots M}$ для аппроксимации пространственных орбиталей ϕ_i в виде линейной комбинации базисных функций:

$$\phi_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (6.24)$$

В таком случае неизветсным остается набор коэффициентов $\{C_{qi}\}$.

Домножим уравнение Хартри-Фока на функцию χ_p^* и проинтегрируем по, с учетом (6.24) получим:

$$\int \chi_p^*(\vec{r}_1) \hat{F} \sum_{q=1}^M \chi_q(\vec{r}_1) C_{qi} d\vec{r}_1 = \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \varepsilon_i \sum_{q=1}^M \chi_q(\vec{r}_1) C_{qi} d\vec{r}_1 \quad (6.25)$$

Если константы вынести за знак интеграла и поменять местами интегрирование и суммирование уравнение (6.25) в обозначениях Дирака запишется как:

$$\sum_{q=1}^M \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle C_{qi} = \sum_{q=1}^M \langle \chi_p | \chi_q \rangle C_{qi} \varepsilon_i \quad (6.26)$$

Интегралы $\langle \chi_p | \chi_q \rangle$ называются интегралами перекрывания и обозначаются как S_{pq} . Совокупность интегралов перекрываюния образует матрицу $M \times M$.

Интегралы $\langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle$ обозначаются как F_{pq} и являются элементами матрицы $M \times M$.

При этом коэффициенты C_{qi} также являются матричными элементами матрицы размерности $M \times M$.

Уравнение (6.26) можно переписать в матричном виде:

$$(FC)_{pi} = (SC)_{pi} \varepsilon_i \quad \forall p = 1 \dots M$$

Или в общем случае для системы уравнений можно записать:

$$FC = SCE$$

В ОХФ будет M уравнений определяющих состояние пространственных орбиталей. В НХФ будет $2M$ уравнений соответственно, которые не будут линейно независимыми.

Таким образом, задача свелась к системе линейных уравнений на определение коэффициентов C_{qi} , которые определяют вид молекулярных орбиталей в выбранном базисе атомных орбиталей. Для решения уравнений (6.28) необходимо иметь начальное приближение $C^{(0)}$. После чего можно записать в явном виде оператор Фока $F^{(0)}$ и составить систему линейных уравнений. Решением этой системы является новый набор коэффициентов $C^{(1)}$. Затем можно снова рассчитать матричные элементы оператора Фока и снова решать задачу о нахождении коэффициентов. Эта задача решается до тех пор пока коэффициенты на N -ом и $(N - 1)$ -ом не окажутся «одинаковыми». Эта процедура носит название **метод самосогласованного поля (ССП)**.

Лекция №7. Метод МО ЛКАО (Молекулярные Орбитали как Линейные Комбинации Атомных Орбиталей)

7.1 Повторение базовых приближений методы Хартри-Фока.

Кратко изложим подход к решению многоэлектронной задачи в методе Хартри-Фока. Многоэлектронная функция представляется в виде одного определителя построенного на N одноэлектронных функциях называемых спин-орбиталями:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \psi_2 \dots \psi_N\} \quad (7.1)$$

Для нахождения этих одноэлектронных функций используется уравнение:

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (7.2)$$

При этом функции ψ_i представляются в виде произведения пространственной и спиновой функции $\psi_i = \phi_i(\vec{r})\gamma(\sigma)$. С учетом этого представления можно получить уравнения для определения пространственной функций:

$$\hat{F}^{(\gamma)}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (7.3)$$

$$\text{где } \hat{F}^{(\gamma)} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \{\hat{J}_i - \hat{K}_i\} + \sum_{i=N_\alpha+1}^N \hat{J}_i$$

Сами пространственные орбитали аппроксимируются линейной комбинацией некоторых базисных функций $\{\chi_q\}_{1...M}$:

$$\phi_i = \sum_{q=1}^M \chi_q C_{qi} \quad (7.4)$$

В соответствии с принципом заполнения выбираются функции с наименьшим собственным значением оператора Фока. При этом задача сводится к поиску коэффициентов C_{qi} :

$$(\mathbb{FC})_{pi} = (\mathbb{SC})_{pi} \varepsilon_i \quad \forall p = 1 \dots M \quad (7.5)$$

Для решения электронной задачи в методе Хартри-Фока необходимо выбрать базис функций $\{\chi_q\}_{1...M}$ и начальные значения коэффициентов C_{qi} .

7.2 Базисные наборы. Волновая функция атома водорода.

Точное решение одноэлектронной задачи существует только для задачи о состояниях водородоподобного атома:

$$\Phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7.6)$$

Радиальную функцию с точностью до множителя можно записать как:

$$R_{nl} \sim \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l Z_{n+1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-\frac{Zr}{n}} \quad (7.7)$$

где $Z_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right)$ – присоединенный полином Лагерра от аргумента $\frac{2Zr}{n}$.

Сферические функции с точностью до множителя можно записать как:

$$Y_{lm} \sim P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (7.8)$$

где $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра.

r – это расстояние электрона до соответствующего ядра т.е. $r = |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|$ где α – это номер ядра.

Базисные функции должны корректно описывать распределение электронного заряда отдельных атомов и между ними после объединения их в молекулу. Возьмем интеграл по угловым переменным в сферической системе координат квадрата модуля функции Φ_{nlm} :

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Phi_{nlm}|^2 r^2 \sin(\theta) d\varphi d\theta dr = g_{nl}(r) \quad (7.9)$$

Этот интеграл фактически является радиальной функцией распределения заряда. В общем виде функцию $g_{nl}(r)$ можно записать следующим образом:

$$g_{nl}(r) = R_{nl}^2 r^2 \quad (7.10)$$

Вспомним как выглядят функции для некоторых чисел n и l :

$$R_{10} \sim e^{-Zr}$$

$$R_{20} \sim (2 - Zr) e^{-\frac{Zr}{2}}$$

$$R_{21} \sim Zr e^{-\frac{Zr}{2}}$$

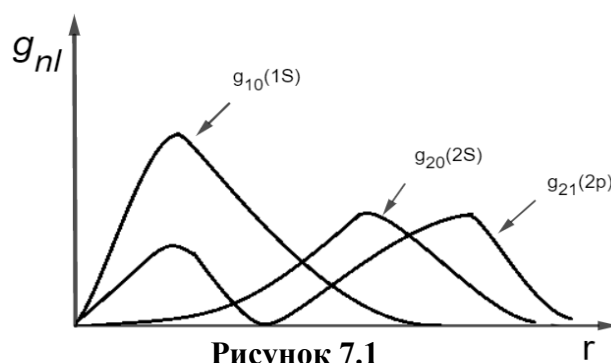


Рисунок 7.1

На рисунке 7.1 схематически представлены радиальные функции распределения. Из этого рисунка видно, что максимумы функций 2s и 2p локализованы примерно в одной и той же области пространства. Мы должны выбрать функции, которые наилучшим образом описывают распределение заряда в той или иной области. Например, вблизи от ядра в качестве базисной можно выбрать функцию 1s, а в районе максимумов функций 2s и 2p функцию 2p.

Таким образом для описания распределения заряда при данном значении n предпочтительно выбирать функцию с максимальным значением l . Функции $R_{nl_{max}}$ имеют довольно простой вид:

$$R_{nl_{max}} \sim r^{l_{max}} e^{-\alpha_k r} \quad (7.11)$$

где α_k – некоторый параметр различный для разных атомов.

В молекуле, в отличие от атома водорода, возникают направленные химические связи. Поэтому важно понимать, как распределен заряд вокруг ядра в зависимости от углов φ и θ . Угловое распределение электронов характеризует функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Вспомним, как выглядят эти функции при некоторых значениях l :

$$l = 1 \begin{cases} Y_{10} \sim \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1} \sim \mp \sin\theta e^{\mp i\varphi} \end{cases} \quad (7.12)$$

Базисные функции Φ_{nlm} будут записаны как:

$$\begin{aligned} R_{21} Y_{10} &\sim r \cdot \cos\theta \cdot e^{-\alpha_k r} = z \cdot e^{-\alpha_k r} \\ R_{21} \frac{-Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{2} &\sim r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi \cdot e^{-\alpha_k r} = x \cdot e^{-\alpha_k r} \\ R_{21} \frac{-Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{2} &\sim r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi \cdot e^{-\alpha_k r} = y \cdot e^{-\alpha_k r} \end{aligned} \quad (7.13)$$

где после знака равенства указан вид этих функций в декартовой системе координат. Функции (7.13) обычно обозначают как $2p_z, 2p_x, 2p_y$ соответственно. Эти действительные функции наглядно показывают, как распределяется заряд по отношению к ядру.

Запишем функции $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ с точностью до коэффициента при $l = 2$:

$$l = 2 \begin{cases} Y_{20} \sim (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,\pm 1} \sim \mp \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2,\pm 2} \sim \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \end{cases} \quad (7.14)$$

Домножим функции (7.14) на соответствующую радиальную функцию:

$$\begin{aligned} R_{3,2} Y_{2,0} &\sim (2z^2 - x^2 - y^2) e^{-\alpha r} \\ R_{32} \begin{cases} \frac{-Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{2} \sim xye^{-\alpha r} \\ \frac{-Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{2i} \sim yze^{-\alpha r} \end{cases} \\ R_{32} \begin{cases} \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{2} \sim (x^2 - y^2) e^{-\alpha r} \\ \frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{2i} \sim xye^{-\alpha r} \end{cases} \end{aligned} \quad (7.15)$$

Полученные 5 функций можно еще более упростить и получить набор из 6 функций d типа $\{xy, xz, yz, x^2, y^2, z^2\} e^{-\alpha r}$.

В общем случае удобно выбрать набор базисных функций следующего вида:

$$x^{l_1} y^{l_2} z^{l_3} e^{-\alpha r} \quad (7.16)$$

где $l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}$ и $l_1 + l_2 + l_3 = l_{\max}$

В матричных элементах оператора Фока $\mathbb{F}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle$, которые необходимо рассчитывать есть интегралы вида:

$$\langle \chi_p | \hat{f}_j | \chi_q \rangle \equiv \iint \frac{\chi_p^*(\vec{r}_1) \phi_j^*(\vec{r}_2) \chi_q(\vec{r}_1) \phi_j(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (7.17)$$

Интегралов вида (7.17) порядка M^4 , где M — это число базисных функций.

В экспоненте $e^{-\alpha r}$ r — это расстояние до ядра с номером α т.е. $r = \alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|$.

7.3 Экспоненциальные функции Слейтера и Гаусса. Прimitives и сжатые функции и базисные наборы. Дополнения базовых наборов: поляризационные и диффузные функции.

При это под интегралом (7.17) могут стоять функции, в показателе которых могут стоять расстояния до 4-х разных ядер. Экспоненты вида $e^{-\alpha r}$ называют экспоненциальной функцией Слейтерова типа.

Если в показателе экспоненты стоит квадрат расстояния до ядра, то произведение двух экспонент с разными показателями степени можно свернуть в виде:

$$e^{-\alpha |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|^2} \cdot e^{-\beta |\vec{r} - \vec{R}_\beta|^2} = \text{const} \cdot e^{-(\alpha+\beta) |\vec{r} - \vec{R}_c|^2} \quad (7.18)$$

где $\vec{R}_c = \frac{\alpha \vec{R}_\alpha + \beta \vec{R}_\beta}{\alpha + \beta}$. Функции (7.18) называются функциями Гауссова типа.

Интегрирование функций Гауссова типа требует меньше вычислительных затрат. Поэтому обычно используют базисные функции вида:

$$x^{l_1} y^{l_2} z^{l_3} e^{-\beta r^2} \quad (7.19)$$

где $l_1, l_2, l_3 \in \mathbb{Z}$ и $l_1 + l_2 + l_3 = l_{\max}$, β — параметр.

На рисунке 7.2 схематически изображен вид функций Слейтера и Гауса. У функции Гауса другой характер зависимости в окрестности нуля и она быстрее убывает с увеличением расстояния. Однако можно подобрать такие значения β , при которых зависимости будут «похожи» в некотором интервале r . При этом для точного описания функция типа Слейтера нужно использовать линейные комбинации Гауссовых функций:

$$\text{СФ} \approx \sum_k a_k \Gamma\Phi_k \quad (7.20)$$

где СФ — функция Слейтерова типа, $\Gamma\Phi$ — функция Гауссова типа.

Поскольку уже в элементах второго периода атомные орбитали аппроксимируются конечным числом функций Слейтерова типа. В свою очередь эквивалентная аппроксимация функциям Гауссова типа неплохо описывает АО:

$$\text{АО} = \sum_j^{M_1} b_j \text{СФ}_j = \sum_i^{M_2} c_i \Gamma\Phi_i \quad (7.21)$$

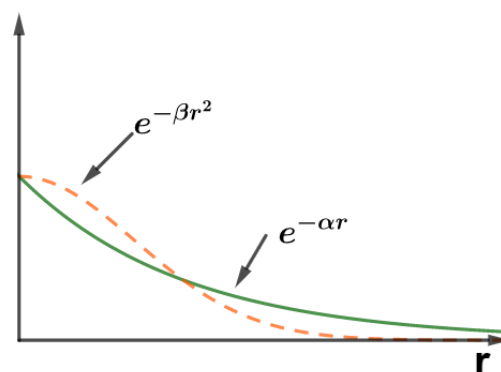


Рисунок 7.2 Сравнение вида функция типа Гаусса и Слейтера

где $M_1 < M_2$. Важно отметить, что использование функций Гауссова типа упрощает вычисления.

$\{\chi_q\}$ — это набор функций вида $x^{l_1}y^{l_2}z^{l_3}e^{-\beta_p r^2}$. Из этих функций в свою очередь можно построить еще один набор функций $\{\mathcal{U}_p\}$ такой что:

$$\mathcal{U}_p = \sum_{q=1}^{M_p} a_{pq} \chi_q \quad (7.22)$$

При этом если функция φ_i линейная комбинация функций χ_q т.е. $\varphi_i = \sum_q \chi_q C_{qi}$, то φ_i есть также линейная комбинация функций \mathcal{U}_p т.е.

$\varphi_i = \sum_p \mathcal{U}_p \widetilde{C}_{pi}$. Исходный набор базисных функций $\{\chi_q\}$ называют **примитивными**, а функции $\{\mathcal{U}_p\}$ — **сжатыми**. Путем «сжатия» исходного набора примитивных функций можно уменьшить количество варьируемых параметров.

Атом кислорода имеет электронную конфигурацию $1s2s2p$. В базисный набор можно включить $1s$ и $2p$ функции. Однако этого не всегда оказывается достаточно и базисный набор дополняется **поляризационными и диффузными функциями**.

Поляризационные функции должны помочь описать перераспределение заряда при формировании связей. Для этого можно использовать функции с орбитальным моментом $l > l_{max}$, т.е. как минимум функцией типа d .

Диффузные функции позволяют описать распределение заряда далеко от ядра и используются для описания анионов или различных межмолекулярных комплексов. Для диффузных функций используются функции с орбитальным моментом $l < l_{max}$ и значением параметра $\beta \sim 0,1$ в то время как для s — функций значение $\beta \sim 20000$ и p — функций $\beta \sim 100$.

7.4 Начальные приближения для молекулярных орбиталей.

Для решения задачи необходимо построить начальное приближение для молекулярных орбиталей $\{\phi_i^{(0)}\}$ что эквивалентно начальному приближению матрицы коэффициентов $\mathbb{C}^{(0)}$. В **приближении голых ядер** пренебрегают межэлектронным взаимодействием. В этом случае оператор Фока максимально упростится $\hat{F} = \hat{h}$. При этом задача метода Хартри-Фока превращается в обычную вариационную задачу:

$$\mathbb{H}\mathbb{C} = \mathbb{S}\mathbb{C}\epsilon$$

где $H_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle$.

Приближение голых ядер далеко не всегда хорошо работает. Межэлектронное взаимодействие, однако, можно учесть введением некоторого эффективного потенциала $\hat{V}_{эфф}$, который создают все остальные электроны, и в котором движется отдельный выделенный электрон:

$$\hat{\tilde{h}} = \hat{h} + \hat{V}_{эфф}$$

Задача остается также вариационной, но с несколько другой матрицей \tilde{H} :

$$\tilde{H}C = SCE$$

где $\tilde{H}_{pq} = \langle \chi_p | \hat{h} | \chi_q \rangle$.

При этом \tilde{H}_{pq} – это параметры, зависящие от типа атомов и базисных функций. Количество базисных функций при этом минимально – для одной базисной функции одна атомная орбиталь.

Параметры $\tilde{H}_{pq} = \langle \tilde{\chi}_p | \hat{h} | \tilde{\chi}_q \rangle$ подбираются решением задачи меньшей размерности, которая предполагает, что молекулярная орбиталь разложена по базису функций $\{\tilde{\chi}_p\}$ т.е. $\phi_i = \sum_p \tilde{\chi}_p \tilde{C}_{pi}$. Функции $\{\tilde{\chi}_p\}$ являются сжатыми и для них можно записать разложение по базису исходных функций $\tilde{\chi}_p = \sum_q \chi_q a_{qp}$. Далее молекулярную орбиталь можно представить как $\phi_i = \sum_q \chi_q (\sum_p a_{qp} \tilde{C}_{pi})$. В то же время $C^{(0)} = \sum_p a_{qp} \tilde{C}_{pi}$. Данный метод называется **методом Хюккеля**.

Лекция №8. Распределение электронной плотности.

8.1 Распределение электронной плотности. Электронная плотность однодетерминантной волновой функции.

Введем функцию распределения электронной плотности $\rho(\vec{r}_1)$:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int_{(1)}^{(N)} |\Phi|^2 d\sigma_1 d\vec{r}_2 d\sigma_2 \dots d\vec{r}_N d\sigma_N \quad (8.1)$$

где $|\Phi|^2$ – квадрат модуля электронной функции. Можно упростить вид функции $\rho(\vec{r}_1)$ с учетом, что $di = d\vec{r}_i d\sigma_i$:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int \dots \int_{(1)}^{(N)} |\Phi|^2 d\sigma_1 d2 \dots dN \quad (8.2)$$

Результат интегрирования функции $\rho(\vec{r}_1)$ по $d\vec{r}_1$ – это число электронов в системе:

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (8.3)$$

Пусть как и раньше электронная функция аппроксимируется одним определителем:

$$\Phi \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\} \quad (8.4)$$

где каждая одноэлектронная функция ψ_i представлена в виде: $\psi_i = \phi_i \gamma$.

При таком представлении функции Φ функция $\rho(\vec{r}_1)$ примет вид:

$$\begin{aligned} & \rho(\vec{r}_1) \\ = & \frac{N}{N!} \sum_{\substack{\{l_1 \dots l_N\} \\ \in [1..N]}} \sum_{\substack{\{m_1 \dots m_N\} \\ \in [1..N]}} (-1)^{[L]} (-1)^{[M]} \int \dots \int_{(1)}^{(N)} \psi_{l_1}^*(1) \dots \psi_{l_N}^*(N) \psi_{m_1}(1) \dots \psi_{m_N}(N) d\sigma_1 d2 \dots dN \end{aligned}$$

где L и M – четности перестановок $\{l_1 \dots l_N\}$ и $\{m_1 \dots m_N\}$. Вид функции $\rho(\vec{r}_1)$ можно упростить:

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{N}{N!} \sum_{\substack{\{l_1 \dots l_N\} \\ \in [1..N]}} \sum_{\substack{\{m_1 \dots m_N\} \\ \in [1..N]}} (-1)^{[L]+[M]} \langle \psi_{l_1} | \psi_{m_1} \rangle \langle \psi_{l_2} | \psi_{m_2} \rangle \dots \langle \psi_{l_N} | \psi_{m_N} \rangle$$

Так как функции ψ_i , составляющие определитель, являются нормированными на единицу и ортогональными можно записать:

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{N}{N!} \sum_{\substack{\{l_1 \dots l_N\} \\ \in [1..N]}} \sum_{\substack{\{m_1 \dots m_N\} \\ \in [1..N]}} (-1)^{[L]+[M]} \langle \psi_{l_1} | \psi_{m_1} \rangle \delta_{l_2 m_2} \dots \delta_{l_N m_N} \quad (8.5)$$

Перестановки L и M совпадают. Поэтому выражение упростится:

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{N}{N!} \sum_{\substack{\{l_1 \dots l_N\} \\ \in [1..N]}} |\phi_{l_1}|^2 1 \cdot 1 \dots 1$$

При этом при «зафиксированном» значении l_1 функция ϕ_{l_1} возникает $(N - 1)!$ раз. Следовательно, получится:

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{(N - 1)! N}{N!} \sum_{l_1}^N |\phi_{l_1}|^2 = \sum_{l_1}^N |\phi_{l_1}|^2$$

Таким образом, функция $\rho(\vec{r}_1)$ является аддитивной функцией.

8.2 Распределение электронной плотности для орбитали в приближении МО ЛКАО.

Каждая функция ϕ_i в приближении МО ЛКАО есть линейная комбинация базисных функций $\{\chi_q\}_{1..M}$: $\phi_i = \sum_p \chi_p C_{pi}$. С учетом этого из функции (8.5) получим:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_i^N |\phi_i|^2 = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{p=1}^M \chi_p C_{pi} \right)^* \left(\sum_{q=1}^M \chi_q C_{qi} \right)$$

Переупорядочим суммирование и выделим суммирование по p и q :

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{p,q=1}^M \left(\sum_{i=1}^N C_{qi} C_{pi}^* \right) \chi_p^* \chi_q \quad (8.6)$$

Если к коэффициентам C_{pi}^* добавить операцию транспонирования, то получается матрица, сопряженная матрице C_{qi} : $C_{pi}^* = C_{ip}^+$. Сумму в скобках в уравнении (8.6) можно перенумеровать до M , добавив дополнительный множитель n_i , который называют **числом заполнения**:

$$\sum_{i=1}^N C_{qi} C_{pi}^* = \sum_{i=1}^M C_{qi} n_i C_{ip}^+ \quad (8.7)$$

где $n_i = 1$ для $i = 1 \dots N$, $n_i = 0$ для $i = N + 1, \dots M$.

Сумму справа в (8.7) теперь можно интерпретировать как произведение трех матриц:

$$\sum_{i=1}^M C_{qi} n_i C_{ip}^+ = (\mathbb{C} \mathbb{m} \mathbb{C}^+)_{qp} \quad (8.8)$$

где \mathbb{I} – матрица $M \times M$ вида $\begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}$

Матрицу $\mathbb{C}^+ \mathbb{C}$ обычно называют **матрицей электронной плотности** и обозначается как \mathbb{R} . Таким образом функция распределения электронной плотности $\rho(\vec{r}_1)$ в приближении МО ЛКАО записывается как:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{p,q=1}^M \mathbb{R}_{qp} \chi_p^* \chi_q \quad (8.9)$$

Ниже показано, что $N = \text{tr}(\mathbb{R}\mathbb{S})$, где \mathbb{S} матрица из элементов $\int \chi_p^* \chi_q d\vec{r}_1$:

$$\begin{aligned} N &= \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \sum_{q,p=1}^M \mathbb{R}_{qp} \int \chi_p^* \chi_q d\vec{r}_1 = \\ &= \sum_{q,p=1}^M \mathbb{R}_{qp} \mathbb{S}_{pq} = \sum_{q=1}^M \left(\sum_{p=1}^M \mathbb{R}_{qp} \mathbb{S}_{pq} \right) = \text{tr}(\mathbb{R}\mathbb{S}) \end{aligned} \quad (8.10)$$

Проведем некоторые преобразования для $\text{tr}(\mathbb{C}^+ \mathbb{C})$ и покажем, что $\text{tr}(\mathbb{C}^+ \mathbb{C}) = \sum_{i,q=1}^M |C_{qi}|^2$:

$$\text{tr}(\mathbb{C}^+ \mathbb{C}) = \sum_{i=1}^M (\mathbb{C}^+ \mathbb{C})_{ii} = \sum_{i=1}^M \sum_{q=1}^M C_{iq}^+ C_{qi} = \sum_{i,q=1}^M |C_{qi}|^2 \quad (8.11)$$

В качестве критерия сходимости для метода ССП обычно используется сравнение элементов матрицы электронной плотности \mathbb{R} на двух последовательных итерациях:

$$\text{tr}(\mathbb{R}^{(n)} - \mathbb{R}^{(n-1)}) (\mathbb{R}^{(n)} - \mathbb{R}^{(n-1)}) < \lambda \quad (8.12)$$

где $\lambda \sim 10^{-5} \div 10^{-7}$.

8.3 Схемы анализа распределения электронной плотности. Схема Малликена на примере двухатомной молекулы. Преимущества и недостатки схемы.

Анализ распределения электронной плотности принципиально может быть основан на двух схемах. Рассмотрим последовательно каждую из них.

В первой схеме анализа распределения электронной плотности используются базисные функции $\{\chi_q\}_{1...M}$, «центрированные» на различных атомах. Разберем в качестве примера схему Малликена. Запишем функцию $\rho(\vec{r}_1)$ как:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^M n_i |\phi_i|^2 \quad (8.13)$$

где $n_i = 1$ для $i = 1 \dots N$, $n_i = 0$ для $i = N + 1, \dots M$.

Учитывая, что функция ϕ_i линейная комбинация базисных функций, рассмотрим схему Маллика на примере двухатомной молекулы AB . В двухатомной молекуле все базисные функции можно отнести к атому A или атому B . Запишем это следующим образом:

$$\phi_i = \sum_{p \in A} \chi_p C_{pi} + \sum_{r \in B} \chi_r C_{ri} \quad (8.14)$$

В дальнейшем будем учитывать, что:

$$\begin{aligned} l &= 1 \dots M \\ p, q &= 1 \dots M_A \\ r, s &= 1 \dots M_B \\ M_A + M_B &= M \end{aligned}$$

С учетом (8.14) выражение (8.13) запишется следующим образом:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^M n_i \left(\sum_{p \in A} \chi_p C_{pi} + \sum_{r \in B} \chi_r C_{ri} \right)^* \left(\sum_{q \in A} \chi_q C_{qi} + \sum_{s \in B} \chi_s C_{si} \right) \quad (8.16)$$

Последнее выражение можно переписать как:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}_1) &= \sum_{p \in A} \sum_{l=1}^M \left(\sum_{i=1}^M C_{li} n_i C_{pi}^* \right) \chi_p^* \chi_l + \sum_{r \in B} \sum_{l=1}^M \left(\sum_{i=1}^M C_{li} n_i C_{ri}^* \right) \chi_r^* \chi_l = \\ &= \sum_{p \in A} \sum_{l=1}^M R_{lp} \chi_p^* \chi_l + \sum_{r \in B} \sum_{l=1}^M R_{lr} \chi_r^* \chi_l \end{aligned}$$

Если вспомнить, что $\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N$, где N — это число электронов в системе, то проинтегрировав выражение (8.16) по $d\vec{r}_1$ получим:

$$\int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N = N(A) + N(B) \quad (8.17)$$

где $N(A)$ и $N(B)$ — характеризуют «заселенность» некоторых «эффективных» атомов A и B соответственно. Из (8.16) и (8.17) видно, что:

$$\begin{aligned} N(A) &= \sum_{p \in A} \sum_{l=1}^M R_{lp} S_{pl} = \sum_{p \in A} (\mathbb{RS})_{pp} \\ N(B) &= \sum_{r \in B} \sum_{l=1}^M R_{lr} S_{rl} = \sum_{r \in B} (\mathbb{RS})_{rr} \end{aligned} \quad (8.18)$$

Таким образом, весь след матрицы $tr(\mathbb{RS})$ разбивается на фрагменты соответственно тому, какие функции к какому ядру исходно принадлежат или центрированы.

Вышеописанную схему легко обобщить на молекулярную систему любой размерности:

$$N(K) = \sum_{q \in K} (\mathbb{RS})_{qq} \quad (8.19)$$

Однако, используя метод Малликена, можно «переоценить» электронную плотность в окрестности одних атомов и «недооценить» в окрестности других, например, в случае наличия сильно диффузных функций.

Этого недостатка лишена схема основанная на численном анализе функции $\rho(\vec{r}_1)$. Самый известный ее вариант носит название «метод атомов в молекуле». Для реализации этого метода необходимы значения функции $\rho(\vec{r}_1)$ во всех точках пространства или другими словами необходима «карта» электронной плотности функции $\rho(\vec{r}_1)$.

На рисунке 8.1 изображена «карта» электронной плоскости двухатомной молекулы. Линии на рисунке соединяют точки с одинаковым значением функции $\rho(\vec{r}_1)$. Далее необходимо найти поверхности, т.е. области в пространстве, где выполнено условие ортогональности вектора $\vec{\nabla}\rho$ и нормали \vec{n}_1 к поверхности $(\vec{\nabla}\rho, \vec{n}_1) = 0$.

Такие поверхности ограничивают области пространства соотносимые с отдельными ядрами. Все пространство в целом разбивается на отдельные «атомные бассейны».

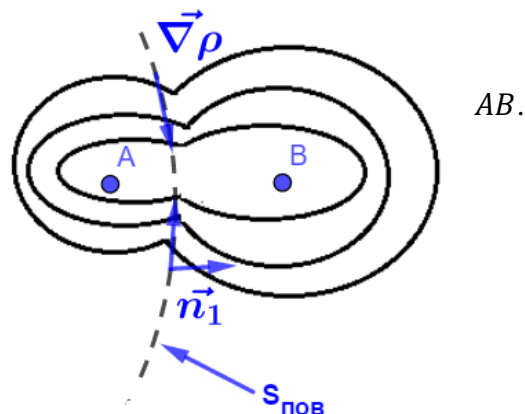


Рисунок 8.1 Схематическая «карта» распределения электронной плотности.

На рисунке 8.1 можно выделить два «бассейна» слева и справа относительно поверхности S . Причем через поверхность S не должно быть потока электронной плотности. Интегрируя функцию электронной плотности по отдельному атомному бассейну:

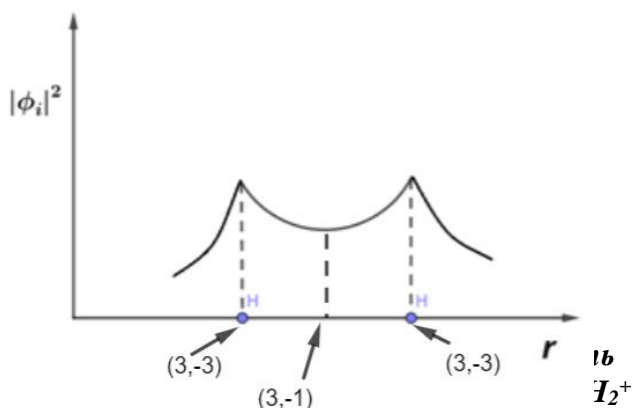
$$\oint_{S_A} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N(A) \quad (8.20)$$

можно получить заселенность атома, к которому относится данный бассейн. Разница между числом электронов атома N_A и заселенностью $N(A)$ называется **зарядом атома A** в молекулярной системе:

$$q_A = N_A - N(A) \quad (8.21)$$

Если проанализировать в данной схеме критические точки функции $\rho(\vec{r}_1)$ и рассчитать в этих точках матрицу Гессиян с элементами $\frac{\partial^2 \rho(\vec{r}_1)}{\partial \alpha \partial \beta}$ $\alpha, \beta = x, y, z$.

Пусть в некоторой точке все первые производные нулевые, а вторые производные отличны от нуля. Эта точка является или максимумом или минимумом. Если все собственные значения Гессияна не нулевые, то ранг этой матрицы равен $w = 3$.



Далее точку, помимо ранга матрицы Гесса, можно характеризовать дополнительным параметром σ , называемым **признаком**. Признак есть алгебраическая сумма знаков собственных значений матрицы Гесса. Таким образом, все точки можно охарактеризовать парой значений — рангом и признаком (ω, σ) . Рассмотрим возможные типы критических точек:

Если $(3, -3)$, то по всем направлениям точка оказывается в максимуме. Следовательно, это **положение ядер**.

Если $(3, -1)$, то в двух направлениях максимум, в одном — минимум. Такая точка указывает на химическую связь в направлении максимумов.

Если $(3, +1) \sim \max, \min, \min$, то точка находится в середине химически связанного кольца. Например, в центре молекулы бензола.

Если $(3, +3) \sim \min, \min, \min$, то точка находится в середине объемной химически связанной «клетки». Например, в молекулы тетраэдрана.

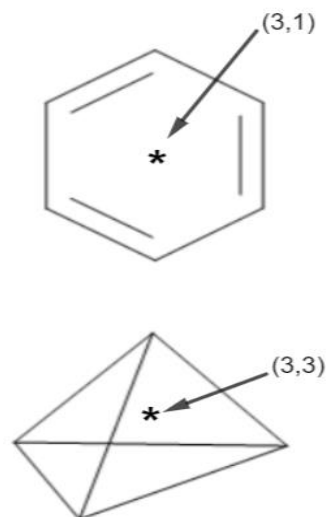


Рисунок 8.3 Молекулы бензола и тетраэдрана

Лекция №9. Недостатки однодетерминантного подхода и его альтернативы.

9.1 Недостатки однодетерминантного подхода.

Можно выделить два недостатка однодетерминантного подхода в методе Хартри-Фока, которые проявляют себя на очень больших и очень малых межэлектронных расстояниях.

В качестве примера рассмотрим молекулу H_2 . В рамках ОХФ эту двух электронную систему $N = 2$ будет описывать функция:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\phi_1\alpha, \phi_1\beta\} \quad (9.1)$$

В случае использования минимального базиса т.е. по одной функции типа $1s$ центрированной на каждом ядре $\{\chi_\alpha, \chi_\beta\}$ низшая по энергии пространственная орбиталь запишется в виде:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{\alpha\beta})}} (\chi_\alpha + \chi_\beta) \quad (9.2)$$

где $S_{\alpha\beta}$ – интеграл перекрывания функций χ_α и χ_β

Запишем в явном виде определитель (9.1):

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_1(1)\beta(1) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(1)\phi_1(2) \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

Далее с учетом (9.2) запишем произведение $\phi_1(1)\phi_1(2)$:

$$\begin{aligned} \phi_1(1)\phi_1(2) &= \frac{1}{2(1 + S_{\alpha\beta})} (\chi_\alpha(1) + \chi_\beta(1)) (\chi_\alpha(2) + \chi_\beta(2)) = \\ &= \frac{1}{2(1 + S_{\alpha\beta})} (\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) + \chi_\beta(1)\chi_\beta(2) + \chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)) \end{aligned} \quad (9.3)$$

Набор функций $\chi_\alpha(1)\chi_\alpha(2) + \chi_\beta(1)\chi_\beta(2)$ описывает ионную конструкцию $H^\oplus \dots H^\ominus$ или $H^\ominus \dots H^\oplus$. Напротив, набор функций $\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)$ описывают нейтральную конструкцию $H \dots H$. Если рассматривается связанная молекулярная система в состоянии близком к равновесному, то эти наборы можно рассмотреть как возможные «резонансные» структуры, суперпозиция которых дает распределение электронной плотности.

Рассмотрим эту же систему при ее диссоциации т.е. при $R_{\alpha\beta} \rightarrow \infty$. При этом диссоциация может протекать как по ионному механизму с образованием двух ионов, так и посредством разрыва ковалентной связи с образованием двух атомов водорода. С учетом того, что при $R_{\alpha\beta} \rightarrow \infty$ $S_{\alpha\beta} \rightarrow 0$ функцию (9.3) можно представить в виде:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{cov} + \Phi_{ion}) \quad (9.4)$$

где $\Phi_{cov} = \frac{1}{2} (\chi_\alpha(1)\chi_\beta(2) + \chi_\beta(1)\chi_\alpha(2)) \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$

$$\Phi_{ion} = \frac{1}{2} (\chi_{\alpha}(1)\chi_{\alpha}(2) + \chi_{\alpha}(1)\chi_{\beta}(2)) \{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\}$$

Энергия диссоциации по ОХФ при этом оказывается «посередине» между энергиями ионного и ковалентного диссационных пределов. Таким образом, описание распада молекулярной на части системы оказывается некорректным.

Введем следующую функцию:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\chi_{\alpha}(1)\chi_{\alpha}(2) + \chi_{\beta}(1)\chi_{\beta}(2) - \chi_{\alpha}(1)\chi_{\beta}(2) - \chi_{\beta}(1)\chi_{\alpha}(2)) \{\alpha\beta - \beta\alpha\}$$

Перепишем последнее выражение в более компактном виде:

$$\Phi_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\chi_{\alpha}(1) - \chi_{\beta}(1)) (\chi_{\alpha}(2) - \chi_{\beta}(2)) \{\alpha\beta - \beta\alpha\} \quad (9.5)$$

В (9.5) $\phi_2(1) = (\chi_{\alpha}(1) - \chi_{\beta}(1))$, $\phi_2(2) = (\chi_{\alpha}(2) - \chi_{\beta}(2))$, т.е. выражения в скобках в (9.5) это с точностью до коэффициента второе решение уравнения Хартри-Фока в базисе двух функций $\{\chi_{\alpha}, \chi_{\beta}\}$ в ОХФ (Рисунок 9.1)

Выражение (9.8) можно переписать как:

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\phi_2\alpha, \phi_2\beta\}$$

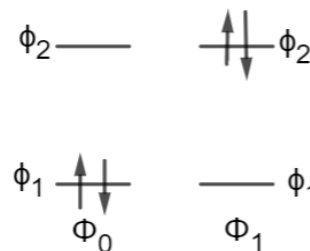


Рисунок 9.1 Два электронных состояния молекулы водорода.

Запишем выражения для функций Φ_{cov} и Φ_{ion} через функции Φ_0 и Φ_1 :

$$\Phi_{cov} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_0 - \Phi_1) \quad (9.6)$$

$$\Phi_{ion} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_0 + \Phi_1)$$

Из всего вышеописанного можно сделать вывод, что для корректного описания молекулярной системы при произвольных значениях межъядерного расстояния $R_{\alpha\beta}$ электронную функцию необходимо представить линейной комбинацией минимум двух определителей:

$$\Phi = C_0\Phi_0 + C_1\Phi_1 \quad (9.7)$$

при этом если $R_{\alpha\beta}$ стремится к равновесному значению, то $C_0 \approx 1$, $C_1 \approx 0$, если $R_{\alpha\beta} \rightarrow \infty$, то $C_0 = -C_1$.

Рассмотрим далее особенности однодетерминантного подхода при маленьких межэлектронных состояниях $r_{ij} \rightarrow 0$.

Электронный гамильтониан выглядит как:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Если два электрона i и j сильно сближаются, то слагаемое $\frac{1}{r_{ij}} \rightarrow \infty$ и, казалось бы, $\hat{H}_e \Phi$ — должно неограниченно возрастать. Однако результат действия оператора на функцию должен быть ограниченным. Следовательно, в качестве «компенсации» может выступать кинетическая энергия электронов.

Рассмотрим подробнее суммарный результат действия оператора $-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{r_{ij}}$ на функцию Φ . Для простоты пренебрежем зависимостью вектора r_{ij} от углов θ, φ в сферической системе координат. В этом случае ограниченность $\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{1}{r_{ij}}\right) \Phi$ выполнена при условии:

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ij}} \right|_{r_{ij}=0} = \frac{1}{2} \Phi|_{r_{ij}=0} \quad (9.8)$$

Важно подчеркнуть, что один определитель слейтора не может обеспечить выполнение условия (9.8). При этом оценка электронной энергии E_e оказывается завышенной примерно на 1эВ. Для корректного описания системы как в случае больших межъядерных расстояний при $r_{ij} \rightarrow 0$ необходимо использовать линейные комбинации определителей.

В общем случае наблюдается следующая закономерность: чем выше мультиплетность S т.е. чем больше пространственных функций тем, меньше погрешность в оценке энергии E_e .

Просуммируем недостатки однодетерминантного подхода:

При $r_{ij} \rightarrow \infty$ происходит завышение согласованности состояний электронов и как следствие завышаются оценки энергии связи.

При $r_{ij} \rightarrow 0$ происходит завышение энергии отталкивания электронов и как следствие занижается энергия связи.

На рисунке (9.2) схематически изображено сравнение некоторой реальной кривой зависимости электронной энергии E_e от межъядерного расстояния R_{ab} и кривой, полученной, например, в ОХФ.

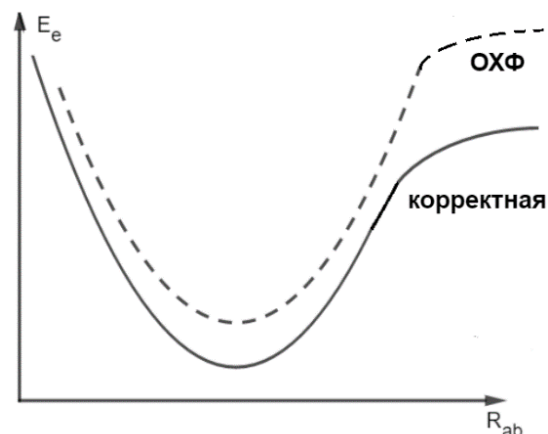


Рисунок 9.2 Схематическое сравнение двух кривых зависимости E_e от R_{ab}

9.2 Энергия электронной корреляции.

Для оценки погрешностей энергии введена величина:

$$E_{\text{кор}} = E_{\text{ист}} - E_{\text{ХФ}} \quad (9.9)$$

где $E_{\text{кор}}$ — энергия электронной корреляции.

Способом снизить погрешность E_e является аппроксимация многоэлектронной функции Φ линейной комбинацией определителей:

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K$$

При этом определители Φ_K построены из функций являющихся решением уравнения Хартри-Фока:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (9.10)$$

Далее для определенности будем рассматривать НХФ. Пусть набор базисных функций $\{\chi_q\}_{1\dots M}$ в НХФ состоит из M функций. Из этих M функций только N функция являются занятыми, где N — это количество электронов в системе. Остальные функции, начиная с $N + 1$ до M являются вакантными или виртуальными (см. рисунок 9.3).

Данной электронной конфигурации согласно принципу заполнения отвечает минимум электронной энергии. Однако, возможны конфигурации, где один или несколько электронов переходят с одной орбитали на другую (см. рисунок 9.3).

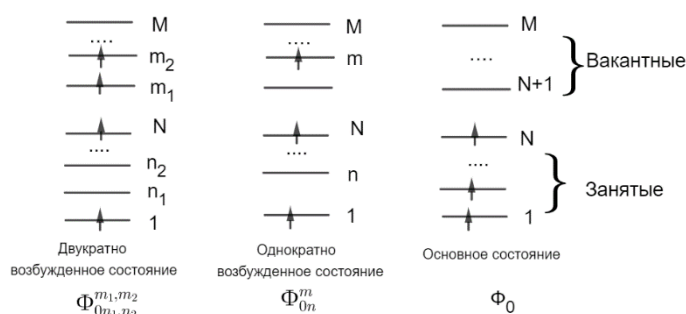


Рисунок 9.3 Некоторые возможные электронные конфигурации.

Как правило, в расчетах среди орбиталей выделяют часть всегда вакантных и часть всегда занятых орбиталей, а оставшаяся часть орбиталей рассматривается как «активные», в пределах которых могут происходить все возможные возбуждения. (см. Рисунков 9.4)

Далее электронная функция, отвечающая основному состоянию будет обозначаться как Φ_0 , а возбужденному как Φ_{0n}^m . Нижний индекс в Φ_{0n}^m указывает номер орбитали, которая исключается из определителя, а верхний указывает номер орбитали, которая напротив теперь является занятой и вносится в определитель. При этом возможен переход на вакантные орбитали двух и более электронов.

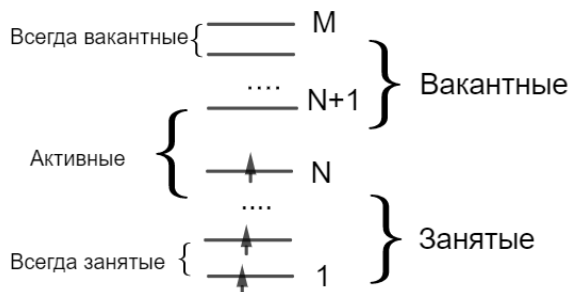


Рисунок 9.4 «Всегда занятые», «всегда вакантные» и «активные» орбитали

С учетом этого можно записать следующее разложение функции Φ :

$$\Phi = C_0\Phi_0 + \sum_{n < m} C_n^m \Phi_{0n}^m + \sum_{\substack{n_1 < n_2 \\ m_1 < m_2}} C_{n_1, n_2}^{m_1, m_2} \Phi_{0, n_1 n_2}^{m_1 m_2} + \dots \quad (9.11)$$

где справа записаны определители характеризующие основное и возбужденные состояния и $n_i < N$, $m_i > N$.

Итак, функция Φ представлена линейной комбинацией определителей отвечающей разным электронным конфигурациям.

9.3 Метод конфигурационного взаимодействия.

В методе **конфигурационного взаимодействия (КВ)** в разложение функции Φ варьируемыми параметрами являются только коэффициенты C_K :

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K$$

а орбиталями являются ровно те функции, которые были найдены при решении задачи Хартри-Фока, т.е. одноэлектронные функции не уточняются. Таким образом, поиск минимума электронной энергии E_e сводится к вариационной задаче:

$$\min E_e = \min \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle$$

$$\mathbb{H}C = E_e \mathbb{S}C$$

где $H_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_L \rangle$, $S_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL}$

Обобщим правила Слейтора на случай возбужденных состояний:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_K \rangle &= \sum_{i \in K} \langle \psi_i | \hat{h}_i | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j \psi_i \rangle \right) \\ \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_{Kn}^m \rangle &= \langle \psi_n | \hat{h} | \psi_m \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \left(\langle \psi_i \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i \psi_m \rangle - \langle \psi_i \psi_n | \frac{1}{r_{12}} | \psi_m \psi_i \rangle \right) \\ \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_{Kn_1 n_2}^{m_1 m_2} \rangle &= \langle \psi_{n_1} \psi_{n_2} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{m_1} \psi_{m_2} \rangle - \langle \psi_{n_1} \psi_{n_2} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{m_2} \psi_{m_1} \rangle \\ \langle \Phi_K | \hat{H}_e | \Phi_{Kn_1 \dots n_p}^{m_1 \dots m_p} \rangle &= 0, \forall p \geq 3 \end{aligned} \quad (9.12)$$

Учет основного и первого возбужденного состояния реализуется в методе **KB1** (конфигурационное взаимодействие с учетом однократно возбужденных конфигураций).

Учет однократно- и двукратно-возбужденных конфигураций реализуется в методе **KB1+2**

Метод, в котором учитываются все возможные возбужденные состояния, носит название **полное КВ**.

9.4 Метод многоконфигурационного самосогласованного поля.

В методе КВ базисные функции не уточняются и варьируются только коэффициенты в разложении многоэлектронной функции. Однако, в рамках метода **многоконфигурационного самосогласованного поля (МКССП)** варьируются не только коэффициенты, но и все одноэлектронные функции, из которых построены определители:

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K, \text{ варьируется } C_K \text{ и } \phi_i$$

При этом функций ϕ_i варьируются методом поворотов. Проварьированная функция определяется как результат действия матрицы поворота на некоторый малый угол на исходную функцию:

$$\begin{pmatrix} 1 & A_{12} & \dots & A_{1L} \\ -A_{12} & 1 & & A_{2L} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ -A_{1L} & -A_{1L} & \dots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_L \end{pmatrix} \quad (9.13)$$

где L — число активных орбиталей. В этом случае любая проварьированная орбиталь ϕ_i записывается в виде:

$$\phi_i + \delta\phi_i = \phi_i + \sum_{j \neq i} A_{ij} \phi_j \quad (9.14)$$

Лекция №10. Полуэмпирические методы.

Для описания состояния многоэлектронной системы можно использовать определитель или линейную комбинацию из определителей, которые построены из одноэлектронных функций:

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K \quad (10.1)$$

Причем в области равновесных состояний для описания электронной структуры можно использовать всего один такой определитель. Однако, для описания различных состояний с большим или малым значением межэлектронных расстояний или описания возбужденных состояний электронной системы приходится использовать линейные комбинации определителей. Таким образом:

Если $\Phi \approx \Phi_0$, то можно описать только основное электронное состояние.

Если $\Phi \approx \sum_K^p C_K \Phi_K$, то можно описывать низшие и возбужденные электронные состояния.

При решении электронной задачи методом Хартри-Фока необходимо рассчитывать матричные элементы $\langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle$ оператора Фока. При этом, если число базисных функций равно M , то число интегралов $\langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle$ примерно равно M^4 .

При расчете методом КВ1+2 вычислительная сложность будет возрастать, как M^6 от числа базисных функций. А в методе полного КВ как $M!$.

10.1 Полуэмпирические методы

Для уменьшения вычислительных затрат, часто вводят различного рода параметры. Параметры подбираются таким образом, чтобы результаты расчета соответствовали результатам эксперимента (различные структурные и энергетические данные). Рассмотрим далее различные методы.

а) Валентное приближение.

В этом приближении часть электронов рассматриваются как **остовные**, а часть как **валентные**. Остовные электроны в отличие от валентных не участвуют в образовании химических связей и не изменяют своего состояния при образовании молекулы.

Вспомним выражение для распределения электронной плотности в однодетерминатном приближении:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 \quad (10.2)$$

где ϕ_i — занятые орбитали.

Данное распределение можно разделить на две составляющие:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_c} |\phi_i|^2 + \sum_{i=N_c+1}^N |\phi_i|^2, \quad (10.3)$$

где N_c – число остовных электронов, $N_V = N - N_c$ – число валентных электронов. При этом полагается, что $\sum_{i=1}^{N_c} |\phi_i|^2 = \text{const}$.

Рассмотрим данное приближение на примере ОХФ. В ОХФ оператор Фока будет записан как: (10.4)

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} \{2\hat{J}_j - \hat{K}_j\}. \quad (10.4)$$

Оператор \hat{h} можно модифицировать, предполагая, что валентные электроны взаимодействуют с ядром окруженным остовными электронами, следующим образом:

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}} \approx \widetilde{\hat{h}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\tilde{Z}_\alpha}{R_{\alpha i}}, \quad (10.5)$$

где $\tilde{Z}_\alpha = Z_\alpha - N_{c\alpha}$, $N_{c\alpha}$ – число остовных электронов у ядра с номером α .

С учетом (10.5) оператор Фока будет выглядеть как: (10.6)

$$\hat{F} = \widetilde{\hat{h}} + \sum_{j=\frac{N}{2}+1}^{N/2} \{2\hat{J}_j - \hat{K}_j\} \quad (10.6)$$

Таким образом, в данной модели одним из параметров можно рассматривать величину $\tilde{Z}_\alpha = Z_\alpha - N_{c\alpha}$.

б) Приближение нулевого дифференциального перекрытия.

В этом приближении выбираются некоторые пары базисных функций χ_p и χ_q , для которых выполнено условие $\chi_p(\vec{r})\chi_q(\vec{r}) \approx 0$. При этом данное условие может и не иметь под собой реального физического обоснования. Если выполнено условие $\chi_p(\vec{r})\chi_q(\vec{r}) = 0$, то тогда интегралы вида $\langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle$ также будут равны нулю.

Равенство нулю некоторых интегралов $\langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle$ может привести к искажению физической картины молекулярной системы, т.к. они входят в выражение для взаимодействия электронов между собой. Поэтому необходимо введение различных параметров заменяющих интегралы $\langle \chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s \rangle$. Распишем интеграл \widetilde{H}_{pq} :

$$\widetilde{H}_{pq} = \langle \chi_p | \widetilde{\hat{h}} | \chi_q \rangle = \langle \chi_p | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \chi_q \rangle - \sum_{\alpha} \langle \chi_p | \frac{\tilde{Z}_\alpha}{R_{\alpha i}} | \chi_q \rangle \quad (10.7)$$

Причем:

$$\begin{aligned} \langle \chi_p | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 | \chi_q \rangle &\neq 0 \\ \sum_{\alpha} \langle \chi_p | \frac{\tilde{Z}_\alpha}{R_{\alpha i}} | \chi_q \rangle &= \delta_{pq} \int \frac{\chi_p^2}{R_{1\alpha}} d\vec{r}_1 \end{aligned}$$

При $p \neq q$ интеграл не рассчитывается и полагается параметром причем в самом простом варианте :

$$\widehat{H}_{pq} = S_{pq} \beta_{pq} \quad (10.8)$$

где S_{pq} — интеграл перекрывания базисных функций, β_{pq} — параметр, зависящий от типа атома и от схемы параметризации.

Когда $p = q$, то возникает слагаемое $\int \frac{\chi_p^2}{R_{1\alpha}} d\vec{r}_1$. Для расчета таких интегралов функцию χ_p аппроксимируют функциями типа s .

10.2 Требование пространственной инвариантности.

Пусть далее $\left\langle \chi_p \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \chi_p \right\rangle = U_{pp}^A$. Рассмотрим молекулу $A - B$, аналогом для которой может служить, например, HCl . (см. Рисунок 10.1). Взаимодействие электронов, описываемых функциями p_x и p_z локализованных около ядра A с атомным остовом B в новых обозначениях запишутся как $U_{p_x p_x}^B$ и $U_{p_z p_z}^B$ соответственно.

Понятно, что $U_{p_x p_x}^B \neq U_{p_z p_z}^B$. Пусть теперь существует система, в которой есть молекула HCl (см. Рисунок 10.1), ориентированная под углом 45° к оси x . Эту молекулу можно описать линейно комбинацией функций p_x и p_z :

$$p_{x'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x + p_z)$$

$$p_{z'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x - p_z)$$

Запишем интегралы, U_{pp}^B рассчитанные на новых функциях $p_{x'}$ и $p_{z'}$:

$$U_{p_{x'} p_{x'}}^B = \frac{1}{2}(U_{p_x p_x}^B + U_{p_z p_z}^B + 2U_{p_x p_z}^B)$$

$$U_{p_{z'} p_{z'}}^B = \frac{1}{2}(U_{p_x p_x}^B + U_{p_z p_z}^B - 2U_{p_x p_z}^B)$$

Если считать, что для функций центрированных на одном ядре выполнено условие нулевого дифференциального перекрывания т.е. $p_x p_z \approx 0$, то $U_{p_x p_z}^B = 0$. Следовательно, $U_{p_{x'} p_{x'}}^B = U_{p_{z'} p_{z'}}^B$, что противоречит условию $U_{p_x p_x}^B \neq U_{p_z p_z}^B$. Поэтому интеграл U_{qq}^B для любых функций $\chi_q = s, p_x, p_y, p_z$ рассчитывают одинаковым образом:

$$U_{qq}^B = -\tilde{Z}_\alpha \int \frac{s}{R_{1B}} d\vec{r}_1$$

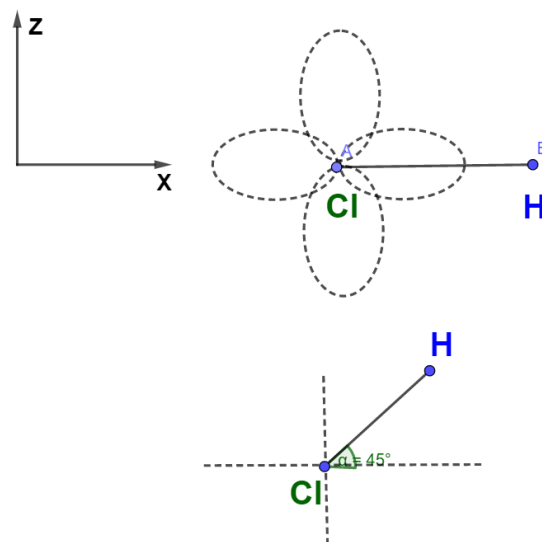


Рисунок 10.1 Иллюстрация к тексту.

10.3 Методы в рамках полуэмпирического подхода.

Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием. (Complete neglect of differential overlap, CNDO)

В данном подходе приближение нулевого дифференциального перекрывания применяется ко всем парам функций т.е. $\forall \{p, q\} \chi_p \chi_q = 0$. Среди двухэлектронных интегралов остаются интегралы, отвечающие кулоновским вкладам в энергию взаимодействия электронов $\langle \chi_q \chi_q | \chi_q \chi_q \rangle$ и $\langle \chi_p \chi_q | \chi_p \chi_q \rangle$, которые рассчитываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\langle \chi_q \chi_q | \chi_q \chi_q \rangle &= \langle s_A s_A | s_A s_A \rangle \quad \forall \chi_q \in A \\ \langle \chi_p \chi_q | \chi_p \chi_q \rangle &= \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle \quad \forall \chi_p \in A, \chi_q \in B\end{aligned}$$

Среди этих методов можно отметить следующие: **CNDO/1, CNDO/2**

Частично пренебрежение дифференциальным перекрыванием (Intermediate neglect of differential overlap, INDO)

В этом варианте полагается, что $\chi_p \chi_q = 0$ для всех базисных функций центрированных на разных ядрах. Двухэлектронные интегралы $\langle sp_\alpha | sp_\alpha \rangle$, где $\alpha = x, y, z$, рассчитываются как:

$$\langle sp_\alpha | sp_\alpha \rangle = \langle ss | ss \rangle = F^0 \quad \forall \alpha = x, y, z$$

Интегралы кулоновского типа $\langle p_\alpha p_\alpha | p_\alpha p_\alpha \rangle$ и $\langle p_\alpha p_\beta | p_\alpha p_\beta \rangle$ оцениваются следующим образом:

$$\begin{aligned}\langle p_\alpha p_\alpha | p_\alpha p_\alpha \rangle &= F^0 + \frac{4}{25} F^2 \quad \forall \alpha = x, y, z \\ \langle p_\alpha p_\beta | p_\alpha p_\beta \rangle &= F^0 - \frac{2}{25} F^2 \quad \forall \alpha \neq \beta, x, y, z\end{aligned}$$

где F^2 — некоторый параметр. Также в этом схеме учитываются интегралы обменного типа $\langle ss | p_\alpha p_\alpha \rangle$, которые оцениваются как:

$$\langle ss | p_\alpha p_\alpha \rangle = \frac{1}{3} G^1$$

где G^1 — параметр. Параметры F^2 и G^2 оцениваются из спектров электронного возбуждения атомов. Отметим следующие варианты этого метода: **INDO, MINDO/1**

Пренебрежение двухатомных дифференциальным перекрыванием (Neglect of diatomic differential overlap, NDDO)

Данные методы частично объединяют в себе методы CNDO и INDO. Среди этих методов можно выделить наиболее популярные **MNDO AM1, PM3**.

Расширенный метод Хюккеля (Extended Hückel theory, ЕНТ)

Если исключить из расчета все двухэлектронные интегралы, и вместо них ввести оператор $\hat{V}_{\text{эфф}}$ — эффективный потенциал взаимодействия электрона с усредненным полем всех остальных валентных электронов в системе, то оператор \hat{h} можно записать:

$$\widehat{h} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\tilde{Z}_{\alpha}}{R_{\alpha i}} + \hat{V}_{\text{эфф}}$$

Интегралы $\tilde{H}_{pq} = \langle \chi_p | \widehat{h} | \chi_q \rangle$ принимаются как параметры. Причем \tilde{H}_{pp} это энергия взаимодействия электрона со всеми атомными остовами и электронами и эту энергию можно рассматривать как гипотетический потенциал ионизации молекулярной системы, в которой электрон локализован в окрестности одного ядра. Недиagonalные элементы \tilde{H}_{pq} оценивают как:

$$\tilde{H}_{pq} = \frac{1}{2}(\tilde{H}_{pp} + \tilde{H}_{qq})S_{pq}K'$$

где K' — параметр зависящий от типа атома, S_{pq} — интеграл перекрывания. В результате этого вместо итерационной задачи можно получить систему линейных уравнений:

$$\tilde{H}\mathbf{C} = \mathcal{E}\mathbf{S}\mathbf{C}$$

Данный метод получил название **расширенного метода Хюккеля**.

Простой метод Хюккеля.

Данный метод предложен для описания сопряженных углеводородов. Любая сопряженная молекула в области сопряжения является плоской, соответственно возникает плоскость симметрии. Следовательно, молекула обладает как минимум группой симметрии C_s , которая имеет два неприводимых одномерных представления — полносимметричное и антисимметричное относительно отражения в плоскости:

C_s	E	σ_h
A'	1	1
A''	1	-1

Рассмотрим молекулу транс-бутадиена. Функции типа s, p_y, p_x — не изменятся при отражении в плоскости xz . Функция типа p_z при отражении в плоскости будет изменять знак. Иначе говоря, функции s, p_y, p_x — имеют орбитали симметрии A' , а функции типа p_z симметрию A'' . Линейные комбинации функций s, p_y, p_x дают молекулярные орбитали σ типа, а линейные комбинации функций p_z — орбитали π типа.

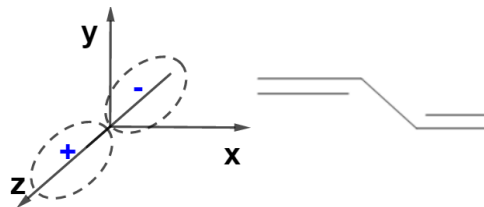


Рисунок 10.2 Молекула транс-бутадиена

Если базисные функции являются функциями различной симметрии то по теореме Вигнера-Экарта интегралы $\langle \lambda^{A'} | \widehat{h} | \lambda^{A''} \rangle = 0$. Это означает, что в матрице оператора \tilde{H} можно выделить два ненулевых диагональных блока. Один из блоков отвечает задаче в базисе функций s, p_y, p_x , и решением этой задачи являются молекулярные σ орбитали. Другой блок будет отвечать задаче в базисе функций типа p_z , которая позволяет определять молекулярные орбитали типа π . Задача описания сопряженной π — системы была решена Хюккелем.

Лекция №11. Метод функционала плотности.

11.1 Введение в теорию функционала плотности. Внешний потенциал.

Функция $\Phi(1, 2, \dots, N)$ зависит от $4N$ переменных. Любую систему при этом можно охарактеризовать распределением электронной плотности $\rho(\vec{r}_1) = N \int |\Phi|^2 d\sigma_1 d2 \dots dN$. $\rho(\vec{r}_1)$ зависит от трех пространственных переменных и характеризует форму «молекулярного пудинга».

Запишем выражение для электронной энергии в общем виде:

$$E_e = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \left\langle \Phi \left| -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i, \alpha}^{N, K} \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} \right| \Phi \right\rangle \quad (11.1)$$

Выражение (11.1) можно переписать следующим образом:

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = N \left\langle \Phi \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Phi \right\rangle + \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \right\rangle + N \left\langle \Phi \left| \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{R_{1\alpha}} \right| \Phi \right\rangle \quad (11.2)$$

Последний интеграл в правой части (11.2) можно выразить через функцию $\rho(\vec{r}_1)$:

$$\int \rho(\vec{r}_1) \left(-\sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{R_{1\alpha}} \right) d\vec{r}_1 \quad (11.3)$$

Для краткости далее введем следующие обозначения: (11.4)

$$\begin{aligned} \langle T_e \rangle &= N \left\langle \Phi \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Phi \right\rangle \\ \langle V_{ee} \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \right\rangle \end{aligned} \quad (11.4)$$

Рассмотрим систему из N электронов. Для нее можно записать оператор кинетической энергии \hat{T}_e и оператор взаимодействия между электронами \hat{V}_{ee} . Далее если для этих электронов появляется некоторый **внешний потенциал**, который в случае молекулярной системы создается ядрами каким-либо образом расположенными в пространстве. При этом распределение электронной плотности определяется внешним потенциалом. Потенциал взаимодействия электрона с номером 1 со всеми ядрами, очевидно, запишется как:

$$\hat{v}(\vec{r}_1) = -\sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{R_{1\alpha}} \quad (11.5)$$

Задание внешнего потенциала определяет оператор \hat{V}_{en} :

$$\hat{V}_{en} = \sum_{i=1}^N \hat{v}(\vec{r}_i) \quad (11.6)$$

Таким образом, изменение внешнего потенциала влечет за собой изменение электронной плотности и соответственно изменение значения E_e

11.2 Теорема Хоэнберга-Кона и ее доказательство.

Теорема Хоэнберга-Кона: в основном состоянии молекулярной системы электронная энергия E_e есть функционал электронной плотности.

Доказательство:

Пусть существует внешний потенциал $\hat{V}_{en,1} = \sum_{i=1}^N \hat{v}_1(\vec{r}_i)$, который соответствует определенному расположению ядер в пространстве. Тогда соответствующий электронный гамильтониан будет выглядеть следующим образом:

$$\hat{H}_{e,1} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en,1}$$

При таком внешнем потенциале и электронном гамильтониане можно решить соответствующую электронную задачу:

$$\hat{H}_{e,1}\Phi_1 = E_{e,1}\Phi_1$$

Пусть есть и другой вариант расположения ядер в системе и соответствующий ему внешний потенциал $\hat{V}_{en,2} = \sum_{i=1}^N \hat{v}_2(\vec{r}_i)$. Тогда для этого потенциала также можно записать оператор $\hat{H}_{e,2}$:

$$\hat{H}_{e,2} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en,2}$$

и электронную задачу:

$$\hat{H}_{e,2}\Phi_2 = E_{e,2}\Phi_2$$

Предположим, что функции электронной плотности $\rho_1(\vec{r}_1)$ и $\rho_2(\vec{r}_1)$, отвечающие функциям Φ_1 и Φ_2 соответственно, равны т.е. $\rho_1(\vec{r}_1) = \rho_2(\vec{r}_1) \equiv \rho(\vec{r}_1)$ при различных внешних потенциалах \hat{v}_1 и \hat{v}_2 . Электронная энергия $E_{e,1}$ это среднее значение оператора $\hat{H}_{e,1}$ на соответствующие функции Φ_1 :

$$E_{e,1} = \langle \Phi_1 | \hat{H}_{e,1} | \Phi_1 \rangle$$

Рассматривается основное состояние системы. Поэтому если заменить в предыдущем интеграле функцию Φ_1 на функцию Φ_2 получится величина заведомо большая чем интеграл сам интеграл $\langle \Phi_1 | \hat{H}_{e,1} | \Phi_1 \rangle$:

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_{e,1} | \Phi_1 \rangle < \langle \Phi_2 | \hat{H}_{e,1} | \Phi_2 \rangle$$

С учетом того, что $\hat{H}_{e,1} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en,1}$ и выражения (11.6) последнее неравенство можно представить в виде:

$$E_{e,1} = \langle \Phi_1 | \hat{H}_{e,1} | \Phi_1 \rangle < E_{e,2} + \int \rho(\vec{r}_1)(\hat{v}_1(\vec{r}_1) - \hat{v}_2(\vec{r}_1))d\vec{r}_1$$

Аналогично можно показать, что:

$$E_{e,2} = \langle \Phi_2 | \hat{H}_{e,2} | \Phi_2 \rangle < E_{e,1} + \int \rho(\vec{r}_1)(\hat{v}_2(\vec{r}_1) - \hat{v}_1(\vec{r}_1))d\vec{r}_1$$

Если сложить два последних неравенства, то нетрудно получить:

$$E_{e,1} + E_{e,2} < E_{e,1} + E_{e,2}$$

Последнее неравенство не имеет смысла. Следовательно, исходное предположение неверно и $\rho_1(\vec{r}_1) \neq \rho_2(\vec{r}_1)$ т.е. изменение электронной энергии определяется изменением электронной плотности $\Delta E_e[\rho(\vec{r})]$. Строго говоря, в общем случае мы не доказали, что электронная энергия — это функционал электронной плотности.

Однако, если для системы ядер и электронов известна функция распределения электронной плотности, то тогда можно определить положения ядер и построить потенциал \hat{V}_{en} . Далее на основании этого имеется возможность определить оператор \hat{H}_e и решить электронную задачу $\hat{H}_e \Phi = E_e \Phi$ и в конечном итоге получить значения энергии E_e . Таким образом, электронная энергия в случае системы ядер и электронов можно рассматривать как функционал электронной плотности $E_e[\rho(\vec{r})]$

11.3 Функционал Хоэнберга-Кона. Обменно-корреляционная энергия.

Запишем выражение для $E_e[\rho(\vec{r})]$: (11.8)

$$E_e[\rho(\vec{r}_1)] = \langle T_e \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \int \rho(\vec{r}_1) \left(- \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} \right) d\vec{r}_1 \quad (11.7)$$

Для того чтобы электронная энергия была функционалом электронной плотности необходимо чтобы $\langle T_e \rangle$ и $\langle V_{ee} \rangle$ тоже являлись функционалом:

$$F[\rho(\vec{r}_1)] = \langle T_e \rangle + \langle V_{ee} \rangle$$

Если ввести новое обозначение $V_{en}[\rho(\vec{r}_1)] = \int \rho(\vec{r}_1) \left(- \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} \right) d\vec{r}_1$, то $E_e[\rho(\vec{r}_1)]$ запишется как:

$$E_e[\rho(\vec{r}_1)] = F[\rho(\vec{r}_1)] + V_{en}[\rho(\vec{r}_1)] \quad (11.8)$$

Функционал $F[\rho(\vec{r}_1)]$ носит название **функционала Хоэнберга-Кона**. Важно подчеркнуть, что в данной во всех рассуждениях рассматривается **только основное электронное состояние**.

Рассмотрим функционал $E_e[\rho(\vec{r}_1)]$ для однодетерминантного представления электронной функции. Энергия межэлектронного взаимодействия запишется как:

$$\langle V_{ee} \rangle = \left\langle \Phi \left| \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (11.9)$$

Функция $\rho(\vec{r}_1)$ в однодетерминантном приближении, с учетом представления одноэлектронной функции $\psi_i = \phi_i \gamma_i$, выглядит следующим образом:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int |\Phi_0|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \quad (11.10)$$

где $\phi_i(\vec{r}_1)$ — пространственная функция.

С учетом (11.10) и вида кулоновского интеграла нетрудно показать, что:

$$\langle V_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_x^{HF} \quad (11.11)$$

где $E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j}^N K_{ij}$ – обменная энергия. Таким образом, в энергии межэлектронного взаимодействия можно выделить кулоновский вклад, который является функционалом электронной плотности:

$$V_c[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (11.12)$$

Рассмотрим кинетическую энергию электронов в однодетерминантном приближении с учетом правил Слейтера для одноэлектронных операторов:

$$\langle T_e \rangle = \langle \Phi | -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \Phi \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle = T_S \quad (11.13)$$

Аппроксимируем многоэлектронную функцию линейной комбинацией определителей:

$$\Phi = \sum_K C_K \Phi_K$$

Кон и Шэм предложили в энергии межэлектронного взаимодействия выделить кулоновскую составляющую и некоторую величину ΔV_{ee} :

$$\langle V_{ee} \rangle = V_c + \Delta V_{ee} \quad (11.14)$$

В однодетерминантном приближении $\Delta V_{ee} = E_x^{HF}$, а в многодетерминантном приближении ΔV_{ee} включает обменную энергию и часть энергии электронной корреляции.

Запишем аналогично выражение для $\langle T_e \rangle$:

$$\langle T_e \rangle = T_S + \Delta T \quad (11.15)$$

где $\Delta T = 0$ при однодетерминантном приближении и $\Delta T \neq 0$ в многодетерминантном.

Суммируя все предыдущие выкладки для $E_e[\rho]$ можно записать:

$$E_e[\rho] = \int \rho(\vec{r}_1) \left(-\sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} \right) d\vec{r}_1 + V_c + T_S + \Delta V_{ee} + \Delta T \quad (11.16)$$

Величину $E_{xc} = \Delta V_{ee} + \Delta T$ называют **обменно-корреляционной энергией** и предполагают, что E_{xc} есть функционал электронной плотности. Если ввести дополнительно предположение:

$$\rho(\vec{r}_1) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2$$

то электронная энергия окажется функционалом одноэлектронных функций ϕ_i :

$$E_e = E_e[\phi_1, \dots, \phi_N]$$

Если предположить, что E_{XC} можно записать как:

$$E_{XC} = \int \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]\rho(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \quad (11.18)$$

где $\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r}_1)]$ —обменно-корреляционная энергия в расчете на один электрон, и учесть, что для минимума E_e необходимым условием является $\delta E_e = 0$, то можно получить систему уравнений:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \mathcal{E}_{XC} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (11.19)$$

Уравнения (11.19) выводятся аналогично уравнениям Хартри-Фока:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} + \sum_j^N \hat{f}_j - \sum_j^N \hat{K}_j \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (11.20)$$

где ψ_i —спин-орбитали. (11.21)

Оператор в левой части (11.19) обозначается как \hat{F}_{KS} и называется **оператором Кона-Шэма**:

$$\hat{F}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \mathcal{E}_{XC} \quad (11.21)$$

11.4 Составление названий. Построение функционалов. Основные приближения теории функционала плотности.

Таким образом, обобщая, о теории функционала плотности можно сказать:

- Теория функционала плотности описывает только основное состояние системы.
- В этом методе решаются уравнения похожие на уравнения Хартри-Фока, в которых при этом учитываются обменно-корреляционные вклады:

$$\hat{F}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

- Одноэлектронные функции ϕ_i представляются в виде линейной комбинации базисных функций:

$$\phi_i = \sum_q \chi_q C_{qi}$$

- Общего и теоретически обоснованного аналитического выражения для \mathcal{E}_{XC} не существует.

О качестве функционала \mathcal{E}_{XC} судят по соответствию рассчитанной энергии атомизации, энергии ионизации, различным геометрическим параметрам и эксперименту

В большинстве случаев обменно-корреляционная энергия представляется в виде двух независимых величин: обменной и корреляционной:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

Называние методов строится следующим образом: сначала указывается обменный функционал, а потом корреляционный т.е. $\underbrace{E_x[\rho]} \underbrace{E_c[\rho]}$. Среди функционалов отметим функционал B3LYP.

При построении функционала сначала строит обменный функционал и затем строятся возможные корреляционные функционалы. Самое простое приближение для обменного функционала заключается в том, что $E_x[\rho]$ можно записать как:

$$E_x[\rho] = \int \varepsilon_x[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

Т.е. предполагается, что $E_x[\rho]$ зависит только от функции ρ . При этом предполагается, что $\varepsilon_x[\rho] \sim \rho^{1/3}$ как у однородного электронного газа. Такая модель называется **приближением локальной плотности (LDA)**. Это приближение практически не используется.

Модификацией приближения локальной плотности является **приближение локальной спиновой плотности (LSDA)**, в котором энергию E_x представляют, как сумму двух вкладов для электронов в разных спиновых состояниях:

$$E_x = \text{const} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d\vec{r}$$

Однако данное приближение не всегда работает хорошо и среднее отклонение энергии атомизации достигает 30-40 ккал/моль.

Существенной поправкой к предыдущей конструкции является **обобщенно-градиентное приближение (GGA)**, в котором функция E_x представляется как:

$$E_x = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla \rho_{\alpha}, \nabla \rho_{\beta}) d\vec{r}$$

или в альтернативном варианте записи как:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LSDA} - \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3} d\vec{r}$$

где $S_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{4/3}}$ – приведенный градиент функции $\rho(\vec{r})$.

Лекция №12. Состояния и реакционная способность молекул.

12.1 Обзор методов, рассмотренных в курсе.

Перечислим и кратко обсудим методы, рассмотренные в данном курсе:

1. Полуэмпирические методы.

Во всех полуэмпирических методах описываются валентные оболочки молекулярных систем и часть интегралов заменяется некоторыми параметрами. Параметры подбираются на основе структурных и энергетических характеристик молекул. При этом нельзя получить хорошие оценки энергии для различных переходных состояний молекулярной системы, например, в ходе химической реакции, т.к. зачастую нет надежных данных о зависимости параметров от координаты процесса.

2. Метод Хартри-Фока.

В методе исходным является приближение, в котором многоэлектронная функция представляется в виде единственного определителя, построенного из одноэлектронных функций. Решение электронной задачи в методе сводится к решению системы уравнений:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (12.1)$$

где оператор \hat{F} представляется в виде:

$$\hat{F} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} + \sum_j^N \hat{J}_j - \sum_j^{N_{\gamma}} \hat{K}_j \quad (12.2)$$

где N_{γ} — число электронов в спиновом состоянии γ . Если перейти к многодетерминантному приближению, то вид оператора Фока изменится и, следовательно, функции ϕ_i лишь приблизительно. Также в этом методе молекулярные орбитали ϕ_i это линейные комбинации базисных функций:

$$\phi_i = \sum_q \chi_q C_{qi} \quad (12.3)$$

При этом даже для простых систем часто оказывается необходимо использование вольно больших базисных наборов. Данный метод часто дает завышенные результаты в значениях энергии диссоциации (погрешность, как правило, составляет 78 ккал/моль и заниженные значения энергии связи. Поэтому, как и в случае полуэмпирических методов нельзя корректно описать зависимость энергии от координаты процесса.

3. Метод функционала плотности

Уравнения, полученные в этом методе очень похожи на соответствующие уравнения в методе Хартри-Фока:

$$\hat{F}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (12.4)$$

Оператор Кона-Шэма \hat{F}_{KS} выглядит как:

$$\hat{F}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_{\alpha}}{R_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \varepsilon_{xc} \quad (12.5)$$

где \mathcal{E}_{xc} – обменно-корреляционный функционал, учитывающий обменные эффекты и «скоррелированность» состояния электронов. При этом полагают, что:

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$$

Однако, для функционала \mathcal{E}_{xc} не существует общего аналитического выражения и функционал оказывается параметризован. Параметризация осуществляется так, чтобы воспроизводились различные экспериментальные характеристики (прежде всего энергия атомизации, структурные параметры, данные более точных квантово-химических расчетов). При построении обменно-корреляционного функционала предполагается построение отдельно обменного и согласованного с ним корреляционного функционала:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (12.6)$$

Среди приближений, используемых при построении функционалов отметим следующие:

- Приближение локальной спиновой плотности (LSD) (погрешность $\sim 36 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$)
- Обобщенно-градиентное приближение (GGA) (погрешность $\sim 5-7 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$)
- Гибридные функционалы (погрешность $\sim 2-3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$)

В гибридных функционалах обменный функционал E_x аппроксимируется как:

$$E_x = (1 - c)E_x^{GGA} + cE_x^{HF} \quad (12.7)$$

4. Многоконфигурационные методы.

В данных методах многоэлектронная функция аппроксимируется как суперпозиция различных определителей. Результат определяется исходным набором определителей.

Данные методы как правило требуют больших вычислительных затрат, поэтому их используют для проверки оценок, получаемых более простыми методами в окрестностях переходных состояний и рассмотрении процессов возбуждения молекул.

12.2 Функции Фукуи. Конечно-разностный подход.

Функции Фукуи это производные электронной плотности по числу электронов при постоянном внешнем потенциале V , т.е., фактически, реакция изменения электронной плотности на изменении числа электронов:

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_V \quad (12.8)$$

Функции Фукуи оцениваются в рамках **конечно-разностного подхода**. Рассмотрим различные варианты изменения числа электронов.

1) Атака электрофила.

Электрофил — это акцептор электронов. Пусть эта частица «отбирает» один электрон у молекулярной системы. Тогда функция f^- , характеризующая поведения системы в рамках этого подхода, запишется как:

$$f^-(\vec{r}) = \frac{\rho^{(N-1)}(\vec{r}) - \rho^{(N)}(\vec{r})}{(N-1) - N} = \rho^{(N)}(\vec{r}) - \rho^{(N-1)}(\vec{r}) \quad (12.9)$$

Важно подчеркнуть, что изменения ядерной конфигурации при этом не происходит. Наиболее подходящее направление атаки электрофила будет соответствовать максимуму функции $f^-(\vec{r})$, т.е. там, где функция $f^-(\vec{r})$ наиболее лабильна. С учетом того, что в методе Хартри-Фока и в методе функционала плотности функция $\rho(\vec{r})$ аппроксимируется как сумма распределений отдельных электронов:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2$$

то можно выделить орбиталь с номером N , которая, по сути, является высшей занятой орбиталью функцию. Тогда функцию $f^-(\vec{r})$ возможно представить в виде:

$$f^-(\vec{r}) \approx |\phi_{\text{ВЗМО}}|^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \Delta |\phi_i|^2 \quad (12.10)$$

где $\Delta |\phi_i|^2 = |\phi_i^N|^2 - |\phi_i^{(N-1)}|^2$

Вид уравнения (12.10) можно уточнить:

$$f^-(\vec{r}) \approx |\phi_{\text{ВЗМО}}|^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\partial}{\partial N} |\phi_i|^2 \quad (12.11)$$

Производные $\frac{\partial}{\partial N} |\phi_i|^2$ можно найти полуаналитически, дифференцируя уравнения Кона-Шэма, при одной и той же ядерной конфигурации системы и пренебрегая изменением в обменно-корреляционном функционале. Самой грубой оценкой для $f^-(\vec{r})$ является:

$$f^-(\vec{r}) \approx |\phi_{\text{ВЗМО}}|^2 \quad (12.12)$$

2) Атака нуклеофила.

В этом случае происходит передача одного электрона. Тогда соответствующую функцию f^+ можно записать в следующем виде:

$$f^+(\vec{r}) = \frac{\rho^{(N+1)}(\vec{r}) - \rho^{(N)}(\vec{r})}{(N+1) - N} = \rho^{(N+1)}(\vec{r}) - \rho^{(N)}(\vec{r}) \quad (12.13)$$

Предпочтительное направление атаки нуклеофила будет соответствовать максимуму функции f^+ . Выражения аналогичные (12.10), (12.11) и (12.12) можно записать и для $f^+(\vec{r})$:

$$f^-(\vec{r}) \approx |\phi_{\text{HВМО}}|^2 + \sum_{i=1}^N \Delta |\phi_i|^2$$

$$f^-(\vec{r}) \approx |\phi_{\text{HВМО}}|^2 + \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial N} |\phi_i|^2$$

$$f^+ \approx (\vec{r}) |\phi_{\text{HВМО}}|^2$$

3) Атака радикала

Для оценки направления атаки радикала используют следующую функцию:

$$f^*(\vec{r}) = \frac{f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})}{2} \quad (12.15)$$

12.3 Сжатые функции Фукуи. Жесткость электронной подсистемы.

Сжатые функции Фукуи — это результат интегрирования функции Фукуи по области пространства, относимую к тому или иному ядру: (12.16)

$$f_A^-(\vec{r}) = \oint_A \rho(\vec{r})^{(N)} d\vec{r} - \oint_A \rho(\vec{r})^{(N-1)} d\vec{r} = n_A^{(N)} + n_A^{(N-1)} = q_A^{(N)} + q_A^{(N-1)} \quad (12.16)$$

$$f_A^+(\vec{r}) = n_A^{(N+1)} + n_A^{(N)} = q_A^{(N+1)} + q_A^{(N)}$$

где $n_A^{(N)}$ — это заселенность атома A (согласно схеме Бейдера), $q_A^{(N)}$ — эффективный заряд атома A .

Жесткость молекулярной системы η определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial N^2} \right)_V \quad (12.17)$$

Мягкость молекулярной системы S определяется как:

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (12.18)$$

В рамках конечно-разностного подхода жесткость можно оценить, как (см. рисунок 12.1):

$$\eta = \frac{E_e^{(N+1)} + E_e^{(N-1)} - 2E_e^{(N)}}{2} = \frac{I - A}{2} \quad (12.19)$$

Если учесть, что:

$$I \approx -\varepsilon_{\text{ВЗМО}}$$

$$A \approx -\varepsilon_{\text{HВМО}}$$

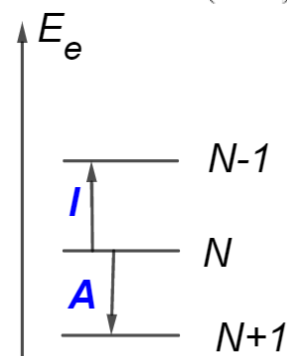


Рисунок 12.1
К уравнению (12.19)

то (12.19) будет выглядеть как:

$$\eta \approx \frac{\varepsilon_{\text{НВМО}} - \varepsilon_{\text{ВЗМО}}}{2} \quad (12.20)$$

12.4 Локальная мягкость. Относительные нуклеофильность и электрофильность.

Определим понятие локальной мягкости:

$$s(\vec{r}) = f(\vec{r}) \cdot S \quad (12.21)$$

где $f(\vec{r})$ – функции Фукуи.

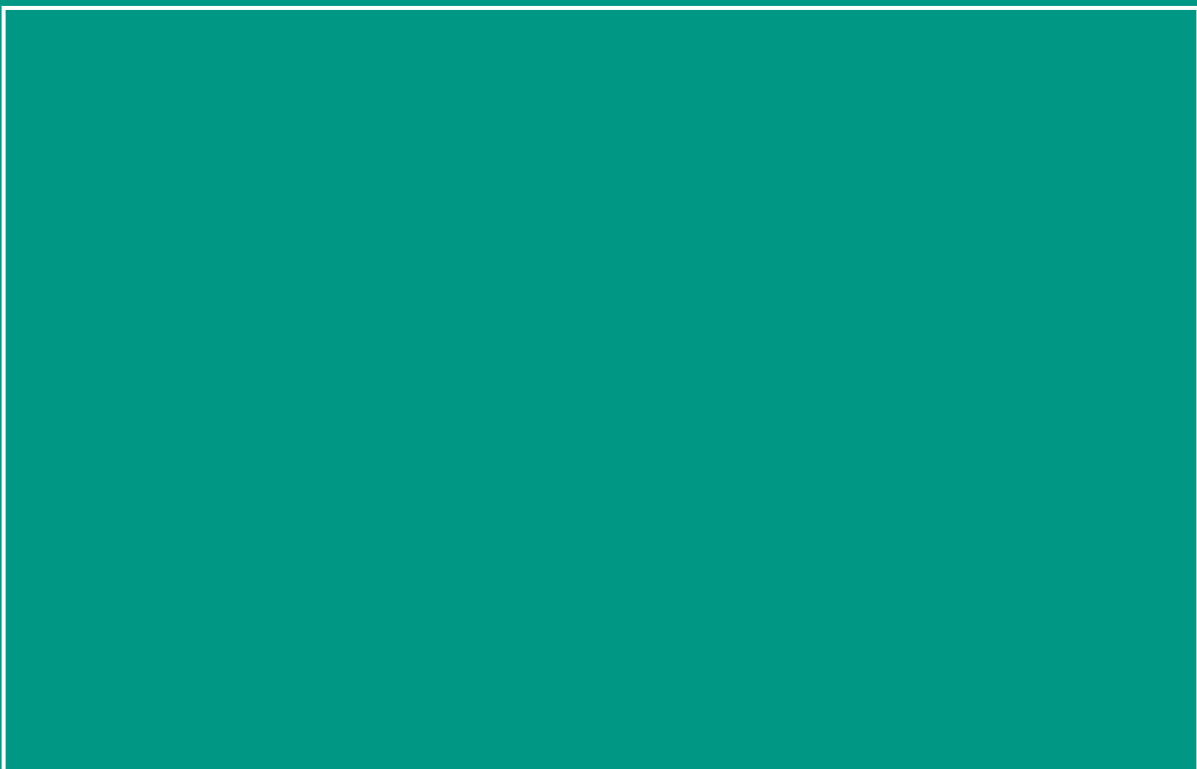
Для случая локальной мягкости можно ввести аналоги сжатых функций Фукуи:

$$\begin{aligned} s_A^-(\vec{r}) &= f_A^- \cdot S = (q_A^{(N)} + q_A^{(N-1)}) \cdot S \\ s_A^+(\vec{r}) &= f_A^+ \cdot S = (q_A^{(N+1)} + q_A^{(N)}) \cdot S \end{aligned} \quad (12.22)$$

Функция $s_A^-(\vec{r})$ характеризует «собственную нуклеофильность», а функция $s_A^+(\vec{r})$ – «собственную электрофильность» молекулярной системы. Для того, чтобы нивелировать погрешности используют отношения функций $s_A^-(\vec{r})$ и $s_A^+(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} \frac{s_A^-(\vec{r})}{s_A^+(\vec{r})} &\text{ – относительная нуклеофильность} \\ \frac{s_A^+(\vec{r})}{s_A^-(\vec{r})} &\text{ – относительная электрофильность} \end{aligned}$$

Относительная нуклеофильность и электрофильность позволяют, сравнивать между собой различные молекулы и центры внутри них и оценивать их склонность к взаимодействию с посторонними частицами.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

