



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ХРЕНОВА
МАРИЯ ГРИГОРЬЕВНА

ХИМФАК МГУ

—
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
VK.COM/TEACHINMSU.

Содержание

1 Лекция 1. Основные положения квантовой механики.	4
1.1 Первое положение квантовой механики.	4
1.2 Принцип неопределенности Гейзенберга.	4
1.3 Физический смысл волновой функции.	5
1.4 Нормированные волновые функции.	6
1.5 Принцип суперпозиции состояний.	6
1.6 Линейный оператор.	7
1.7 Принцип соответствия.	8
1.8 Коммутаторы.	9
1.9 Функция Гамильтона.	10
1.10 Разделение временных и пространственных переменных.	11
2 Лекция 2. Атом водорода.	13
2.1 Атом водорода.	13
2.2 Переход из декартовой в сферическую систему координат.	14
2.3 Условия нормировки для волновой функции.	17
2.4 Нормированные присоединенные полиномы Лежандра.	19
2.5 Проекции оператора и квадрата углового момента.	20
2.6 Орбитальное и магнитное квантовое числа.	22
2.7 Обобщенные полиномы Ляггерра. Главное квантовое число.	24
2.8 Радиальные части волновой функции.	25
2.9 Функция состояния. Энергетические состояния атома водорода.	30
3 Лекция 3. Многоэлектронные атомы. Вариационный метод. Базисные наборы.	32
3.1 Многоэлектронный атом.	32
3.2 Расчет энергии основного состояния атома гелия.	32
3.3 Вариационный принцип.	35
3.4 Метод неопределенных множителей Лагранжа.	37
3.5 Базисные наборы.	40
4 Лекция 4. Разделение электронных и ядерных переменных. МО ЛКАО.	47
4.1 Разделение электронных и ядерных переменных.	47
4.1.1 Метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО).	49

4.1.2 Энергии уровней.	55
5 Лекция 5. Спин. Определитель Слейтера. Метод Хартри-Фока.	58
5.1 Спин электрона. Эксперимент Штерна-Герлаха. Спин-орбиталь.	58
5.2 Принцип Паули. Функция состояния атома гелия.	60
5.3 Квантовое число, мультиплетность. Спиновые состояния.	61
5.4 Определитель Слейтера. Метод Хартри-Фока.	63
5.5 Визуализация молекулярных орбиталей. RHF, UHF.	65
6 Лекция 6. Электронная корреляция. Теория функционала электронной плотности. Метод Кона-Шэма. Базисные наборы.	69
6.1 Недостатки метода Хартри-Фока. Энергия корреляции.	70
6.2 Электронная плотность. Теорема Хоэнберга-Кона. Метод Кона-Шэма. .	70
6.3 Обменно-корреляционный потенциал. Классификация потенциалов. . .	73
6.4 Минимальный базисный набор. Попловские базисные наборы.	77
6.5 Расширение базисного набора.	82
7 Лекция 7. Заряды атомов.	84
7.1 Электронная плотность, молекулярная орбиталь.	84
7.2 Анализ электронной плотности. Атомные заряды.	85
7.3 Атомные заряды по Малликену, по Лёвдину.	87
7.4 Заряды по Хиршфельду. Функции Фукуи.	89
7.5 Метод натуральных связевых орбиталей (NBO), вклад резонансных форм.	92
7.6 Квантово-топологическая теория атомов в молекулах (QTAIM).	99

Лекция 1. Основные положения квантовой механики.

Первое положение квантовой механики.

Поведение системы в квантовой механике может описываться как в терминах понятий, присущих частицам (масса, скорость, импульс), так и с помощью волновых представлений (длина волны). Взаимосвязь устанавливает соотношение:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1.1)$$

где λ – длина волны в вакууме, приписываемая частице с импульсом p ; $h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Дж*с – Постоянная Планка.

Принцип неопределённости Гейзенберга.

Координату частицы r и её импульс p в любом состоянии одновременно определить невозможно:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.2)$$

где p_x – проекция импульса на ось x ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Каждое состояние системы n частиц полностью описывается функцией координат частиц и времени t – волновой функцией (функцией состояния системы):

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, t) = \Psi(\{x\}, t) = \Psi(\tau) \quad (1.3)$$

Ψ существует во всем интервале измеряемых переменных, где она непрерывна, конечна, однозначна, имеет непрерывные первую и вторую производную по координатам и интегрируема.

Пример: определить, удовлетворяют ли функции условиям, налагаемым на волновые функции: на интервале на интервале Ещё примеры: Определить, удовлетворяют ли функции условиям, налагаемым на волновые функции:

$$f = \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) \text{ на интервале } x \in (0, l)$$
$$f = tg\left(\frac{\pi x}{l}\right) \text{ на интервале } x \in (0, l)$$

Ещё примеры: Определить, удовлетворяют ли функции условиям, налагаемым на волновые функции:

$$f = e^{-kx^2}, \quad k > 0$$
$$f = e^{kx^2}, \quad k > 0$$

Физический смысл волновой функции.

$$\Psi^*(\{x\}, t) \Psi(\{x\}, t) \, dx \quad (1.4)$$

где $\{x\}$ – совокупность всех координат всех частиц. *Физический смысл волновой функции* – вероятность того, что в момент времени t i -ая частица находится в интервале координат от x_i до $x_i + dx$.

Комментарий: * – Комплексное сопряжение – операция над комплексным числом, при которой вещественная часть остаётся постоянной, а мнимая – меняет знак.

Полная вероятность обнаружения частиц во всем пространстве равна их числу:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\{x\}, t) \Psi(\{x\}, t) \, dx_1 \, dx_2 \dots \, dx_n = n \quad (1.5)$$

ВФ величина размерная:

$$[\Psi^*(\tau)] = \tau^{\frac{d}{2}} \quad (1.6)$$

где d – размерность $\{\tau\}$.

Такой интеграл (1.5) называется нормой функции $\Psi^*(\{x\}, t)$, а $(3n + 1)$ -мерное пространство – гильбертовым пространством. Гильбертово пространство – это обобщение евклидова пространства: если Ψ^* и Ψ_j – принадлежат Гильбертову пространству и квадратично интегрируемы, то их линейная комбинация: $c_i \Psi_i + c_j \Psi_j$ (c_i и c_j – произвольные комплексные числа) также является квадратично интегрируемой.

Напоминание: Скалярное произведение векторов:

$$\langle \vec{a}, \vec{b} \rangle = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = |a| \times |b| \times \cos \theta$$

Скалярное произведение ортогональных векторов равно 0. Скалярное произведение функций в гильбертовом пространстве:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(\{x\}, t) \Psi_j(\{x\}, t) \, dx_1 \, dx_2 \dots \, dx_n = n$$

Если скалярное произведение Ψ_i и Ψ_j равно 0, то говорят, что функции ортогональны.

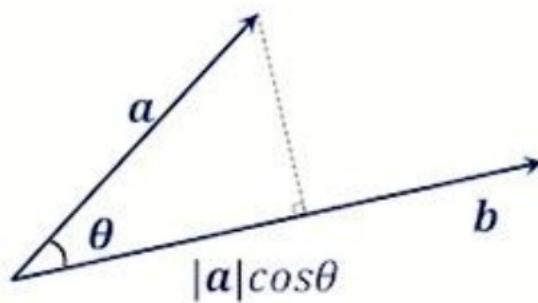


Рис. 1.1. Скалярное произведение векторов.

Нормированные волновые функции.

Введем множитель $\frac{1}{\sqrt{n}}$ для функции выше

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\{x\}, t) \Psi(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1$$

Ортонормированные функции – ортогональные и нормированные:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(\{x\}, t) \Psi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 1$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^*(\{x\}, t) \Psi_j(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots dx_n = 0$$

Пример ортонормированных волновых функций: доказать, что у частицы в одномерной потенциальной яме $0 < x < a$ функции состояния ортонормированы:

$$\Psi_m(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi mx}{a}\right)$$

Тогда:

$$\int \Psi_n^* \Psi_m dx = \frac{2}{a} \int_0^a \sin\left(\frac{\pi m}{a} x\right) \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right) dx = \frac{1}{a} \int_0^a \left[\cos\left(\frac{m-n}{a} \pi x\right) - \cos\left(\frac{m+n}{a} \pi x\right) \right] dx = \left\{ \frac{1}{(m-n) \pi} \sin\left(\frac{m-n}{a} \pi x\right) - \frac{1}{(m+n) \pi} \sin\left(\frac{m+n}{a} \pi x\right) \right\} \Big|_0^a = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\sin[(m-n)\pi]}{m-n} - \frac{\sin[(m+n)\pi]}{m+n} \right\}$$

Принцип суперпозиции состояний.

Если система может находиться в нескольких состояниях $\Psi_m, m = 1, 2, \dots$ то она может находиться в любом состоянии, являющемся их суперпозицией:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i \quad (1.7)$$

Каждой доступной измерению величине A в любом из возможных состояний соответствует линейный эрмитов оператор \hat{A} . Оператор – символ, обозначающий математическую операцию (правило), с помощью которой из одной функции получается другая. Каждому оператору отвечает уравнение типа:

$$\hat{A}f = af \quad (1.8)$$

где a – собственное значение, в общем случае комплексное число: f – собственная функция.

Пример действия операторов на функции:

$$\begin{aligned} \hat{A} = \frac{d^2}{dx^2} &\implies \hat{A}f(x) = -a^2 \sin(ax) \\ f(x) = \sin(ax) & \\ \hat{A} = \frac{d}{dx} &\implies \hat{A}f(x) = e^x \\ f(x) = e^x & \end{aligned}$$

Линейный оператор.

$$\begin{aligned} \hat{A}(f + g) &= \hat{A}(f) + \hat{A}(g) \\ \hat{A}(af) &= a \hat{A}(f) \end{aligned}$$

где f, g – функции; a - любое число.

Линейность оператора обеспечивает выполнение принципа суперпозиции.

Эрмитов оператор – линейный оператор, обладающий свойством самосопряженности, т.е. совпадает со своим сопряженным:

$$\int f_1^*(x) \hat{A} f_2(x) dx = \int f_2^*(x) \hat{A} f_1(x) dx$$

Собственные значения эрмитовых операторов – действительные числа, а их собственные функции образуют полный ортонормированный набор:

$$\int f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \quad (1.9)$$

Принцип соответствия.

В классическом пределе результаты, полученные квантово-механическими методами, переходят в результаты классической механики.

Таблица 1.1. Сравнение классической и квантовой механики.

Классическая механика	Квантовая механика
<p>Система характеризуется функцией координат и времени:</p> $S(q_1, \dots, q_n, t)$ <p>S определяет состояние системы Функция S находится как решение дифференциального уравнения:</p> $H(q_1, \dots, q_n, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_n}, t) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0$ <p>Зная функцию S, можно определить траектории частиц и вычислить наблюдаемые</p>	<p>Система характеризуется функцией координат и времени:</p> $\Psi(q_1, \dots, q_n, t)$ <p>\Psi определяет состояние системы Функция \Psi находится как решение дифференциального уравнения:</p> $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \hat{H} \Psi$ <p>Зная функцию \Psi можно определить траектории частиц и вычислить наблюдаемые</p>

Таблица 1.2. Операторы основных физических величин.

Переменная	Обозначение переменной	Обозначение оператора	Производимая операция
Координата	r	\hat{r}	Умножение на r
Импульс	p	\hat{p}	$-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k \right) = i\hbar \nabla$
Кинетическая энергия	p	\hat{p}	$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$
Потенциальная энергия	$V(r)$	$V(r)$	Умножение на $V(r)$
Полная энергия	p	\hat{p}	$-\frac{\hbar}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(r)$

Коммутаторы.

В применении коммутаторов важен порядок действия оператора на функцию

$$\hat{A}\hat{B}f = \hat{A}(\hat{B}f) = \hat{A}g, \quad g = \hat{B}f$$

В общем случае $\hat{A}\hat{B}f \neq \hat{B}\hat{A}f$.

Коммутатор:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Если коммутатор равен нулю, то результат действия операторов \hat{A} и \hat{B} на некоторую функцию не зависит от последовательности их применения. Такие операторы являются **коммутирующими**.

* Собственные функции одного оператора являются также собственными функциями другого оператора, с которым он коммутирует.

* Для физических величин, соответствующих некоммутируемым операторам, существует теоретический предел точности одновременного измерения (или принцип неопределенности).

Пример: рассчитать коммутатор $[\hat{x}, \hat{p}_x]$:

$$\begin{aligned} (\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}) f(x) &= \hat{x}\hat{p}_x f(x) - \hat{p}_x\hat{x} f(x) = \\ &= x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) f(x) - \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) x f(x) = \\ &= -i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} + i\hbar f(x) + i\hbar x \frac{\partial f}{\partial x} = i\hbar f(x) \implies \\ &\implies \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \end{aligned}$$

Функция Гамильтона.

В классической системе эволюция во времени определяется функцией Гамильтона:

$$H(\{x\}, \{p\}, t) = T + U \quad (1.10)$$

В квантовой механике ей соответствует оператор Гамильтона (гамильтониан):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad (1.11)$$

Зависящая от времени волновая функция удовлетворяет нестационарному уравнению Шрёдингера:

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Phi(\{x\}, t)}{\partial t} \quad (1.12)$$

Пример: для молекулярных систем из M ядер и N электронов. Кинетическая энергия ядер:

$$T_{\text{я}(R)} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^M \frac{1}{M_a} \nabla_a^2$$

где M_a – масса ядра a , m – масса электрона, \hbar – постоянная Планка, ∇^2 – оператор Лапласа. Дифференцирование ведется по координатам ядер. Кинетическая энергия электронов:

$$T_{\text{э}(r)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2$$

где дифференцирование ведется по координатам электронов:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

следовательно

$$\nabla^2 f(r) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Рассчитаем различные операторы:

- 1) Оператор отталкивания ядер $V_{\text{яя}}(R) = \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}$, $a \neq b$;
- 2) Оператор притяжения электронов к ядрам: $V_{\text{Эя}}(R, r) = \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}}$
- 3) Оператор отталкивания электронов $V_{\text{ЭЭ}}(R) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$, $i \neq j$

где Z_a, Z_b – атомные номера элементов, r_{ai} – расстояния между ядрами и электронами, r_{ij} – расстояние между электронами, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Разделение временных и пространственных переменных.

Если оператор \hat{H} явно не зависит от времени, можно разделить переменные:

$$\begin{aligned}\Phi(\{x\}, t) &= \Psi(\{x\}) F(t) \\ F(t) \hat{H} \Psi(\{x\}) &= i\hbar \Psi(\{x\}) \frac{\partial F(t)}{\partial t}\end{aligned}$$

Поделим на обе части уравнения на $\Psi(\{x\}) F(t)$ и получим:

$$\frac{1}{\Psi(\{x\})} \hat{H} \Psi(\{x\}) = \frac{i\hbar}{F(t)} \frac{\partial F(t)}{\partial t}$$

Правая часть зависит только от t , левая – от $\{x\}$. Это возможно только если обе части по отдельности равны одной и той же величине:

$$\begin{aligned}\hat{H} \Psi(\{x\}) &= E \Psi(\{x\}) \\ i\hbar \frac{\partial F(t)}{\partial t} &= E F(t) \\ F(t) &= e^{-\frac{iE}{\hbar} t}\end{aligned}\tag{1.13}$$

Тогда полная волновая функция примет вид:

$$\Phi(\{x\}, t) = \Phi(\{x\}) e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

Отсюда следует, что плотность вероятности не зависит от времени и определяется только пространственной частью. Уравнение (1.13) – стационарное уравнение Шредингера (не зависящее от времени).

Значения величины a , которые могут быть измерены, являются собственными значениями a_i , уравнения на собственные значения: $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$. Собственные функции Ψ_i есть волновые функции, описывающие возможные состояния системы, в которых проводятся измерения. Иначе это можно сказать так: решение уравнения Шредингера есть решение задачи на собственные значения для оператора полной энергии системы \hat{H} . Набор (спектр) собственных значений E_i и набор собственных функций Ψ_i гамильтонiana полностью характеризуют систему:

$$\hat{H}\Psi = E_i\Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$$

Среднее значение величины a для системы, находящейся в состоянии i , определяется выражением:

$$\langle a_i \rangle = \int \Psi_i^*(x) \hat{A} \Psi_i(x) dx$$

Если же за время измерения система успевает побывать в нескольких состояниях, то справедлив **принцип суперпозиции состояний**:

$$\langle a_i \rangle = \sum_i W_i \int \Psi_i^*(x) \hat{A} \Psi_i(x) dx, \quad \sum_i W_i = 1$$

Его следует понимать таким образом: многократно повторяя измерения, мы будем находить систему в состояниях, вероятность каждого из которых пропорциональна W_i .

Тождественность частиц. Все одинаковые частицы тождественны. Именно поэтому можно говорить о неразличности электронов: замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально.

Лекция 2. Атом водорода.

Атом водорода.

Рассмотрим простейшую систему – атом водорода, состоящий из одного ядра (протон) и одного электрона. Запишем оператор Гамильтона для такой системы:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_\text{я} + \mathbf{T}_\text{э} + \mathbf{U}_\text{эя} \quad (2.1)$$

где

$\mathbf{T}_\text{я}$ – кинетическая энергия ядра;

$\mathbf{T}_\text{э}$ – кинетическая энергия электронов;

$\mathbf{U}_\text{эя}$ – потенциальная энергия взаимодействия ядра с электронами;

Используя полученные ранее формулы для записи оператора кинетической энергии и закон Кулона, перепишем гамильтониан (2.1):

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\text{я}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\text{э}^2 + \mathbf{V}(r) \\ \mathbf{V}(r) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \end{aligned} \quad (2.2)$$

где

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ } \Phi/\text{м}$ – электрическая постоянная;

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ } \text{Кл}$ – заряд электрона;

$m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ } \text{кг}$ – масса электрона;

$M = 1.673 \cdot 10^{-27} \text{ } \text{кг}$ – масса протона;

Z – зарядовое число атома (для водорода $Z=1$);

r – расстояние между ядром и электроном;

Чтобы найти волновую функцию атома водорода необходимо сначала отделить поступательное движение атома как целого от других видов движения. Для этого поместим центр масс системы в центр системы координат и введем приведённую массу:

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad (2.3)$$

определяющую положение центра масс системы.

Тогда, гамильтониан для такой системы можно переписать следующим образом:

$$\mathbf{H}_{\text{цм}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{цм}}^2 + \mathbf{V}(r) \quad (2.4)$$

Теперь подставляем этот гамильтониан в уравнение Шредингера, решение которого мы и будем искать:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\text{цм}}^2 + \mathbf{V}(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.5)$$

где E – энергия, не учитывая поступательное движение системы.

Формально, задача сводится к описанию движения отрицательно заряженной частицы с зарядом e и приведенной массой μ относительно центра масс.

Рассмотрим подробнее атом водорода как систему. Поскольку масса протона во много раз больше массы электрона ($M = 1836m$), а размеры ядра ($\sim 10^{-14}$ м) во много раз меньше расстояния до электрона, то можно считать, что:

- 1) Положение центра масс практически совпадает с положением ядра;
- 2) Ядро можно считать точечным;
- 3) Поле, создаваемое ядром – центральное;
- 4) Движение в атоме водорода рассматривается как движение электрона в поле ядра.

Переход из декартовой в сферическую систему координат.

Поскольку данная система обладает центральной симметрией, то гораздо проще с ней будет работать используя сферическую систему координат (Рис. 2.1).

Совмещая начало координат с положением ядра, выразим координаты в декартовой СК с координатами в сферической:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi \\ x &= r \sin \theta \sin \varphi \\ x &= r \cos \theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

где

$$0 \leq r \leq \infty$$

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

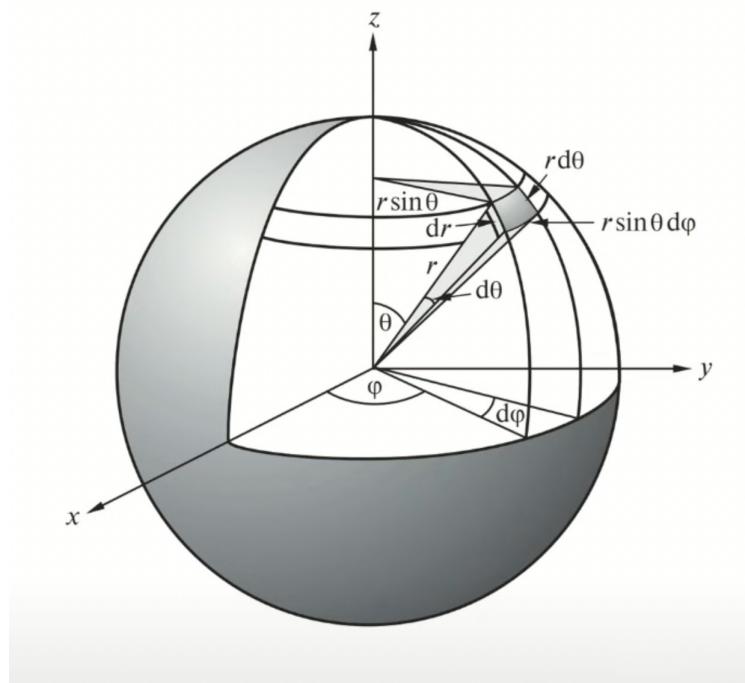


Рис. 2.1. Связь сферической и декартовой систем координат.

Зная как связаны декартова и сферическая системы координат, запишем как будет выглядеть оператор Лапласа в сферической СК:

$$\nabla_{r,\theta,\varphi}^2 = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (2.7)$$

Теперь подставим это выражение в уравнение Шредингера (2.5), перегруппировав слагаемые:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

Домножаем обе части на r^2 и группируем по частям, которые зависят только от r, θ, φ :

$$\left\{ \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (2.8)$$

где первое слагаемое в фигурных скобках представляет собой оператор, действующий на r , а второе – оператор, действующий на (θ, φ) .

Для простоты разделим это уравнение на радиальную и угловую части, которые будем решать отдельно. Для этого перепишем волновую функцию в виде:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}(r) \mathcal{Y}(\theta, \varphi) \quad (2.9)$$

Тогда, решение уравнения (2.8) сводится к решению двух уравнений для **радиальной**:

$$\left\{ \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right) \right\} \mathcal{R}(r) = \lambda \mathcal{R}(r) \quad (2.10)$$

и **угловой**:

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \lambda \right\} \mathcal{Y}(\theta, \varphi) = 0 \quad (2.11)$$

частей уравнения.

Здесь λ – постоянная разделения.

Рассмотрим уравнение (2.11) подробнее. Для дальнейшего решения домножим его на $\sin^2 \theta$. После домножения первое и третье слагаемое в фигурных скобках будут зависеть только от θ , а второе только от φ . Тогда, снова разделим переменные и представим угловую функцию в виде произведения:

$$\mathcal{Y}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (2.12)$$

Тогда решение уравнения (2.11) сводится к решению следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \left\{ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + (\lambda - m^2) \sin^2 \theta \right\} \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) + m^2 \Phi(\varphi) &= 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Условия нормировки для волновой функции.

Перед тем как решать, нужно выполнить условие нормировки. После разделения переменных мы имеем функцию:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = \mathcal{R}(r) \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (2.14)$$

для которой условие нормировки записывается как:

$$\begin{aligned} \iiint_V |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dV &= \iiint_V |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dx dy dz = \\ &= \int_0^\infty |\mathcal{R}(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1 \end{aligned} \quad (2.15)$$

где переход происходит к сферическим переменным происходит через единицу выражение единицы объема, по которой происходит интегрирование:

$$dV = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (2.16)$$

Интеграл (2.15) в таком случае разбивается на три независимых интеграла, для которых условие нормировки записывается как:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty |\mathcal{R}(r)|^2 r^2 dr &= 1 \\ \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta &= 1 \\ \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi &= 1 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Начнем с поиска решения для $\Phi(\varphi)$. Изменение угла может рассматриваться как вращение электрона в плоскости, которое описывается уравнением бегущей волны:

$$\Phi_m(\varphi) = a e^{im\varphi} = a (\cos(m\varphi) + i \sin(m\varphi)) \quad (2.18)$$

Согласно условию однозначности, один полный оборот приводит систему в исходное состояние:

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

Используя это свойство, находим переменную m :

$$a e^{im\varphi} = a e^{im(\varphi+2\pi)} = a e^{im\varphi} e^{i2m\pi}$$

Поскольку

$$e^{i2m\pi} = 1$$

то

$$\cos(2m\pi) + i \sin(2m\pi) = 1$$

Следовательно

$$\begin{aligned} \cos(2m\pi) &= 1 \\ i \sin(2m\pi) &= 0 \end{aligned} \implies m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.19)$$

Подставляя выражение для функции $\Phi(\varphi)$ (2.18) в условие нормировки для этой функции (2.17):

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = a^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = a^2 2\pi = 1$$

находим, что

$$a^2 = \frac{1}{2\pi}$$

Тогда, с учетом полученных значений для m (2.19), записываем решение для $\Phi(\varphi)$:

$$\begin{aligned} \Phi(\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

Теперь найдем решения для функции $\Theta(\theta)$:

$$\left\{ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + (\lambda - m^2) \sin^2 \theta \right\} \Theta(\theta) = 0$$

Для решения такого уравнения необходимо поделить обе части уравнения на $\sin^2 \theta$ и использовать условие на λ :

$$\lambda = I(I+1)$$

где I – целое неотрицательное число, и $I \geq |m|$.

Тогда, решение записывается в виде присоединенных полиномов Лежандра:

$$P_l^m(\cos \theta) = (-1)^l \frac{\sin^m \theta}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{(d \cos \theta)^{l+m}} \sin^{2l} \theta \quad (2.21)$$

Нормированные присоединенные полиномы Лежандра.

Здесь нам также нужно нормировать полином Лежандра. Нормированный полином Лежандра выглядит следующим образом:

$$\mathcal{P}_l^m(\theta) = \left\{ \frac{2l+1}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos \theta) \quad (2.22)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -l, \dots, 0, \dots, +l$$

Выпишем первые несколько значений нормированных присоединенных полиномов Лежандра:

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m	$\mathcal{P}_l^m(\theta)$
0	0	$\frac{1}{2} \sqrt{2}$
1	0	$\frac{1}{2} \sqrt{6} \cos \theta$
	± 1	$\frac{1}{2} \sqrt{3} \sin \theta$
2	0	$\frac{1}{4} \sqrt{10} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	± 1	$\frac{1}{2} \sqrt{15} \sin \theta \cos \theta$
	± 2	$\frac{1}{4} \sqrt{15} \sin^2 \theta$

Зная выражения для функций $\Phi(\varphi)$ (2.20) и $\Theta(\theta)$ (2.22), запишем выражение для так называемой сферической гармоники $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$ (2.12):

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left\{ \frac{2l+1}{2} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.23)$$

Свойства сферических гармоник:

- 1) Не зависят от вида центрального потенциала:
- 2) Являются четными при четных l и нечетными при нечетных l (четные функции не меняют свой знак при изменении направления всех трех осей декартовой системы координат):
- 3) При разных значениях l и одном и том же значении m функции ортогональны друг другу.

Теперь рассмотрим радиальную часть уравнения Шредингера (2.10)

$$\left\{ \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right) \right\} \mathcal{R}(r) = \lambda \mathcal{R}(r)$$

Здесь первое слагаемое представляет собой член, характеризующий кинетическую энергию, а второй – потенциальную энергию взаимодействия электрона с ядром.

Процесс, описываемый этим выражением эквивалентен движению тела приведенной массы μ с импульсом \vec{p} по поверхности сферы фиксированного радиуса r – такая система называется **жестким ротатором**.

Поскольку центр масс системы практически совпадает с центром ядра (в силу того что масса ядра много больше массы электрона), то можем совместить начало сферической системы координат с ядром и заменить приведенную массу массой электрона.

Проекции оператора и квадрата углового момента.

Вспомним как выглядит вектор углового момента. В классической механике он записывается как векторное произведение радиус-вектора и импульса тела:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

и направлен перпендикулярно векторам \vec{r} и \vec{p} .

В квантовой механике оператор углового момента записывается как:

$$\begin{aligned} \hat{L} &= \hat{r} \times \hat{p} = -i\hbar(\hat{r} \times \nabla) \\ \hat{p} &= -i\hbar \nabla \end{aligned} \tag{2.24}$$

Проекции оператора углового момента в декартовых координатах:

$$\begin{aligned} L_x &= y p_z - z p_y \\ L_y &= z p_x - x p_z \\ L_z &= x p_y - y p_x \end{aligned} \tag{2.25}$$

Компоненты оператора углового момента не коммутируют между собой:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y \end{aligned} \tag{2.26}$$

Проекции оператора углового момента в сферических координатах:

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned} \tag{2.27}$$

Соответственно квадрат оператора углового момента в сферических координатах записывается как:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \tag{2.28}$$

Отметим, что сферические гармоники $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$ (2.23) – собственные функции для операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z с собственными значениями $\hbar m$ и $\hbar^2 l(l+1)$:

$$\begin{aligned} \hat{L}_z \mathcal{Y}_{l,m} &= \hbar m \mathcal{Y}_l \\ \hat{L}^2 \mathcal{Y}_{l,m} &= \hbar^2 l(l+1) \mathcal{Y}_{l,m} \end{aligned} \tag{2.29}$$

Отметим важные свойства операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z :

- 1) Операторы \hat{L}^2 и \hat{L}_z имеют одну систему собственных функций, а значит коммутируют;
- 2) Оператор Лапласа есть часть гамильтониана, поэтому операторы \hat{L}^2 и \hat{L}_z также коммутируют с оператором \hat{H} ;
- 3) \hat{L}_x и \hat{L}_y не коммутируют с \hat{L}_z , поэтому не существует такой угловой волновой функции, которая была бы их общей собственной функцией, а также собственной функцией оператора \hat{L}^2 .

Орбитальное и магнитное квантовые числа.

Орбитальное квантовое число l – определяет длину вектора углового момента.

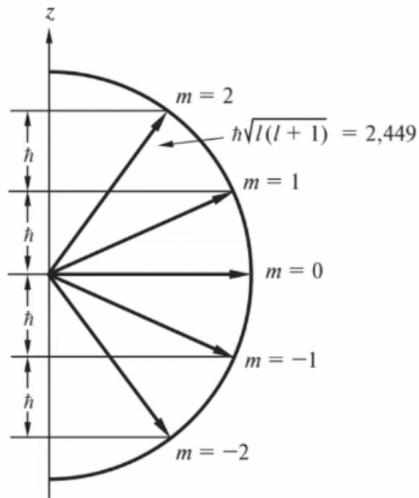


Рис. 2.2. Пример для случая $l = 2$.

Длина вектора углового момента определяется корнем из квадрата собственного значения L^2 : $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$.

Магнитное квантовое число m – проекция вектора углового момента на ось z . Принимает значения от $-l$ до l через единицу.

Например, при $l = 2$ число m может принимать значения: $m = -2, -1, 0, +1 + 2$, а возможные проекции на ось z : $-2\hbar, -\hbar, 0, +\hbar + 2\hbar$ (Рис. 2.2).

Поскольку операторы \hat{H} , \hat{L}^2 и \hat{L}_z коммутируют, то можно измерить длину вектора L и его проекции на ось z . Однако, так как оператор \hat{L}_z не коммутирует с операторами \hat{L}_x и \hat{L}_y , значения проекций на оси x и y одновременно с этими величинами измерить нельзя. В таком случае состояние с определенными значениями l и m представляет собой поверхность дна конуса (Рис. 2.3).

Отметим еще некоторые свойства вытекающие из коммутационных соотношений:

- 1) Одновременно могут быть измерены энергия, вектор углового момента и одна из проекций, тогда как две других остаются неизвестными:
- 2) Для каждого квантового числа m вектор равномерно распределен по дну конуса, охватывающей ось z .

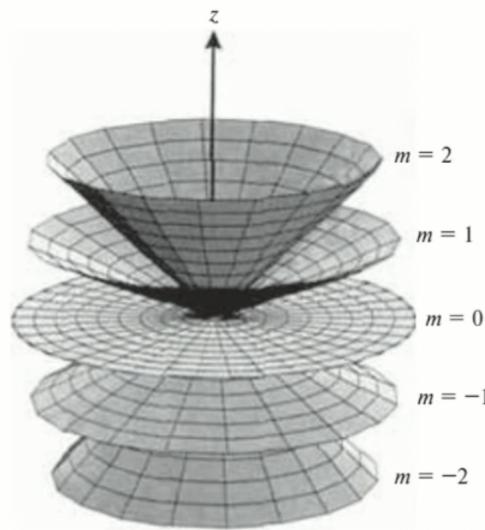


Рис. 2.3. Пространство возможных состояний для $l = 2$.

Вернемся к полному уравнению Шредингера:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi(r, \theta, \varphi) = 0$$

Сравнивая второе и третье слагаемые в фигурных скобках с выражением для оператора \hat{L}^2 (2.8) и используя то, что этот оператор является собственным для угловой части волновой функции с собственными значениями (2.29), перепишем:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \right\} \mathcal{R}(r) = 0 \quad (2.30)$$

Перепишем это уравнение, записав в нем явно энергию кулоновского взаимодействия:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \right\} \mathcal{R}(r) = 0 \quad (2.31)$$

и выделим эффективный потенциал

$$V_{\text{эфф}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \quad (2.32)$$

Здесь первый член обусловлен притяжением электрона к ядру (и если бы был только он, то электрон бы просто упал на ядро), а второй – орбитальным движением электрона, приводящим к возникновению центробежных сил.

Решение уравнения (2.31) записывается в виде:

$$\mathcal{R}_{n,l} = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \xi^l e^{-\frac{\xi}{2}} L_{n+l}^{2l+1}(\xi) \quad (2.33)$$

где $L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$ – обобщенные полиномы Лягерра:

$$\begin{aligned} L_z^k(\xi) &= \frac{d^k}{d\xi^k} \left[\exp \xi \left(\frac{d^z [\xi^z \exp(-\xi)]}{d\xi^z} \right) \right] \\ k &= 2l+1 \\ z &= n+l \\ \xi &= \frac{2Zr}{na_0} \\ a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м} \quad \text{– радиус Бора} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Обобщенные полиномы Лягерра. Главное квантовое число.

Посмотрим как выглядят первые члены полиномов Лягерра:

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	$L_z^k(\xi) = L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$
1	0	$L_1^1(\xi) = -1$
2	0	$L_2^1(\xi) = -2!(2-\xi)$
	1	$L_3^3(\xi) = -3!$
3	0	$L_3^1(\xi) = -3! \left(3 - 3\xi - \frac{1}{2}\xi^2 \right)$
	1	$L_4^3(\xi) = -4!(4-\xi)$
	2	$L_5^5(\xi) = -5!$

Выше мы ввели **главное квантовое число n** , которое определяет собственные значения радиальной части уравнения Шредингера и принимает натуральные значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$n \geq l + 1$$

Последнее условие свидетельствует о том, что спектр стационарных состояний электрона в атоме водорода – дискретный, и не зависит от квантовых чисел l и m . Энергия n -го уровня определяется следующим выражением:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (2.35)$$

Радиальные части волновой функции.

Выпишем радиальные части волновой функции для различных состояний атома водорода:

$$\begin{aligned} 1s : \quad R_{10} &= 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \\ 2p : \quad R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ 2s : \quad R_{20} &= 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\ 3d : \quad R_{32} &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\ 3p : \quad R_{31} &= \frac{4\sqrt{2}}{3} \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) \left(1 - \frac{Zr}{6a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\ 3s : \quad R_{30} &= 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2(Zr)^2}{27a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Заметим, что функции, описывающие состояния 1s, 2p и 3d не содержат узлов, по одному узлу содержат функции, описывающие состояния 2s и 3p и два узла для состояния 3s.

Введем понятие радиальной функции распределения. Радиальная функция распределения – плотность вероятности нахождения электрона в шаровом слое dr между значениями r и $(r + dr)$:

$$P_{n,l}(r) dr = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.37)$$

Не стоит путать с полной электронной плотностью $|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2$, которая характеризует вероятность нахождения электрона в окрестности некоторой точки пространства.

Для того, чтобы найти наиболее вероятное расстояние между электроном и ядром, необходимо продифференцировать радиальную функцию распределения и привести полученное выражение к нулю:

$$\frac{dP}{dr} = 0$$

Среднее значение расстояния между ядром и электроном вычисляется следующим образом:

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r P(r) dr$$

Ниже приведены иллюстрации того, как выглядят радиальные функции распределения и радиальные части волновой функции (2.36) для различных состояний атома водорода.

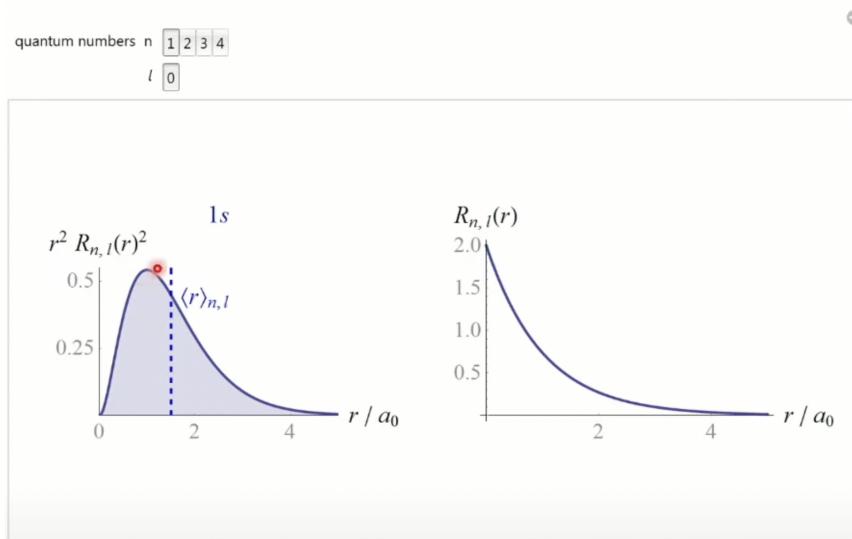


Рис. 2.4. Радиальная функция распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния 1s атома водорода.

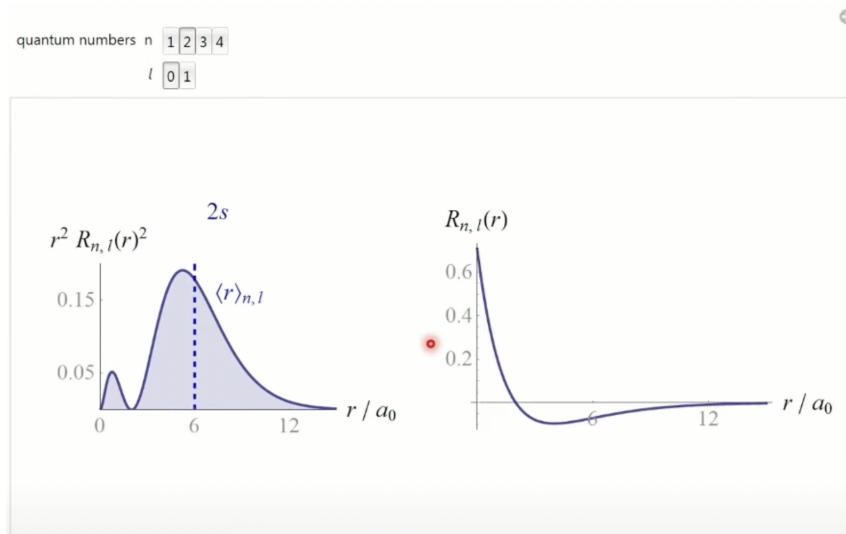


Рис. 2.5. Радиальная функции распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния $2s$ атома водорода.

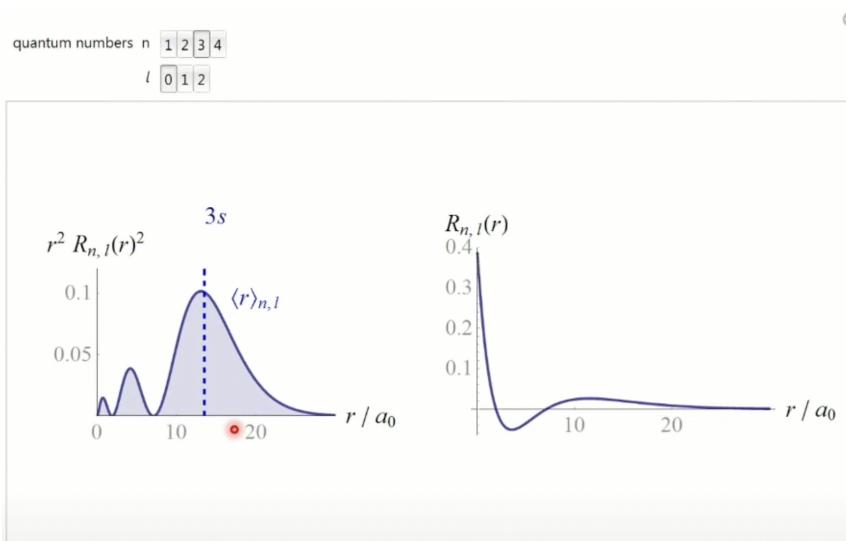


Рис. 2.6. Радиальная функции распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния $3s$ атома водорода.

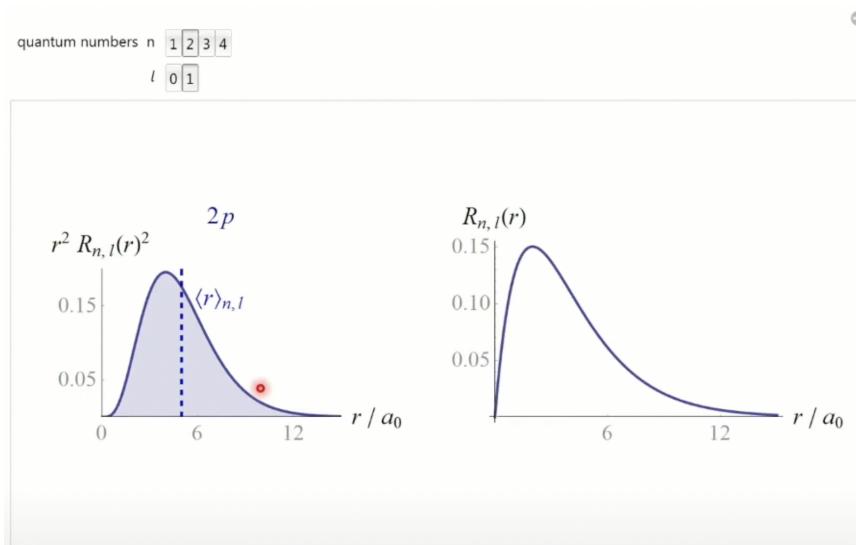


Рис. 2.7. Радиальная функция распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния $2p$ атома водорода.

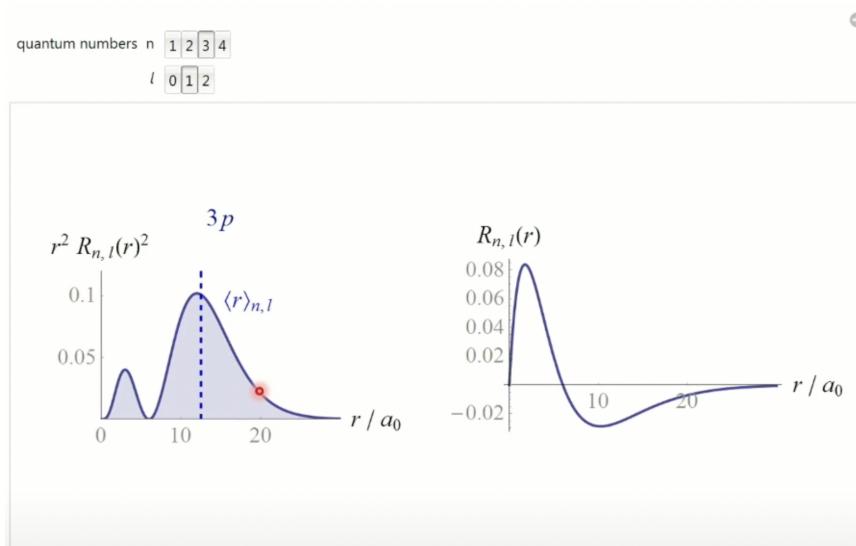


Рис. 2.8. Радиальная функция распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния $3p$ атома водорода.

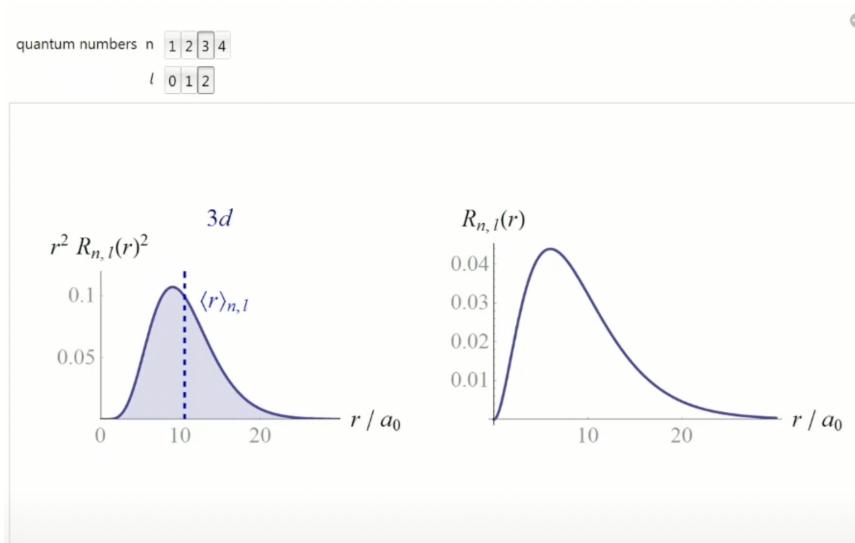


Рис. 2.9. Радиальная функции распределения и среднее значение расстояния между электроном и ядром (слева) и радиальная часть волновой функции (справа) для состояния 3d атома водорода.

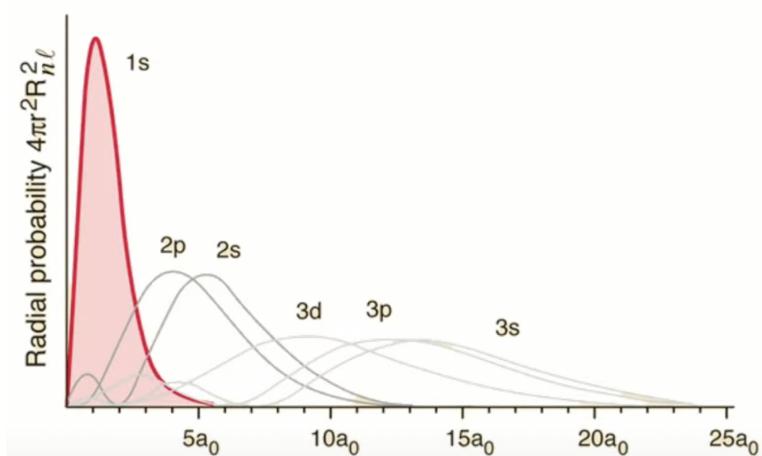


Рис. 2.10. Радиальная функции распределения для состояний с $n = 1, 2, 3$ атома водорода.

Функция состояния. Энергетические состояния атома водорода.

Запишем решение для волновой функции $\Psi(r, \theta, \varphi)$ водорода ($Z = 1$) используя найденные выражения для угловой (2.23) и радиальной (2.33) частей:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = -(-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left\{ \left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l \times \\ \times e^{-\frac{r}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{na_0} \right) \left\{ \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (2.38)$$

где

$$n = 1, 2, 3, \dots;$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1);$$

$$m = -l, (-l+1), (-l+2), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

Рассмотрим энергетические состояния атома водорода. Мы уже говорили, что энергия электрона на уровне определяется главным квантовым числом n :

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (2.39)$$

Состояния, имеющие одно и то же значение n , но разные l и m , имеют одинаковую энергию и называются **вырожденными**. В случае атома водорода кратность вырождения также определяется главным квантовым числом:

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

Подставив физические константы в уравнение (2.39):

$$E_n = -\frac{2.18 \cdot 10^{-18}}{n^2}$$

посчитаем энергию основного состояния (состояние с самой низкой энергией) атома водорода. Основному состоянию соответствует $n = 1$, а следовательно

$$E_1 = -2.18 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = -13.56 \text{ эВ} = -312.7 \text{ ккал/моль}$$

Более высоко лежащие состояния ($n > 1$) называются возбужденными.

n	Энергия [Дж]
1	$-2.2 \cdot 10^{-18}$
2	$-5.5 \cdot 10^{-19}$
3	$-2.4 \cdot 10^{-19}$
4	$-1.4 \cdot 10^{-19}$
5	$-8.7 \cdot 10^{-20}$
10	$-2.2 \cdot 10^{-20}$
20	$-5.5 \cdot 10^{-21}$

Ниже приведем значения энергии для более высоких значений n .

Также приведем выражения для некоторых волновых функций.

Тип волновой функции $\Psi_{n, l, m}$	Явное выражение для волновой функции
$\Psi_{1s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{2^2 Z^3} \exp(-Zr) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr)$
$\Psi_{2s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^3}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^5 \pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$
$\Psi_{2p_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{3 \cdot 2^3}} Zr \exp(-Zr/2) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^6 \pi}} Zr \exp(-Zr/2) \cos \Theta$
$\Psi_{2p_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,1,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{3 \cdot 2^3}} Zr \exp(-Zr/2) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{Z^3}{2^6 \pi}} Zr \exp(-Zr/2) \sin \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^2 Z^3}{3^9}} [27 - 18Zr + 2(Zr)^2] \exp(-Zr/3) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{3^9 \pi}} [27 - 18Zr + 2(Zr)^2] \exp(-Zr/3)$
$\Psi_{3p_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2 Z^3}{3^8 \pi}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) \cos \Theta$
$\Psi_{3p_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,1,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{2 Z^3}{3^8 \pi}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) \sin \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3d_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2 \cdot 3^9 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) (3 \cos^2 \Theta - 1)$
$\Psi_{3d_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{Z^3}{3^9 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) \sin \Theta \cos \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3d_{\pm 2}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,\pm 2}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^2 \cdot 3^8 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) \sin^2 \Theta \exp(\pm 2i\varphi)$

Лекция 3. Многоэлектронные атомы. Вариационный метод. Базисные наборы.

Многоэлектронный атом.

Многоэлектронный атом – любой атом с числом электронов $N > 2$. Тогда, каждый электрон в таком атому движется в поле ядра и других электронов. Гамильтониан такой системы записывается в виде:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{э}}(r) + \hat{V}_{\text{эя}}(r) + \hat{V}_{\text{ээ}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad \text{при условии } i < j \quad (3.1)$$

где

r_i – радиус-вектор, соединяющий ядро и i -й электрон;

r_{ij} – радиус-вектор i -й и j -й электроны;

Наличие членов, пропорциональных r_{ij}^{-1} не позволяет разделить в сферических координатах переменные в уравнении Шредингера и представить волновую функцию в виде радиальной и угловой части.

Рассмотрим систему атома гелия: ядро ($Z = 2$) + 2 электрона в $1s$ состоянии. Гамильтониан такой системы:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{э}, 1}(r) + \hat{T}_{\text{э}, 2}(r) + \hat{V}_{\text{эя}, 1}(r) + \hat{V}_{\text{эя}, 2}(r) + \hat{V}_{\text{ээ}}(r) \quad (3.2)$$

Здесь первый член отвечает за кинетическую энергию первого электрона; второй – за кинетическую энергию второго электрона; третий – за энергию взаимодействия первого электрона с ядром; четвертый – за энергию взаимодействия второго электрона с ядром; пятый – за энергию взаимодействия между электронами.

Расчет энергии основного состояния атома гелия.

Поскольку в данной системе электроны неразличимы между собой, то

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{э}, 1}(r) &= \hat{T}_{\text{э}, 2}(r) \\ \hat{V}_{\text{эя}, 1}(r) &= \hat{V}_{\text{эя}, 2}(r) \end{aligned}$$

Это поможет упростить дальнейшие вычисления.

Выберем волновую функцию атома гелия следующим образом:

$$\Psi = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \quad (3.3)$$

где $\varphi_i(r_i)$ – волновые функции атома водорода с заменой ядра Z на параметр ζ :

$$\varphi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} e^{-Zr} \rightarrow \varphi_{1s}(r) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta r}$$

Используя такое представление (3.3) запишем среднее значение для некоторых членов гамильтониана (3.2):

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_{\text{э}, 1}(r) \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_1^*(r_1) \nabla_1^2 \varphi_1(r_1) dr_1 \\ \langle \hat{V}'_{\text{э}, 1}(r) \rangle &= - \int \varphi_1^*(r_1) \frac{\zeta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \varphi_1(r_1) dr_1 \\ \langle \hat{V}''_{\text{э}, 1}(r) \rangle &= - \int \varphi_1^*(r_1) (Z - \zeta) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \varphi_1(r_1) dr_1 \\ \langle \hat{V}_{\text{э}}(r) \rangle &= \int \varphi_1^{*2}(r_1) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_1 - r_2|} \varphi_2^2(r_2) dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

Слагаемое отвечающее за энергию потенциального взаимодействия электрон-ядро было разбито на две части (вторая и третья строчки в (3.4)), используя следующее тождественное преобразование:

$$\hat{V}_{\text{э}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Z - \zeta)e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\zeta e^2}{r} \quad (3.5)$$

Такое преобразование позволяет нам упростить задачу. Заметим, что сумма $\langle \hat{T}_{\text{э}, 1}(r) \rangle + \langle \hat{V}'_{\text{э}, 1}(r) \rangle$ есть не что иное как энергия основного состояния атома водорода. Используя результат, полученный на прошлой лекции, запишем:

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0 n^2} \xrightarrow{Z \rightarrow \zeta} \langle \hat{T}_{\text{э}, 1}(r) \rangle + \langle \hat{V}'_{\text{э}, 1}(r) \rangle = -\frac{\zeta^2 e^2}{2a_0} \quad (3.6)$$

Взяв интегралы для третьего и четвертого члена (3.4), получим

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}''_{\text{э}, 1}(r) \rangle &= -(Z - \zeta) \zeta \frac{e^2}{a_0} \\ \langle \hat{V}_{\text{э}}(r) \rangle &= \frac{5}{8} \zeta \frac{e^2}{a_0} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таким образом полная энергия атома гелия:

$$E = \left[\zeta^2 + \zeta \left(\frac{5}{8} - 2Z \right) \right] \frac{e^2}{a_0} \quad (3.8)$$

Теперь определим, при каком значении эффективного заряда ζ энергия системы будет минимальна. Для этого дифференцируем по ζ :

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0$$

решая это уравнение находим, что при

$$\zeta = Z - \frac{5}{16} = 1.6875$$

энергия системы минимальна.

Подставляя это значение в формулу (3.8):

$$E = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0} \quad (3.9)$$

можем посчитать соответствующую энергию для атома гелия:

$$Z = 2 \implies E = -77.490 \text{ эВ}$$

$$(1 \text{ а.е. энергии} = 27.21 \text{ эВ} = 627.51 \text{ ккал/моль})$$

Наиболее точное значение, которое возможно получить = -79.014. То есть, мы погрешность наших вычислений = 2%, что приемлемо, учитывая грубость модели.

Поясним физический смысл эффективного заряда. Действие одного электрона на другой приводит к уменьшению действия на электроны положительного заряда ядра (экранирование заряда ядра электронами или использование эффективного заряда ядра).

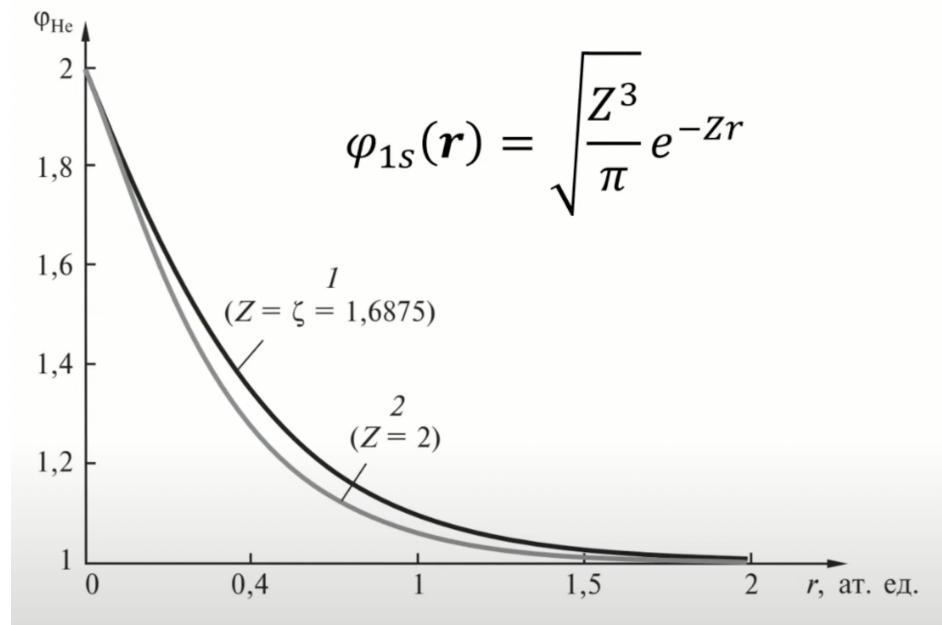


Рис. 3.1. Волновая функция 1s электрона атома гелия.

Вариационный принцип.

Любая система стремиться занять состояние с минимальной энергией, поэтому приближенные решения уравнения Шредингера можно найти с помощью **вариационного принципа**, минимизируя энергию системы и определяя функции, максимально близкие к собственным функциям гамильтониана \hat{H} .

Вариационный принцип: среднее значение энергии E_i любого из возможных состояний системы, вычисленное с приближенной волновой функцией, не может быть ниже наименьшего значения E_0 оператора \hat{H} .

Среднее значение оператора \hat{H} для некоторой приближенной "пробной" волновой функции Ψ , нормированной на единицу:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.10)$$

Представим "пробную" волновую функцию в виде разложения по собственным функциям оператора \hat{H} , составляющим полный ортонормированный базис:

$$\Psi = \sum_i^{\infty} c_i \Psi_i \quad (3.11)$$

Общая вероятность найти систему в любом из состояний Ψ_i равна 1:

$$\sum_i^{\infty} |c_i|^2 = 1$$

Из условия нормировки функции Ψ :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i^{\infty} c_i^* c_i \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i^* \Psi_i \, dx = 1$$

находим, что

$$\sum_i^{\infty} c_i^* c_i = \sum_i^{\infty} |c_i|^2 = 1$$

Подставив (3.11) в (3.10) выразим полную энергию системы через энергию различных состояний:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_i^{\infty} |c_i|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) \hat{H} \Psi_i(x) \, dx = \sum_i^{\infty} |c_i|^2 E_i \quad (3.12)$$

где E_i – энергия i -го состояния. С увеличением номера i увеличивается энергия состояния:

$$E = \sum_i^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i^{\infty} |c_i|^2 = E_0$$

Следовательно:

$$E \geq E_0$$

Вывод: значения энергии, вычисленные с пробными функциями Ψ , обладающими всеми свойствами волновых функций, являются оценками сверху для точной энергии самого низкого по энергии состояния системы, называемого основным.

Чтобы решить уравнение Шредингера, нужно минимизировать выражение для энергии, то есть подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна.

Принцип суперпозиции позволяет записать искомую волновую функцию в виде линейной комбинации:

$$\Psi = \sum_i^n c_i \phi_i \quad (3.13)$$

где φ_i – n неортонормированных функций, часто называемых базисными, выбранных из некоторых соображений: c_i – переменные комплексные параметры.

Чтобы найти минимум энергии в таком представлении (3.13) нужно, чтобы все первые производные энергии по параметрам c_i равнялись нулю, а вторые производные были положительными:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial c_0} &= \frac{\partial E}{\partial c_1} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial c_0^*} &= \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n^*} = 0\end{aligned}$$

Мы воспользовались этим приемом при нахождении минимальной энергии системы атома гелия (мы использовали $\frac{\partial E}{\partial \zeta} = 0$).

Исследование экстремальных значений функционалов осуществляется методами вариационного исчисления: условие стационарности (минимум энергии) эквивалентно требованию обращения в ноль первой вариации:

$$\delta E[\Psi] = \delta \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx = 0 \quad (3.14)$$

формально, это эквивалентно вычислению дифференциала.

Используя разложение по базису и условие нормировки волновой функции, запишем

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j S_{ij} = 1$$

где

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx$$

– интеграл перекрывания φ_i и φ_j не равен нулю при $i \neq j$, поскольку базис неортогональный.

Метод неопределенных множителей Лагранжа.

Для того, чтобы решить уравнение (3.14) мы воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\delta \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx - E \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx \right] = \\ = \delta \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \left[\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \hat{H} \varphi_j(x) dx - E S_{ij} \right] = 0$$

В вычислительной химии как правило все задачи решаются в матричной форме. Гамильтониан в виде матрицы:

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} & \cdots & H_{0n} \\ H_{10} & H_{11} & \cdots & H_{1n} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ H_{n0} & H_{n1} & \cdots & H_{nn} \end{bmatrix}$$

где каждый матричный элемент H_{ij} оператора \hat{H} в базисе $\varphi_i(r)$ вычисляется следующим образом:

$$\hat{H}_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \hat{H} \varphi_j(x) dx$$

Матрица интегралов перекрывания

$$S = \begin{bmatrix} S_{00} & S_{01} & \cdots & S_{0n} \\ S_{10} & S_{11} & \cdots & S_{1n} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ S_{n0} & S_{n1} & \cdots & S_{nn} \end{bmatrix}$$

определенна тем же набором базисных функций $\varphi_i(r)$, что и \hat{H} .

Решаем:

$$\delta \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \hat{H} \Psi(x) dx - E \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx \right] = \\ = \delta \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \left[\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \hat{H} \varphi_j(x) dx - E S_{ij} \right] = 0$$

Отсюда получаем

$$\sum_i^n \delta c_i^* \sum_j^n c_j \left[H_{ij} - E S_{ij} \right] = 0 \\ \sum_i^n \delta c_j \sum_j^n c_i^* \left[H_{ij} - E S_{ij} \right]^* = 0$$

Каждое матричное уравнение получается из другого операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно рассматривать одно из них.

Поскольку все вариации δc_i независимы, матричные уравнения справедливы лишь тогда, когда коэффициенты при вариациях равны нулю (значение i фиксируется для каждой вариации, j – изменяется от 0 до n).

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}], \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$$

Приравниваем определитель матрицы $\hat{H} - ES$ к нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{00} - ES_{00} & H_{01} - ES_{01} & \cdots & H_{0n} - ES_{0n} \\ H_{10} - ES_{10} & H_{11} - ES_{11} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \cdots & \cdots \\ H_{n0} - ES_{n0} & H_{n1} - ES_{n1} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix}$$

При разложении определителя получаем многочлен n -й степени по E , то есть определяем n различных вещественных значений энергии E_i , которые являются энергиями состояний системы $E_0 < E_1 < E_2 < \dots$

Чтобы найти функцию состояния необходимо подставить E_0 в уравнение

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0$$

и найти коэффициенты c_i разложения

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i \varphi_i$$

Поскольку функция состояния линейно зависит от коэффициентов разложения c_i , данный метод называется линейным вариационным методом Ритца.

Важно:

- 1) Вариация функционала энергии на заданной совокупности базисных функций (условие стационарности) не всегда приводит к абсолютному минимуму;
- 2) Качество полученной волновой функции существенно зависит от конкретного выбора базисных функций, причем простое увеличение числа функций базиса не обязательно улучшает волновую функцию – только полный (бесконечный) базис мог бы обеспечить точное решение, что на практике недостижимо;

- 3) Важно, чтобы базисные функции были линейно независимы, дабы избежать плохой обусловленности системы линейных уравнений.

Базисные наборы.

Рассмотрим примеры базисных наборов, использующихся в квантовой химии.

Орбитали слейтеровского типа (STO):

$$s(\zeta, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\zeta r} \quad (3.15)$$

Они образованы функциями состояния водородоподобных атомов. Их мы и использовали на этой и предыдущей лекциях. Они похожи на атомные орбитали, однако их недостаток заключается в том, что для них достаточно сложно считать интегралы.

Более удобными могут служить **Гауссовые орбитали (GTO):**

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (3.16)$$

Для них проще считать интегралы, однако электронная плотность описывается хуже (Рис. 3.2). Эту проблему можно нивелировать использованием линейной комбинации GTO (Рис. 3.3).

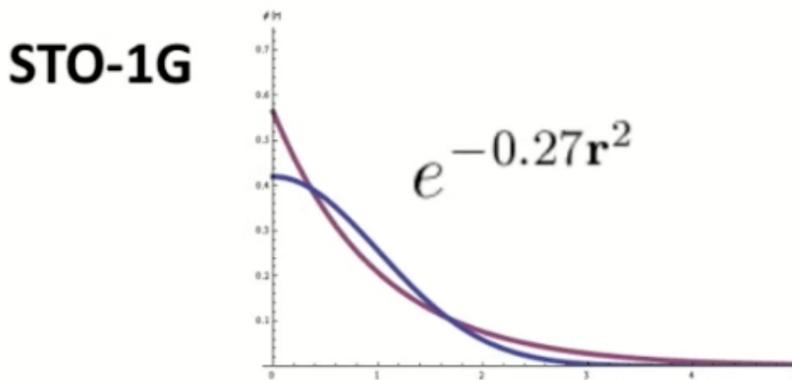


Рис. 3.2. Описание орбитали с использованием орбиталей слейтеровского типа (STO) – красная кривая; Гауссовых орбиталей (GTO) – синяя кривая.

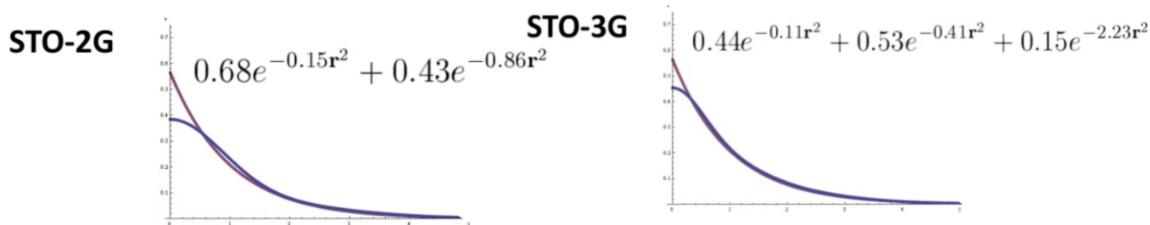


Рис. 3.3. Слева: использование орбиталей слейтеровского типа (STO) (красная кривая) и комбинации из 2-х Гауссовых орбиталей (GTO) (синяя кривая); Справа: использование орбиталей слейтеровского типа (STO) (красная кривая) и комбинации из 3-х Гауссовых орбиталей (GTO) (синяя кривая).

Сжатые или контрактированные орбитали.

Как правило каждая базисная функция может состоять из одной гауссовой функции или из линейной комбинации гауссовых функций – контрактированных орбиталей. Например, базисная функция

$$\chi = \sum_i d_i g_i$$

есть линейная комбинация гауссовых функций

$$g_i = \sum_j a_{ij} G_j$$

Основные декартовы Гауссианы.

Тип GTO	n	l	m	m+l+n	Вид GTO
1s	0	0	0	0	$N \exp(-\alpha r^2)$
2p _x	1	0	0	1	$N \exp(-\alpha r^2)x$
2p _y	0	1	0	1	$N \exp(-\alpha r^2)y$
2p _z	0	0	1	1	$N \exp(-\alpha r^2)z$
3d _{xx}	2	0	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)x^2$
3d _{xy}	1	1	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)xy$
3d _{xz}	1	0	1	2	$N \exp(-\alpha r^2)xz$
3d _{yy}	0	2	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)y^2$
3d _{yz}	0	1	1	2	$N \exp(-\alpha r^2)yz$

$3d_{zz}$	0	0	2	2	$N \exp(-\alpha r^2) z^2$
-----------	---	---	---	---	---------------------------

Одними из самых популярных являются **Попловские базисные наборы (или валентно-расщепленные)**. Наборы могут быть двухэкспонентными или трехэкспонентными. В двухэкспонентных наборах используются 2 набора GTO, в трехэкспонентных – 3 набора.

Попловские базисные наборы: валентно-расщепленные базисы

$n-ijkG$

Двухэкспонентные

Трехэкспонентные



Некоторые базисные наборы Попла

Базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводородные атомы	Атом водорода
STO-3G	Минимальный базисный набор (полуколичественные результаты в больших системах)	5	1
3-21G	Двухэкспоненциальный базисный набор (более точное представление для валентных орбиталей)	9	2
6-31G* или 6-31G(d)	Для неводородных атомов добавлены 6 поляризационных d-ОГТ (расчеты систем среднего размера)	15	2
6-31G** или 6-31G(d, p)	Для атомов водорода добавлены также 3 поляризационные p-ОГТ (полуколичественное исследование химической связи)	15	5
6-31+G* или 6-31G+(d)	Для неводородных атомов добавлены 4 диффузные ОГТ (молекулярные системы с неподеленными электронными парами, молекулярные анионы, возбужденные состояния)	19	2
6-31+G** или 6-31G+(d, p)	Для атомов водорода добавлены 3 поляризационные p-ОГТ	19	5

Пример: формальдегид в базисе 3-21G

Атом	Количество GTO	Количество контрактированных GTO
H1	$2(s1) + 1(s1) = 3$	$1 + 1 = 2$
H2	$2(s1) + 1(s1) = 3$	$1 + 1 = 2$
C	$3(s1) + 2(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (2(p2) + 1(p2)) = 3 + 2 + 1 + 3 \cdot 3 = 15$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
O	$3(s1) + 2(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (2(p2) + 1(p2)) = 3 + 2 + 1 + 3 \cdot 3 = 15$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
Всего	$3 + 3 + 15 + 15 = 36$	$2 + 2 + 9 + 9 = 22$

Пример: формальдегид в базисе 6-31G

Атом	Количество GTO	Количество контрактированных GTO
H1	$3(s1) + 1(s1) = 4$	$1 + 1 = 2$
H2	$3(s1) + 1(s1) = 4$	$1 + 1 = 2$
C	$6(s1) + 3(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (3(p2) + 1(p2)) = 6 + 3 + 1 + 3 \cdot 4 = 22$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
O	$6(s1) + 3(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (3(p2) + 1(p2)) = 6 + 3 + 1 + 3 \cdot 4 = 22$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
Всего	$4 + 4 + 2 + 22 = 52$	$2 + 2 + 9 + 9 = 22$

Базисный набор можно расширить данными способами:

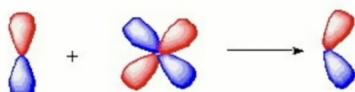
1) Добавление поляризационных функций позволяет изменить форму орбитали

* Добавление поляризационных функций р-типа для атомов первого периода (водорода). Для таких атомов исходными являются базисные функции s-типа, предполагающие сферическую симметрию. Однако в некоторых случаях может наблюдаться сильная поляризация атома и в таких

случаях лучше использовать функции с большим угловым моментом, которые способны в большей степени отразить анизотропию электронной плотности.



* Добавление поляризационных функций d-типа для атомов второго периода.



Для базисов Попла добавочные поляризационные функции d- или p-типа обозначаются соответствующими буквами в скобках $n - ijkG(d, p)$ или знаком "*":
 $n - ijkG^{**}$

2) Добавление диффузных базисных функций. Это функции гауссового типа (GTO) с малыми коэффициентами в показателе экспоненты, и используются чтобы описать падение электронной плотности при удалении от ядра (например в состоянии анионов).

Для базисов Попла добавочные диффузные функции обозначаются знаком "+":
 $n - ijkG^{++}$ (первый "+" для водорода, второй – для остальных атомов).

Корреляционно-согласованные базисные наборы

Добавление диффузных функций в эти базисные наборы – приставка "aug".

Базис	Набор гауссовых примитивов GTO	Сжатые гауссовые функции
cc-pVDZ	$(9s4p1d)$	$[3s2p1d]$
cc-pVTZ	$(10s5p2d1f)$	$[4s3p2d1f]$
cc-pVQZ	$(12s6p3d2f1g)$	$[5s4p3d2f1g]$
cc-pV5Z	$(14s9p4d3f2g1h)$	$[6s5p4d3f2g1h]$
cc-pV6Z	$(16s10p5d4f3g2h1i)$	$[7s6p5d4f3g2h1i]$

Лекция 4. Разделение электронных и ядерных переменных. МО ЛКАО.

Разделение электронных и ядерных переменных.

Для начала вспомним что такое молекула. Молекула является устойчивой системой ядер и электронов. Уравнение Шредингера для молекулы записывается следующим образом:

$$\hat{H} \Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}) = E \Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}) \quad (4.1)$$

где \hat{H} – гамильтониан молекулы, E – полная энергия молекулы (оно же является собственным значением гамильтониана), $\Psi_{\text{точн}}$ – точная волновая функция молекулярного состояния системы.

В свою очередь общий вид гамильтониана молекулы, состоящей из K ядер и N электронов:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_{\text{я}}(R) + \hat{T}_{\text{э}}(r) + \hat{V}_{\text{ээ}}(r) + \hat{V}_{\text{эя}}(r, R) + \hat{V}_{\text{яя}}(R) = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b}^K \sum_b^K \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

где R – соответствует координатам ядер, r – координатам электронов.

Обратим внимание на потенциал электрон-ядерного взаимодействия $\hat{V}_{\text{эя}}(r, R)$, зависящего как от координат ядер R , так и от координат электронов r . Из-за наличия данного члена в гамильтониане (4.2), его нельзя разделить на электронную и ядерную части.

Введем электронную функцию состояния $\hat{\Psi}_{\text{э}}(\{r\}, R)$, в которой положения ядер не входят в число аргументов, а являются параметрами.

Теперь попробуем представить молекулярную волновую функцию состояния в виде следующего произведения (приближение Борна-Оппенгеймера):

$$\Psi(\{r, R\}) = \Psi_{\text{э}}(\{r\}, R) \Psi_{\text{я}}(\{R\}) \quad (4.3)$$

где аргументы обозначены внутри фигурных скобок $\{ \}$, а оставшееся – параметры.

Данное приближение основано на том, что движение ядерной подсистемы происходит много медленнее чем электронной (поскольку ядра гораздо тяжелее электронов), и, поэтому состояния электронов "успевают" подстроиться под изменяющуюся ядерную конфигурацию. Задача, в таком случае, сводится к изучению движения электронов в поле фиксированных ядер.

Соответствующий гамильтониан молекулы:

$$\hat{H} \Psi(\{r, R\}) = E \Psi(\{r, R\}) \quad (4.4)$$

Теперь посмотрим как он будет преобразовываться в случае такого разделения (4.3). В рамках данного приближения мы можем разделить гамильтониан на две части – кинетическую энергию ядер и объединенный гамильтониан для электронов, включающий в себя все остальные слагаемые:

$$\hat{H} = \hat{H}_\Theta + \hat{T}_\text{Я} \quad (4.5)$$

Таким образом, электронный гамильтониан будет включать в себя следующие слагаемые:

$$\hat{H}_\Theta = \hat{T}_\Theta(r) + \hat{V}_{\Theta\Theta}(r) + \hat{V}_{\Theta\text{Я}}(r, R) + \hat{V}_{\text{Я}\text{Я}}(R) \quad (4.6)$$

При этом потенциал $\hat{V}_{\text{Я}\text{Я}}(R)$ является константой при фиксированных координатах ядер.

Действуя таким гамильтонианом на электронную волновую функцию, согласно стационарному уравнению Шредингера, можно найти значения энергии электронов (то есть, энергию системы за вычетом кинетической энергии ядер):

$$\hat{H}_\Theta \Psi_\Theta(\{r\}, R) = E_\Theta \Psi_\Theta(\{r\}, R) \quad (4.7)$$

Подставим данное представление (4.3) и (4.5) в уравнение Шредингера (4.4):

$$\begin{aligned} (\hat{H}_\Theta + \hat{T}_\text{Я}) (\Psi_\Theta(\{r\}, R) \Psi_\text{Я}(\{R\})) &= \\ &= \Psi_\text{Я}(\{R\}) \hat{H}_\Theta \Psi_\Theta(\{r\}, R) + \Psi_\Theta(\{r\}, R) \hat{T}_\text{Я} \Psi_\text{Я}(\{R\}) = \\ &= \Psi_\text{Я} E_\Theta \Psi_\Theta + \Psi_\Theta T_\text{Я} \Psi_\text{Я} = (E_\Theta + T_\text{Я}) \Psi_\text{Я} \Psi_\Theta \end{aligned} \quad (4.8)$$

Таким образом, полная энергия системы:

$$E = E_\Theta + T_\text{Я} \quad (4.9)$$

Член E_3 также носит название **адиабатического электронного терма** молекулы, или **адиабатического потенциала**.

Расчет величин E_3 для разных значений R (ранее мы договорились задавать координаты ядер в качестве фиксированных параметров) дает поверхность потенциальной энергии (ППЭ).

Каждому значению многомерного вектора R ядерных координат отвечают определенная энергия и некоторая пространственная молекулярная структура.

Метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО).

Метод молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) – это приближение, в котором молекулярные орбитали представляются в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(r) \quad (4.10)$$

где $\varphi_i(r)$ – молекулярная орбиталь, M – число атомных орбиталей, $c_{i\mu}$ – коэффициенты разложения атомных орбиталей, а $\chi_{\mu}(r)$ – атомные орбитали.

Обоснование такого подхода состоит в том, что вблизи ядра электрон находитъся в поле потенциала, создаваемого в основном этим ядром, а поле, обусловленное другими ядрами молекулы в этой области сравнительно мало.

В качестве примера рассмотрим молекулу H_2^+ . Молекула H_2^+ представляет собой систему двух ядер с зарядовым числом $Z = 1$ и одного электрона.

Наименьшему значению энергии в атоме водорода соответствует $1s$ -орбиталь. Сконструируем теперь волновую функцию молекулы H_2^+ , в которой оба атома водорода находятся в состоянии $1s$:

$$\psi = c_a 1s_a + c_b 1s_b \quad (4.11)$$

где первое слагаемое отвечает $1s$ орбитали, центрированной на атоме водорода a , а второе – орбитали, центрированной на атоме водорода b .

В таком случае электронная плотность ψ^2 запишется как:

$$\psi^2 = (c_a 1s_a)^2 + 2c_a c_b 1s_a 1s_b + (c_b 1s_b)^2 \quad (4.12)$$

Поскольку ядра неразличимы между собой:

$$c_a^2 = c_b^2 \implies \begin{cases} c_a = c_b \\ c_a = -c_b \end{cases}$$

Таким образом, имеем два решения:

$$\begin{aligned} \psi_g &= N_g(1s_a + 1s_b) \\ \psi_u &= N_u(1s_a - 1s_b) \end{aligned} \tag{4.13}$$

где N_g и N_u – значения коэффициента c_a , а знаки + или – соответствуют двум упомянутым выше решениям.

На (Рис. 4.1) показан графический вид связывающей молекулярной орбитали. Синие линии соответствуют атомным орбиталям, центрированным на соответствующих ядрах, а их линейная комбинация в результате и задает форму молекулярной орбитали.

На (Рис. 4.2) показан графический вид несвязывающей (разрыхляющей) молекулярной орбитали. Здесь можно заметить "узел обусловленный знаком "минус".

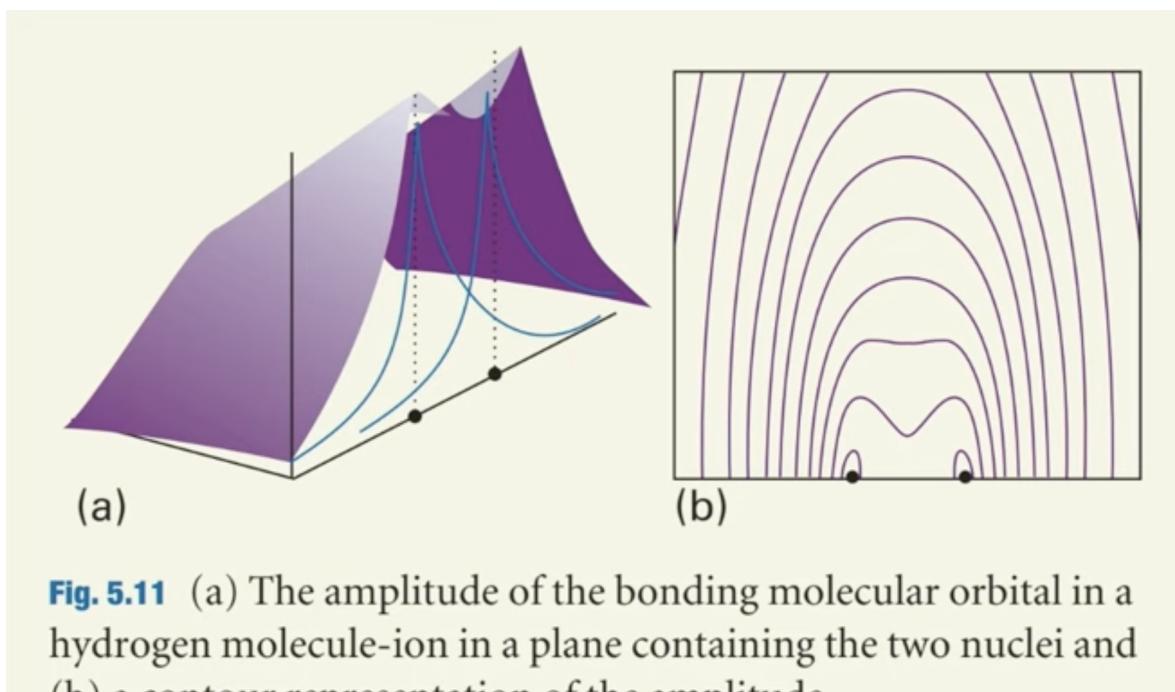


Рис. 4.1. Графический вид связывающей молекулярной орбитали молекулы H_2^+ .

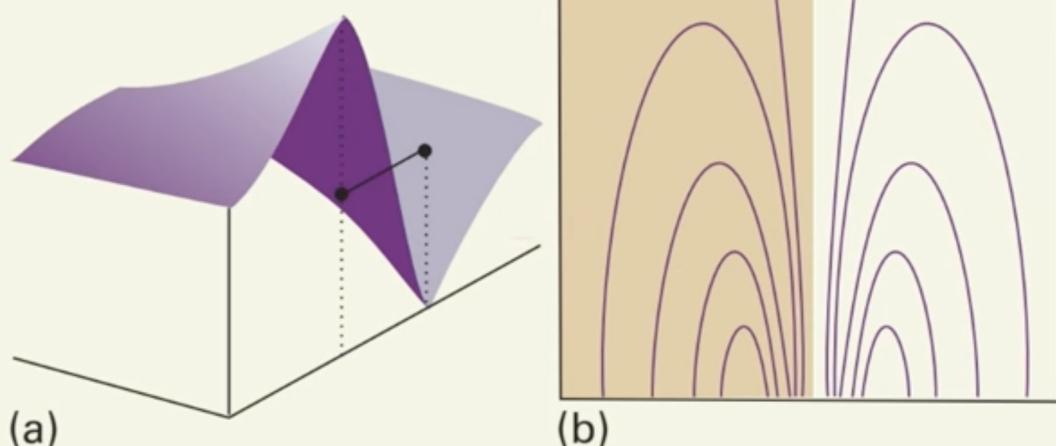


Fig. 5.17 (a) The amplitude of the antibonding molecular orbital in a hydrogen molecule-ion in a plane containing the two nuclei and (b) a contour representation of the amplitude. Note the internuclear node.

Рис. 4.2. Графический вид несвязывающей (разрывающей) молекулярной орбитали молекулы H_2^+ .

Теперь, определим коэффициенты N_g и N_u молекулярных орбиталей (4.13). Возведем их в квадрат:

$$\begin{aligned}\psi_g^2 &= N_g^2 (1s_a^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b + 1s_b^2) \\ \psi_u^2 &= N_u^2 (1s_a^2 - 2 \cdot 1s_a 1s_b + 1s_b^2)\end{aligned}\quad (4.14)$$

В данном случае N_g^2 и N_u^2 – нормировочные множители.

Вспомним про интеграл перекрывания

$$S = \int 1s_a 1s_b \, dr \quad (4.15)$$

Можно заключить, что, поскольку перед слагаемым $2 \cdot 1s_a 1s_b$ в первом выражении (4.14) стоит знак "плюс то в области между ядрами электронная плотность больше. С другой стороны, поскольку во втором выражении (4.14) стоит знак "минус то в области между ядрами электронная плотность меньше.

Теперь запишем выражения для условий нормировки:

$$\begin{aligned}\int \psi_g^2 d\tau &= \int N_g^2 (1s_a^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b + 1s_b^2) d\tau = 1 \\ \int \psi_u^2 d\tau &= \int N_u^2 (1s_a^2 - 2 \cdot 1s_a 1s_b + 1s_b^2) d\tau = 1\end{aligned}\quad (4.16)$$

Интегрируя слагаемые $1s_a^2$ и $1s_b^2$ в результате интегрирования дадут 1, поскольку мы их изначально брали из задачи об атоме водорода, и они уже нормированы. а слагаемые $+2 \cdot 1s_a 1s_b$ и $-2 \cdot 1s_a 1s_b$ дадут интегралы перекрытия S .

В результате выражения (4.16) перепишутся в виде:

$$\begin{aligned}\int \psi_g^2 d\tau &= N_g^2 (2 + 2S) = 1 \\ \int \psi_u^2 d\tau &= N_u^2 (2 - 2S) = 1\end{aligned}\quad (4.17)$$

Откуда выражаем искомые коэффициенты:

$$\begin{aligned}N_g^2 &= \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \\ N_u^2 &= \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}\end{aligned}\quad (4.18)$$

Также стоит заметить, что функция состояния определена с точностью до знака.

Теперь, рассмотрим подробнее интегралы перекрывания S (4.15). Вспомним как выглядят функции $1s_a$ и $1s_b$:

$$\begin{aligned}1s_a &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_a} \\ 1s_b &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}\end{aligned}\quad (4.19)$$

Координаты r_a и r_b расстояний от электрона до ядер A и B соответственно – связаны между собой уравнением (Рис. 4.3):

$$r_b = \sqrt{r_a^2 + R^2 - 2r_a R \cos \theta} \quad (4.20)$$

где R – расстояние между ядрами.

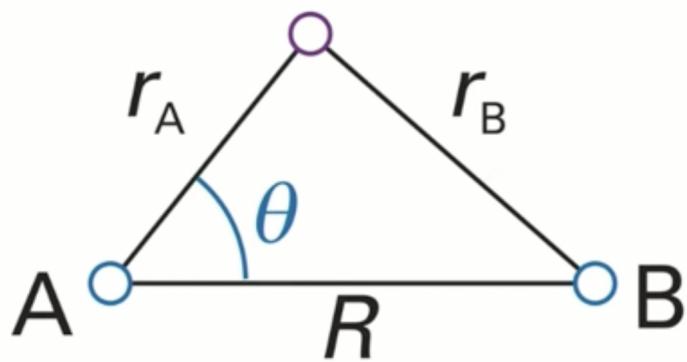


Рис. 4.3. Схема связи расстояний от электрона до ядер A и B .

Подставив (4.20) в интеграл S (4.15), получим

$$S = \int 1s_a 1s_b d\tau = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \quad (4.21)$$

Асимптотика данной функции

$$R \rightarrow 0 \implies S \rightarrow 1$$

$$R \rightarrow \infty \implies S \rightarrow 0$$

График электронной плотности связывающей молекулярной орбитали представлен на (Рис. 4.4), что соответствует возведенной в квадрат ψ_g (Рис. 4.1).

А несвязывающей – на (Рис. 4.5), что соответствует возведенной в квадрат ψ_u (Рис. 4.2). То, что электронная плотность опускается до нуля в середине обусловлено, уже упомянутым, наличием узла (Рис. 4.2).

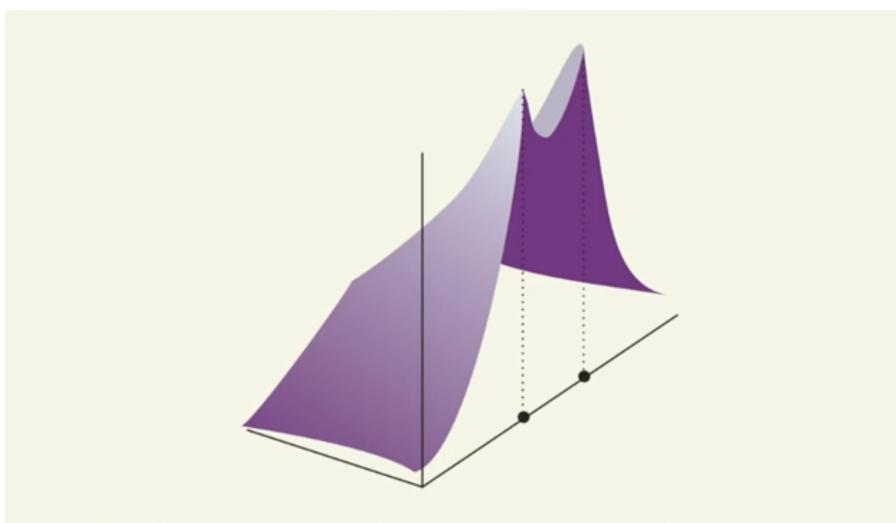


Fig. 5.13 The electron density calculated by forming the square of the wavefunction used to construct Fig. 5.11. Note the accumulation of electron density in the internuclear region.

Рис. 4.4. График электронной плотности связывающей молекулярной орбитали молекулы H_2^+ .

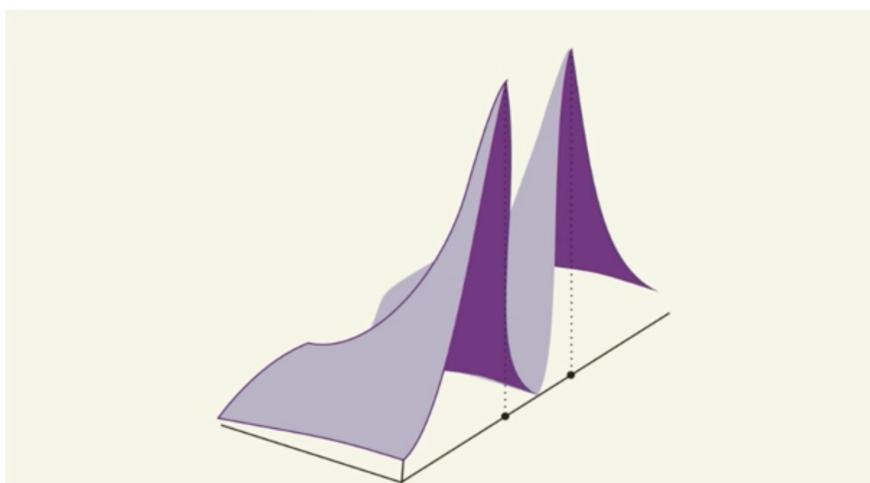


Fig. 5.18 The electron density calculated by forming the square of the wavefunction used to construct Fig. 5.17. Note the elimination of electron density from the internuclear region.

Рис. 4.5. График электронной плотности несвязывающей (разрывающей) молекулярной орбитали молекулы H_2^+ .

Энергии уровней.

Теперь, запишем соответствующие энергетические уровни состояний (4.14):

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2+2S} \int (1s_a + 1s_b) \hat{H} (1s_a + 1s_b) d\tau \\ E_u &= \frac{1}{2-2S} \int (1s_a - 1s_b) \hat{H} (1s_a - 1s_b) d\tau \end{aligned} \quad (4.22)$$

где гамильтониан записывается как

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R} \quad (4.23)$$

Радиусы в выражении (4.23) соответствуют представленным на (Рис. 4.3).

Попробуем разделить выражение (4.22) на следующие комбинации:

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int 1s_a \hat{H} 1s_a d\tau \\ H_{ab} &= \int 1s_a \hat{H} 1s_b d\tau \\ H_{bb} &= \int 1s_b \hat{H} 1s_b d\tau \end{aligned} \quad (4.24)$$

В силу инвариантности гамильтониана относительно перестановки A и B :

$$H_{aa} = H_{bb}$$

В силу эрмитовости \hat{H} и действительности функций $1s$:

$$H_{ab} = H_{ba}$$

Преобразуя (4.22) согласно (4.24), получим:

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{1}{2+2S} \int (1s_a + 1s_b) \hat{H} (1s_a + 1s_b) d\tau = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1+S} \\ E_u &= \frac{1}{2-2S} \int (1s_a - 1s_b) \hat{H} (1s_a - 1s_b) d\tau = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1-S} \end{aligned} \quad (4.25)$$

Подействуем гамильтонианом \hat{H} (4.23) на интересующие нас атомные орбитали и найдем компоненты (4.24). Начнем со слагаемого H_{aa} :

$$\begin{aligned} H_{aa} &= \int 1s_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) 1s_a d\tau = \\ &= \int 1s_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} \right) 1s_a d\tau + \int 1s_a \left(-\frac{1}{r_b} \right) 1s_a d\tau + \int 1s_a \left(\frac{1}{R} \right) 1s_a d\tau \end{aligned} \quad (4.26)$$

Первое слагаемое соответствует энергии $1s$ состояния атома водорода E_H , второе слагаемое $\int 1s_a \left(-\frac{1}{r_b} \right) 1s_a d\tau = \epsilon_{aa}$, а третье можно сразу посчитать (поскольку R – фиксировано):

$$\int 1s_a \left(\frac{1}{R} \right) 1s_a d\tau = \frac{1}{R} \int 1s_a 1s_b d\tau = \frac{1}{R}$$

Перепишем выражение (4.26) в новом виде:

$$H_{aa} = E_H + \epsilon_{aa} + \frac{1}{R} \quad (4.27)$$

Используя явный вид $1s$ орбитали, запишем:

$$\epsilon_{aa} = -\frac{1}{R} \left(1 - e^{-2R} (1 + R) \right)$$

Теперь, аналогично вычислим H_{ab} (4.24):

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \int 1s_a \hat{H} 1s_b d\tau = \int 1s_a \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \right) 1s_b d\tau = \\ &= \int 1s_a \left(E_H 1s_b - \frac{1}{r_a} 1s_b + \frac{1}{R} 1s_b \right) d\tau = \\ &= E_H \int 1s_a 1s_b d\tau - \int 1s_a \frac{1}{r_a} 1s_b d\tau + \int 1s_a \frac{1}{R} 1s_b d\tau = \\ &= E_H S + \epsilon_{ab} + \frac{1}{R} S \end{aligned} \quad (4.28)$$

Если использовать явный вид $1s$ орбитали

$$\epsilon_{ab} = -e^{-R} (1 + R)$$

Используя полученные выражения (4.27-4.28), перепишем (4.25):

$$\begin{aligned} E_g &= \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S} = \frac{E_H + \epsilon_{aa} + \frac{1}{R} + (E_H S + \epsilon_{ab} + \frac{1}{R} S)}{1 + S} = \\ &= E_H + \frac{1}{R} + \frac{\epsilon_{aa} + \epsilon_{ab}}{1 + S} \\ E_u &= \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S} = E_H + \frac{1}{R} + \frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{ab}}{1 - S} \end{aligned} \quad (4.29)$$

График энергий (4.29) показан на (Рис. 4.6). Как можно видеть из графика, для связывающей орбитали существует минимум энергии, то есть, такая молекула может существовать и электрон будет находиться на этой орбитали. Для разрыхляющей орбитали такого не наблюдается.

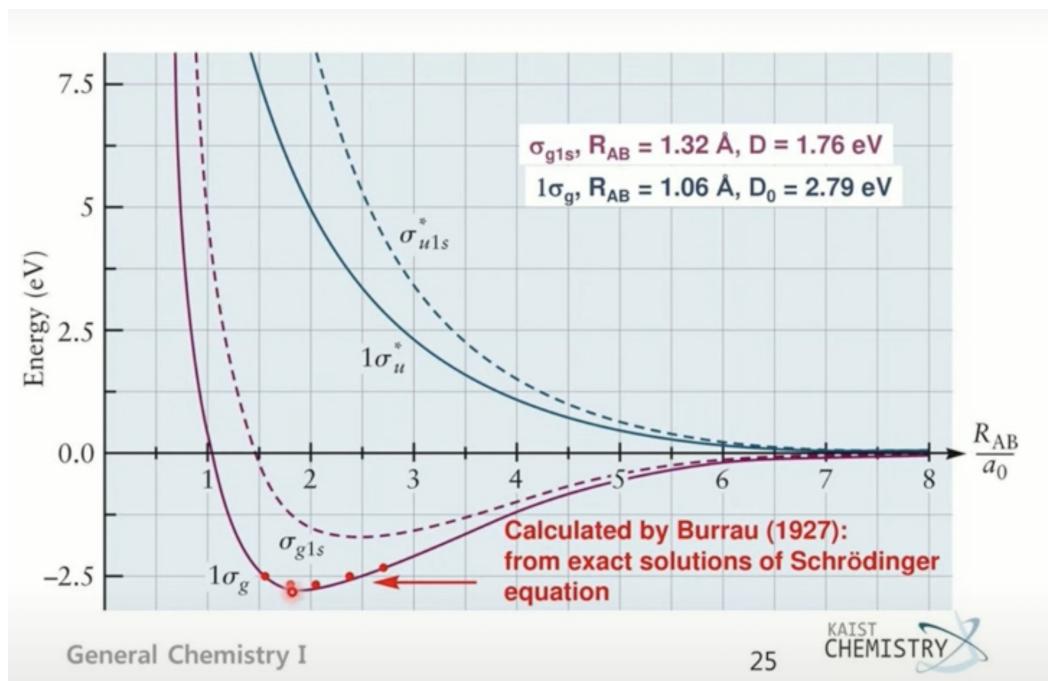


Рис. 4.6. График энергий связывающих (фиолетовые кривые) и несвязывающих/разрыхляющих (синие кривые) молекулярных орбиталей.

Лекция 5. Спин. Определитель Слейтера. Метод Хартри-Фока.

Спин электрона. Эксперимент Штерна-Герлаха. Спин-орбиталь.

Спин – это собственный момент количества движения частицы, аналогов которому в классической механике нет, это чисто квантовомеханическое понятие.

Например, для электрона спин может принимать только два значения:

$$s = \pm \frac{1}{2} \hbar$$

Идея использования понятия спина появилась после проведения экспериментов Штерна-Герлаха. Суть эксперимента состояла в том, что пучок электронов пропускался через неоднородное магнитное поле, создаваемое магнитами разной формы (Рис. 5.1). На выходе стояла детектирующая стенка, которая позволяла понять как изменялась при этом форма пучка.

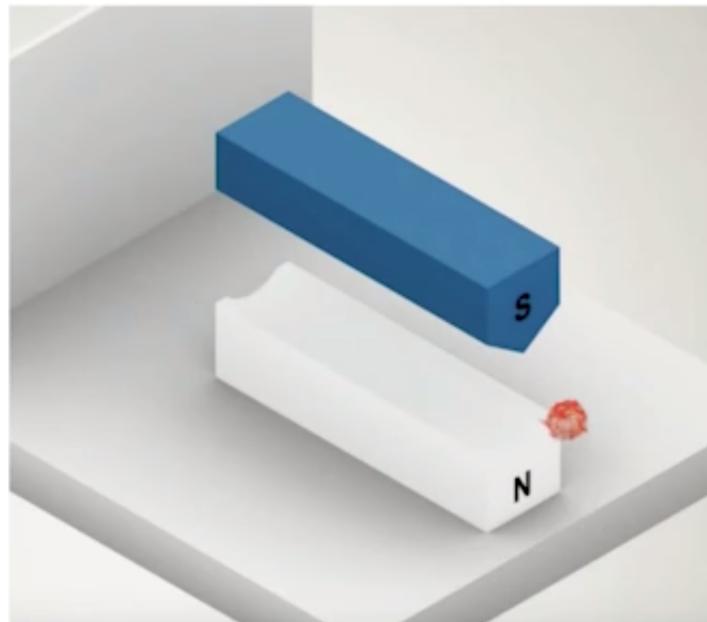


Рис. 5.1. Система магнитов в эксперименте Штерна-Герлаха.

В результате, после прохождения пучка через магнитное поле, образовывалось два отдельных пятна (Рис. 5.2). То есть, электроны, в результате взаимодействия с магнитным полем, каким-то образом разделялись на две отдельные группы. Это

явление невозможно было описать в рамках классического подхода, что привело к введению такого квантовомеханического понятия как спин.

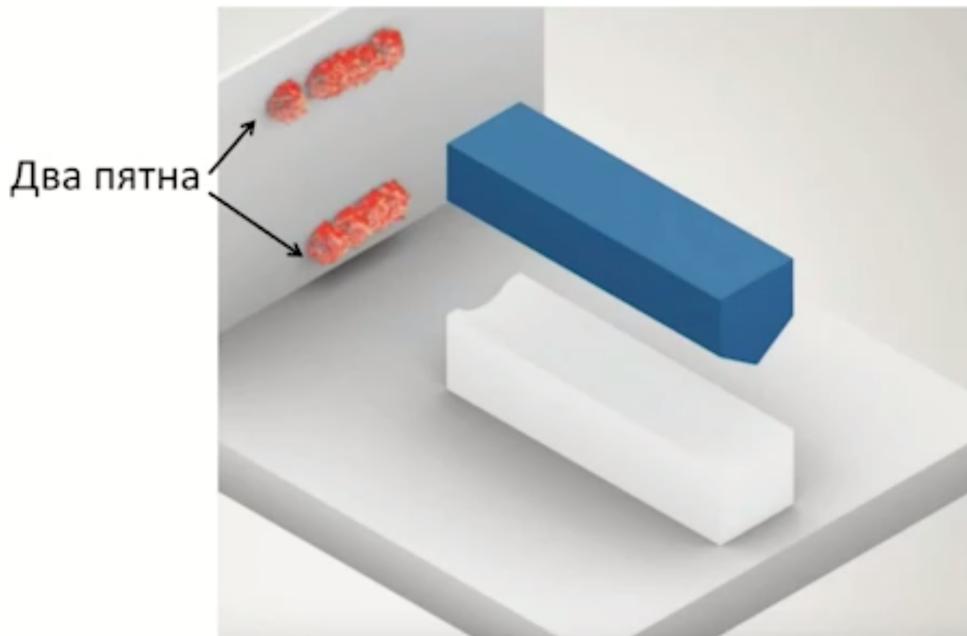


Рис. 5.2. Разделение пучка электронов на две группы в эксперименте Штерна-Герлаха.

Введем понятия спиновой функции $\sigma(k)$, оператора спина \hat{s} и оператора проекции спина \hat{s}_z . Запишем важные соотношения для них:

$$\hat{s}^2 \sigma(k) = \hbar^2 s(s+1) \sigma(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \sigma(k), \quad k = \alpha, \beta \quad (5.1)$$

где $\{\alpha, \beta\}$ – различные направления спина.

$$\hat{s}_z \sigma(k) = m_s \hbar \sigma(k), \quad k = \alpha, \beta, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (5.2)$$

где m_s – спиновое магнитное число.

Также введем условие нормировки спиновых функций:

$$\int \sigma(k) \sigma(l) d\tau = \delta_{kl}, \quad k, l = \alpha, \beta \quad (5.3)$$

Обратим внимание на выражение (5.1). Собственным значением оператора \hat{s}^2 является $\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)$ – квадрат длины вектора спина. Взяв корень от этого выражения, получим модуль длины вектора спина:

$$|s| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad (5.4)$$

Введем понятие спин-орбитали:

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \chi_i(\vec{r}_i) \sigma(s_i) \quad (5.5)$$

где $\chi_i(\vec{r}_i)$ – пространственная орбиталь, а $\sigma(s_i)$ – спиновая функция, которая является собственной функцией операторов \hat{s} и \hat{s}_z .

Принцип Паули. Функция состояния атома гелия.

Принцип Паули: электронная волновая функция системы их нескольких электронов должна быть антисимметричной (менять знак) относительно обмена положениями и спинами двух любых электронов i и j :

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots) \quad (5.6)$$

Иначе: никакие два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, то есть состоянии, характеризуемом одинаковыми квантовыми числами n, l, m и m_s .

Еще иначе: на одной пространственной орбитали два электрона должны быть с разными спинами.

На примере атома гелия рассмотрим как построить функцию состояния с учетом принципа Паули. Первыми функциями, с помощью которых попробовали построить такие состояния были функции Хартри. Две эквивалентные функции Хартри для основного состояния;

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) \\ \Psi_2 &= \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1) \end{aligned} \quad (5.7)$$

Однако, для них **условие антисимметричности не выполняется**.

Попробуем рассмотреть их линейную комбинацию:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\vec{x}_1) \chi_2(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_2(\vec{x}_1) \right] \quad (5.8)$$

Для такой функции справедливо:

- 1) При перестановке двух электронов меняет знак, то есть обладает свойством антисимметричности.
- 2) Удовлетворяет принципу исключения Паули:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_1(\vec{x}_1) \chi_1(\vec{x}_2) - \chi_1(\vec{x}_2) \chi_1(\vec{x}_1) \right] = 0$$

То есть, для простейшего случая двух-электронной системы такая линейная комбинация удовлетворяет нашим требованиям.

Функцию (5.8) также можно переписать в виде определителя из спин орбиталей:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_1(\vec{x}_2) \\ \chi_2(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_2) \end{vmatrix} \quad (5.9)$$

Выпишем явно каждый элемент определителя Слейтера для атома гелия с учетом (5.5):

$$\begin{aligned} \Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{r}_1) \sigma_1(\alpha) & \chi_1(\vec{r}_2) \sigma_2(\alpha) \\ \chi_2(\vec{r}_1) \sigma_1(\beta) & \chi_2(\vec{r}_2) \sigma_2(\beta) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s}(\vec{r}_1) \chi_{1s}(\vec{r}_2) \begin{vmatrix} \sigma_1(\alpha) & \sigma_2(\alpha) \\ \sigma_1(\beta) & \sigma_2(\beta) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s}(\vec{r}_1) \chi_{1s}(\vec{r}_2) \left[\sigma_1(\alpha) \sigma_2(\beta) - \sigma_2(\alpha) \sigma_1(\beta) \right] \end{aligned} \quad (5.10)$$

Заметим, что в получившемся выражении (5.10), часть $\chi_{1s}(\vec{r}_1) \chi_{1s}(\vec{r}_1)$ представляет собой симметричную пространственную часть, а выражение в квадратных скобках – антисимметричную спиновую часть.

Квантовое число, мультиплетность. Спиновые состояния.

Вспомним необходимые понятия. На второй лекции мы ввели понятие **орбитального квантового числа l** – определяет длину вектора углового момента (Рис. 2.2). Длина вектора углового момента:

$$L = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (5.11)$$

Теперь обсудим спин. Квантовое число S :

$$|S^2| = S(S+1) \hbar^2 \quad (5.12)$$

Квантовое число M_S – проекция полного спинового момента на ось Z :

$$-S \leq M_S \leq S \quad (5.13)$$

Мультиплетность – число возможных значений проекции спинового момента:

$$(2S + 1)$$

Таблица 5.1. Собственные значения квадрата полного спинового момента электронов для разных спиновых состояний молекулы.

Спиновое состояние ($2S + 1$)	Спин (S)	Собственное значение \hat{S}^2 ($S(S + 1)$)
Синглет	0	0
Дуплет	0.5	0.75
Триплет	1	2.0
Квартет	1.5	3.75
Квинтет	2	6.0
...
N -тет	$(N - 1)/2$	$S(S + 1)$

Напомним вкратце правила сложения спинов:

$$|s, m\rangle = \sum_{m_1 + m_2 = m} C_{m_1 m_2 m}^{s_1 s_2 s} |s_1 m_1\rangle |s_2 m_2\rangle \quad (5.14)$$

Набор возможных состояний:

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle (\uparrow\uparrow) \\ & \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle (\uparrow\downarrow) \\ & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle (\downarrow\uparrow) \\ & \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle (\downarrow\downarrow) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Коэффициенты $C_{m_1 m_2 m}^{s_1 s_2 s}$ в выражении (5.14) помогают понять каким будет состояние системы при сложении подсистем, и называются коэффициентами Клебша-Гордана.

Покажем пару примеров. Для триплета, возможными состояниями спина могут быть:

$$\left. \begin{array}{l} |1, 1\rangle = \uparrow\uparrow \\ |1, 0\rangle = \frac{(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)}{\sqrt{2}} \\ |1, -1\rangle = \downarrow\downarrow \end{array} \right\} s = 1$$

Для синглеты возможно лишь одно состояние:

$$|0, 0\rangle = \frac{(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)}{\sqrt{2}} \implies s = 0$$

Определитель Слейтера. Метод Хартри-Фока.

В общем виде многоэлектронной системы определитель Слейтера записывается следующим образом:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) \alpha & \chi_1(\vec{x}_2) \alpha & \cdots & \chi_1(\vec{x}_N) \alpha \\ \chi_1(\vec{x}_1) \beta & \chi_1(\vec{x}_2) \beta & \cdots & \chi_1(\vec{x}_N) \beta \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_{N/2}(\vec{x}_1) \beta & \chi_{N/2}(\vec{x}_2) \beta & \cdots & \chi_{N/2}(\vec{x}_N) \beta \end{vmatrix} \quad (5.16)$$

где N – число спин-орбиталей, $N/2$ – число пространственных орбиталей.

Определитель Слейтера является единственной функцией, обеспечивающей антисимметричность волновой функции, записанной через орбитали (орбитальное положение волновой функции).

Теперь, вкратце рассмотрим метод Хартри-Фока для замкнутых оболочек:

$$\chi_i(\vec{x}_i) = \chi(\vec{r}_i) \sigma(s_i) \quad (5.17)$$

где первый множитель представляет собой пространственную часть, а второй – спиновую.

Этот метод использует метод одноэлектронного приближения – поведение одного электрона в поле остальных электронов и ядер описывается с помощью молекулярных спин-орбиталей.

Оператор Фока (фокиан) атома записывается следующим образом:

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_j^N \left[\int \chi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\vec{x}_j) d\vec{x}_j - \int \chi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\vec{x}_j) d\vec{x}_j \right] \quad (5.18)$$

Здесь $\chi_j(\vec{x}_j)$ – спин-орбитали, а \vec{x}_j – набор пространственных переменных. Сумма в выражении (5.18) описывает взаимодействие каждого электрона с усредненным полем от всех остальных электронов.

Уравнение на собственные значения оператора Фока для каждой орбитали:

$$\hat{F}_i \chi_i(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_i), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

где ε_i – собственные значения оператора Фока.

В развернутом виде:

$$\hat{h}_i(\vec{x}_i) \chi_i(\vec{x}_i) + \sum_j^N \left[\int \chi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\vec{x}_j) d\vec{x}_j - \int \chi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\vec{x}_j) d\vec{x}_j \right] \chi_i(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\vec{x}_i) \quad (5.19)$$

где $\hat{h}_i(\vec{x}_i)$ – оператор, включающий в себя кинетическую энергию электрона, а также потенциальную энергию взаимодействия с ядром.

Умножая выражение (5.20) слева на $\chi_i(\vec{x}_i)$ и интегрируя по всему пространству, получаем значения энергии на орбитали $\chi_i(\vec{x}_i)$:

$$\varepsilon_i = h_{ij} + \sum_{j \neq i}^N [J_{ij} - K_{ij}], \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.20)$$

где J_{ij} и K_{ij} – сумма межэлектронных взаимодействий.

Одноэлектронный интеграл:

$$h_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \hat{h}_i \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}_i \quad (5.21)$$

– описывает потенциальную и кинетическую энергию электрона на орбитали χ_i в поле ядра без учета остальных электронов.

Теперь рассмотрим двухэлектронные интегралы:

- 1) **Кулоновский** интеграл описывает кулоновское отталкивание электронов независимо от их спинов:

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \chi_i(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j^*(\vec{x}_j) \chi_j(\vec{x}_j) d\vec{x}_i d\vec{x}_j \quad (5.22)$$

- 2) **Обменный** интеграл отражает понижение кулоновской энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами на орбиталах χ_i и χ_j :

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \chi_j^*(\vec{x}_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\vec{x}_j) \chi_j(\vec{x}_j) d\vec{x}_i d\vec{x}_j \quad (5.23)$$

Запишем полную энергию системы:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ij} + \sum_{j \neq i}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}] \quad (5.24)$$

Заметим, что полная энергия системы не является суммой всех орбитальных энергий (!), поскольку нужно исключить учет межэлектронного взаимодействия по два раза.

Визуализация молекулярных орбиталей. RHF, UHF.

Покажем как устроена структура молекулярных орбиталей согласно методу Хартри-Фока (Рис. 5.3). Существуют следующие виды метода Хартри-Фока: ограниченный RHF, неограниченный UHF и ограниченный метод с описанием систем с открытыми оболочками ROHF.

В ограниченном методе Хартри-Фока определитель Слейтера устроен так же как мы записали его в начале, когда каждые два электрона с разными спинами будет находиться на одной пространственной орбитали с общим числом орбиталей $\frac{N}{2}$. На (Рис. 5.3) для случая RHF показано, что соответствующие орбитали являются дважды занятymi.

В ограниченном методе Хартри-Фока с описанием систем с открытыми оболочками ROHF также предполагает, что орбитали могут быть также дважды занятыми, но в случае радикальной системы, какие-то орбитали могут быть однократно заняты (Рис. 5.3).

В неограниченном методе Хартри-Фока UHF изначально генерирует отдельный набор орбиталей для электронов с α спинами, и другой набор пространственных

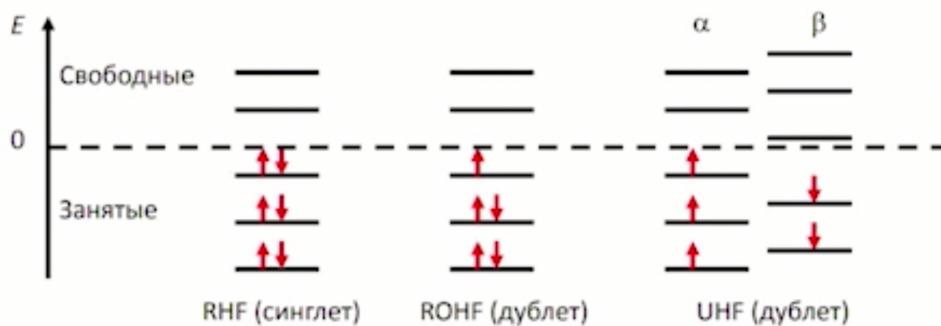


Рис. 5.3. Структура молекулярных орбиталей согласно ограниченному (RHF), неограниченному (UHF) и ограниченному с описанием систем с открытыми оболочками (ROHF) методам Хартри-Фока.

орбиталей с β спинами. Это позволяет более гибко описывать систему в случае радикальных структур.

На (Рис. 5.4) показана кривая диссоциации молекулы водорода согласно ограниченному (RHF) и неограниченному (UHF) методам Хартри-Фока.

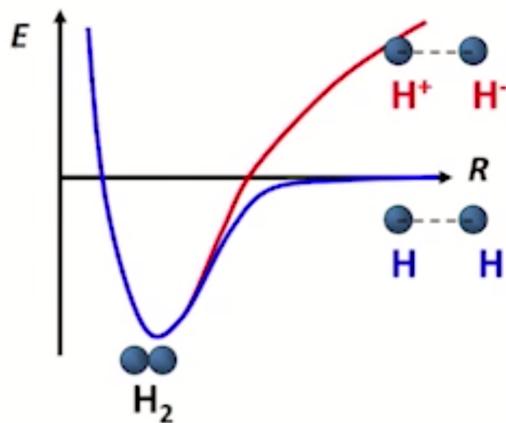


Рис. 5.4. Кривая диссоциации молекулы водорода согласно ограниченному (RHF) – красная линия; и неограниченному (UHF) методам Хартри-Фока – синяя линия.

При использовании ограниченного метода Хартри-Фока, то все пространственные орбитали должны быть дважды заняты, соответственно в районе минимума эта молекулярная орбиталь похожа на те, что мы обсуждали при рассмотрении иона H^{2+} .

Но, по мере того, как два ядра друг от друга удаляются, пространственная орбиталь в ходе вариационной процедуры начинает конструироваться таким образом, что каждая из них оказывается локализована рядом с одним из ядер. В итоге, на больших расстояниях электрон будет локализован рядом с одним из ядер, в результате будет один положительный ион и один отрицательный – красная кривая на (Рис. 5.4).

С другой стороны, при использовании неограниченного метода Хартри-Фока, можно изначально разрешить двум электронам находиться на разных пространственных орбиталях, что приведет к изменению вида решения на больших расстояниях – один электрон отправится на орбиталь одного ядра, а другой – другого ядра. В результате, получим решение в виде гомолитического разрыва связи атома водорода – синяя кривая на (Рис. 5.4).

Но, в области существования молекулы оба решения дают одинаковый результат.

Рассмотрим пример трех двухэлектронных систем (Рис. 5.5).

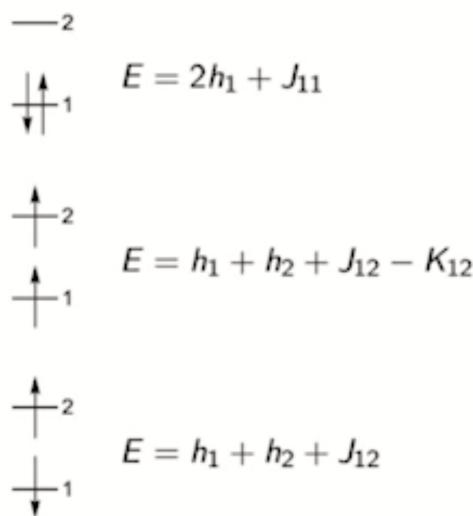


Рис. 5.5. Варианты заселения электронов на молекулярных орбиталях и соответствующие энергии.

В первом случае имеем синглетное состояние на котором нижняя орбиталь дважды занята, а верхняя – свободна. В таком случае полная энергия определяется удвоенному значению одноэлектронного интеграла (отвечающему взаимодействию электрона с ядром) и кулоновским интегралом.

Теперь, если перенести один электрон на вторую молекулярную орбиталь и сде-

лать так, чтобы оба электрона имели одинаковый спин, то одноэлектронная части для каждого из них будет различная (за счет разницы в кинетических энергиях электронах на разных уровнях), кулоновский интеграл будет также присутствовать, но уже с другим значением, а также появится обменный интеграл, связанный с взаимодействием электронов с одинаковыми спинами.

В третьем случае пусть электроны находятся на разных уровнях с разными спинами. В таком случае обменный член пропадает.

Лекция 6. Электронная корреляция. Теория функционала электронной плотности. Метод Конга-Шэма. Базисные наборы.

Напомним, что на прошлой лекции мы говорили о методе Хартри=Фока, построенном на одноэлектронном приближении, в котором поведение одного электрона в поле остальных электронов и всех ядер системы описывают с помощью молекулярных спин-орбиталей $\varphi_i(\vec{x})$:

$$\varphi_i(\vec{x}_i) = \varphi_i(\vec{r}_i) \boldsymbol{\eta}(s_i) \quad (6.1)$$

В простейшем случае N-электронную волновую функцию молекулы аппроксируют единственным детерминантом Слейтера, который составляется из занятых электронами молекулярных спин-орбиталей $\varphi_i(\vec{x})$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_1(\vec{x}_N) \\ \varphi_2(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{x}_1) & \varphi_N(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6.2)$$

Оператор Фока, включающий одноэлектронную (кинетическую энергию электронов и потенциальную энергию взаимодействия электронов с ядрами) и двухэлектронную части (кулоновское взаимодействие и обменный интеграл, появляющийся вследствие антисимметричности волновой функции):

$$\hat{F}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{j=1}^N \left[\int |\varphi_j(\vec{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\vec{x}_j - \int \varphi_j^*(\vec{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\vec{x}_j) d\vec{x}_j \right] \quad (6.3)$$

Орбитальные энергии – собственные значения оператора Фока:

$$\hat{F}_i \varphi_i(\vec{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}_i) \quad (6.4)$$

Полная энергия системы:

$$E_{\text{мол}} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i \neq j}^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (6.5)$$

где первое слагаемое представляет собой сумму орбитальных энергий, а последнее – энергию межъядерного взаимодействия при фиксированном наборе значений R_{ab} .

Недостатки метода Хартри-Фока. Энергия корреляции.

Недостатки метода Хартри-Фока:

- 1) Одноэлектронное приближение: каждый электрон движется в усредненном поле ядер и других электронов.
- 2) Однодетерминантная волновая функция (представлена одним определителем Слейтера).

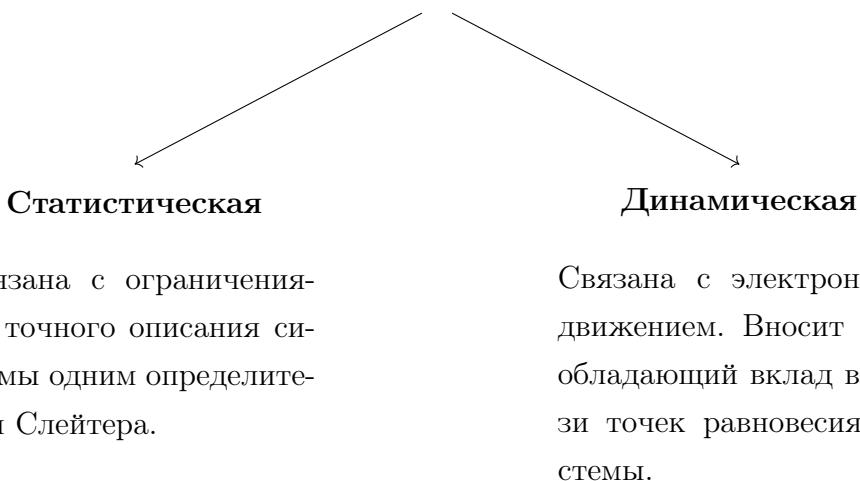
В методе Хартри-Фока межэлектронное взаимодействие учитывается как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью остальных электронов.

В действительности, между электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, то есть их движение коррелировано. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями называется **энергией корреляции**.

$$E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} < 0 \quad (6.6)$$

где $E_{\text{точн}}$ – точная энергия системы; $E_{\text{ХФ}}$ – энергия определяемая методом Хартри-Фока.

Виды электронной корреляции



Электронная плотность. Теорема Хоэнберга-Кона. Метод Кона-Шэма.

Напомним, что электронная плотность является интегралом по спиновым переменным всех электронов и по всем, за исключением одного набора, пространственных

переменных:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int \left| \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \right|^2 ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (6.7)$$

где $\vec{x} \equiv \vec{r}, s$.

Иначе:

$$\rho = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (6.8)$$

Электронная плотность показывает вероятность найти любой из N в элементе объема $d\vec{r}$.

- 1) Электронная плотность – неотрицательная функция только от трех пространственных переменных, обладающая следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= N \end{aligned} \quad (6.9)$$

Для сравнения Ψ для системы из N электронов зависит от $4N$ переменных (3 пространственных + 1 спиновая на каждый электрон).

- 2) Электронная плотность является наблюдаемой величиной, в то время как молекулярные орбитали это абсолютно виртуальная конструкция, которую нельзя наблюдать в эксперименте.

Зависимость электронной энергии от электронной плотности (энергия-функционал электронной плотности) дается согласно теореме Хоэнберга-Кона (1964г.):

$$E[\rho] = \int V_{\text{я}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (6.10)$$

где второе во втором слагаемом под знаком двойного интеграла стоит член учитывающий кулоновское (классическое) межэлектронное отталкивание; $V_{\text{я}}(\vec{r})$ – потенциал ядра, описывающий притяжение электрона к ядрам; $G[\rho]$ – функционал электронной энергии: кинетическая энергия электронов + неклассическая энергия межэлектронного взаимодействия.

$G[\rho]$ – одинаковый для всех многоэлектронных систем (универсальный) функционал электронной плотности, причем точная электронная плотность основного состояния обеспечивает минимум этого функционала, то есть минимум энергии.

Вид функционала $G[\rho]$ неизвестен.

В силу неизвестности вида функционала $G[\rho]$, используют приближенные методы расчета плотности кинетической энергии.

Например, сначала использовали простейшую модель Томаса-Ферми (1920 г.):

- 1) Квазиклассическая теория
- 2) Однородный электронный газ – невзаимодействующие электроны, электронная плотность во всех точках одинакова

$$T(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} \quad (6.11)$$

Однако, как известно, в молекулярных системах электронная плотность сильно неоднородна и хорошо было бы ее учесть.

Модель, учитывающая электронную плотность и ее первую и вторую производные:

$$T(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla \rho(\vec{r})]^2}{\rho(\vec{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (6.12)$$

Метод Кона-Шэма (1965 г.) – возвращение:

- 1) молекулярным орбиталям;
- 2) одноэлектронным уравнениям;
- 3) определителю Слейтера.

Этот метод с одной стороны не использует "элегантную" функцию электронной плотности от трех переменных, с другой, переносит эти подходы на приближение молекулярных орбиталей.

В рамках метода Кона-Шэма кинетическая энергия невзаимодействующих электронов запишется в знакомом виде:

$$T_{\text{К-Ш}} = -\frac{1}{2} \sum_i^{\infty} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) \quad (6.13)$$

В $G[\rho]$ остаются только вклады, определяющие неклассические взаимодействия электронов.

Метод Кона-Шэма – вариационный метод: минимизация функционала энергии относительно одноэлектронных функций $\phi_i(\vec{r})$.

Его решением является набор одноэлектронных уравнений:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_i) + v_{xc}(\vec{r}_i) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (6.14)$$

где

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^2(\vec{r})$$
$$V(\vec{r}) = V_{\text{я}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

Обменно-корреляционный потенциал. Классификация потенциалов.

Потенциал v_{xc} называется обменно-корреляционным:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (6.15)$$

Поиск аппроксимации обменно-корреляционных потенциалов, обеспечивающих высокую точность расчета свойств молекулярных систем составляет важный раздел метода функционала электронной плотности.

Обменно-корреляционная энергия

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (6.16)$$

включает в себя обменный член $E_x[\rho]$, отвечающий за взаимодействие электронов с одинаковыми спинами, и корреляционный член $E_c[\rho]$, характеризующий мгновенные отталкивающие взаимодействия электрона с другими электронами.

$E_x[\rho] \gg E_c[\rho]$: в зависимости от системы, величина $E_c[\rho]$ может составлять $10 - 10^4$ ккал/моль, тогда как значение $E_x[\rho]$, по крайней мере, на порядок выше.

Виды функционалов:

1) **Приближение локальной плотности LDA (Local Density Approximation):**

Однородный электронный газ – невзаимодействующие электроны. Плотность такого газа равна в любой точке системы, а волновые функции представляют собой бегущие волны.

Считают, что в каждой точке молекулы применимы соотношения, полученные для однородного электронного газа, но подставляются значения реальной электронной плотности системы в этой точке.

2) **Приближение локальной спиновой плотности LSDA (Local Spin Density Approximation):**

Энергетические члены разбиваются на вклады от отдельных электронов с различными спинами (дополненный вариант LDA).

3) **Обобщенно-градиентное разложение плотности GGA (Generalized gradient approximation):**

$$\varepsilon_i^{GGA}[\rho] = \varepsilon_i^{LSDA}[\rho] + \Delta\varepsilon_i(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots) \quad (6.17)$$

Заметим, что единого и последовательного способа введения поправки $\Delta\varepsilon_i$ не существует.

4) **Мета-GGA (MGGA):**

разложение энергии LSDA в ряд Тейлора локально в каждой точке молекулы

$$\varepsilon_i^{MGGA}[\rho] = \varepsilon_i^{LSDA}[\rho] \left\{ 1 + F_i(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, g) \right\} \quad (6.18)$$

Плотность кинетической энергии выражается с точностью до

$$g(\vec{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\vec{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla\rho(\vec{r})]^2}{\rho(\vec{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2\rho(\vec{r})$$

5) **Гибридные функционалы:**

Помимо энергетических членов обмена и корреляции из методов LSDA и GGA добавляется обмен из метода Хартри-Фока:

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LSDA} + (1-a)E_x^{X\Phi} + bE_x^{B88} + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_{xc}^{LYP} \quad (6.19)$$

Эти функционалы являются наиболее значимыми для химии. Преимущество такого рода функционалов заключается в том, что в обобщенно-градиентных функционалах выражение для обменного слагаемого довольно локально, так как зависит от электронной плотности и ее локальных свойств (ее градиента и т.д.), этот функционал включает в себя нелокальный обменный член из метода Хартри-Фока.

До сих пор продолжается развитие метода Кона-Шэма (до сих пор называемым функционалом плотности в литературе), и на сегодняшний день существует более 200 функционалов. В данной работе представлена классификация данных функционалов по тому, насколько хорошо они могут быть применены к задачам разного типа:

Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals

Narbe Mardirossian & Martin Head-Gordon 

Pages 2315-2372 | Received 10 Apr 2017, Accepted 16 May 2017, Published online: 21 Jun 2017



N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Mol. Phys. 2017. P. 2315-2372

Было протестировано огромное количество функционалов:

Local (98)				Hybrid (102)			
None/LSDA/GGA (63)		meta-GGA (35)		None/LSDA/GGA (58)		meta-GGA (44)	
None (22)	Disp (41)	None (16)	Disp (19)	None (22)	Disp (36)	None (19)	Disp (25)
BLYP	B97-D	N12-O3[0]	BL0C	B97M-V	B97M-D2	HSE-HS2-D3[0]	BMK
BOP	B97-D3[0]	OLYP-O3[0]	M06-L	B97M-V	B97M-D3[0]	HSE-HS2-D3[0]	BMK-O3[0]
BP86	B97-D3[0]	OLYP-O3[0]	M11-L	BLDC-D3[0]	B97W5	LC-VV10	M05
BPBE	B97-D3[0]	OLYP-O3[0]	mBEEF	M06-L-D2	B97	LC-VV10	M05-ZX
BPE	B97-D3[0]	PBE-D2	M50	M05-L-D3[0]	B97-1	LC-nfPB86-D3[0]	M05
GAM	BLYP-O2	PBE-D3[0]	M51	M11-L-D3[0]	B97-2	LC-nfPB86-D3[0]	M05-O3[0]
HCTH/93	BLYP-D3[0]	PBE-D3[0]	M52	M50-D3[0]	B97-3	LC-nfPB86-D3[0]	M06-HF
HCTH/120	BLYP-D3[0]	PBE-D3[0]	M53	M50-D3[0]	B97-4	N12-SX-D3[0]	M06-HX
HCTH/147	BLYP-O3[CSO]	PBE-D3[0]	MV5	M51-D3[0]	B97-K	PBEW91-D3[0]	M06-SO
HCTH/407	BLYP-D3[0]	PBE-D3[0]	MV5	M51-D3[0]	B97P	PBE-D2	M06-ZX-02
mPW91	BLYP-NL	PBEsol-D3[0]	MN12-L	M52-D3[0]	B97W91-D3[0]	PBE-D3[0]	M11
N12	BOP-D3[0]	PBEsol-D3[0]	MN15-L	MN12-L-D3[0]	HF	B97-1-D2	M52h
OLYP	BOP-D3[0]	revPBE-D2	PK28	oTPSS-D3[0]	HF	B97-2-D2	M06-HF-D3[0]
PBE	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	oTPSS-D3[0]	HF	B97-3-D2	PB86-D3[0]
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	B97-4-D2	MV5h
PB86P	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	MN12-SX
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	MN15
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	MN12-SK-D3[0]
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	PW8895
PW91	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	PW8895-D2
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	PW8896
PB86	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revPB86-D3[0]	PW8895-D3[0]
revPBE	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	revTPSS	PW8895-D3[0]
RPBE	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	SCANO	PW8895-D3[CSO]
PB86PBE	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	TPSSh	PW8894-D3[0]
SOGGA	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	TPSSh-D2	PW8896-D3[0]
SPW92	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-D	PW8895-D3[0]
SPW92	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-03	PW8895-D3[0]
SPW92	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-V	PW8895-D3[0]
SPW92	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-V	PW8895-D3[0]
HCTH/120-D3[0]	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-V	PW8895-D3[0]
HCTH/120-D3[0]	BOP-D3[0]	revPBE-D2	TPSS	SCAN	HF-HD	uB97X-V	PW8895-D3[0]

N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Mol. Phys. 2017. P. 2315-2372

Используемые аббревиатуры происходят либо от соответствующих авторов функционалов, либо от географического положения лаборатории, которая их разработала.

При анализе тех или иных функционалов тестировались различные параметры (чем зеленее тем меньше ошибки):

Functional	NEDC	NCEC	NCD	IE	ID	TCE	TCD	BH	EBL	EBE
	SPW92	2.14	37.77	7.60	2.22	6.76	42.23	65.35	19.55	0.195
PBE	1.96	4.08	3.26	1.15	6.53	9.22	15.58	9.17	0.327	2.16
TPSS	2.58	8.90	2.63	1.39	8.44	5.94	10.45	8.03	0.398	2.80
B3LYP	2.86	8.91	1.77	1.49	11.10	5.24	11.97	5.96	0.643	3.04
PBE-D3[0]	0.46	5.78	3.67	0.71	5.19	9.67	17.20	9.99	0.049	0.42
revPBE-D3[0]	0.49	6.60	2.54	0.77	5.21	6.60	9.91	8.30	0.053	0.44
B3LYP-D3[0]	0.34	2.18	2.82	0.68	11.40	6.63	11.11	9.91	0.031	0.25
B97-D3[0]	0.47	4.82	2.52	0.78	9.15	4.66	7.92	8.32	0.045	0.42
TPSS-D3[0]	0.38	2.28	3.06	0.69	6.47	5.88	8.86	8.72	0.070	0.33
SCAN-D3[0]	0.54	9.18	3.41	0.55	4.46	5.25	6.39	7.83	0.037	0.60
M06-L	0.55	2.20	1.87	0.71	10.16	5.44	12.97	6.85	0.043	0.60
B97M-V	0.22	0.67	2.04	0.28	6.45	3.57	4.78	4.36	0.025	0.17
PBE-D3[0]	0.44	4.45	2.28	0.58	3.47	4.76	8.72	4.91	0.043	0.46
B3LYP-D3[0]	0.31	3.02	1.88	0.49	8.51	3.72	5.97	5.65	0.022	0.37
uB97X-D	0.37	1.01	1.46	0.67	3.11	3.44	5.79	2.34	0.038	0.42
uB97X-V	0.24	0.64	1.23	0.27	2.72	3.41	5.01	2.44	0.042	0.15
TPSSh-D3[0]	0.36	1.73	2.49	0.62	5.29	5.55	5.92	6.63	0.068	0.33
M06-ZX	0.43	2.52	0.99	0.50	5.56	3.29	7.23	2.57	0.077	0.33
MN15	0.47	1.83	0.96	0.71	4.06	3.76	6.44	1.98	0.042	0.60
uB97M-V	0.18	0.48	1.13	0.28	2.05	2.48	4.30	1.68	0.014	0.15
Minimum	0.18	0.48	0.91	0.27	2.05	2.48	4.30	1.68	0.014	0.15
Best	uB97M-V	uB97M-V	M06-ZX	B97M-V	uB97M-V	uB97M-V	uB97M-V	uB97M-V	uB97X-V	uB97X-V

Энергии в ккал/моль, длины связей в Å
N. Mardirossian, M. Head-Gordon, Mol. Phys. 2017. P. 2315-2372

Минимальный базисный набор. Попловские базисные наборы.

Рассмотрим базисные наборы, которые реально используются при проведении расчетов методами вычислительной квантовой химии:

1) Орбитали слейтеровского типа (STO):

$$s(\zeta, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\zeta r} \quad (6.20)$$

- похоже на атомные орбитали
- сложно рассчитывать интегралы

2) Гауссовые орбитали (GTO):

$$g(\alpha, \vec{r}) = cx^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (6.21)$$

- проще рассчитывать интегралы
- плохо описывается электронная плотность
- можно использовать линейную комбинацию GTO

3) Сжатые или контрактированые орбитали:

Одна орбиталь – одна GTO:

$$g_i = \sum_j a_{ij} G_j \quad (6.22)$$

Одна орбиталь – линейная комбинация g_i с фиксированными коэффициентами a_{ij} :

$$\chi = \sum_i d_i g_i \quad (6.23)$$

Минимальный базисный набор:

1) Одна базисная функция для описания каждой атомной орбитали

- 2) Наиболее популярный STO-3G
- 3) Можно использовать линейную комбинацию GTO
- 4) CH_4 :

- $H(1s)$
- a) $C(1s, 2s, 2p_x, 2p_y)$

На (Рис. 6.1) показано сравнение вида орбитали STO слейтеровского типа (красная кривая) с орбиталью описываемой одной гауссовой функцией 1G (верхний график – синяя кривая), орбиталью описываемой линейной комбинацией двух гауссовых функций 2G (нижний левый график – синяя кривая) и орбиталью описываемой линейной комбинацией трех гауссовых функций 3G (нижний правый график – синяя кривая). Из графиков видно что увеличение количества гауссовых функций в линейной комбинации ведет к более точному описанию системы.

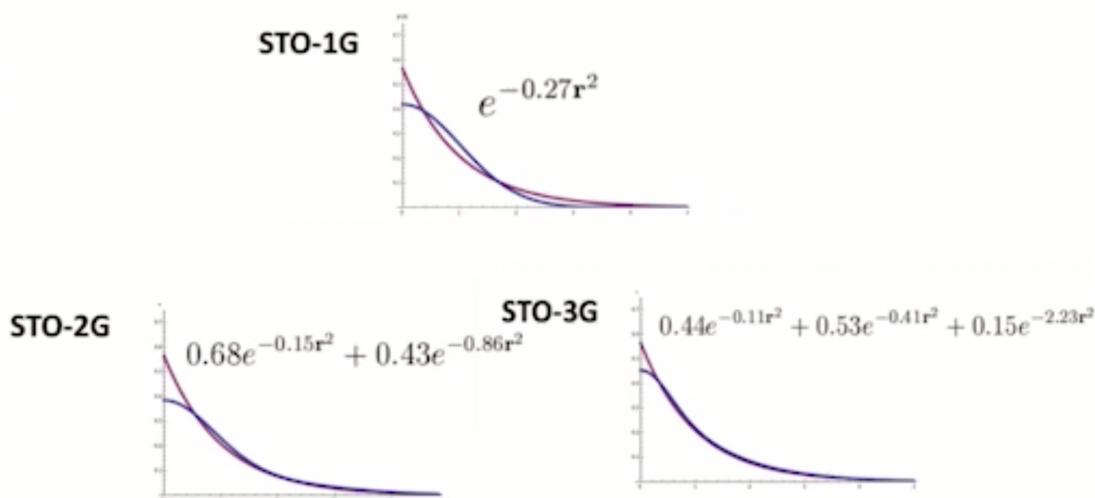
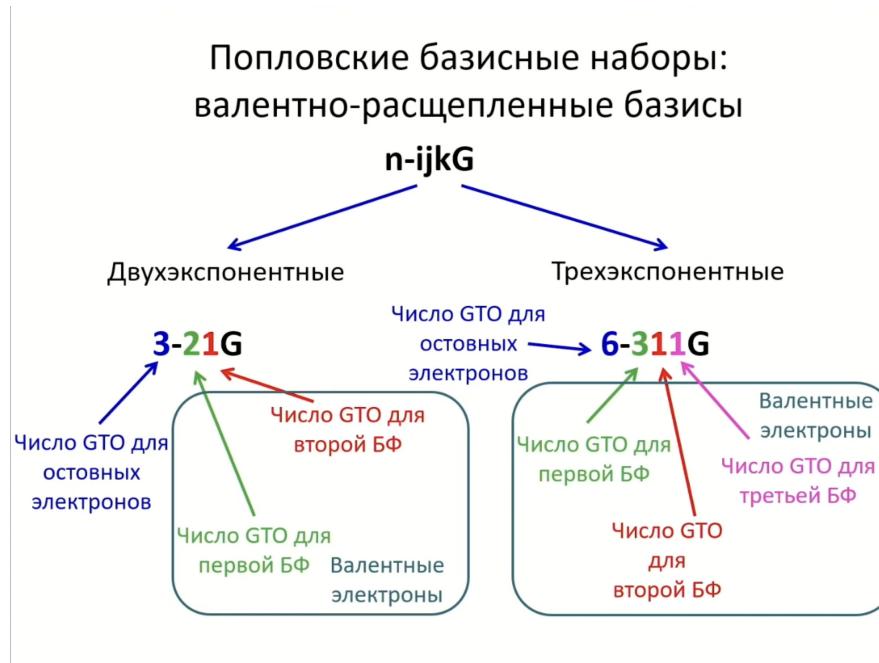


Рис. 6.1. Сравнение вида орбиталей слейтеровского типа (STO) – красная кривая с орбиталью описываемыми одной гауссовой функцией (1G) – синяя кривая, верхний график; линейной комбинацией двух гауссовых функций (2G) – – синяя кривая, нижний левый график; линейной комбинацией трех гауссовых функций (3G) – – синяя кривая, нижний правый график.

Основные декартовы Гауссианы.

Тип GTO	n	l	m	m+l+n	Вид GTO
1s	0	0	0	0	$N \exp(-\alpha r^2)$
2p _x	1	0	0	1	$N \exp(-\alpha r^2)x$
2p _y	0	1	0	1	$N \exp(-\alpha r^2)y$
2p _z	0	0	1	1	$N \exp(-\alpha r^2)z$
3d _{xx}	2	0	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)x^2$
3d _{xy}	1	1	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)xy$
3d _{xz}	1	0	1	2	$N \exp(-\alpha r^2)xz$
3d _{yy}	0	2	0	2	$N \exp(-\alpha r^2)y^2$
3d _{yz}	0	1	1	2	$N \exp(-\alpha r^2)yz$
3d _{zz}	0	0	2	2	$N \exp(-\alpha r^2)z^2$

Одними из самых популярных являются **Попловские базисные наборы (или валентно-расщепленные)**. Наборы могут быть двухэкспонентными или трехэкспонентными. В двухэкспонентных наборах используются 2 набора GTO, в трехэкспонентных – 3 набора.



Некоторые базисные наборы Попла

Базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводородные атомы	Атом водорода
STO-3G	Минимальный базисный набор (полуколичественные результаты в больших системах)	5	1
3-21G	Двухэкспоненциальный базисный набор (более точное представление для валентных орбиталей)	9	2
6-31G* или 6-31G(d)	Для неводородных атомов добавлены 6 поляризационных d-ОГТ (расчеты систем среднего размера)	15	2
6-31G** или 6-31G(d, p)	Для атомов водорода добавлены также 3 поляризационные p-ОГТ (полуколичественное исследование химической связи)	15	5
6-31+G* или 6-31G+(d)	Для неводородных атомов добавлены 4 диффузные ОГТ (молекулярные системы с неподеленными электронными парами, молекулярные анионы, возбужденные состояния)	19	2
6-31+G** или 6-31G+(d, p)	Для атомов водорода добавлены 3 поляризационные p-ОГТ	19	5

Пример: формальдегид в базисе 3-21G

Атом	Количество GTO	Количество контрактированных GTO
H1	$2(s1) + 1(s1) = 3$	$1 + 1 = 2$
H2	$2(s1) + 1(s1) = 3$	$1 + 1 = 2$
C	$3(s1) + 2(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (2(p2) + 1(p2)) = 3 + 2 + 1 + 3 \cdot 3 = 15$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
O	$3(s1) + 2(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (2(p2) + 1(p2)) = 3 + 2 + 1 + 3 \cdot 3 = 15$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
Всего	$3 + 3 + 15 + 15 = 36$	$2 + 2 + 9 + 9 = 22$

Пример: формальдегид в базисе 6-31G

Атом	Количество GTO	Количество контрактированных GTO
H1	$3(s1) + 1(s1) = 4$	$1 + 1 = 2$
H2	$3(s1) + 1(s1) = 4$	$1 + 1 = 2$
C	$6(s1) + 3(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (3(p2) + 1(p2)) = 6 + 3 + 1 + 3 \cdot 4 = 22$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
O	$6(s1) + 3(s2) + 1(s2) + 3 \cdot (3(p2) + 1(p2)) = 6 + 3 + 1 + 3 \cdot 4 = 22$	$1 + 1 + 1 + 3 \cdot (1 + 1) = 9$
Всего	$4 + 4 + 2 + 22 = 52$	$2 + 2 + 9 + 9 = 22$

В последнем примере видно, что несмотря на то, что количество контрактированных GTO не изменилось, количество GTO заметно выросло, что конечно же, сильно увеличивает точность. При этом, количество варьируемых параметров не изменилось – что в методе Хартри-Фока, что в методе функционала плотности, варьируемыми параметрами являются коэффициентами разложения молекулярных разложений по атомным или по базисному набору.

Расширение базисного набора.

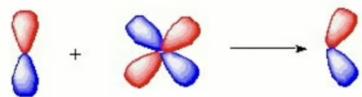
Базисный набор можно расширить данными способами:

- 1) Добавление поляризационных функций позволяет изменить форму орбитали

* Добавление поляризационных функций р-типа для атомов первого периода (водорода). Для таких атомов исходными являются базисные функции s-типа, предполагающие сферическую симметрию. Однако в некоторых случаях может наблюдаться сильная поляризация атома и в таких случаях лучше использовать функции с большим угловым моментом, которые способны в большей степени отразить анизотропию электронной плотности.



* Добавление поляризационных функций d-типа для атомов второго периода.



Для базисов Попла добавочные поляризационные функции d- или р-типа обозначаются соответствующими буквами в скобках $n - ijkG(d, p)$ или знаком "***": $n - ijkG^{**}$

- 2) Добавление диффузных базисных функций. Это функции гауссового типа (GTO) с малыми коэффициентами в показателе экспоненты, и используются чтобы описать падение электронной плотности при удалении от ядра (например в состоянии анионов).

Для базисов Попла добавочные диффузные функции обозначаются знаком "+": $n - ijkG++$ (первый "+" для водорода, второй – для остальных атомов).

Корреляционно-согласованные базисные наборы

Базис	Набор гауссовых примитивов GTO	Сжатые гауссовые функции
cc-pVDZ	(9s4p1d)	[3s2p1d]
cc-pVTZ	(10s5p2d1f)	[4s3p2d1f]
cc-pVQZ	(12s6p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
cc-pV5Z	(14s9p4d3f2g1h)	[6s5p4d3f2g1h]
cc-pV6Z	(16s10p5d4f3g2h1i)	[7s6p5d4f3g2h1i]

Добавление диффузных функций в эти базисные наборы – приставка "aug".

Заключение

- Метод расчета и базис необходимо выбирать согласованно. Нет смысла брать очень точный метод расчета энергии небольшой базис, равно как и большое базис с методом невысокой точности;
- Для расчетов в твердом теле обычно используют GGA функционалы;
- Для расчетов молекулярных систем применяют гибридные функционалы. Для больших молекулярных систем, имеющих отношение к биологии, обычно используют базисные наборы типа $6-31G^{**}$ или $cc-pvdz$, возможно с добавлением диффузных функций.

Лекция 7. Заряды атомов.

Электронная плотность, молекулярная орбиталь.

Для начала вспомним об электронной плотности и молекулярной орбитали.

Электронная плотность vs. молекулярные орбитали.

Электронная плотность	Молекулярная орбиталь
<ul style="list-style-type: none">- Наблюдаемый параметр (получается методами РСА – Рентгено-Структурный анализ)- Однозначно определена для соответствующего состояния и геометрии	<ul style="list-style-type: none">- Виртуальная конструкция, которая появляется в рамках одноэлектронного приближения- Способов задать молекулярные орбитали много

Электронная плотность – функция от трех пространственных переменных. Согласно теореме Хоэнберга и Кона (1964) зная электронную плотность основного состояния можно определить его энергию. Несмотря на возникающие проблемы определения кинетической энергии для электронной плотности и обменным потенциалом, данная теорема является очень полезной.

На левой части (Рис. 7.1) показана электронная плотность молекулы белкового кристалла, полученная методами рентгено-структурного анализа. Как можно видеть, точность реконструкции для данной молекулы не очень велика, но если иметь дело с низкомолекулярными объектами, то качество реконструкции гораздо лучше.

На правой части (Рис. 7.1) как раз показана электронная плотность низкомолекулярного объекта в виде сечения в плоскости молекулы – изолинии. Областям максимумов электронной плотности, как и положено, соответствуют координаты ядер. В этом и заключается принцип работы метода рентгено-структурного анализа – находятся максимумы плотности, в которые и помещаются координаты ядер соответствующих атомов.

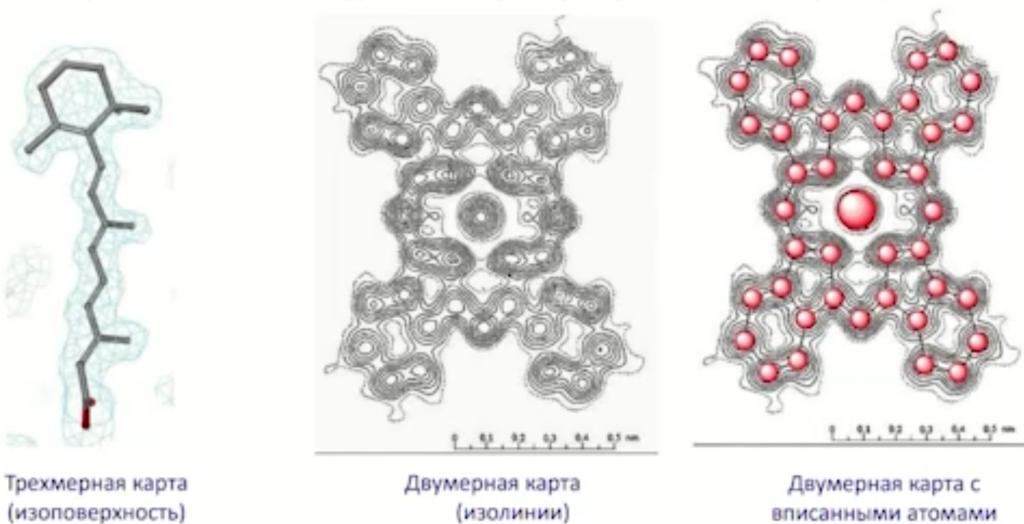


Рис. 7.1. Электронная плотность молекулы белкового кристалла (слева) и электронная плотность низкомолекулярного объекта в виде сечения в плоскости молекулы (справа).

Помимо определения геометрии методами РСА, нам также интересны характеристики, которые можно рассчитывать зная электронную плотность.

Вспомним некоторые характеристики электронной плотности:

- 1) В расчетах электронной плотности можно получить из функции состояния Ψ :

$$\rho(x, y, z) = \int \int \int \psi^* \psi \, dx_i \, dy_i \, dz_i \quad (7.1)$$

где Ψ – определитель Слейтера или линейная комбинация определителей Слейтера. Элементы определителя Слейтера – молекулярные орбитали. Молекулярные орбитали – линейные комбинации базисных функций.

Интегрирование проводится по координатам всех электронов кроме одного.

- 2) В эксперименте, электронная плотность – трехмерная сетка с наблюдаемыми значениями электронной плотности.

Анализ электронной плотности. Атомные заряды.

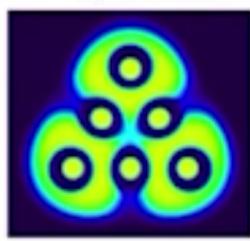
Чтобы получить представление о том, насколько многообразна на сегодня область знаний, связанная с тем, как анализировать электронную плотность, достаточно посмотреть на руководство к программе "Multiwfn" (подробное руководство занимает

1058 страницы), которая посвящена расчету различных характеристик, которые можно получить зная электронную плотность системы. На этой лекции мы познакомимся с самыми простыми моментами и обсудим несколько других дескрипторов.

Multiwfn
– A Multifunctional Wavefunction Analyzer –

Software Manual
with tutorials and abundant examples in Chapter 4

Version 3.8 (dev)
2022-Sep-24
Official site: <http://sobereva.com/multiwfn>



Tian Xu
sobereva@sina.com
Beijing Klein Research Center for Natural Sciences (www.kleinsci.com)

Например, даже определение такой простой и понятной характеристики как атомный заряд может оказаться нетривиальным. В этой программе используется несколько различных способов для определения зарядов атомов (и это лишь часть существующих способов):

- 1) "Стандартные" заряды по Малликену (Mulliken) и Левдину (Lowdin)
- 2) Метод расчета зарядов подбирается в зависимости от системы. Для различных задач удобнее использовать различные методы расчета зарядов.

3.9 Population analysis and calculation of atomic charges (7)	78
3.9.1 Hirshfeld atomic charge (1)	78
3.9.2 Voronoi deformation density (VDD) atom population (2)	79
3.9.3 Mulliken atom & basis function population analysis (5)	80
3.9.4 Löwdin atom & basis function population (6)	81
3.9.5 Modified Mulliken atom population defined by Ros & Schuit (SCPA) (7)	82
3.9.6 Modified Mulliken atom population defined by Stout & Politzer (8)	83
3.9.7 Modified Mulliken atom population defined by Bickelhaupt (9)	83
3.9.8 Becke atomic charge with atomic dipole moment correction (10)	83
3.9.9 Atomic dipole moment corrected Hirshfeld atomic charges (ADCH, 11)	84
3.9.10 CHELPG (Charges from electrostatic potentials using a grid based method) ESP fitting atomic charge (12)	86
3.9.11 Merz-Kollmann (MK) ESP fitting atomic charge (13)	89
3.9.12 AIM atomic charge (14)	89
3.9.13 Hirshfeld-I atomic charge (15)	89
3.9.14 CMS and 1.2*CMS atomic charge (16, -16)	93
3.9.15 Electronegativity Equalization Method (EEM) atomic charge (17)	94
3.9.16 Restrained ElectroStatic Potential (RESP) atomic charge (18)	96
3.9.16.1 Theory	96
3.9.16.2 Usage and some details	101
3.9.17 PEOE (Partial equalization of orbital electronegativity) or Gasteiger charge (19)	105

Атомные заряды по Малликену, по Лёвдину.

Атомные заряды по Малликену (исторически первые)

Молекулярная орбиталь φ_i через базис $\{\chi_i\}$:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_a C_{a,i} \chi_a(\vec{r}) \quad (7.2)$$

Молекулярные орбитали нормированы:

$$\begin{aligned} l &= \int \left(\sum_a C_{a,i} \chi_a(\vec{r}) \right)^2 d\vec{r} = \sum_a C_{a,i}^2 + \sum_a \sum_{b \neq a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} = \\ &= \sum_a C_{a,i}^2 + 2 \sum_a \sum_{b > a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \end{aligned} \quad (7.3)$$

где

$$S_{a,b} = \int \chi_a(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7.4)$$

Заселенность базисной функции a на спин-орбитали I :

$$\Theta_{i,a} = \sum_a C_{a,i}^2 + \sum_{b \neq a} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \quad (7.5)$$

Заселенность атома A складывается из суммы заселеностей базисных функций, центрированных на соответствующем атоме на всех молекулярных орбиталях.

Атомный заряд по Малликену:

$$q_A = Z_A - \sum_i n_{i,A} = Z_A - \sum_i \eta_i \sum_{a \in A} \Theta_{i,a} \quad (7.6)$$

где Z_A – заряд ядра; $n_{i,A}$ – вклад i -ой орбитали; η_i – число заполнения орбитали: 0 или 1 (свободная или занятая); $\Theta_{i,a}$ – заселенность базисной функции a на молекулярной орбитали i .

Недостатки способа вычисления атомного заряда по Малликену:

- 1) Плохая воспроизводимость наблюдаемых свойств, например, дипольного заряда
- 2) Равномерное распределение интегралов перекрывания по двум базисным функциям не имеет физического обоснования
- 3) Сильная зависимость от базисного набора, в частности, неадекватные результаты при использовании диффузных функций
- 4) Иногда получаются отрицательные заселенности $\eta_{a,i}$

Как способ борьбы – модифицированные заряды по Малликену:

- 1) Bickelhaupt
- 2) Stout & Politzer
- 3) Ros & Schuit (SCPA)

Модификация "Stout & Politzer" – веса при разделении вкладов от интегралов перекрывания присваиваются на основании вкладов базисных функций в текущую орбиталь:

$$\Theta_{i,a} = \sum_a C_{a,i}^2 + \sum_{b \neq a} \frac{C_{a,i}^2}{C_{a,i}^2 + C_{b,i}^2} 2C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \quad (7.7)$$

Модификация "Bickelhaupt" (расширенный вариант) – веса определяются в соответствии с вкладами базисных функций во все орбитали:

$$\Theta_{i,a} = \sum_a C_{a,i}^2 + \sum_{b \neq a} w_{a,b} C_{a,i} C_{b,i} S_{a,b} \quad (7.8)$$

где

$$w_{a,b} = \frac{\sum_k \eta_k C_{a,b}^2}{\sum_i \eta_i C_{a,i}^2 + \sum_j \eta_j C_{b,j}^2} \quad (7.9)$$

Атомные заряды по Лёвдину

В отличие от Маллигеновских, проводится предварительная ортогонализация:

$$X = U s^{1/2} U^T \quad (7.10)$$

где U – матрица собственных функций матрицы интегралов перекрытия; s – получается диагонализацией матрицы собственных значений матрицы интегралов перекрывания.

После Лёвдинской диагонализации, матрица интегралов перекрывания становится единичной матрицей, а матрица новых коэффициентов:

$$X^{-1} C$$

Заряды по Хиршфельду. Функции Фукуи.

Заряд по Хиршфельду определяется как

$$q_A = - \int w_A^{Hirsh}(\vec{r}) \rho_{def}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7.11)$$

где $\rho_{def}(\vec{r})$ – деформационная электронная плотность:

$$\rho^{def}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho^{pro}(\vec{r}) \quad (7.12)$$

а $\rho^{pro}(\vec{r})$ – промолекулярная электронная плотность (некоторая виртуальная плотность, предполагающая отсутствие взаимодействия между атомами):

$$\rho^{pro}(\vec{r}) = \sum_A \rho_A^{free}(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (7.13)$$

Соответствующие веса:

$$w_A^{Hirsh}(\vec{r}) = \frac{\rho_A^{free}(\vec{r} - \vec{R}_A)}{\rho^{pro}(\vec{r})} \quad (7.14)$$

Недостатки данного метода: заряды по Хиршуфельду маленькие по абсолютной величине и не воспроизводят некоторые наблюдаемые свойства.

Функции Фукуи

Функция Фукуи определяется как производная электронной плотности по их числу:

$$f(\vec{r}) = \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right] \quad (7.15)$$

Физический смысл данной величины состоит в том, что индекс Фукуи отражает разность плотностей двух одинаковых систем, с на единицу отличающимся числом электронов. Эти индексы показывают области, предпочтительные для:

(Сайты) Нуклеофильной атаки:

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \approx \rho^{LUMO}(\vec{r}) \quad (7.16)$$

(Сайты) Электрофильной атаки:

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \approx \rho^{HOMO}(\vec{r}) \quad (7.17)$$

И (сайты) радикальной атаки:

$$f^0(\vec{r}) = \frac{f^+(\vec{r}) + f^-(\vec{r})}{2} = \frac{\rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r})}{2} \approx \frac{\rho^{HOMO}(\vec{r}) + \rho^{LUMO}(\vec{r})}{2} \quad (7.18)$$

На (Рис. 7.2) представлен пример пространственного распределения функции Фукуи. Как известно, в бензоле могут происходить реакции, в которой требуются сайты электрофильной атаки. К молекуле бензола "подходит" E^+ электрофил, и, соответственно, должен быть нуклеофильный сайт, который будет комплементарен этому электрофилю. Для того, чтобы определить сайты нуклеофильной атаки (или просто нуклеофильные сайты) необходимо рассчитать функцию Фукуи и выделить области, в которых она будет принимать наибольшее значение (атомы C1, C5, C3 на (Рис. 7.2)).

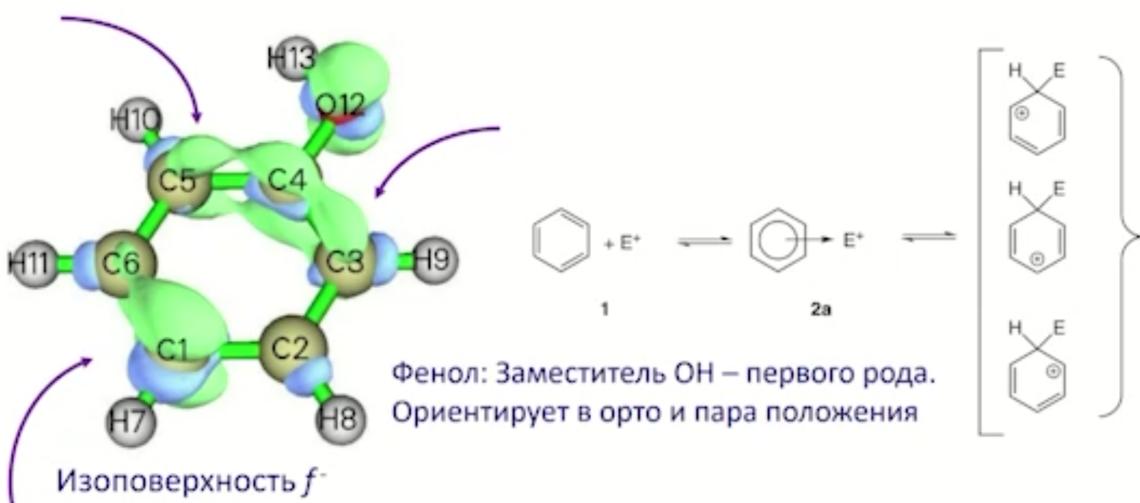


Рис. 7.2. Пример функции Фукуи f^- : сайты электофильной атаки.

Поясним, почему эта тема возникла в контексте зарядов Хиршвильда. Если обратить внимание на функцию Фукуи f^+ :

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1} - \rho_N(\vec{r})$$

и записать ее для атома:

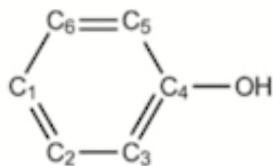
$$f_A^+ = q_N^A - q_{N+1}^A$$

то мы переходим от разности электронных плотностей к разности зарядов на этих атомах, которые, в свою очередь, определяются через деформационную плотность:

$$q_A = - \int w_A^{Hirsh}(\vec{r}) \rho_{def}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7.19)$$

Таким образом, индекс Фукуи может быть определен как разность зарядов полученных в схеме Хиршвильда.

На (Рис. 7.3) показаны атомные характеристики фенола, из которых видно, что для атомов в пара-положении функция Фукуи принимает наибольшее значение, в орто-положении – поменьше, и самые низкие – в мета-положении. То есть самые слабые сайты для электофильной атаки – сайты в мета-положении.



	<i>N</i>	<i>N-1</i>	<i>N+1</i>	<i>f</i> ⁻	<i>f</i> ⁺	Δf
C1 (p)	-0.059	0.085	-0.119	0.144	0.060	-0.084
C2 (m)	-0.039	0.027	-0.167	0.066	0.128	0.063
C3 (o)	-0.060	0.032	-0.187	0.092	0.128	0.036

Рис. 7.3. Атомные характеристики фенола.

Метод натуральных связевых орбиталей (NBO), вклад резонансных форм.

Метод натуральных связевых орбиталей был разработан Франком Вейнхольдом для выделения "химических" элементов электронной структуры путем преобразования канонических молекулярных орбиталей, получаемых в расчете. Процедура проводится таким образом, чтобы полученную в расчете электронную плотность максимально разложить по локализованным элементам электронной (Льюисовской) структуры.

К элементам структуры можно отнести следующие:

- 1) Остов (например, 1s для элементов 2-го периода)
- 2) Двухцентровые: химическая связь
- 3) Одноцентровые: неподеленная пара, вакансия

Идея в том, чтобы найти натуральные атомные орбитали NAO (похожи на те, которые могли бы быть в атоме), затем найти гибридизованные орбитали NHO, и, далее, натуральные связевые орбитали NBO.

Рассмотрим данную процедуру на примере молекулы метиламина (Рис. 7.4). На (Рис. 7.5) показан фрагмент файла выдачи программы в результате анализа NBO. Для атома углерода имеем остов "Core 1s" с полной заселенностью (~ 2 электрона) и очень низкой энергией – остовные электроны находятся на орбиталях ниже валентной зоны.

Аналогично и для атома азота: остовная орбиталь 1s-типа с заселенностью 2, и очень низкой энергией -15. То есть, в рамках одного периода, при движении вправо, энергия должна понижаться.

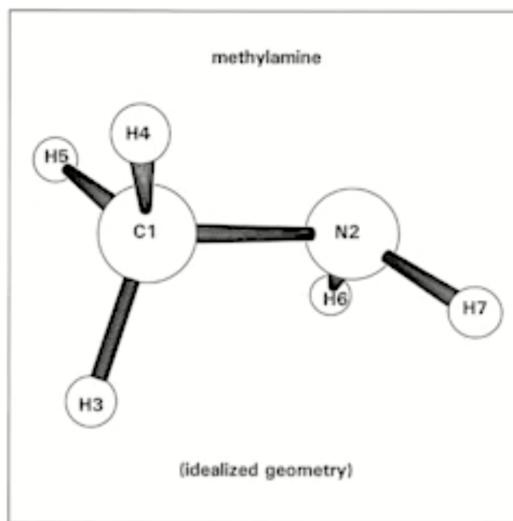


Рис. 7.4. Молекула метиламина.

Далее идет валентная зона: $2s$ и $2p$ электроны для углерода. Также появляются тактипированные орбитали (Ryd – Ридберговы), которые, по-сути, являются орбиталиями со следующего энергетического уровня, которые также могут быть немного заселены. Необходимость добавления таких орбиталей состоит в том, чтобы полно описать электронную плотность системы.

Обратим внимание на то, что у орбиталей p -типа есть ориентация: p_x , p_y и p_z , и каждой из них соответствует своя заселенность. Таким образом, можно разделить электронную плотность по натуральным атомным орбиталям.

NATURAL POPULATIONS: Natural atomic orbital occupancies				
NAO Atom #	l ang	Type(AO)	Occupancy	Energy
1	C 1 s	Core(1s)	1.99990	-11.04184
2	C 1 s	Val(2s)	1.00038	-0.28186
3	C 1 s	Ryd(3s)	0.00068	1.95506
4	C 1 px	Val(2p)	0.89085	-0.01645
5	C 1 px	Ryd(3p)	0.00137	0.93125
6	C 1 py	Val(2p)	1.21211	-0.07191
7	C 1 py	Ryd(3p)	0.00068	1.03027
8	C 1 pz	Val(2p)	1.24514	-0.08862
9	C 1 pz	Ryd(3p)	0.00057	1.01801
10	N 2 s	Core(1s)	1.99953	-15.25950
11	N 2 s	Val(2s)	1.42608	-0.71760
12	N 2 s	Ryd(3s)	0.00016	2.75771
13	N 2 px	Val(2p)	1.28262	-0.18042
14	N 2 px	Ryd(3p)	0.00109	1.57018
15	N 2 py	Val(2p)	1.81329	-0.33858
16	N 2 py	Ryd(3p)	0.00190	1.48447
17	N 2 pz	Val(2p)	1.35214	-0.19175
18	N 2 pz	Ryd(3p)	0.00069	1.59492
19	H 3 s	Val(1s)	0.81453	0.13283
20	H 3 s	Ryd(2s)	0.00177	0.95867
21	H 4 s	Val(1s)	0.78192	0.15354
22	H 4 s	Ryd(2s)	0.00096	0.94521
23	H 5 s	Val(1s)	0.78192	0.15354
24	H 5 s	Ryd(2s)	0.00096	0.94521
25	H 6 s	Val(1s)	0.63879	0.20572
26	H 6 s	Ryd(2s)	0.00122	0.99883
27	H 7 s	Val(1s)	0.63879	0.20572
28	H 7 s	Ryd(2s)	0.00122	0.99883

Рис. 7.5. Фрагмент файла выдачи программы в результате анализа NBO.

Если, далее, сложить заселенности по натуральным атомным орбиталам и вычесть заряд ядра, то можно получить натуральные заряды (Рис. 7.6). Натуральные заряды – разность между зарядом ядра и заселенности всех NAO.

Summary of Natural Population Analysis:					
Atom #	Natural Charge	Natural Population			
		Core	Valence	Rydberg	Total
C 1	-0.44879	1.99900	4.43848	0.00331	6.44879
N 2	-0.89715	1.99953	5.89378	0.00384	7.89715
H 3	0.18370	0.00000	0.81453	0.00177	0.81630
H 4	0.21713	0.00000	0.78192	0.00096	0.78287
H 5	0.21713	0.00000	0.78192	0.00096	0.78287
H 6	0.35999	0.00000	0.63879	0.00122	0.64001
H 7	0.35999	0.00000	0.63879	0.00122	0.64001
* Total *		3.99853	13.98820	0.01328	18.00000

Рис. 7.6. Фрагмент файла выдачи программы со значениями натуральных зарядов.

Заметим, что у атома водорода *H3* натуральный заряд ниже, чем у атомов *H4* и *H5*, что связано с гиперконъюгацией.

Сверхсопряжение (гиперконъюгация) – это эффект π , σ -сопряжения, заключающийся во взаимодействии заполненных и незаполненных орбиталей σ -типа и π -типа или, неопределенных пар. В нашем случае орбита σ -типа *C1* – *H3* взаимодействует с неподеленной парой атома азота *N2* (Рис. 7.7).

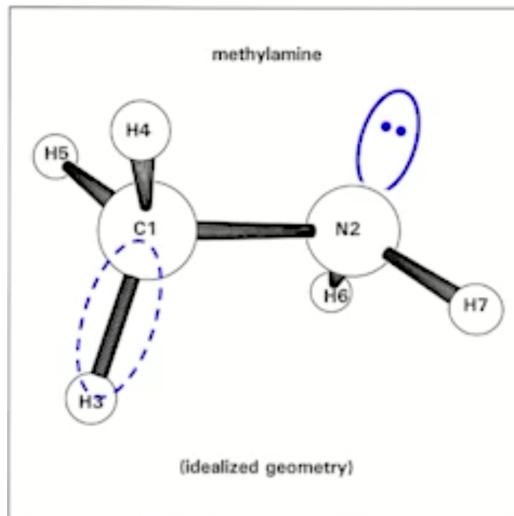


Рис. 7.7. Сверхсопряжение (гиперконъюгация) в молекуле метиламина.

Получающаяся в результате "натуральная электронная конфигурация" (Рис. 7.8) (полученная методом натуральных связевых орбиталей). Имеем полностью занятый остов для элементов второго периода, s -подуровень, $2s$ -подуровень с заселенностью 1.09 для углерода и 1.43 для азота, и $2p$ - подуровень с большей заселенностью. Для

атомов водорода заселенности есть только для уровня $1s$, и остава, конечно, нет, поскольку это элементы первого периода.

Atom #	Natural Electron Configuration
C 1	[core]2s(1.09)2p(3.35)
N 2	[core]2s(1.43)2p(4.47)
H 3	1s(0.81)
H 4	1s(0.78)
H 5	1s(0.78)
H 6	1s(0.64)
H 7	1s(0.64)

Рис. 7.8. "Натуральная электронная конфигурация" молекулы метиламина.

Цель NBO – разложить электронную плотность по элементам Льюисской структуры (остов, связи, неподеленные пары). Как можно видеть из (Рис. 7.9), 99.725% электронной плотности распределено по элементам Льюисской структуры. Остальную часть (0.05 e) не удалось описать – проявляется в заселенности вакантных орбиталей (Ry и BD^*).

Core	3.99853 (99.963% of 4)
Valence Lewis	13.95195 (99.657% of 14)
-----	-----
Total Lewis	17.95048 (99.725% of 18)
-----	-----
Valence non-Lewis	0.03977 (0.221% of 18)
Rydberg non-Lewis	0.00975 (0.054% of 18)
-----	-----
Total non-Lewis	0.04952 (0.275% of 18)
-----	-----

Рис. 7.9. Доля электронной плотности распределенной по элементам Льюисской структуры на примере молекулы метиламина.

Следующий пункт – натуральные связевые орбитали (Рис. 7.10).

Первая связь $NBO1$ – связь между атомами $C1$ и $N2$, образованная перекрыванием $sp^{3.61}$ гибридизированной орбитали C и $sp^{2.24}$ гибридизированной орбитали N :

$$\sigma_{CN} = 0.633 (sp^{3.61})_C + 0.774 (sp^{2.24})_N$$

Большая электроотрицательность атома N проявляется в большем коэффициенте поляризации (0.774) гибридной орбитали N .

Вторая связь $NBO2$ – связь между атомами $C1$ и $H4$, образованная перекрыванием $sp^{2.88}$ гибридизированной орбитали C и s орбитали H :

Состав гибридной орбитали C :

$$h_C = 0.840 (2p_y) - 0.508 (2s) + 0.193 (2p_x)$$

(Occupancy) Bond orbital/ Coefficients/ Hybrids	
1. (1.99958) BO (1) C 1- N 2	
(48.07%) 0.6330* C 1 s(21.71%)p 3.61(78.29%)	-0.0003 -0.4653 -0.0238 -0.0000 -0.0291
(59.93%) 0.7742* N 2 s(38.88%)p 2.24(69.12%)	-0.0001 -0.5557 0.0011 0.8302 0.0004
(49.29%) 0.6343* N 2 s(100.00%)	0.0043 -0.0008 0.0000 0.0000
2. (1.99968) BO (1) C 1- H 3	-1.0000 -0.0000
(59.71%) 0.7722* C 1 s(25.78%)p 2.88(74.22%)	0.0001 0.5127 -0.0038 -0.3046 -0.0015
(38.98%) 0.6243* H 3 s(100.00%)	0.3880 -0.0017 0.7070 -0.0103
3. (1.99399) BO (1) C 1- H 4	1.0000 0.0000
(61.02%) 0.7812* C 1 s(26.28%)p 2.88(73.72%)	0.0001 0.5127 -0.0038 -0.3046 -0.0015
(38.98%) 0.6243* H 4 s(100.00%)	0.3880 -0.0017 0.7070 -0.0103
4. (1.99399) BO (1) C 1- H 5	1.0000 0.0000
(61.02%) 0.7812* C 1 s(26.28%)p 2.88(73.72%)	0.0001 0.5127 -0.0038 -0.3046 -0.0015
(38.98%) 0.6243* H 5 s(100.00%)	0.3880 -0.0017 0.7070 -0.0103
5. (1.99442) BO (1) N 2- H 6	1.0000 0.0000
(68.12%) 0.8253* N 2 s(25.62%)p 2.98(74.38%)	0.0000 0.5062 0.0005 0.3571 0.0171
(31.88%) 0.5646* H 6 s(100.00%)	-0.3485 0.0009 -0.7070 -0.0093
6. (1.99442) BO (1) N 2- H 7	1.0000 0.0000
(68.12%) 0.8253* N 2 s(25.62%)p 2.98(74.38%)	0.0000 0.5062 0.0005 0.3571 0.0171
(31.88%) 0.5646* H 7 s(100.00%)	-0.3485 0.0009 -0.7070 -0.0093
7. (1.99900) CR (1) C 1	1.0000 0.0000
	s(100.00%)p 0.00(0.00%)
	1.0000 -0.0003 0.0000 -0.0002 0.0000
8. (1.99953) CR (1) N 2	0.0001 0.0000 0.0000 0.0000
	s(100.00%)p 0.00(0.00%)
	1.0000 -0.0001 0.0000 0.0001 0.0000
9. (1.97795) LP (1) N 2	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
	s(17.85%)p 4.60(82.15%)
	0.0000 0.4225 0.0002 0.2360 -0.0027

Рис. 7.10. Структура натуральных связевых орбиталей на примере молекулы метиламина.

Также есть одноцентровые орбитали (Рис. 7.11):

- 1) Остов (CR). Как правило, имеют стопроцентную заселенность. Например, на (Рис. 7.11) видно, что *N2* имеет в остове два электрона.
- 2) Неподеленные пары (LP). Как правило, имеют заселенность ниже ста процентов. Например, на (Рис. 7.11) видно, что *N2* имеет меньше двух электронов на неподеленной паре.

7. (1.99900) CR (1) C 1	1.0000 0.0000 s(100.00%)p 0.00(0.00%) 1.0000 -0.0003 0.0000 -0.0002 0.0000 0.0001 0.0000 0.0000 0.0000
8. (1.99953) CR (1) N 2	s(100.00%)p 0.00(0.00%) 1.0000 -0.0001 0.0000 0.0001 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
9. (1.97795) LP (1) N 2	0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 s(17.85%)p 4.60(82.15%) 0.0000 0.4225 0.0002 0.2360 -0.0027

Рис. 7.11. Заселенность одноцентровых орбиталей на примере молекулы метиламина.

Разработчиками данного метода недавно была опубликована статья о том, как развивался метод и какую еще полезную информацию можно получить используя подход натуральных связевых орбиталей для интересующей молекулярной системы:



Article

Pauling's Conceptions of Hybridization and Resonance in Modern Quantum Chemistry

Eric D. Glendening ¹ and Frank Weinhold ^{2,*}

¹ Department of Chemistry and Physics, Indiana State University, Terre Haute, IN 47809, USA; glendening@indstate.edu

² Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706, USA

* Correspondence: weinhold@chem.wisc.edu

Abstract: We employ the tools of natural bond orbital (NBO) and natural resonance theory (NRT) analysis to demonstrate the robustness, consistency, and accuracy with which Linus Pauling's qualitative conceptions of directional hybridization and resonance delocalization are manifested in all known variants of modern computational quantum chemistry methodology.

Keywords: chemical bonding; directed hybridization; resonance delocalization; mesomerism; natural bond orbitals; natural resonance theory

Для этого была проанализирована реакция перехода формамида F в формамидную кислоту FA (Рис. 7.12). Такая реакция, конечно, не идет в газовой фазе, но, тем не менее, как модельная реакция для демонстрации методов NBO вполне подходит.

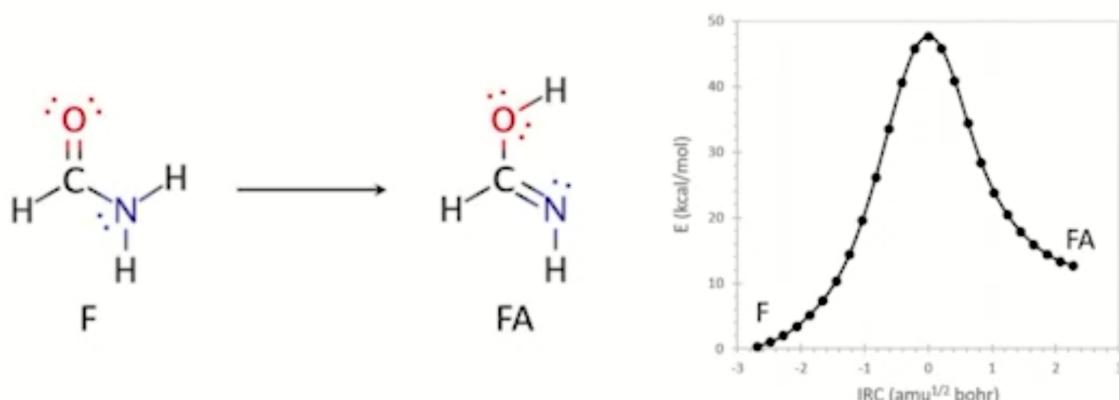


Рис. 7.12. Реакция перехода формамида F в формамидную кислоту FA.

Теперь, если рассмотреть не одну резонансную форму, а разложить электронную плотность таким образом, чтобы определить суперпозицию разных резонансных форм, то для молекулы формамида получим четыре Льюисовских структуры (Рис. 7.13). Эти четыре структуры описывают электронную плотность на 99.3%, при этом, сами структуры имеют достаточно большие веса и основная конфигурация

занимает менее половины – 43.8%. То есть, наблюдается сильная делокализация, приводящая к формированию различных резонансных форм.

#	Structure	Weight (%)
F1		43.8
F2		33.7
F3		12.1
F4		9.7

Рис. 7.13. Разложение электронной плотности молекулы формамида на суперпозицию четырех Льюисовских структур.

Тоже самое наблюдается и для формамидной кислоты, за исключением того, что вес основной резонансной формы гораздо выше – 64.2% (Рис. 7.14).

#	Structure	Weight (%)
FA1		64.2
FA2		20.2
FA3		10.1
FA4		3.7

Рис. 7.14. Разложение электронной плотности молекулы формамидной кислоты на суперпозицию четырех Льюисовских структур.

На (Рис. 7.15) показано то, как меняются вклады (веса) каждой резонансной формы при переходе от реагентов к продуктам. Резонансные формы, которые были менее

заселены на этом рисунке не представлены, но даже судя по двум основным формам заметны постепенные изменения при преобразовании конфигурации.

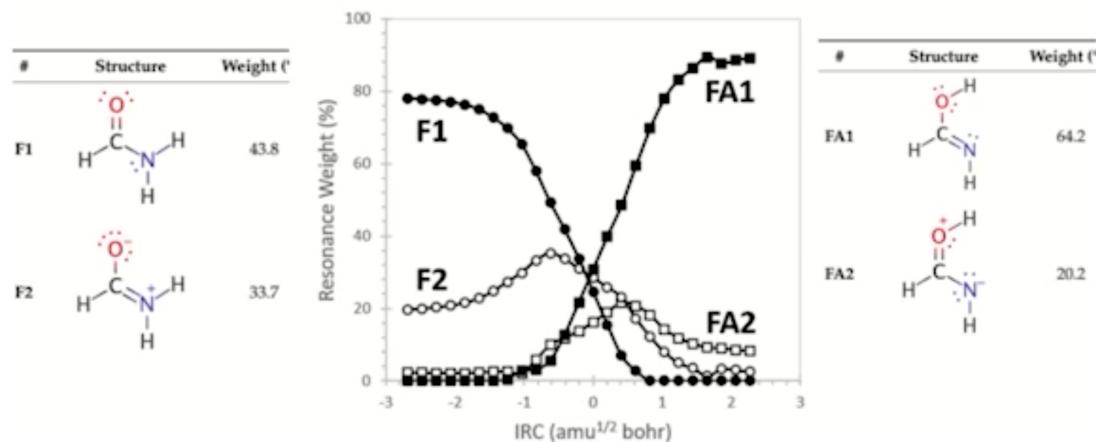


Рис. 7.15. Изменение вкладов (весов) каждой резонансной формы при переходе от реагентов к продуктам.

Квантово-топологическая теория атомов в молекулах (QTAIM).

Еще один подход изучения электронной плотности основан на изучении ее топологии. Как мы уже говорили, электронная плотность – функция трех пространственных переменных, значит с ней можно работать как с функцией от этих переменных. В частности, можно рассчитывать производные, вторые производные или более сложные манипуляции и, с помощью них, изучать топологию электронной плотности (Рис. ??).

Ключевое понятие QTAIM – критические точки:

$$\nabla \rho(r) = 0 \quad (7.20)$$

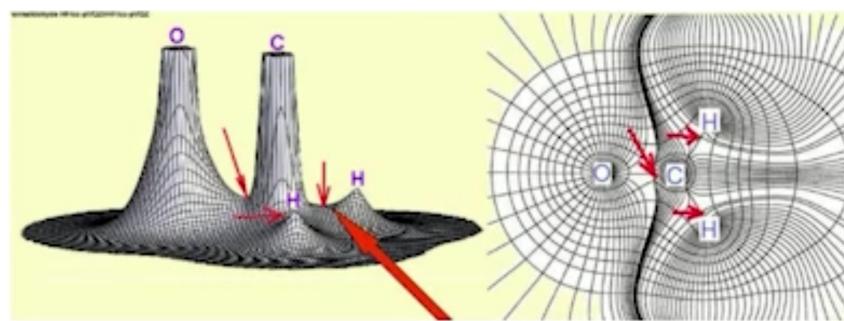


Рис. 7.16. График первых производных электронной плотности.

Рассмотрим сечение электронной плотности на примере молекулы формамида.

Первый постулат QTAIM: Локальные максимумы электронной плотности соответствуют координатам ядер (Рис. 7.17).



Рис. 7.17. Максимумы электронной плотности.

Атомные бассейны разделены поверхностями S_i , где вектор $\nabla\rho$ меняет свой знак. Таким образом, поток градиента электронной плотности через эти поверхности равен 0:

$$\nabla\rho(r_i) \cdot n(r_i) = 0, \quad \forall r_i \in S_i \quad (7.21)$$

Граница атомного бассейна образуется на поверхности пересечения линий градиентов, меняющих свой знак, и идущих от максимумов электронной плотности (обозначено фиолетовыми линиями на рисунке).

Далее можно вычислить вторые производные и построить матрицу Гессе (Гессиан) электронной плотности:

$$\nabla^2 \rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix} \quad (7.22)$$

И далее определить тип найденной критической точки. Поскольку пространство трехмерное, то критические точки могут быть четырех типов: максимумы, минимумы, а также смешанные (максимум по одному направлению и минимум по двум другим, и наоборот).

Второй постулат QTAIM: Наличие между двумя атомами связевого пути необходимо и достаточно для того, чтобы атомы были связаны.

Критическая точка связи (Рис. 7.18) – седловая точка электронной плотности между атомами, является минимумом электронной плотности по линии связи между атомами и максимумами по двум другим направлениям.

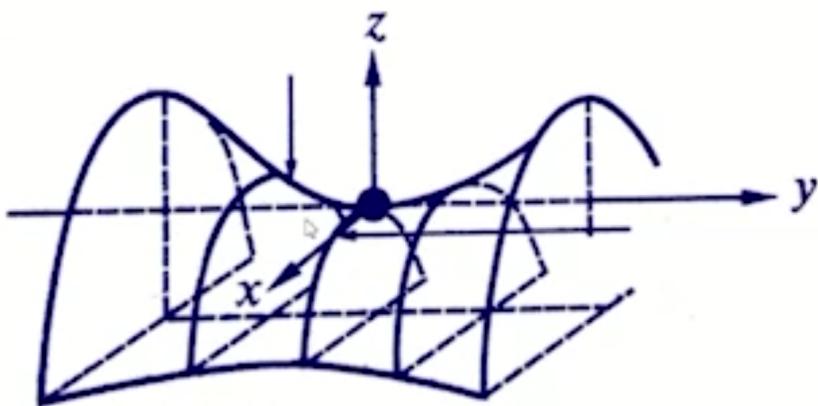


Рис. 7.18. Схематический вид седловой точки – отмечена как жирная точка.

Также есть еще одна характеристика – Лапласиан электронной плотности (скалярная величина), который характеризует области концентрации и деконцентрации электронной плотности:

$$\nabla^2 \rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (7.23)$$

Если $\nabla^2 \rho > 0$ – область деконцентрации электронной плотности; если $\nabla^2 \rho < 0$ – область концентрации электронной плотности.

Одно из применений Лапласиана в химии связано с определением сайтов нуклеофильного присоединения в молекулах с помощью анализа карт Лапласиана электронной плотности.

Например, реакция присоединения нуклеофила к карбонильной группе (Рис. 7.19). В зависимости от заместителя R эта реакция может проходить, либо проходить сложно, либо не проходить вовсе. Для того, чтобы реакция прошла, и прошла эффективно, необходима активация – карбонильная связь поляризуется, и на атоме углерода образуется область деконцентрации электронной плотности.

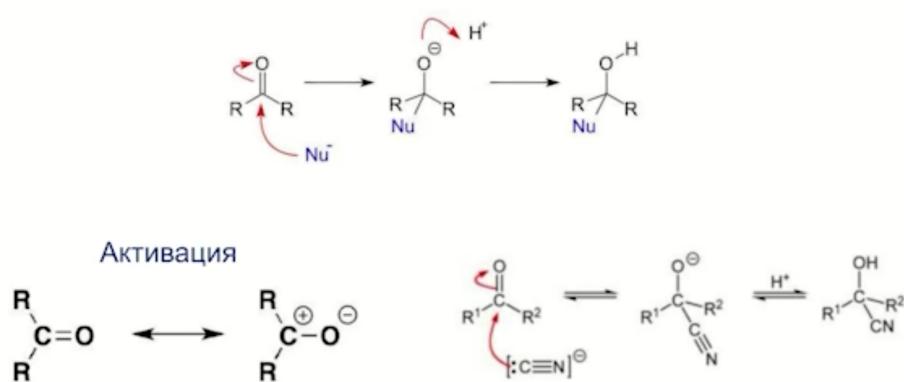


Рис. 7.19. Реакция присоединения нуклеофила к карбонильной группе и схематический вид процесса активации.

Посмотрим как это выглядит при анализе карт Лапласиана электронной плотности. На (Рис. 7.20) представлена такая карта для двух случаев: карбонильная группа активирована – на рисунке слева; карбонильная группа не активирована – на рисунке справа.

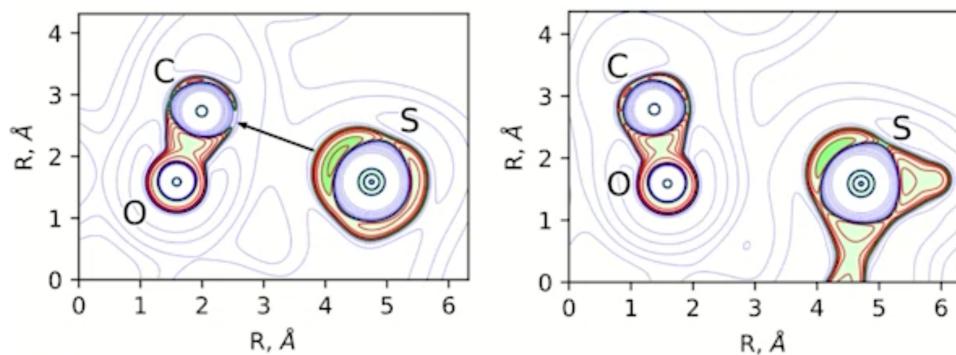


Рис. 7.20. Карта Лапласиана электронной плотности: карбонильная группа активирована (слева); карбонильная группа не активирована (справа).

На правой схеме атом углерода окружен бледно-зеленой полоской – это область концентрации электронной плотности. На левой же схеме – наблюдается разрыв в этой оболочке, свидетельствующий о деконцентрации электронной плотности в этой области. То есть, в ответ на появление нуклеофила возникает электрофильный сайт, являющийся комплементарным к нуклеофилу, что и способствует протеканию реакции.

Подытожим

При проведении квантово-химических расчетов химически полезные знания не ограничиваются механизмом реакции (поиском стационарных точек на ППЭ), а также равновесных геометрических конфигураций.

Много полезной информации можно получить, анализируя электронную плотность.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ