



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

СТЕПАНОВ
НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ

ХИМФАК МГУ

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

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

Содержание

1	Лекция 1. Введение в квантовую химию	6
1.1	Система атомных единиц	6
1.2	Уравнение Шрёдингера	6
1.3	Стационарные и временные состояния	7
1.4	Оператор Гамильтона	7
1.5	Частные решения оператора Гамильтона	8
2	Лекция 2. Волновая функция.	13
2.1	Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера . .	13
2.2	Волновое представление	16
2.3	Пробная волновая функция	18
2.4	Волновая функция метода Хартри	20
3	Лекция 3. Условия экстремума функционала энергии	24
3.1	Одноэлектронные волновые функции	24
3.2	Условия экстремума функционала энергии	30
4	Лекция 4. Метод Хартри-Фока-Рoothана	34
4.1	Выражение для функционала энергии	34
4.2	Вариации одноэлектронных функций	36
4.3	Метод Хартри-Фока-Рoothана	38
4.4	Оператор Фока	39
4.5	Метод конфигурационного взаимодействия	40
4.6	Метод многоконфигурационного самосогласованного поля	42
5	Лекция 5. Определитель в методе Хартри-Фока	44
5.1	Определитель в методе Хартри-Фока	44
5.2	Ограниченный метод Хартри-Фока	48
5.3	Неограниченный метод Хартри-Фока	48
5.4	Орбитальные энергии для молекулярной системы	49
6	Лекция 6. Функционал электронной плотности	53
6.1	Метод самосогласованного поля	53
6.2	Функционал электронной плотности	54
6.3	Теория функционала плотности	59

7 Лекция 7. Сохраняющиеся величины	62
7.1 Сохраняющиеся величины	62
7.2 Операции симметрии	63
7.3 Матрицы, представляющие операции симметрии	68
7.4 Совокупность неприводимых представлений	70
8 Лекция 8. Теория конечных групп	74
8.1 Теория конечных групп	74
8.2 Первая лемма Шура	80
8.3 Вторая лемма Шура	83
8.4 Произведение функций	84
9 Лекция 9. Преобразование представлений	87
9.1 Одноэлектронные функции	87
9.2 Преобразование произведений. Прямое произведение представлений. .	89
9.3 Представление подобия	91
9.4 Область использования задач, связанных с симметрией (заключение) .	92
10 Лекция 10. Проблемы, связанные с симметрией в задачах квантовой химии	94
10.1 Влияние симметрии на геометрическую структуру молекулярных систем	94
10.2 Теорема Вигнера - Эккарта (матричные элементы оператора)	95
10.3 Изменение энергетических уровней	99
11 Лекция 11. Теория возмущений	102
11.1 Теория возмущений Меллера	104
11.2 Проблема размерной согласованности	107
11.3 Метод связанных кластеров и родственные методы	109
12 Лекция 12. Орбитали симметрии	114
12.1 Орбитали симметрии	114
12.2 Гибридные орбитали	115
12.3 Правило Вудворда-Хоффмана	116
12.4 Реакции, связанные с взаимодействием молекул	118
13 Лекция 13. Построение корреляционных диаграмм	122
13.1 Теория возмущений	122

13.2 Построение корреляционных диаграмм	124
13.3 Молекулы этилена (пример)	128

Лекция 1. Введение в квантовую химию

Система атомных единиц

При записи математических выражений будет использоваться система атомных единиц. Она возникла при рассмотрении спектров атомных систем.

Система единиц сводится к следующим величинам:

- длины
- массы
- времени
- заряда

В качестве единицы длины в классической теории выбирается расстояние от ядра (от протона) до электрона в атоме водорода. Из квантовой механики известно, что поведение электрона описывается волновой функцией, которая задана во всём пространстве. Это расстояние отвечает максимуму величины и равно $0,529 \text{ \AA}$ (ангстрема) или $0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Все величины будут указываться лишь для того, чтобы в работе различать их порядок, т.е. понимать получаются малые величины или большие. Остальные единицы по своему порядку тоже являются малыми. Время — это 10^{-17} секунды. Заряд электрона — величина, которая имеет порядок 10^{-19} Кулона. Оперировать этими единицами удобно, поскольку в задачах, относящихся к молекулярным системам (рассмотрение поведения, структуры молекулы), используются величины с соответствующими порядками.

В качестве единицы массы естественным образом используется масса электрона. Вместо единицы времени используется — постоянная Планка, 10^{-34} (Дж·с).

Уравнение Шрёдингера

С помощью атомной системы единиц можно записать соответствующее уравнение Шрёдингера. Изначально можно построить уравнение, которое будет являться временным уравнением Шрёдингера и содержать частную производную по времени. Но если рассматривать свободные молекулы (т.е. молекулы, которые не рассматриваются в поле, зависящем от времени), можно выделить (как известно из квантовой

механики) временную переменную и получить стационарное уравнение Шрёдингера. В этом случае уравнение равно действию оператора Гамильтона на эту функцию:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, Ψ — соответствующая волновая функция, зависящая от пространственных переменных $\vec{r}$ и времени t .

Если оператор Гамильтона H не зависит явно от времени t , а зависит только от переменных координат (т. е. в оператор входят координаты, производные, вторые производные, а более высоких производных оператор не содержит), то функция может быть записана в виде произведения функции, зависящей от пространственной переменной, и функции, зависящей только от времени t , а именно:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}) \chi(t) = \phi(\vec{r}) \exp(i \vec{R} \vec{r}). \quad (1.2)$$

где $\vec{R}$ — вектор постоянный, $\vec{r}$ — вектор радиальной переменной.

Поскольку пространственных переменных может быть много, уравнение примет вид, который будет отвечать произведению отдельных экспонент, относящихся к отдельным пространственным переменным:

$$\Psi = \phi(\vec{r}_i) \exp\left(\sum i \vec{R} \vec{r}_k\right). \quad (1.3)$$

Стационарные и временные состояния

Временная картина (временная зависимость, фигурирующая в описании процесса взаимодействия молекулярных систем) в рамках квантовой химии рассматривается часто, но основной акцент делается на задачах стационарного состояния. Рассмотрение стационарных состояний, которые не зависят от времени, позволяет посмотреть на задачу в различных отдельных состояниях и выделить отдельные положения, на основе которых можно составить нечто схожее с временной картиной.

Оператор Гамильтона

Если удалось выделить зависящую от времени часть и получить стационарное уравнение, в котором осталась лишь конструкция, зависящая от пространственных

переменных, то прежде всего необходимо написать выражение для оператора Гамильтона H . Для конкретной молекулярной системы он будет представлять сумму операторов кинетической энергии для ядер, входящих в состав молекулы (оператор квадрата импульса для соответствующего ядра α), и для электронов (сумма вторых частных производных для i -го электрона):

$$H = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i \frac{1}{2m_i} \Delta_i + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne}, \quad (1.4)$$

где V_{nn} — потенциал взаимодействия ядер между собой, V_{ee} — потенциал взаимодействия электронов между собой, V_{ne} — потенциал взаимодействия ядер и электронов.

В общем случае имеет смысл добавить воздействие того внешнего поля, которое не зависит явно от времени. Например, магнитного (или электрического) поля, в которое помещается система. Необходимо отметить изменения исходной системы.

Единицы выбираются определенным образом, для электронов масса принимается за единицу ($m_i = 1$). Поэтому уравнение примет следующий вид:

$$H = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i \frac{1}{2} \Delta_i + V_{nn} + V_{ee} + V_{ne}. \quad (1.5)$$

Величины M_{α} записаны в единицах массы электрона. Для атома водорода должна стоять величина для протона равная порядка 2000. Выражение для V_{nn} , V_{ee} , V_{ne} есть кулоновское взаимодействие (величина, которая обратно пропорциональна расстояниям между соответствующей парой частиц).

Предполагаем, что число ядер небольшое, и число электронов оказывается существенно больше. Особенно в случае, когда в молекулярной системе присутствуют атомы, компонент которых связан с относительно высокими значениями порядкового числа в таблице Менделеева (ядро с достаточно большим зарядом). Возникает проблема переменных, если число электронов n существенно больше числа k ($k \ll n$).

Частные решения оператора Гамильтона

Решения дифференциального уравнения (ДУ), ДУ в частных производных и ДУ 2-го порядка будут трудными. Однако можно определить тип уравнений (гиперболический, параболический), а поиск непосредственного решения этих уравнений оказывается достаточно сложным. На сегодняшний день имеется возможность нахождения

аналитических решений только для ограниченного набора задач. Например, задача об атоме водорода, модельные задачи, которые аппроксимируют достаточно точные потенциалы теми или иными аналитическими выражениями (типа многомерных гармонических осцилляторов).

Поскольку число переменных достаточно велико, возникает желание попробовать разделить эти уравнения на отдельные составляющие части. Например, выделить те части, которые относятся к фрагментам молекулы, что будет естественной постановкой задачи для химии, ведь молекула всегда рассматривается как состоящая из определенного числа атомов. Эти атомы фигурируют как самостоятельные величины или как образующие фрагменты молекулярной системы. Необходимо выделить такие подсистемы, которые позволяют находить решение задач.

Далее разделить переменные; написать волновую функцию системы в виде произведения двух функций, одна из которых относится к ядру молекулы, а вторая к электронам молекулярной системы; добавить к оператору кинетической энергии ядер потенциал V' . Аналогично для электронов — V'' .

Исходные потенциалы взаимодействия можно оставить без изменений, поскольку они также кулоновские. Тогда потенциал будет зависеть от координат ядер и координат электронов:

$$V' = \left(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i \right),$$

где $\vec{r}_i$ не содержит производных. Так задается определенный набор координат, для которого получается четкое решение дифференциального уравнения, содержащего ядерные переменные. Аналогичная конструкция задаётся для электронов.

Пусть координаты электронов фиксированы, вопреки исходной конструкции в квантовой механике. Тогда получаем систему в поле некоторых фиксированных зарядов, которые имеют один и тот же положительный знак заряда. Частицы, отталкиваясь друг от друга, образуют подсистему отдельных изолированных частиц, а значит исходная система прекращала бы своё существование. Изначальное предположение о существовании такой системы оказалось неверным.

Система частиц одинакового знака, которая распадается на отдельные подсистемы, есть и в рассуждениях для случая, когда потенциал взаимодействия электронов с ядрами, например, равен нулю. Есть раздельные конструкции, относящиеся к ядрам, и отдельно относящиеся к электронам. Рассмотрим неопределенную постановку

задачи. Система должна быть изменена так, чтобы одновременно в конструкции сохранялся притягивающий элемент, не позволяющий системе «разваливаться», и в то же время должна быть возможность выделить подсистемы, которые взаимодействовали бы друг с другом.

При таком построении решается ДУ, и описание подсистем с одинаково заряженными по знаку частицами должно определяться соответствующими волновыми функциями непрерывного спектра, которые описывают неустойчивые системы (но с ними работать затруднительно).

Рассмотрим случай, когда на систему не действуют внешние силы. У этой системы сохраняется энергия и импульс, а также три величины — компоненты момента импульса. Ввиду наличия сохраняющийся величины можно выделить переменные, которые отвечают этим сохраняющимся величинам. Полный импульс системы сохраняется неизменным при движении системы и представляется конкретным выражением. Для написания выражения импульса системы необходимо ввести координаты, которые сопряжены компонентам этого импульса. Сохраняющаяся величина определяется для импульса совокупностью переменных, отвечающих центру масс молекулярной системы (центру отдельных подсистем).

Для более простого выделения можно вводить координаты Якоби. Конструкция переводит совокупность декартовых переменных в более сложную, где легче выделить сохраняющиеся величины молекулярной системы.

Вводятся следующие координаты для первого и второго электронов:

$$\vec{s}_1 = \vec{r}_1 - \vec{r}_2, \quad \vec{s}_2 = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2} - \vec{r}_3, \quad \vec{s}_{\text{ц.м.}} = \frac{\sum m_i \vec{r}_i}{\sum m_i}.$$

Можно выделить определенную совокупность координат, которая относится к подсистеме электронов и подсистеме ядер, а эти подсистемы содержат относительное положение частицы r_1, r_2 для каждой подсистемы и содержит координаты центра масс подсистемы.

Рассмотрим разность координат для подсистемы электронов и подсистемы ядер с соответствующими центрами масс m и M : $m\vec{s}_{\text{ц.м.}} - M\vec{S}_{\text{ц.м.}}$ и выписать следующее:

$$\frac{m\vec{s}_{\text{ц.м.}} + M\vec{S}_{\text{ц.м.}}}{m + M}. \quad (1.6)$$

Результатом является то, что некоторые величины не являются сохраняющимися для подсистемы, но они имеют такого же типа характер по построению, что и величины, которые фигурируют в общем случае для всей системы в целом.

В выражение оператора Гамильтона будет входить величина приведённой (суммарной) массы двух подсистем:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_n},$$

в которой ядерная величина M_n существенно мала и для начального рассмотрения ей можно пренебречь.

Разность центров масс от подсистемы ядер и подсистемы электронов можно заменить на переменные, относящиеся только лишь к подсистеме электронов:

$$(\vec{s}_{\text{ц.м.}} - \vec{S}_{\text{ц.м.}}) \rightarrow \Delta_e.$$

Тогда оператор Гамильтона примет следующий вид:

$$\frac{1}{2\mu} \Delta_{(\vec{s}_{\text{ц.м.}} - \vec{S}_{\text{ц.м.}})} = \frac{1}{2m_e} \Delta_{(\vec{s}_{\text{ц.м.}} - \vec{S}_{\text{ц.м.}})} = \frac{1}{2m_e} \Delta_e, \quad (1.7)$$

где Δ — сумма вторых частных производных по переменным центра масс двух подсистем.

В итоге кинетическая часть не содержит переменные, относящиеся к центру масс ядер, а содержит только переменные, относящиеся к подсистеме электронов (слагаемые, отвечающие кинетической энергии электронов). Это выражение приводит к построению, которое называется приближение Борна — Оппенгеймера. Приближение вводится следующим образом: в выражении для оператора Гамильтона молекулярной системы опускается выражение для оператора кинетической энергии подсистемы ядер. Остаётся только лишь оператор кинетической энергии подсистемы электронов.

Следовательно, оператор Гамильтона примет вид:

$$H_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}. \quad (1.8)$$

Будем считать, что за счёт масс можно преобразовать полученные выражения так, чтобы оставалось уравнение только лишь для подсистемы электронов.

Многие задачи в квантовой механике, связанные с ДУ, решаются с помощью вариационного подхода. *Вариационная теорема* гласит, что некоторые решения должны приводить к экстремальным значениям соответствующих функционалов. В данном случае для основного состояния возможен поиск минимума функционала энергии. Минимальное значение функционала энергии будет отвечать тем волновым функциям, которые будут представлять реальную ситуацию.

Для функционала энергии можно достичь минимума вариационным методом и записать волновую функцию системы. Можно вместо исходных выражений ввести такое выражение, которое не содержит операторы кинетической энергии ядер. После этого, к полученной функции применить вариационный метод, т. е. умножить её на некоторую неизвестную функцию, которую можно изменять.

Далее выполняется поиск минимума конструкции, имеющей следующий вид:

$$\langle \Phi \psi | H | \Phi \psi \rangle, \quad (1.9)$$

где Φ — функция, полученная при решении задачи с оператором H_e , поправляющий множитель, зависящий от всех переменных, в том числе и ядерных. А оператор Гамильтона с учётом выброшенной части:

$$H = H_e + \left(-\frac{1}{2} \sum \frac{1}{\mu_\alpha} \Delta_\alpha \right). \quad (1.10)$$

Для получения более точного выражения в квантовой механике, помимо вариационного принципа, существует теория возмущений, применение которой к полученному решению с точным оператором Гамильтона позволит найти лучшее приближение. В зависимости от порядка применения будут получаться *adiaбатические приближения* разного порядка.

Понятие «adiaбатический» известно из термодинамики, в системах, где отсутствует обмен теплотой с окружающей средой. В данном случае предполагается также отсутствие обмена энергией с полученными отдельными подсистемами.

Лекция 2. Волновая функция.

Адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера

Мы говорили об адиабатическом приближении и приближении Борна-Оппенгеймера. В рамках приближения Борна-Оппенгеймера (которое возникло раньше адиабатического приближения) предполагается, что изначально оператор кинетической энергии ядер можно положить равным нулю.

Масса ядер существенно больше, чем масса электронов, что приводит к сравнению импульсов ядер и электронов. Для кинетической энергии в классическом выражении $p^2/2m$. За счёт этой массы величина импульсов оказывается существенно малой. Кинетическая энергия для ядер будет достаточно малой (но по порядку величины примерно такая же, как и остальные слагаемые для выражения энергии молекулярной системы).

Адиабатическое приближение получается в рамках вариационного метода. Функционал энергии:

$$\langle |H_e + T_n| \rangle \quad (2.1)$$

Оператор молекулярной системы есть электронный оператор плюс оператор кинетической энергии ядер. Волновая функция представляется в виде произведения функции, зависящей от электронных и ядерных переменных. А для некоторой корректировки этой функции используется дополнительный множитель Φ , который зависит только от ядерных переменных:

$$\langle |H_e + T_n| \Phi_\chi \rangle \quad (2.2)$$

Предполагается, что функция, зависящая от электронных переменных, при интегрировании по электронным переменным даёт единицу: $\langle \Phi | \Phi \rangle_r = 1$. Эта функция для связанных состояний является нормированной. В силу того, что полная функция представляется в виде формулы 2.2, интеграл от квадрата модуля функции, зависящей от ядерных переменных, это тоже функция, которая может быть нормирована или которая является нормированной функцией:

$$\langle \chi | \chi \rangle_n^r = 1 \quad (2.3)$$

Отличие от *приближения Борна-Оппенгеймера* заключается в следующем. Оператор $(H_e + T)$ действует на произведение электронной функции (2.1) на ядерную функцию (2.2). Электронный оператор Гамильтона H_e зависит в своей дифференциальной части только лишь от электронных переменных и действует только на функцию, которая зависит от этих электронных переменных Φ (функция 2.1). Поэтому действие оператора H_e не оказывает влияния на функцию, зависящую только лишь от ядерных переменных (2.2).

Оператор кинетической энергии T — это сумма слагаемых вида $\frac{1}{2M_\alpha}$ (где α - это номер некоторого ядра). И для каждого ядра сумма вторых частных производных по переменным этого ядра

$$\frac{1}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}$$

Постоянное значение спереди можно убрать и оставить только $\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}$:

$$\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} \cdot \Phi \chi \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}\right) \cdot \chi + 2 \frac{\partial \Phi}{\partial X_\alpha} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial X_\alpha} + \Phi \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_\alpha^2} \quad (2.5)$$

(2.5) должно быть умножено на $\Phi \chi$:

$$\langle \Phi \chi \cdot \left(\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}\right) \cdot \chi + 2 \frac{\partial \Phi}{\partial X_\alpha} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial X_\alpha} + \Phi \frac{\partial^2 \chi}{\partial X_\alpha^2} \quad (2.6)$$

Функционал энергии будет содержать слагаемые типа $\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2}$ и $\frac{\partial \Phi}{\partial X_\alpha}$. По этой причине этот он будет отличаться от того, что даёт приближение Борна-Оппенгеймера. Эти слагаемые связаны с частными производными электронной функции по ядерным переменным и являются достаточно малыми. Но они отличаются от нуля, а по этой причине возникают некоторые расхождения между приближением Борна-Оппенгеймера и адиабатическим приближением. При рассмотрении задач относящихся к молекулам будет считаться, что эти приближения одинаковы, т.к. отбрасываемые при этом члены являются достаточно малыми.

После введения приближения Борна-Оппенгеймера получается электронное уравнение для функции Φ , которое является уравнением на собственное значение:

$$H_e \Phi = E_e(\vec{R}_\alpha) \cdot \Phi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.7)$$

где E_e - электронная энергия, которая зависит от ядерных переменных ($\vec{R}_\alpha$); функция Φ тоже зависит от ядерных переменных ($\vec{r}, \vec{R}$). Переменные – это не расстояния, а декартовы координаты для каждого из ядер. Это всё относится к электронной части.

Оператор кинетической энергии ядер, действуя на функцию χ , которая зависит от $\vec{R}$, даёт полную энергию системы E , умноженную на саму функцию $\chi(\vec{R})$, которая зависит от ядерных переменных:

$$T_n \chi(\vec{R}) = E \cdot \chi(\vec{R}) \quad (2.8)$$

Вот то, что получается на основании простого подхода, который был введён Борном и Оппенгеймером просто из соображений - какие члены больше, какие меньше.

Соображения, которые использовали Борн и Оппенгеймер, оказались правильными лишь асимптотически: сумма нескольких первых членов ряда приводила к достаточно верному результату, а при добавлении членов к этому ряду в разложении энергии волновой функции по степеням соответствующих смещений от положения равновесия — это приводило к расхождениям.

Будем работать, в основном, в приближении Борна-Оппенгеймера. Электронное волновое уравнение (2.7) содержит кинетическую энергию (оператор кинетической энергии электронов T_e) + потенциал электрон-электронного взаимодействия V_{ee} + потенциал электрон-ядерного взаимодействия V_{en} и + потенциал ядер-ядерного взаимодействия:

$$T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (2.9)$$

Ядерные координаты фигурируют в качестве параметров, значит их можно менять и задавать каким-либо образом. Для каждого набора этих параметров можем в итоге получать тот или иной конкретный результат с данным оператором (без слагаемого V_{nn}) и затем добавить обычное кулоновское слагаемое взаимодействия ядер между собой, т.е. *кулоновский потенциал* взаимодействия двух зарядов, находящихся на том или ином расстоянии друг от друга. В рамках этой конструкции лишнее слагаемое убирается:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (2.10)$$

Можно перейти к квантово-механической картине и посмотреть, что будет в общем случае для этой задачи оператором Гамильтона H_e (2.10), если он имеет прямое

отношение к определенной молекулярной системе. Оператор Гамильтона H_e действует на функцию $\Phi(\vec{r}, \vec{R}_\alpha)$, которая зависит от электронных переменных и от параметров. Уравнение (2.10) — это сумма операторов кинетической энергии, относящихся к отдельным электронам $\sum_i t_j$, и сумма вторых частных производных по координатам соответствующего электрона (электрон-электронное взаимодействие) $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ (в атомной системе единиц заряд электрона принимается равным - «1»). $\frac{1}{r_{ij}}$ — это расстояние между электроном с индексом i и электроном с индексом j , $i < j$:

$$\sum_i t_j + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.11)$$

Выражение, которое относится к электрон-ядерным взаимодействиям:

$$\sum_i t_j + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha}{R_{i, \alpha}} \quad (2.12)$$

Слагаемое $\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$ привносит некоторое неудобство. Можно взять функцию $\frac{1}{r_{1,2}}$ и аппроксимировать в качестве суммы слагаемых функции первого электрона $f(1)$ и функции второго электрона $g(2)$, что будет выглядеть так: $\frac{1}{r_{1,2}} \approx f(1) + g(2)$. Для этого нужно понять, как функция электрона должна выглядеть, чтобы аппроксимация давала наиболее близкое к истинной картине воспроизведение данного потенциала.

Волновое представление

$\frac{1}{r_{1,2}}$ можно представить в качестве полинома от $r_{1,2}$, если $r_{1,2} = 0$. Если $r_{1,2} \rightarrow \infty$, то $\frac{1}{r_{1,2}} \rightarrow 0$. Эту функцию можно аппроксимировать с помощью некоего полинома.

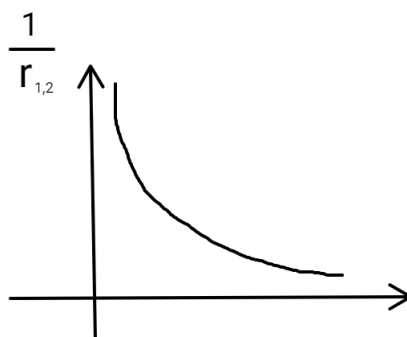


Рис. 2.1. График $\frac{1}{r_{1,2}}$

Конструкция довольно тяжёлая для своей реализации. Для того, чтобы это исправить, можно брать значение для $r_{1,2}$ не от нуля, а от малой δ конечной величины, и рассматривать часть правее значения $r_{1,2}$ (Рис. 2.2).

Для нахождения наилучшей аппроксимации можно использовать подходы с использованием вариационных принципов, которые сводят поиск к нахождению экстремумов для данной задачи.

Нахождение оптимальных выражений для данной задачи.

Есть оператор Гамильтона H_e и конкретное выражение 2.10, и на основе этого выражения построен соответствующий функционал энергии. В рамках этого функционала энергии варьируем функцию (которая входит под символ интеграла) и рассматриваем всё множество тех значений функционала энергии, которые будут получаться на множестве пробных волновых функций, рассматриваемых для данной задачи.

Для решения проблемы задания этих пробных волновых функций можно обратиться к физической сути задачи о молекулярных системах в квантовой химии. А именно, имеется некая совокупность ядер, в поле которых находится система электронов - описание этой системы электронов в фиксированном поле ядер и должно быть осуществлено.

Описание: система ядер (положительно заряженных центров), вблизи каждого ядра электронная плотность должна примерно соответствовать тому, что должно быть в атомах - приблизительно то же, что и в атомных системах. Если рассматривать те области пространства, которые достаточно далеки от ядер, т.е. периферию молекулярной системы, то в этом случае совокупность ядер будет также взаимодей-

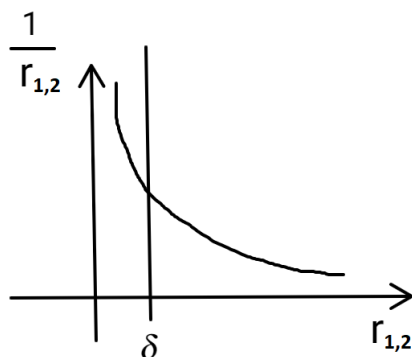


Рис. 2.2. Тяжелая конструкция, использование δ

ствовать с электронами, находящимися в этой периферической области.

Доминирующий вклад не только ядра, но и все остальные электроны, кроме рассматриваемого. получается картина, которая отвечает поведению одного электрона, находящегося в поле заряда (для нейтральной молекулы) одного положительного единичного заряда. Следует либо построить пробную волновую функцию таким образом, чтобы она отвечала областям, близким к ядрам, либо построить функцию таким образом, чтобы она отвечала той области, которой отвечает периферия рассматриваемой системы.

Это исходная конструкция. Можно написать волновую функцию, которая бы отвечала системе невзаимодействующих, либо слабо взаимодействующих электронов. Межэлектронное взаимодействие практически отсутствует, т.к. расстояние между электронами существенно больше, чем расстояние между ядром и электроном. Данное утверждение можно обосновать и сказать, что каждый электрон в молекулярной системе может быть описан своей одноэлектронной волновой функцией. А т.к. это система не взаимодействующих электронов, то волновая функция системы Φ может быть записана в виде произведения:

$$\Phi = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \quad (2.13)$$

где N - последний электрон в системе.

Поменяем функцию (2.13) так, чтобы было электронное взаимодействие.

Пробная волновая функция

Произведение (2.13) можно рассматривать как пробную волновую функцию, которую можно использовать в рамках вариационного метода. Вид отдельных одноэлектронных функций пока не известен. Они будут меняться, и будет получаться тот или иной результат и искомое то произведение, которое даёт минимум функционала энергии.

Напишем функционал энергии:

$$\langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N | H_e | \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N \rangle \quad (2.14)$$

Волновая функция должна быть нормирована. Значит, необходимо написать интеграл для этого произведения (2.14), т.е. вместо оператора Гамильтона H_e должен стоять просто единичный оператор:

$$\langle \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N | 1 | \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N \rangle \quad (2.15)$$

В этом случае появляется произведение $\varphi_1 \varphi_1$ - интегрирование по переменным первого электрона; появляется произведение $\varphi_2 \varphi_2$ - интегрирование по переменным второго электрона и т.д. И очевидно, что каждую из этих одноэлектронных функций можно нормировать на единицу. И в целом, весь интеграл (2.15) будет равен единице, если каждая отдельная функция нормирована на единицу.

В функционале энергии (2.14) встречаются одноэлектронные операторы - сумма вторых частных производных для определённого электрона, к примеру для первого - $T_e(1)$ (далее будет подразумеваться, что уже написаны координаты для первого электрона). Если его подставить в интеграл (2.14), то получится:

$$\langle \varphi_1 | T_e(1) | \varphi_1 \rangle$$

а кроме того интегрирование попеременно и всех остальных электронов

$$\langle \varphi_2 \dots \varphi_N | \varphi_2 \dots \varphi_N \rangle$$

– эти функции нормированы на единицу, а значит

$$\langle \varphi_2 \dots \varphi_N | \varphi_2 \dots \varphi_N \rangle = 1$$

В итоге для всех электронов появится сумма интегралов φ_i , оператор кинетической энергии по переменной электрона $T_e(i)$, и снова функция φ_i :

$$\sum \langle \varphi_i | T_e(i) | \varphi_i \rangle \quad (2.16)$$

Аналогично можно поступить далее. Кроме оператора кинетической энергии есть ещё оператор $\frac{1}{r_{1,2}}$ - кулоновское взаимодействие первого и второго электронов. В этом случае задачу можно рассматривать точно таким же образом. Для первого слагаемого оператора $\frac{1}{r_{1,2}}$ можно написать:

$$\langle \varphi_1 \varphi_2 | \frac{1}{r_{1,2}} | \varphi_1 \varphi_2 \rangle \quad (2.17)$$

Все остальные сомножители можно также вынести в отдельный интеграл, проинтегрировать с учётом того, что одноэлектронные функции нормированы на единицу.

Нужно помнить, что имеется сумма слагаемых - сумма отдельных кулоновских операторов взаимодействия. Эта сумма имела вид: $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$. Для интегралов (2.17) получим сумму двухэлектронных интегралов:

$$\sum_{i<j} \langle \varphi_i \varphi_j | \frac{1}{r_{i,j}} | \varphi_i \varphi_j \rangle \quad (2.18)$$

Весь функционал энергии будет представлен в виде суммы одноэлектронных интегралов (относящихся к кинетической энергии). Кроме того, будут одноэлектронные интегралы с теми операторами, которые содержат переменные только лишь одного электрона - операторы электрон-ядерного взаимодействия, i -й электрон взаимодействует со всеми ядрами в данной молекулярной системе. Также будут двухэлектронные интегралы вида (2.18).

Далее можно выписать полностью функционал энергии и воспользоваться вариационным принципом. Написать вариацию функции $\delta \varphi_i$, вариацию слагаемого функции $\delta \varphi_j$ и остальные слагаемые выражения (2.18) с вариациями, т.е. с некоторыми приращениями/изменениями этих функций. Потом собрать те члены, которые выступают в качестве сомножителя для определенной вариации, и воспользоваться условием экстремума - соответствующий коэффициент перед определенной вариацией приравнять нулю и получить условие экстремума. Первые шаги к построению волновых функций многоэлектронных систем были сделаны именно на этом пути.

Волновая функция метода Хартри

Изначально, Хартри вместе со своей женой занимались квантово-механическими расчётами, потом переключились на расчёт молекулярных систем, которые представлялись волновыми функциями, записанными в виде произведения одноэлектронных функций (2.13). Такая функция, записанная в виде произведения, получила название по своему происхождению - *волновая функция метода Хартри*. Она пригодна для расчётов. Но возникла неприятность - на расчётах атома лития возникла проблема, которая не соответствовала задачам вариационного подхода. А именно, среднее значение функционала энергии оказалось (при оптимальных волновых функциях) ниже, чем было получено экспериментально. Т.е. получили значение, которое противоречило вариационному принципу - получилась оценки не «сверху», а «снизу» от точного значения.

Возникла проблема - каким образом исправить эту конструкцию, либо перейти

к другим конструкциям. Экспериментальное значение оказалось несопоставимо ниже того, что получалось на основе расчёта, поэтому в рамках задач относящихся к рассмотрению молекулярных систем начали активно обращать внимание на то, что волновая функция для системы электронов должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов электронов.

Поначалу, антисимметричность была тем моментом, который приводил к некоторым новым сложностям. Возникла проблема - по части перестановок индексов электронов волновая функция должна быть антисимметрична, а по другой части перестановок она, наоборот, должна быть симметрична. Это касалось только тех функций, которые были лишь функциями пространственных переменных.

Но в 1940-х годах наряду с тремя пространственными переменными для каждого электрона был введён ещё один дополнительный индекс, имеющий смысл переменной, который (как было установлено позже) соответствовал спину электрона. В этом случае удалось свести задачу к более простой конструкции, в которой волновые функции были антисимметричны по всему набору переменных электронов данной системы.

Т.е. волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок индексов электронов в выражениях (2.18), о которых шла речь ранее.

Если есть функция $\varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)$, то эту функцию нужно преобразовать. Во-первых, нужно посмотреть на все возможные перестановки индексов электронов. $\varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_3(3)$. Аналогично можно переставить любую пару, сначала переставить первый и второй электрон, а потом второй и третий, и т.д. Воспользоваться всеми возможными перестановками. Этих перестановок будет $3! = 6$.

Если взять линейную комбинацию этих произведений, полученных из исходной функции с помощью всех возможных перестановок с учётом соответствующего знака (-1) , который определяет чётность перестановки. Если перестановка нечётная, то $(-1)^n$, если перестановка чётная, то $(+1)^n$.

Если взять сумму по всем таким функциям

$$\langle \sum (-1)^n \varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_3(3) \rangle,$$

то в итоге получим определитель, который будет иметь вид:

$$D = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\varphi_2(1)\varphi_3(1) \\ \varphi_1(2)\varphi_2(2)\varphi_3(2) \\ \varphi_1(3)\varphi_2(3)\varphi_3(3) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Данный определитель также является возможным представлением волновой функции для системы трёх электронов. Но эта функция будет обладать свойством, которое требуется для системы электронов – быть выполнимым. А именно, эта волновая функция будет антисимметрична относительно перестановок индексов электронов. Если поменять в первой и второй строке определителя (2.19) индекс 1 на индекс 2, то, по существу, поменяем местами эти две строки. Из теории определителей это означает то, что определитель останется без изменений, но знак у него поменяется на противоположный. Далее, для всех остальных перестановок конструкция выполняется таким же образом. Следовательно, возможно получить функцию, которая удовлетворяет принципу антисимметрии. Действительно, расчёт, проведённый Хартри для антисимметричной волновой функции привёл к нормальной оценке «сверху».

Рассмотрим, что будет представлять собой нормировка функции (2.19), если эта функция построена из произведений, и каждое это произведение взято в отдельности с нормированными одноэлектронными функциями; а также, что получится при взятии интеграла: $\langle D|D \rangle =$, если данную функцию нормировать.

Ещё одно свойство определителей: можно брать линейные комбинации отдельных столбцов для этой задачи. Это означает, что возможно с помощью перехода к линейным комбинациям выбрать вместо исходных функций такие функции (линейные комбинации), которые будут взаимно ортогональными и одновременно нормированными на единицу. Поэтому функции, выписанные в выражении (2.19), одноэлектронные и взаимно ортогональны:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Нормировочный интеграл для функции (2.19):

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) | \varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_3(3) \rangle$$

Произведение $\varphi_1(1)\varphi_2(1) = 0$ (т.к. функции взаимно ортогональны). Для того, чтобы получился ненулевой результат справа и слева функции

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) | \varphi_1(2)\varphi_2(1)\varphi_3(3) \rangle$$

должны стоять одинаковые произведения. Тогда получится выражение

$$\langle \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) | \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \rangle \equiv 1$$

Появится столько интегралов с одинаковыми правыми и левыми частями, сколько членов в определителе. Причём, если член в левой части появится с минусом/плюсом, то и член справа появится с минусом/плюсом. В итоге сумма таких слагаемых, которые будут одинаковыми в интегралах справа и слева, будет отвечать числу слагаемых в определителе (в детерминанте D).

Это будет означать, что нормировочный множитель для детерминанта D (2.19), в целом, будет получаться: функция (2.19) умножена на $\langle D|D \rangle$. $\langle D|D \rangle = 3!$ (по количеству членов в определителе), т.е. в общем случае - $N!$

Для того, чтобы функция (2.19) была нормированной, нужно перед определителем поставить множитель $\frac{1}{\sqrt{3!}}$ или $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ в общем случае.

Получим выражения для одноэлектронных интегралов и для двухэлектронных интегралов - также проводя разложение определителя, но уже с учётом того, что эти определители нормированы на единицу. В итоге получится выражение для функционала энергии. После этого в функционале энергии можно провести вариацию одноэлектронных функций и считать, что коэффициенты перед вариациями независимых функций (и, соответственно, независимых вариаций) можно приравнять к нулю. Получить тем самым те соотношения (уравнения), которые будут отвечать функциям, дающим экстремум функционала энергии.

Получается громоздкая функция, которая выполняется без труда: надо построить функции, выписать соответствующую нормировку этих функций и после этого написать отдельные слагаемые функционала энергии для одноэлектронных интегралов и для двухэлектронных. После этого провести вариацию соответствующих функций (т.е. дать линейное приращение соответствующим функциям) и на основе результирующих выражений получить уравнение для *экстремалей* (т.е. для тех функций, которые дают экстремум) соответствующего исходного функционала энергии данной задачи.

Лекция 3. Условия экстремума функционала энергии

Одноэлектронные волновые функции

Был предложен переход от волновой функции, точной для молекулярной системы, к модельной задаче, в которой каждый электрон (в случае рассмотрения электрон-волнового уравнения) описывается своей волновой функцией. Это нестрогая идея для поиска решения молекулярного уравнения Шрёдингера, но она может служить вспомогательным построением, дающим возможность перейти к рассмотрению более сложных конструкций путём уточнения тех исходных положений, которые получены в одноэлектронном приближении.

В одноэлектронном приближении волновая функция записывается в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных волновых функций (находятся в детерминанте, который построен из одноэлектронных функций), которые должны отображать наличие спина. Из квантовой механики существование собственного момента количества движения - это конструкция, которая связана с построением неоднocomпонентной волновой функции.

Волновая функция многоэлектронной системы - это функция, обладающая особыми свойствами, которые у скалярной функции отсутствуют. В частности, волновые функции для одной частицы (электрона) представляются в виде *двухкомпонентных* функций. Это векторы, которые задают волновые функции всего одной частицы (электрона). Для простоты обычно выписывают не двухкомпонентные функции, а только функции умноженные на спиновые функции α и β . Это некоторая условность, которая по своим характеристикам и поведению похожа на то, что должно отвечать действительной одноэлектронной функции двухкомпонентной функции.

Определитель, который отображает волновую функцию многоэлектронной молекулярной системы, должен быть построен из функций, которые учитывали бы наличие двойственного характера функций отдельных электронов в многоэлектронной системе. Эти функции можно записать в виде пространственной функции, умноженной на соответствующий множитель (α или β), и работать с подобным представлением. Итак, имеется определитель; линейная комбинация строк/столбцов в определителе будет приводить к соответствующему изменению определителя с точностью до постоянного множителя, который зависит от коэффициентов этих линейных комбинаций и т.д. Сложение двух столбцов или их разность не меняет определителя и

прочие свойства.

Чтобы получить наилучшие волновые функции, которые были бы наиболее близки к точным функциям при представлении их в виде определителя, потребуется найти выражение для функционала энергии, и, используя вариационный принцип, найти наилучшую в данном представлении волновую функцию. В функционале энергии будут фигурировать различные интегралы.

Допустим, имеется исходный оператор Гамильтона H :

$$H = \sum_{i=1}^N t_i + \left(- \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \right), \quad (3.1)$$

где t_i - оператор кинетической энергии для одного электрона; $-\sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ - сумма взаимодействия i -го электрона с ядром α (с минусом для того, чтобы подчеркнуть различие зарядов); множитель $\frac{1}{2}$ нужен, чтобы члены $\frac{1}{r_{1,2}}$ и $\frac{1}{r_{2,1}}$ не повторялись.

В выражении для оператора Гамильтона (3.1) имеем совокупность одноэлектронных слагаемых, которые можно записать как сумму одноэлектронных слагаемых:

$$\sum_{i=1}^N h(i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} g(ij) \quad (3.2)$$

Первое слагаемое в выражении (3.2) - это кинетическая энергия для каждого электрона, второе слагаемое - взаимодействие с ядрами для каждого электрона. Эти операторы одинаковы по своему аналитическому виду и отличаются друг от друга только нумерацией соответствующих электронов. Первая часть в выражении (3.2) $\sum_{i=1}^N h(i)$ получается одним и тем же для всех электронов, но зависит от координат каждого отдельного электрона.

Итак, есть одноэлектронные, двухэлектронные и нольэлектронные слагаемые, которые будут определять постоянные величины, характеризующие начало отсчёта для энергии. При использовании волновой функции в виде определителя появятся интегралы с одноэлектронными и с двухэлектронными операторами. Например, интегралы вида

$$\langle D | h(t) | D \rangle \quad (3.3)$$

Их интегрируют по переменным всех электронов. Определитель построен из одноэлектронных функций. За счёт перехода к соответствующим линейным комбинациям

всегда можно эти одноэлектронные функции выбрать так, что они будут взаимно-ортогональны, нормировать их, и они станут ортонормированными функциями.

Возьмём слагаемое с определённым значением номера электрона (1): $\langle D|h(1)|D\rangle$. Определитель может быть записан следующим образом (запишем первые 2 строки):

$$\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_N(2) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

Если в выражении (3.3) стоит оператор лишь для первого электрона, то этот оператор будет действовать только на функции, которые фигурируют в первой строке определителя:

$$\begin{vmatrix} h\psi_1(1) & h\psi_2(1) & h\psi_3(1) & \dots & h\psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_N(2) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

Для того, чтобы произвести вычисления этого интеграла, необходимо провести разложение выражения определителя (3.5) по первой строке. Это будет сумма слагаемых $h\psi_i(1)$, умноженная на алгебраическое дополнение этого элемента $A_i(2, 3 \dots N)$ – определитель, зависящий от переменных 2, 3 ... N -го электрона. Получили исходное разложение:

$$\sum_i h\psi_i(1) \cdot A_i(2, 3 \dots N), \quad (3.6)$$

Оно относится к выражению (3.3) со значением номера электрона 1. Далее, нужно умножить слева выражение (3.6) на такое же разложение определителя (например, по первой строке, чтобы иметь функции от координат первого электрона) и проинтегрировать по всем переменным. Интегрирование по всем переменным, кроме первого, приведёт к тому, что эти алгебраические дополнения (3.6) будут взаимно-ортогональны.

Если есть функция ψ_j , и у неё алгебраическое дополнение составлено из каких-то других функций A_j : $\langle \psi_j A_j \rangle$, то соответственно эти два определителя - A_j и определитель из выражения (3.6) будут взаимно-ортогональны. При интегрировании по переменной второго и т.д. электронов получится число и интеграл $\langle \psi_j | h | \psi_i \rangle$. Т.к. вышеприведённые определители окажутся взаимно-ортогональны, то индексы j и i окажутся одинаковыми: $\langle \psi_i | h | \psi_i \rangle$. Далее записывается сумма по i по всем функциям, которые были в первой строке исходного определителя выражения (3.5):

$$\sum_i \langle \psi_i | h | \psi_i \rangle \quad (3.7)$$

Останется интеграл $\langle A_i | A_i \rangle_{2,3\dots N}$. Это будут определители не исходного N -го порядка (где было N электронов), а определители на единицу меньшего порядка $N - 1$. Эти интегралы, как и при нормировке исходной функции, будут равны:

$$\langle A_i | A_i \rangle_{2,3\dots N} = (N - 1)! \quad (3.8)$$

Сама исходная функция, построенная в качестве определителя, даёт величину $N!$, значит, нормировочный множитель для функции будет - $\frac{1}{\sqrt{N!}}$. Учитывая множитель в выражении (3.6), в качестве множителя останется $\frac{1}{N}$. Но таких членов будет получаться N , т.к. идёт суммирование по всем i . Получилась простая конструкция для одноэлектронных операторов.

Выделяется совокупность слагаемых, которая будет представлять собой сумму одноэлектронных операторов $\psi_i | h | \psi_i$, а множители $A_i(2, 3\dots N)$ убираются за счёт нормировочного множителя для исходной N -электронной волновой функции.

Такого же типа разложение (3.6) можно использовать и в том случае, когда рассматриваются двухэлектронные операторы. В выражении (3.6) существенно, что разложение нужно будет проводить не по первой строке (3.5), а по первым двум строкам — воспользоваться общей формулой:

$$D = \sum_{i < j} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_j(1) \\ \psi_i(2) & \psi_j(2) \end{vmatrix} \cdot A_{ij}, \quad (3.9)$$

где A_{ij} - алгебраическое дополнение для определителей (детерминантов) второго порядка.

Когда проводится разложение по первой строке (3.6), алгебраическое дополнение из выражения (3.5) является минором. Аналогичное положение и во втором случае (3.9), когда фигурируют двухэлектронные операторы. В этом случае алгебраическое дополнение есть минор:

$$A_{ij} \rightarrow M_{ij}(-1)^{1+2+i+j}$$

(1 и 2 в степени - это первая и вторая строки. Это всё, что потребуется для вычисления соответствующих интегралов, которые входят в функционал энергии

Двухэлектронный оператор действует на функцию, которая выписана в выражении (3.9), в частности, именно на этот определитель второго порядка из выражения (3.9). В итоге останутся двухэлектронные интегралы, которые будут зависеть от функций с индексами i и j . Будут появляться интегралы типа $\langle ij|g|ij\rangle$ и интегралы типа $\langle ij|g|ji\rangle$ (данный интеграл связан с перестановкой индексов i и j).

Интеграл $\langle ij|g|ij\rangle$ получается из двух основных диагоналей определителя (3.9) – произведения функций $\psi_i(1)\psi_j(2)$, и будет иметь положительный знак. Интеграл $\langle ij|g|ji\rangle$ получается из одной основной диагонали произведения функций $\psi_i(1)\psi_j(2)$ и второй диагонали $\psi_j(2)\psi_i(1)$. Поэтому такой интеграл будет иметь отрицательный знак. В результате получается два интеграла:

$$+\langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle \quad (3.10)$$

Используя выражения для разложения определителя либо по первой строке, либо по первым двум строкам можно получить выражение для функционала энергии E . Это выражение будет иметь вид:

$$E = \sum_i \langle i|h|i\rangle + \sum \{ \langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle \}, \quad (3.11)$$

где сумма интегралов $\langle i|h|i\rangle$ является суммой интегралов по переменным одного электрона (т.е. сумма одноэлектронных интегралов с суммированием по i);

$$\sum \{ \langle ij|g|ij\rangle - \langle ij|g|ji\rangle \} \quad (3.12)$$

Это сумма слагаемых для двухэлектронной части; $\frac{1}{2}$ - множитель перед двухэлектронной частью, связанный с тем, что в первой её части в функции g есть выражения $\frac{1}{r_{12}}$ и $\frac{1}{r_{21}}$ (множитель $\frac{1}{2}$ можно убрать, если написать условие $i < j$, но использованный вариант более удобный).

Интегралы, которые выписаны в выражении (3.12) - двухэлектронные. Для более детального рассмотрения необходимо выяснить, каким образом функции, фигурирующие в этих интегралах, будут связаны со спиновыми частями - т.е. каким образом спин будет отображаться в значениях величин соответствующих интегралов. Выписанное ниже выражение (3.13) – это те же самые интегралы, представленные в явном виде с теми же одноэлектронными функциями.

$$\int \frac{\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\psi_i(1)\psi_j(2)}{r_{12}} \delta\tau_1 \delta\tau_2 \quad (3.13)$$

$$\int \frac{\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\psi_j(1)\psi_i(2)}{r_{12}} \delta\tau_1 \delta\tau_2 \quad (3.14)$$

В выражении (3.13) выписан интеграл, который зависит от функций ψ_i и ψ_j . Но в этом интеграле функция, зависящая от переменной первого электрона, одна и та же: $\psi_i^*(1)$ и $\psi_i(1)$. Этот интеграл можно записать не с функциями, а с электронной плотностью, которая отвечает соответствующему выражению для одноэлектронной функции ψ_i (3.15):

$$\rho_i(1) = \psi_i^*(1)\psi_i(1) \quad (3.15)$$

Тогда интеграл из выражения (3.13) будет представлять собой произведение плотности для первого электрона на произведение плотности второго электрона, делённое на r_{12} и интегрированное по переменным первого и второго электрона:

$$\int \frac{\rho_i(1)\rho_j(2)}{r_{12}} \delta\tau_{12} \quad (3.16)$$

Выписанное выше выражение (3.16) – это классическое электростатическое выражение — *кулоновское взаимодействие* двух распределённых в пространстве зарядов. По этой причине интеграл (3.13) получил название *кулоновского интеграла*.

Второй интеграл (3.14) обладает более сложной структурой, т.к для первого электрона есть функции ψ_i и ψ_j , где плотность, которая отвечает первому электрону будет равна:

$$\tilde{\rho} = \psi_i^*(1)\psi_j(1) \quad (3.17)$$

Это условное название плотности, т.к. сюда входит произведение двух функций, которое может быть в отдельных областях пространства не только положительным, но и отрицательным. Но плотность, по определению, должна быть неотрицательной величиной.

В итоге, получаются кулоновский интеграл, обменный интеграл и слагаемое, которое отвечает одноэлектронному оператору.

Условия экстремума функционала энергии

Нужно рассмотреть условия экстремума функционала энергии. Для этого нужно написать *вариацию функционала* — дать функциям, которые входят в эти интегральные выражения, некие приращения. Эти приращения собрать воедино, чтобы посмотреть, к чему приводят условия экстремума для такого набора приращений в соответствующих интегралах.

Дальше в функционале энергии в выражении (3.12) нужно рассматривать приращение функций ψ_i и ψ_j , и для одноэлектронного интеграла

$$\sum_i \langle i|h|i \rangle$$

– также приращение функций ψ_i . Полное выражение для этих приращений будет отвечать подобного типа интегралам (3.11) с приращениями и слева и справа от символа оператора. Эти выражения должны получиться для приращения функций слева и справа эквивалентными, а выражения для соответствующих интегралов, которые зависят от переменных первого и второго электронов, можно рассматривать воедино.

В итоге получаются выражения для приращений функционала энергии, и воспользовавшись условием, что подынтегральные выражения, фигурирующие в качестве коэффициентов перед приращениями (вариациями) отдельных функций, входящих в эти интегралы, должны (для экстремумов) обращаться в ноль, можно прийти к уравнениям, которые будут определять экстремальные (наилучшие) значения соответствующего функционала энергии. Они будут определять наилучшие функции, т.е. уравнения будут определять *экстремали* соответствующего функционала энергии.

В итоге получается совокупность уравнений, которые будут фигурировать в качестве коэффициентов перед соответствующими вариациями. Данные уравнения будут иметь вид: одноэлектронный оператор, зависящий от переменных первого электрона «+» оператор суммы кулоновских интегралов (3.11) (после вариации и выделения коэффициентов, в результате которого интегрирование останется только по переменным второго электрона), «-» обменный интеграл. Это выражение должно равняться дополнительному слагаемому, которое возникает исходя из условия экстремума:

$$\left\{ h(1)\psi_i(1) + \sum \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} \delta\tau_2 \psi_i(1) - \sum \int \frac{\psi_i^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} \delta\tau_2 \psi_j(1) \right\} =$$

$$= \int \left(E - \sum \lambda_{i,j} \langle \psi_i(1) | \psi_j(1) \rangle \right) \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} \delta\tau_2 \psi_i(1) \quad (3.18)$$

– это интеграл по переменным второго электрона, а также функция, зависящая только от первого электрона; данный интеграл носит название *кулоновского оператора*.

Разбор дополнительного слагаемого выражения (3.18).

Допустим, есть функционал энергии, который представляет собой совокупность некоторых интегралов. Этот функционал энергии варьируется (меняется) при изменении составляющих (или входящих в составляющие) интегралы функций. Но должно сохраняться условие, что одноэлектронные функции должны быть ортонормированы. Тогда, вариация энергии (при дополнительных условиях) эквивалентна вариации функционала, который определяется этими дополнительными условиями λ_{ij} :

$$\int (E - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \psi_i(1) | \psi_j(1) \rangle) \quad (3.19)$$

Т.е. появляется необходимость рассмотрения не только функционала энергии, а функционала энергии при дополнительных условиях, которые определяются выражением

$$\sum_{i,j} \lambda_{i,j} \langle \psi_i(1) | \psi_j(1) \rangle$$

которое при вариации приводит к появлению в уравнениях, определяющих *экстремали* следующего выражения

$$- \sum \lambda_{ij} \psi_i(1)$$

Это то, что может быть получено при рассмотрении функционала энергии на функциях, представленных в виде определителя. Но при дополнительном условии, что функции, входящие в волновые функции (пробные волновые функции, представленные в виде определителя) являются взаимно-ортogonalными и нормированными на единицу.

В данных уравнениях неизвестные функции входят под символы интегралов, т.е. появляются некие интегральные выражения и уравнения, которые определяют эти функции. Такие уравнения являются *интегро-дифференциальными* уравнениями. Они содержат и интегральные, и дифференциальные составляющие (оператор кинетической энергии $\hat{h}(1)$ входит в уравнение, а это вторые частные производные по переменным соответствующего электрона).

При решении этой проблемы можно воспользоваться итерационным методом для того, чтобы найти, что должно получаться при решении данных уравнений. Можно исходя из общих соображений (для молекулы предположение, что она образована из атомов, поэтому при рассмотрении молекулярной системы могут фигурировать атомные волновые функции) подставить в интегралы (3.18) функции, которые являются решениями *атомной задачи*.

Решение атомной задачи проще, т.к. имеется высокая симметрия потенциалов. Воспользовавшись этой симметрией, можно получить в общем виде выражение для функций, являющихся решением для атомных задач.

Идея в том, что каждый электрон находится где-то в поле остальных электронов и взаимодействует с ними. Меняется поведение электронов при изменении положения других электронов. Но в исходном предположении предполагается, что все остальные электроны воздействуют как среднее поле, действующее на данный электрон.

Эта идея принадлежала Хартри. Но волновая функция была написана без антисимметризации. Приближённая волновая функция для последующего построения функционала энергии записывалась в виде определителя. Дальше идёт работа с представлением различных выражений (в частности, с выражением для энергии с такой функцией), введение различных функционалов (прежде всего - энергии) и рассмотрение для функционала энергии тех условий, которые приводят к экстремалиям этого функционала энергии при дополнительных условиях нормировки и ортогональности одноэлектронных функций.

Полученное уравнение можно решить итерационным путём, воспользовавшись атомными функциями в этих интегралах (3.18). Значения этих интегралов находятся как функции переменных первого электрона, решается соответствующая система уравнений, получаются функции $\psi_i(1)$ и $\psi_j(1)$. Полученные функции вновь подставляются в выражения для интегралов, проводится интегрирование, находятся функции, зависящие от первого электрона и т.д.

Неизвестно, как можно найти функциональные решения для этих уравнений, даже если интегралы (выписанные в выражении (3.18)) можно записать как некие функции переменных первого электрона. Это непростая задача - представить эти функции хотя бы в приближённом аналитическом виде.

Процедура решения задачи получила название *метода самосогласованного поля*, т.к. решения, которые получаются после нескольких итераций, должны совпадать с теми функциями, которые подставляются в выражения для интегралов. Т.е. функции в интегралах и на выходе должны быть одними и теми же.

Предложены упрощения, которые позволяют находить эти решения в аналитически представимом виде. Задача сводится в этом случае к итерационному решению такого типа уравнений. Т.к. для неантисимметризованной функции они были получены Хартри, а для антисимметризованного варианта они были получены Фоком сами уравнения получили название *уравнения Хартри-Фока*.

Вся конструкция сводится к тому, чтобы получить одноэлектронные функции, из которых дальше можно попробовать построить многоэлектронные функции, считая что определитель, которым в начале воспользовались, будет начальным приближением в рамках вариационного метода. А потом этот метод можно уточнять, переходить к более сложным вариантам, но оставаясь в рамках начального электронного варианта, который был использован для построения метода Хартри-Фока.

Лекция 4. Метод Хартри-Фока-Роотхана

Выражение для функционала энергии

Получим уравнения, которые определяют одноэлектронные волновые функции или орбитали при представлении волновой функции многоэлектронной системы в виде определителя (детерминанта). Этот определитель предполагается нормированным на единицу. Тогда возникает необходимость нахождения экстремумов энергии (минимума) и функционала энергии, который зависит от одноэлектронных волновых функций, от орбиталей. Это функционал, приводящий к минимуму энергии системы при расчете этой энергии в рамках квантовой механики.

Уравнения, определяющие экстремали, определяют также одноэлектронные функции, и в силу своей конструкции зависят нелинейным образом от одноэлектронных функций, от орбиталей. По этой причине они являются достаточно сложными для решения этих уравнений, которые являются не только дифференциальными, как это характерно для уравнений Шредингера, но и интегро-дифференциальными. Незвестные функции фигурируют в уравнениях в качестве производных и в качестве подинтегральных выражений.

Выражение для функционала энергии представляет собой:

$$E = \sum_i \langle i | h(1) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \right\} \quad (4.1)$$

В выражении для энергии появляется множитель $\frac{1}{2}$, так как изначально волновая функция записана в виде определителя:

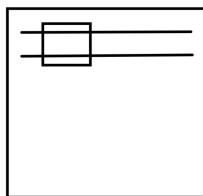


Рис. 4.1. Волновая функция в виде определителя

Проводится разложение сначала определителя для двухэлектронной части по определителям 2-го порядка. То есть:

$$\sum \left| \begin{matrix} Y_i(1)Y_j(1) \\ Y_i(2)Y_j(2) \end{matrix} \right| A_{ij}, \quad (4.2)$$

где A – это алгебраическое дополнение (минор, умноженный на числовой множитель, представляющий собой $-1^{1+2+i+j}$). Получили результат для определителя, разложили в ряд, но в этом ряду $i < j$:

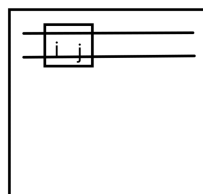


Рис. 4.2. $i < j$

Будет определитель 2-го порядка, у которого первый индекс меньше, чем второй. Равенство не будет в силу того, что это определитель. Но выражения симметричные, перестановка индексов i и j ничего не изменит в выражении для интеграла, поэтому интеграл останется без изменений. В этом случае при суммировании независимых по i и по j возникает удвоенное выражение. Откуда и возникает коэффициент $\frac{1}{2}$.

Итог конструкции для функционала энергии:

1. Распределение по индексам $i < j$.
2. Учет, что при перестановке этих индексов в выражении ничего не изменится, интегралы останутся без изменений.
3. Введение неравенства только лишь i и j друг к другу.
4. Появление множителя $\frac{1}{2}$.

Вариации одноэлектронных функций

Далее следует процесс выписывания того, что будет получаться при соответствующих линейных приращениях для соответствующих одноэлектронных функций. В итоге появляются интегралы, например, когда фигурируют вариации функций:

$$E = \sum_i \langle \delta i | h(1) | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \langle \delta i j | i j \rangle - \langle \delta i j | j i \rangle \right\} \quad (4.3)$$

Следует тривиальное требование, что коэффициент перед вариацией независимой функции должен обращаться в ноль. Это и приводит к уравнению на соответствующие экстремали:

$$h(1)\varphi_i + \sum_l (J_l - K_l)\varphi_i = \varepsilon \varphi_i, \quad (4.4)$$

где $h(1)$ представляет собой *одноэлектронный оператор* – это:

- 1) оператор кинетической энергии одного электрона
- 2) оператор взаимодействия этого электрона с ядрами со всеми

То, что в этом выражении фигурирует только в буквенном виде, представляет собой интегрального оператора, который действует на функцию φ_i :

$$J_l \varphi_i = \int \frac{\varphi_l^x(2)\varphi_l(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_i(1) \quad (4.5)$$

Обменный оператор получается при обмене индексов, который фигурирует в функциях φ_l и φ_i . Т.е. переставляются функции, и под интегралом появляется выражение:

$$\int \frac{\varphi_l^x(2)\varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_l(1) \quad (4.6)$$

При этом $\varphi_l^x(2)\varphi_l(2)$ – это *классическая плотность распределения заряда одного электрона в пространстве*. Так как это распределение заряда взаимодействует с другим электроном, находящимся в какой-то точке, то будет кулоновский оператор 1-го электрона с распределенным в пространстве зарядом 2-го электрона.

Неизвестные функции, фигурирующие в данных операторах, достаточно сложно находить, т.к. эти функции фигурируют и в операторе h , в котором дифференциальный оператор 2-го порядка по переменным 1-го электрона, и в интегральных выражениях. Для решения проблемы предложили попробовать найти решение этих уравнений **итерационным** путем:

- 1) Использовать некое начальное приближение;
- 2) Подставить в эти интегралы, которые фигурируют в уравнениях, соответствующие функции, выбранные из примерных качественных и физических соображений;
- 3) Подставить в уравнения;
- 4) Найти соответствующие функции, которые получатся после интегрирования по переменному 2-го электрона
- 5) Найти соответствующее решение таких уравнений.
- 6) Далее эту процедуру повторить, а найденные функции вновь подставить в интегралы и т.д.

В итерационных процедурах предполагается, что достигается такой этап, на котором изначально выбранные функции совпадают с функциями, которые получаются в конце того или иного этапа. В данном случае решения при таком совпадении изначального вида функций с конечным являются **самосогласованными**. Поэтому уравнения, которые определяют эти функции, называются **уравнения самосогласованного поля**. Это связано с тем, что имеется поле распределения заряда соответствующего электрона в пространстве.

Исходная конструкция достаточно сложная, поэтому приходится выбирать эти функции и работать с ними на основании качественных соображений. Качественные соображения могут быть основаны лишь на построении того, что вблизи ядра в молекуле одноэлектронная волновая функция должна вести себя так, как функция ведет себя в атоме. Вблизи ядра электромагнитное поле, создаваемое этим ядром, будет доминирующим в определении поведения соответствующего электронного заряда. Поэтому вблизи ядра функция должна быть похожа на атомную функцию. Возможно утверждение в случае, когда расстояние между электроном и ядром является достаточно большим, когда влияние всего остатка молекулы, которое получается при удалении одного лишь выбранного данного электрона. Осадок, несущий единичный положительный заряд, можно аппроксимировать, т.е. представить при большом расстоянии между этими двумя образованиями как соответствующий точечный заряд противоположного электрона знака о зарядах.

Дальше можно использовать прием, который опирается на вариационный принцип квантовой механики — это представление каждой одноэлектронной волновой

функции в виде некоторой линейной комбинации известных заранее базисных функций. Данные функции, входящие в интегральные выражения и стоящие под символом производных, могут быть записаны как:

$$\varphi_i = \sum C_{in} X_n \quad (4.7)$$

Так как функции известны, интегралы вычисляются. Найдем, что представляют численные значения соответствующих интегралов. Определению подлежат только коэффициенты C . Поэтому целесообразно не проводить с самого начала вариацию функций, а находить экстремали. В этих случаях надо:

- варьировать данные коэффициенты
- воспользоваться условиями экстремума
- получить соответствующее уравнение для определения этих коэффициентов

Далее построение функции из одноэлектронных функций. Каждая из этих одноэлектронных функций – это линейная комбинация известных функций с коэффициентами, определяемыми из условий экстремали.

Метод Хартри-Фока-Роотхана

Одноэлектронный оператор действует на функцию φ_i , которая записана в виде линейной комбинации известных функций. И необходимо определить коэффициенты (численные величины), которые стоят в вышеуказанных линейных комбинациях. Для этого можно:

$$\langle X_k | h(1)\varphi_i + \sum_l (J_l - K_l)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4.8)$$

В этом случае эти функции уберут зависимость от пространственных переменных. В итоге получится:

$$\langle X_k | \frac{h(1)\varphi_i}{C_l \langle X_k | h | X_l \rangle} + \sum_l (J_l - K_l)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4.9)$$

При умножении данной конструкции слева на одну из функций этого набора будет уравнение, содержащее коэффициенты, а интегралы перед этими коэффициентами будут разными. Получится система уравнений, которая будет содержать неизвестные коэффициенты C . Можно воспользоваться изначально уравнениями Хартри-Фока.

Необходимо сначала сформулировать задачу нахождения экстремума, а не проводить преобразования. Ведь если преобразования подставить вместо функций в линейные комбинации известных функций с неизвестными коэффициентами, то это будет означать приближенность решения задачи. В итоге нужно изначально решить задачу о нахождении экстремума с переменными коэффициентами C .

Оператор Фока

$$F = h(1) + \sum (J_i - K_i) \quad (4.10)$$

Оператор Фока (или фокан) был введен Владимиром Александровичем Фоком, когда он использовал для представления волновой функции один определитель.

$$h(1)\varphi_i + \sum (J_i - K_i)\varphi_i = \varepsilon \varphi_i \quad (4.11)$$

Далее появится оператор:

$$\langle X_k | F | \varphi_i \rangle \quad (4.12)$$

Далее линейная комбинация:

$$\sum C_{kl} \langle X_k | F | X_l \rangle, \quad (4.13)$$

где $\langle X_k | F | X_l \rangle$ – численные коэффициенты в уравнениях Хартри-Фока. Для определения коэффициентов C_{kl} появится $\sum C_{kl} F_{kl}$ (где интегралы – матричные элементы оператора Фока). Получается система уравнений, позволяющая находить коэффициенты C_{kl} :

$$\sum C_{kl} F_{kl} = \sum_l \varepsilon_k \langle X_k | X_l \rangle, \quad (4.14)$$

где $\langle X_k | X_l \rangle = S$, т.е. интеграл перекрывания S_{kl} .

Можно воспользоваться утверждением для системы линейных уравнений – рассматривать вышеуказанную систему как систему линейных неизвестных коэффициентов уравнений. Затем подставить найденные для системы значения коэффициентов в операторы, которые фигурируют под символами интегралов. После чего повторить процедуру нахождения с новым оператором (фоканом) и перейти к решению задачи на уровне метода самосогласованного поля.

Волновая функция, которая изначально была использована и привела к методу Хартри-Фока – это функция, представленная в виде определителя. Это неточная,

приближенная функция или в рамках вариационного метода – пробная функция. Для приближения к точному решению можно воспользоваться системой линейных уравнений. Тогда при решении этой задачи получится система формально линейных уравнений.

Однако, так как записали орбитали как линейные комбинации известных базисных функций с неизвестными коэффициентами, то можно данный базис выбирать большей размерности (выбирать больше функций). Таким образом, можно приближаться к точному решению, но волновая функция все-равно записана в виде определителя. Значит, это опять приближенное представление, неточное решение задачи.

Метод конфигурационного взаимодействия

Самым простым способом приблизиться к точному решению – воспользоваться вариационным принципом при использовании достаточно широкого базиса. Если имеется N электронов, то в определитель Φ_i входит N одноэлектронных функций ($i = 1, 2, \dots, N$). Для представления данной конструкции можно взять линейную комбинацию функций, которая своим числом превосходит это значение i :

$$\sum C_{kl} X_k \quad (4.15)$$

В этой линейной комбинации будет больше функций, чем одноэлектронных функций, входящих в определитель. При решении системы таких уравнений получается набор коэффициентов для функций, которые входят в определитель, а также дополнительно некоторое количество наборов коэффициентов, которые не будут описывать функции, входящие в определитель, но будут обладать теми же свойствами.

В итоге, если функций можно получить больше, чем надо, то можно использовать эти функции, превосходящие число электрода, для построения достаточно большого числа определителей N -го порядка, где каждый отвечает некому распределению электронной плотности для N электронов.

При возможности построить данные линейные комбинации, которые будут определять определители из общей совокупности возможных определителей, можно уточнить исходную функцию Хартри-Фока. Для этого к функции Хартри-Фока, найденной при решении уравнений Хартри-фока, добавить линейную комбинацию тех

функций, оказавшихся избыточными. И к функции добавить совокупности тех определителей, которые можно построить на базисе и которые будут являться линейно независимыми по отношению к функции Хартри-Фока.

Исходя из достаточно широкого базиса можно построить совокупность определителей для нахождения лучшей функции вариационным путем. Для этого в линейной комбинации определителей попробовать определить оптимальные (экстремальные) коэффициенты:

- 1) Построить совокупность определителей N-го порядка для N электронной системы и взять линейную комбинацию:

$$\sum_m C_m D_m$$

- 2) Сформулировать задачу о нахождении экстремума при изменении коэффициентов C;
- 3) Написать выражение для энергии с волновой функцией:

$$E = \sum_{m,n} \langle D_m | H_e | D_n \rangle C_m^* C_n \quad (4.16)$$

Из числа множества функций, которые можно построить на линейных комбинациях $C_m D_m$, можно выбрать лишь часть на основании каких-то физических соображений.

- 4) Написать вариацию данного выражения:

$$\delta E = \sum_{m,n} \langle D_m | H_e | D_n \rangle C_m^* C_n \quad (4.17)$$

- 5) Воспользоваться условием, которое учитывает взаимную ортогональность и нормированность отдельных функций:

$$-\sum_m \lambda_{mn} \langle D_m | D_n \rangle \quad (4.18)$$

Необходимо учесть, что определители при решении задач Хартри-Фока, составленные из одноэлектронных функций, будут взаимно ортогональные

Определители задаются набором тех индексов, которые характеризуют орбитали. Допустим, для трехэлектронной задачи выбрали три функции 1,2,3, а при решении получили φ_4 и φ_5 . Тогда возможно обозначение определителей:

$$(1,2,3)$$

$$(1,2,4)$$

$$(1,4,5)$$

Каждый из этих определителей отвечает некому заполнению орбиталей, т.е. входят в определитель орбитали. Такой тип заполнения определителей называется **электронная конфигурация**. **Электронная конфигурация** – это указание того, какие одноэлектронные функции входят в соответствующий детерминантный вариант представления волновой функции.

Линейная комбинация разных конфигураций называется **функцией метода конфигурационного взаимодействия**. Если функция написана в виде линейной комбинации функций отдельных конфигураций, то эта функция будет являться функцией метода конфигурационного взаимодействия.

Таким образом, волновая функция в виде линейной комбинации функций отдельных конфигураций и нахождение экстремума функционала энергии для такой линейной комбинации – система уравнений для определения коэффициентов C . Эта система позволяет выбрать среди наборов коэффициентов тот, который будет давать минимум функционала энергии для данной конкретной задачи.

Для молекулярных систем, содержащих число атомов в пределах 10, число конфигураций, используемых в этих линейных комбинациях, может достигать до 10^6 . Но возможны такие построения, которые позволяют отобрать среди возможного перечня всех конфигураций только те, которые будут давать наибольший вклад.

Метод Хартри-Фока порождает совокупность одноэлектронных функций орбиталей, из которых строятся линейные комбинации, которые порождают метод конфигурационного взаимодействия.

Метод многоконфигурационного самосогласованного поля

Данный метод представляет собой метод нахождения почти точной волновой функции. Он может учесть обе конструкции – метод Хартри-Фока и метод конфигурационного взаимодействия. Это происходит следующим образом:

- 1) При имеющемся базисе строятся линейные комбинации базисных функций – это будут орбитали.

При этом неизвестны значения коэффициентов. Но в этих линейных комбинациях можно варьировать либо менять коэффициенты.

- 2) Из этих орбиталей строятся определители с неизвестными коэффициентами в данных орбиталях.

При этом линейные комбинации будут опять содержать некие коэффициенты, которые можно менять.

Таким образом, менять коэффициенты можно в представлении орбиталей и в линейных комбинациях, стоящих перед определителем. В итоге получается объединение метода Хартри-Фока с методом конфигурационного взаимодействия. Такая конструкция будет давать более точный результат, чем методы по отдельности. Однако это трудоемкий процесс.

Лекция 5. Определитель в методе Хартри-Фока

Определитель в методе Хартри-Фока

Основная конструкция в рамках метода Хартри Фока – это представление о волновой функции в виде определителя. Из квантовой механики система имеет энергию, вычисляемую с помощью представления кулоновского взаимодействия заряженных частиц между собой.

Существует характеристика, которая является собственным моментом количества движения для системы частиц или комбинацией из собственных моментов количества движения для отдельных частиц молекулярной системы. То есть, существует полный спин системы, который обладает определенным поведением. Спин есть момент количества движения, и для него выполняются такого же типа коммутационные соотношения, квантово-механические соотношения, которые выполняются для обычного момента количества движения или для оператора момента количества движения.

Каждая из этих одноэлектронных функций представляет собой пространственную функцию умноженную на спиновую функцию. При более точном рассмотрении для электронных задач каждому электрону должна быть сопоставлена волновая функция, которая является двухкомпонентной функцией, у которой 2 компоненты, которые могут быть записаны в виде вектора размерности два. Эти векторы заменяются на спиновые функции α и β , которые взаимно ортогональны, и при умножении спиновой функции на саму себя получается 1 (как и нормировочная величина в обычном пространственном случае для волновой функции).

Определители, которые фигурируют в методе Хартри Фока, должны быть собственными функциями для оператора спина, как и полные точные волновые функции. Соответствующие пространственные функции нормированы, взаимноортогональны, и спиновые функции тоже. Поскольку релятивистский подход не затрагиваем детально, собственная функция, представляемая в виде определителя, должна быть собственной. Т.е. волновая функция для многоэлектронной системы, например, должна быть собственной для операторов спина (а точнее для оператора квадрата собственного момента количества движения и для оператора проекции, в частности, например, одной из проекций для данной системы).

Это исходная конструкция. Кроме пространственных функций используются до-

полнительный множитель и дополнительное условие, которое связано со спином, которое приводит к тому, что собственная функция должна быть собственной по пространственным переменным функции, собственной для оператора Гамильтона. Для данной задачи эта функция должна быть и собственной для собственного момента количества движения, т.е. для спина соответствующей молекулярной системы.

Определитель, который появляется в рамках метода Хартри Фока, должен быть собственным для операторов спина. Оператор спина – это оператор, который содержит 3 компоненты, т.е. проекции

$$\vec{S} = S_x \vec{i} + S_y \vec{j} + S_z \vec{k}$$

При этом предполагается, что проекции, которые здесь выписаны, а, следовательно, и сам вектор спин, есть аддитивная функция для системы частиц. Т.е. это сумма отдельных проекций

$$S = \sum_{l=1}^N S_{zl}$$

где N – число электронов в этой системе.

Это могут быть другие частицы, необязательно электроны, но для каждого сорта частиц должны вводиться соответствующие представления о спине этих частиц и соответствующих суммах, которые будут фигурировать для молекулярной системы в целом.

Волновые функции, записанные в виде определителя, не обязаны быть собственными для таких операторов. Если рассматриваемая система должна отображаться квантово - механическим оператором, то система свободная, на которую не действуют внешние силы, взаимодействующие с собственными моментами количества движения. Такая свободная система должна быть обязательно собственной для операторов спина. Т.е. должно выполняться условие функции $S_z \Phi$ (функция в виде определителя). Должно быть собственное значение на эту функцию

$$S_z \Phi = s_z \Phi$$

Значит, условие связано с тем, что операторы спина не входят в оператора Гамильтона. Это дополнительное условие, что функция должна быть собственной для

этих операторов спина, которое должно быть выполнено. Значит, надо построить такие функции, которые будут собственными.

Определитель, который фигурирует в рамках метода Хартри Фока, составлен из хартрифоковских орбиталей, и в общем случае не является собственным для операторов спина (не является собственным для главенствующего в этой конструкции оператора квадрата момента или квадрата спина). Для функции, если она является собственной для этого оператора, должно выполняться условие представления собственного значения такое же, как и для орбитального обычного момента количества движения.

$$\vec{S}^2 \Phi = s(s+1) \Phi \quad (5.1)$$

– для атома водорода, например.

Это условие должно выполняться в общем случае для введенного изначально определителя, составленного из N — одноэлектронных функций, каждая из которых зависит от трех пространственных переменных и от спинового индекса. Эти определители не являются собственными для оператора S^2 . По этой причине при рассмотрении метода Хартри Фока возникает необходимость в том, чтобы из этого определителя выделить ту часть, которая будет собственным для оператора спина. То есть, нужно преобразовать исходный определитель так, чтобы полученная функция была собственной для оператора спина.

Для основных состояний молекул должно выполняться условие, что собственное значение s в выражении для основного состояния равно 0 (обычно). Далее можно выделить из функции такую составляющую, чтобы эта функция была собственной для операторов спина.

Собственное значение 0 означает, что по спину имеется одна функция с одной компонентой. А если собственное значение спина отлично от нуля, то возможны проекции S без 1, S без 2 и так до $-S$. С одним и тем же полным спином, но с разными проекциями. В мультиплетности (состояние $2s+1$) будет функция, которая является собственной для оператора S^2 и собственной для оператора проекции спина, например, на ось Z . И соответственно, функции, которые являются разными в том плане, что они являются взаимно-ортогональными.

Если определитель составлен из функций вида

$$\phi_i \alpha$$

$$\phi_i \beta$$

то он всегда является собственным для оператора S_Z (можно выбрать разные проекции), и собственное значение оператора S_Z равно

$$S_z = \sum_i s_{zi} (N_\alpha - N_\beta) = s_z \quad (5.2)$$

И в этом случае собственное значение будет определяться разностью. При S^2 ситуация оказывается более сложной, и приходится использовать технику выделения именно собственных функций, которая связана с проекциями на определенные состояния данной системы, обладающей системой собственных значений по отношению к операторам спина.

Функции можно классифицировать по тем собственным значениям и по той конструкции собственной функции, которые могут реализовываться в реальных молекулярных системах.

Если спин отличен от нуля, собственное значение S отлично от нуля, то возникает набор $2s + 1$ состояний. Есть мультиплетность, и она определяет поведение отдельных функций, каждая из которых соответствует определенной проекции момента количества движения на ось Z .

В общем случае суммарное значение спина определяется разностью $N_\alpha - N_\beta$. Если это так, то функции для основных состояний молекулярных систем встречаются в единственном числе, а соответственно, мультиплетность равна 1. И такие функции должны быть построены простым способом. Каждая орбиталь (под орбиталью в данном случае понимается только пространственный сомножитель этих функций) должна входить в состав определителя дважды – один раз со спин функцией α , второй раз со спин функцией β .

Пространственные функции одни и те же для α и β , поэтому определитель упрощается. Он приводит к более простым выражениям для энергии. Для средних значений других операторов такая функция встречается для основных состояний молекулярных систем. Определитель в этом случае тоже называется *определитель ограниченного метода Хартри Фока* (не общего). Каждой пространственной функции соответствует своя спиновая, и число спиновых функций α и β может быть в общем

случае различно. Они фигурируют в качестве сомножителей в разных пространственных функциях в разных орбиталях. В этом случае возникает большая свобода при изменении орбиталей, т.е. при вариации орбиталей при нахождении экстремалей, входящих в состав определителя. И в этом случае возникает неограниченный метод Хартри Фока.

Ограниченный метод Хартри-Фока

Ограниченный метод Хартри Фока получается при условии, что каждая пространственная орбиталь входит в определитель дважды. Один раз со спин функцией α , в другой раз со спин функцией β .

$$R(estricted)HF$$

Неограниченный метод Хартри-Фока

А в общем случае, когда нет этого дополнительного условия совпадения пространственных частей орбиталей, возникает неограниченный метод Хартри Фока

$$UnrestrictedHF$$

Рассмотрение системы идет в рамках ограниченного или неограниченного метода Хартри Фока.

Условия введения волновых функций в рамках ограниченного метода Хартри Фока, как правило, справедливо только лишь для основных состояний молекул. Решения уравнений Хартри Фока являются экстремалами функционала энергии. Орбитали, которые получаются при решении уравнений Хартри Фока, являются одноэлектронными функциями. Каждой одноэлектронной функции (если они появляются при решении) соответствует собственное значение. Уравнения имеют вид оператора Фока

$$\mathbb{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$$

Это уравнение на собственные значения. Если написать собственные значения в явном виде для уравнений Хартри Фока и сравнить выражения для собственных значений или для суммы собственных значений отдельных уравнений Хартри Фока с

тем, что записывается для полной энергии системы в рамках одноэлектронного приближения, то можно будет интерпретировать эти отдельные собственные значения как некие суммы величин, которые относятся к этим отдельным орбиталям, или как некоторые трансформированные величины при переходе от отдельных орбиталей к совокупности орбиталей, представляющих собой волновые функции многоэлектронной системы.

Если есть собственные значения, представляющие собой числовые энергетические величины (имеющие размерность энергии), то разность этих величин может быть сопоставлена с энергиями перехода из одного состояния в другое. Эти разности связаны с величиной энергии перехода из одного состояния в другое. Например, $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ связана с энергиями состояний, в которых определитель содержит орбиталь

$$\varepsilon_i - \varepsilon_j \Longleftrightarrow E_i - E_j$$

Здесь орбиталь это полная энергия.

Разности этих орбиталей орбитальных энергий можно рассматривать как энергии перехода из одного состояния в другое. Операторы, фигурирующие в уравнениях Хартри Фока, так же как и изначально в функционале энергии, фигурирующем в рамках метода Хартри Фока, не являются линейными. Нельзя построить из них такую конструкцию, которую бы давали простые линейные операторы, связанные с различными линейными преобразованиями системы координат.

Возникает вопрос, как определить с этой самой функцией физические величины, характерные для соответствующей молекулярной системы, и что можно получить с физической картины рассмотрения свойств молекулярной системы.

Орбитальные энергии для молекулярной системы

Можно ли говорить о средних значениях одноэлектронных операторов, или о средних значениях, например, двухэлектронных операторов; чем являются отдельные функции, входящие в определитель (орбитали), и отдельные собственные значения (орбитальные энергии) для данной молекулярной системы?

Есть нейтральная система (молекула). Из этой системы вытаскиваем один электрон. Получается ион, который на один электрон имеет меньше, чем исходная нейтральная система. У него имеется определенная энергия и возможность описать его методом Хартри Фока.

Для исходной нейтральной системы имеется определитель. Число электронов пусть будет равно N . Значит определитель N -го порядка. В этом определителе уберем одну функцию, т.е. перейдем от этого определителя к определителю $N - 1$ -го порядка. Для того, чтобы посмотреть, получится ли физически значимая картина, можно выписать выражение для энергии исходной N -электронной системы (записывается как сумма по всем орбиталям этой системы и одноэлектронный оператор i):

$$\sum_i \left\{ \langle i|h|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_j (\langle ij|ij \rangle - \langle ij|ji \rangle) \right\} \quad (5.3)$$

Это выражение для функционала. Суммирование по i и по g независимо, поэтому здесь возникает повтор, когда i стоит либо на первом месте, либо на втором месте. Это выражение для той системы, в которой число электронов на единицу меньше. Орбиталь убирается и получится орбиталь K . Появится то слагаемое, которое из выражения для энергии уберем при переходе к $N - 1$ электронная система. Это будет сумма по i , но только орбиталь K в этом выражении убрана. Выпишем ту совокупность слагаемых, которые при таком переходе будут вытасканы из исходного выражения.

$$k: \quad \langle k|h|k \rangle + \sum_j (\langle kj|kj \rangle - \langle kj|jk \rangle) + \langle k|F|k \rangle \quad (5.4)$$

Выражение для функционала энергии представляет полный набор всех этих интегралов. Если убрать одну из волновых функций, убирается слагаемое $|kj \rangle$ в полном выражении для энергии. Это будет означать, что выписано среднее значение для оператора Фока на функции $\langle k|F|k \rangle$ – орбитальная энергия в соответствующем уравнении из хартрифоковской системы уравнений. $F|k = \epsilon_k|k \rangle$

Когда заменили исходную систему на систему ионизованную, которая получается при вытаскивании одного электрона из исходной системы, написали волновую функцию для полученной системы с теми же орбиталями (они не изменились). Но меняться система должна тогда, когда производятся действия с этой системой, и система должна отреагировать. Орбитали для новой системы должны отличаться от того, что было получено для исходной системы. При таком подходе не учтена *орбитальная релаксация* — изменения орбиталей при переходе от исходной системы к ионизованной системе.

Результат оказывается приближенным и неточным, но наводящим на полезные выводы. Ведь если орбитали меняются не очень основательно, то их изменения мож-

но учесть по теории возмущений, если эти изменения не очень сильные. Если не вводить дополнительных уточнений по теории возмущений, то можно считать приближенно эти собственные значения уравнений Хартри-Фока как величины, связанные с изменением энергии системы при удалении или при введении электрона в исходную систему.

Потенциал ионизации (энергия, необходимая для ионизации системы), примерно равен орбитальной энергии взятой с обратным знаком (зависит от того, вводится дополнительная энергия или убирается). В данном случае речь идет об обратном знаке по отношению к орбитальной энергии. Возникает простая задача: можно, используя метод Хартри-Фока, получать потенциал ионизации. А если использовать изначально не нейтральные системы, а анионы этих молекулярных систем и убирать из этих анионов лишний электрон, переходя к нейтральной системе, можно получить при таком подходе соответствующее сродство к электрону, но не потенциал. Значит эти 2 характеристики с помощью уравнения Хартри-Фока можно хорошо оценить.

Для обычных органических соединений (включающих в основном атомы углерода, кислорода, азота; атомы входят в состав органических соединений) потенциалы ионизации лежат в пределах около 10 эВ. Результат, который получается по этому подходу (удаление или добавление электрона и оценка изменения энергии при этом), при фиксированных орбиталях в обеих системах составляет величину порядка 10 +/- 1 эВ. То есть для оценки величина может использоваться, но для точных расчетов получаемые результаты использовать нельзя.

Дальнейшие шаги – это использование на основе метода Хартри Фока полученных орбиталей для перехода от метода Хартри Фока к методу, который базируется на использовании линейной комбинации определителей составленных из хартрифовских орбиталей.

Если воспользоваться не процедурой удаления или добавления электрона, а рассмотреть разность энергий, которая будет соответствовать основному состоянию молекул, составленных с хартрифовских орбиталей и в возбужденном состоянии, для которых определители будут составлены из орбиталей, полученных при решении соответствующих хартрифовских орбиталей и, которые не входят в исходный определитель, тогда получается большее число решений и часть этих решений используется для построения орбиталей в возбужденном состоянии (для построения детерминантных возбужденных состояний).

Картина сводится к тому, что разности энергий можно попробовать оценить та-

ким образом, но энергии переходов, энергий связаны со спектральной картиной для тех же соединений. Энергия переходов — величина меньше, чем оценка для потенциалов ионизации. Оценки по разностям хартрифовских орбиталей оказываются более грубыми, чем при оценке потенциалов ионизации сродства к электронам.

Обычно для таких оценок величины хартрифовских орбитальных энергий не используются. А для оценки потенциалов ионизации, потенциала сродства к электронам эти величины широко используются для предварительной первоначальной оценки, чтобы дальше можно было бы, используя получаемые решения хартрифовских уравнений проводить оценку уже уточненных величин.

Спектр использования хартрифовских орбиталей оказывается гораздо более широким по причине того, что как и для орбитальных энергий, для самих орбиталей можно посмотреть на то, как при ионизации молекулярной системы будет изменяться распределение электронной энергии. Можно на основе распределения электронной плотности в даваемом или представляемом орбиталями различных орбитальных энергий говорить о том, что происходит с системой при ее либо ионизации, либо возбуждении. При решении задачи в рамках метода Хартри Фока приходится представлять молекулярные орбитали в виде линейной комбинации некоторых базисных орбиталей, базисных функций, которые носят название *атомных орбиталей*.

Картина позволяет судить о том, что с отдельными фрагментами молекулярной системы происходит и каким образом эти отдельные фрагменты молекулярной системы могут участвовать в соответствующих химических реакциях.

Метод Хартри Фока дает возможность в рамках химии получать конструктивные результаты, чтобы оценивать не только качественные изменения системы, но и давать количественные оценки для соответствующих величин. Если говорить о более точных вариантах, они могут быть построены на методах Хартри Фока, но чем более точный, более хороший предел хочется достигнуть, тем больше приходится затратить усилий для получения высокоточных количественных результатов, определяющих молекулярные системы.

Лекция 6. Функционал электронной плотности

Метод самосогласованного поля

Метод Хартри-Фока называют *методом самосогласованного поля* по той процедуре, которая используется для решения уравнений Хартри-Фока.

Идея метода заключается в том, что используется функция, которая берется из представления о независимых электронах, находящихся в некотором поле (то есть между собой они не взаимодействуют), и поле определяется из вариационного принципа при условии, что волновая функция записывается для системы невзаимодействующих электронов в виде определителя, который составлен из одноэлектронных функций.

Однако получающиеся уравнения Хартри-Фока являются достаточно сложными, т.к. содержат производные неизвестных функций и интегралы от их комбинаций. Требуется упрощение либо введение приближений, которые бы составляли правильную получающуюся картину распределения (например, электронной плотности) или давали бы качественно правильные результаты для физических величин.

До появления уравнений Хартри-Фока в теоретической химии (когда появился уже стационарный вариант уравнений Шредингера) использовалось определенное, основанное на физических соображениях приближение для одноэлектронных функций. Одноэлектронные функции представлялись в виде линейной комбинации атомных орбиталей (или функций), которые получаются при решении задачи о движении частицы в сферически симметричном поле. Эти функции далее использовались в виде линейной комбинации для построения и более высокого уровня одноэлектронных волновых функций для молекулярных систем. Сначала для молекул водорода, а затем для простых двухатомных молекул.

Далее вся конструкция была заменена содержащую линейные комбинации базисных атомных орбиталей в качестве исходных одноэлектронных волновых функций. Этот метод получил специальное название **метод молекулярных орбиталей в форме линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)**. Функции, которые фигурируют при таком построении, являются решениями одноэлектронных уравнений и представляются в аналитическом виде.

Функционал электронной плотности

В 1964 году появилась работа Хоэнберга и Кона, которая содержала утверждение о том, что все характеристики молекулы в основном состоянии могут быть представлены как функционалы электронной плотности.

В адиабатическом приближении основное состояние полностью определяется распределением электронной плотности. Необходимо построить конструкции, которые содержали бы только уравнения для электронной плотности, чтобы найти ее.

Это связано с тем, что многоэлектронная волновая функция (которая записана в виде определителя) зависит от достаточно большого числа переменных в адиабатическом приближении Борна — Оппенгеймера. Волновая функция содержит соответствующие выражения, зависящие от пространственных 3-х n переменных и от указания того, какова проекция спина для каждого электрона на выбранное общее направление для всей совокупности электронов в молекулярной системе.

В итоге функция зависит от очень большого числа переменных. Решать подобного типа дифференциальные уравнения сложно. Поэтому стоит написать уравнение для электронной плотности, которая зависит от 3-х пространственных переменных. Для получения соотношений, которые содержали бы только электронную плотность, необходимо обратить внимание на уравнения Хартри-Фока. В них есть слагаемые в операторе Фока, которые зависят только от электронной плотности:

$$\int \frac{\varphi^*(2) \varphi(2)}{r_{12}} d\tau_2, \quad (6.1)$$

где $\varphi^*(2) \varphi(2)$ – это ρ (плотность).

Т.е. взяли одноэлектронный оператор, который содержит слагаемое – интеграл по переменным $\varphi^*(2) \varphi(2)$. Это слагаемое, входящее в одноэлектронный оператор, содержит электронную плотность

Если рассматривать взаимодействие с ядром (или ядрами), то это будет интеграл, который будет содержать расстояние от ядра α до электрона (1):

$$\sum \int \frac{\varphi_i^*(2) \varphi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \sim \int \frac{\varphi_i(2) \varphi_i(2)}{R_{\alpha 1}} d\tau_2 \quad (6.2)$$

Соответственно часть, которая связана с оператором Фока, будет связана с электронной плотностью. И будет вторая часть, которая определяется обменной частью

оператора Фока. Т.е. будет стоять интеграл, который действует на функцию $\varphi_i(2) \varphi_j^*(2)$.
Получается следующий вид слагаемого:

$$h_{\downarrow}(\vec{r}) + \underbrace{\sum_j \int \frac{\varphi_i(2) \varphi_j^*(2)}{r_{ij}} d\tau_2}_{\rho(1)} \varphi_j(1) \quad (6.3)$$

Есть еще одно слагаемое, которое трудно превратить в зависящее только лишь от электронной плотности. Оно связано с кинетической энергией. Ведь в $h(r^-)$ стоит одноэлектронный оператор, который зависит от переменных 1-го электрона. Но этот одноэлектронный оператор представляет собой сумму вторых частных производных:

$$h_{\downarrow}(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\Delta_1$$

Соответственно, записать это выражение через электронную плотность с ходу достаточно сложно.

Есть две проблемы, которые возникают:

- 1) Часть операторов Фока, связанная с кинетической энергией, трудно записать или пока что невозможно записать через электронную плотность;
- 2) Проблема, связанная с перестановкой электронов в исходном определителе, составленного из одноэлектронных функций.

В связи с чем, появилась работа Кона и Шема, в которой они попытались ввести замены слагаемых так, чтобы при этих заменах получались выражения, зависящие только лишь от электронной плотности.

Первое предположение: распределение плотности кинетической энергии для каждого из электронов, для любой молекулярной задачи – это распределение кинетической энергии в молекуле или в атоме, как и распределение в свободном электронном газе. Это утверждение позволило продвинуться дальше при рассмотрении соответствующих молекулярных задач.

Свободный газ представляет собой конструкцию, при которой электроны данной системы, не взаимодействуя между собой, находятся в некотором объеме. Они могут находиться в поле некоего потенциала. Но для начального рассмотрения предполагается:

- 1) Есть некая сфера;
- 2) В этой сфере находится n -ое количество электронов;
- 3) При достижении некоего стационарного состояния у этой системы распределение плотности вероятности будет таким, которое отвечает такой конкретной системе;

Для такой системы проводится замена той части, которая связана с кинетической энергией, на распределение соответствующей кинетической энергии (т.е. распределение плотности в пространстве – у каждой точки пространства будет соответствующее значение), отвечающей свободному электронному газу.

Данное распределение для свободного электронного газа имеет простой вид, но будет являться приближением или аппроксимацией того, что может быть для реальной молекулярной системы. Выражение распределения кинетической энергии:

$$T = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{2}{3}}(x, y, z)$$

Данное выражение получается достаточно сложным путем при рассмотрении статистической модели поведения системы свободных электронов в рамках модели Томаса Ферми. Имеется зависимость от электронной плотности для свободного электронного газа.

Далее появились дополнения к этому выражению, которые обосновывались возможностью разложения плотности в ряд по степеням. Получаются аппроксимационные, но достаточно приемлемые выражения для распределения плотности вероятности кинетической энергии. Например, также добавляется член и градиент электронной плотности:

$$+ \frac{1}{72} \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho}$$

Это выражение оказывается полезным для уточнения представления распределения плотности вероятности кинетической энергии. Таким образом, это оператор кинетической энергии, который действует на соответствующие функции и зависит только от электронной плотности, в том числе посредством такого типа градиентных слагаемых.

Помимо кинетической части есть обменный член, который характерен для функционала энергии в рамках метода Хартри-Фока и для самих уравнений Хартри-Фока.

В этом случае тоже нет выражения для электронной плотности: есть выражение для электронной плотности 1-го электрона в кулоновской части (где в функционале энергии стоит произведение электронной плотности от 1-го электрона на электронную плотность от 2-го электрона и поделенное на расстояние между ними).

Однако для этой обменной части такого типа записать выражение через плотность не получится, поэтому придется аппроксимировать выражениями. Это величины, которые связаны с электронной плотностью, т.е. аппроксимационные выражения, связанные с электронной плотностью в различных степенях. Часть, которая связана с обменом, с условием антисимметрии волновой функции системы электронов, оказывается пропорциональной электронной плотности $-\rho^{\frac{1}{3}}$. Это аппроксимация, связанная с апелляцией к свободному электронному газу:

$$-6\alpha \left(\frac{3}{4}\pi^2\right)^{\frac{1}{3}},$$

где α – это подбираемые для конкретных систем. он меняется от $\frac{2}{3}$ до 1.

Далее можно использовать выражение для соответствующей поправки к потенциалу в уравнениях Хартри-Фока. Вводятся определенные аппроксимации для тех членов, которые изначально в явном виде от электронной плотности не представляются. Утверждение, которое сформулировано в работе Хоэнберга и Кона, что функционал зависит только лишь от электронной плотности. Но этой зависимости аналитического представления на сегодняшний день нет. Поэтому и пытаются ввести дополнительные поправки, которые позволили бы провести вычисления и получить результаты с достаточной высокой вероятностью приближения к истинным результатам.

Таким образом, в работе Кона и Шэма предлагалось ввести в рамках одноэлектронного приближения уравнение, с одной стороны, которое определяло бы одноэлектронные функции, а, с другой стороны, которое зависело бы в одноэлектронном операторе от электронной плотности. Так электронная плотность определилась бы через одноэлектронные функции, которые определялись бы такими одноэлектронными уравнениями. Но сами по себе уравнения содержали бы только лишь в своем операторе электронную плотность.

Соответственно, эти уравнения давали бы возможность получить достаточно для этих уравнений приближенное решение высокого уровня. На основе этих приближенных решений далее построить конструкцию для вычисления средних значений физических величин.

Итого: есть уравнения Хартри-Фока, которые в 1964-1965 годах были достаточно сложными для нахождения соответствующих решений, и поэтому выводились аппроксимации. В этот период была сформулирована теорема Хоэнберга-Кона. И дальше начались работы по нахождению соответствующих электронных плотностей и записи этих электронных плотностей в аналитическом виде. Затем нахождение соответствующих средних значений наблюдаемых величин. Данные уравнения привели к довольно существенным изменениям ситуации, связанной с конкретными расчетами молекулярных систем.

Также было введено представление в работе Кона и Шэма о том, что соответствующий определитель задается посредством одноэлектронных функций, которые являются решениями уравнений не Хартри-Фока, а Кона-Шэма. Т.е. возникла трансформация и орбиталей, которые фигурировали в уравнениях Хартри-Фока, и самого оператора, который определяет одноэлектронные функции.

Оператор, входящий в уравнения Кона-Шэма (т.к. он определяет орбитали, которые далее используются при построении плотности) записывается как оператор кинетической энергии. Далее рассмотрим орбитали Кона-Шэма, удовлетворяющие этим уравнениям:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{R_{\alpha 1}} d\tau + V(\rho) \right\} \Phi = \varepsilon \Phi, \quad (6.4)$$

где $-\frac{1}{2}\Delta$ – это кинетическая часть, ρ относится к сумме по всем орбиталям, занятым в данном определителе.

Это уравнение может быть записано при всех вышеуказанных предположениях. Далее появится решение одноэлектронного уравнения. При этом учитываться будет то, как зависит приближенно кинетическая часть от электронной плотности и в обменной части от электронной плотности. Можно учесть как учитывается корреляция электронов.

Это конструкция с введением электронной плотности с переходом к уравнению Кона-Шэма в качестве замены уравнений Хартри-Фока называется **теорией функционала плотности**. Метод, который лежит в основе этой конструкции, является одним из наиболее распространенных среди различных методов квантовой механики расчета электронной структуры. Однако идея замены орбитальной картины на картину, связанную с электронной плотностью, появилась еще до введения представлений о функционале плотности. Попытка ввести электронную плотность была

почти с самого начала развития квантовой химии. И она сводилась к введению аппроксимации просто для обменного члена без перехода к орбиталям.

Также аппроксимация вводилась для учета того, что электроны с одинаковыми спинами (если в выражении для определителя, составленного из одноэлектронных функций, входят две функции с одинаковыми спинами и два электрона, которые описываются этими двумя функциями) находятся достаточно близко друг от друга. Т.е. имеются те самые функции, которые относятся к одной области.

При наличии одного и того же спина можно учесть антисимметричность полной волновой функции за счет перестановки индексов электронов только у этих двух составных частей исходной функции. Это возможно тогда, когда два электрона находятся достаточно близко друг к другу. И в этом случае за счет антисимметричности вероятность нахождения такой ситуации почти равна нулю.

В силу непрерывности изменения функций вблизи точки, где совпадают две эти координаты, плотность вероятности тоже близка к нулю. В этом случае вокруг каждого электрона возникает достаточно низкая плотность распределения этих электронов. Т.е. вероятность электронной плотности для такой ситуации (когда 1 электрон, например, фиксирован в пространстве, а 2-ой около него достаточно близок) оказывается близка к нулю.

В итоге, вокруг 1-го электрона имеется дырка, которая носит название **дырка Ферми**. Это и есть корреляция в поведении электронов в молекулярной или атомной системе. Данную корреляцию можно учесть на основании определенных физических соображений: аппроксимировать неизвестную функцию приближенным выражением и учесть эту корреляцию в поведении отдельных электронов с помощью введения соотношения в качестве дополнительного слагаемого в потенциал, определяющий одноэлектронные функции.

Теория функционала плотности

Исходная идея при упомянутом построении сводится к тому, что:

- 1) Члены оператора Хартри-Фока, которые зависят от электронной плотности, сохраняются без изменений;
- 2) Члены, которые формально в рамках метода Хартри-Фока не зависят от электронной плотности, аппроксимируются некими приближенными выражениями,

позволяющими учесть электронную корреляцию, поправку, связанную с кинетическим оператором кинетической энергии и поправку, связанную с обменной частью в операторе уравнений Хартри-Фока.

Раз электронная плотность – это функция, которая входит в функционал электронной плотности, и от которой зависит этот функционал, то получается определенная конструкция, которая получила название **теории функционала плотности** или «**density functional theory**» (DFT). Это теория касается перехода от исходных уравнений Хартри-Фока к уравнениям, которые позволили бы учесть дополнительные поправки, связанные с обменом и с корреляцией электронов.

Эти конструкции являются эмпирическими. Т.е. уточнения ведутся для корректного остова исходных задач, а при проблемах вводятся аппроксимации. Такого типа аппроксимации были введены в рамках квантовой химии в виде полуэмпирических методов. В рамках метода функционала плотности делается та же замена с помощью физических предположений и использования соответствующих выражений, получаемых в рамках упрощенных моделей.

На сегодняшний день из-за простоты для многоатомных молекул метод функционала плотности является одним из наиболее распространенных методов решения задач по квантовой химии. Можно получать сравнительно высокой точности результаты расчетов (расчеты физических и химических свойств молекулярных систем) и осуществлять такое достижение результатов сравнительно доступными способами.

На основе данной конструкции существует множество программ, которые позволяют получать конкретные числовые результаты. Однако также существует и множество различных аппроксимаций, которые позволяют для конкретных систем и конкретных свойств получать достаточно надежные результаты.

При этом остается проблема игнорирования, в каких именно случаях появляются такие достаточно надежные результаты. Т.е. считают на основе, например, метода функционала плотности соответствующие характеристики многоатомных молекул, и на основе полученных результатов делают вывод. Но не задумываются о достоверности получаемых результатов при использовании разных вариантов приближений, в частности, связанных с различными конструкциями метода как функционал плотности.

Задолго до использования методов функционала плотности использовались другие приближения, которые устарели. Они отвечают именно физическому смыслу

используемых выражений, тому, что может быть получено непосредственно путем некоторой вариационной техники на основе физических соображений. Это особенность полумпирических методов, которая не позволяет сегодня получать физически обоснованные результаты.



Лекция 7. Сохраняющиеся величины

Сохраняющиеся величины

В физике наиболее существенную роль играют те величины, которые являются сохраняющимися величинами (которые не меняются при преобразованиях пространства). В этих случаях описание систем будет тоже являться инвариантным относительно различных преобразований. Поэтому получающиеся при этом величины будут соответствовать определенным значениям физических величин, которые сопоставляются природе как реальные величины.

Из сохраняющихся величин сохранение импульса свободной системы (системы, на которую не действуют внешние силы) или сохранение момента импульса (сохранение вращательного момента), или сохранение момента количества движения системы происходит тогда, когда на эту систему не действуют соответствующие силы.

То, что остается за пределами двух фундаментальных величин (момент количества движения и импульс системы), связано с различными преобразованиями: либо с преобразованием пространства, либо с преобразованием системы координат. По этой причине возникает проблема – какие величины при таких преобразованиях являются неизменными.

В задачах, которые рассматриваются, например, в рамках адиабатического приближения, можно учитывать, что внешнее поле, создаваемое для электронов ядрами, может не меняться при перестановке тождественных частиц. Другая задача: волновые функции для подсистемы электронов должны быть антисимметричными относительно перестановок индексов тождественных частиц (т.е. перестановки 4 координат: 3 пространственных координат и 1 координаты спина, отвечающей собственному моменту количества движения).

Далее можно посмотреть какие величины сохраняются и какие необходимы структуры для описания таких величин. Прежде всего влияет симметрия внешнего поля — каким образом внешнее поле, действующее на систему электронов, является инвариантным относительно преобразований, например, при отражении в определенных плоскостях (то есть получение зеркальных изображений) или при повороте системы, как целого, на конечные углы или на произвольные углы вокруг некоторой фиксированной оси. *(Каким образом можно учесть при рассмотрении электронных задач симметрию внешнего поля, действующего на подсистему электронов)*

Операции симметрии

Симметрия – это отражение того обстоятельства, что имеются преобразования, при которых это внешнее поле не меняется. Таким образом, исходный объект при операциях должен совпадать с тем, что было изначально до выполнения этой операции.

Операции симметрии, которые встречаются для молекулярных систем, включают перестановки тождественных частиц — перестановки ядер в молекулярной системе и перестановки электронов. Но данные перестановки ограничены тем, что существует определенная статистика поведения тождественных частиц в реальном физическом мире. Выполнение операций приводит к результатам инвариантным, либо составляющим часть преобразований, относящихся к таким инвариантам преобразования или дающих инвариантный результат.

Помимо сохранения данного поля, сохранения геометрической конфигурации (в частности, молекулярной системы при геометрической конфигурации, образованной фиксированной ядерной подсистемой в рамках адиабатического приближения), операции симметрии, если они у системы имеются, обладают свойством — при повторном последовательном выполнении они приводят к системе, совпадающей с исходной.

Это означает, что выполнение последовательных операций есть математическое множество операций, для которых определена последовательность действий и получаемых результатов. Эта последовательность носит название **умножения отдельных операций**, независимо от того, какие операции выполняются. Если эти операции можно последовательно выполнить, то можно утверждать, что эти операции умножаются друг на друга. Если при этом известен конечный результат, то будет известен и конечный результат такого умножения.

Для операций симметрии определено умножение друг на друга. Результат, который получается после последовательного выполнения двух операций, есть тоже операция симметрии. Это связано с тем, что при каждой исходной операции система получается постоянной. Совокупность операций симметрии всегда образует замкнутое множество, для которого определена операция умножения при дополнительных ограничениях. Это приводит к понятию **группы операций симметрии**.

Помимо операции умножения, которая приводит к результату, представляющему собой операцию симметрии, предполагается, что среди операций симметрии, относящихся к группе, есть обязательно единица. Единица представляет собой такую

операцию, которая не меняет исходного объекта полностью. Объект остается без изменения, как и при других операциях симметрии, но выполнение единичной операции оставляет без изменений операции симметрии, которые действуют после или до этой единичной операции. Раз есть единица, то система операций, входящих в группу, является **замкнутой**. И должна быть **обратная операция**. При действии второй операции на первую появляется единичная операция. Произведение исходной операции на обратную для нее даёт единицу. В группе умножение является ассоциативным. Таким образом, важна последовательность выполнения операций, а как эта последовательность реализуется.

Операции симметрии отвечают преобразованиям либо пространства, либо системы координат, либо того объекта, который находится в этом пространстве. Эти преобразования могут быть записаны с помощью линейных операторов, которые являются операторами симметрии. Если рассматривать систему векторов в пространстве, то эти линейные операторы будут представляться матрицами для каждой группы (по крайней мере те группы, которые рассматриваются в рамках молекулярных задач).

Задание матрицы, т.е. линейного оператора в некотором пространстве, является не вполне однозначным. У каждой матрицы есть свой набор *инвариантов*, который может при преобразованиях сохраняться (величины, которые характеризуют матрицы, но обладают тем свойством, что при различных преобразованиях базиса в трехмерном пространстве они не меняются). В качестве таких инвариантов при преобразованиях подобия не меняются следы и определители матриц. У матриц линейных преобразований большое число (в зависимости от порядка матрицы) таких инвариантных величин. За счет преобразования подобия матрицы являются унитарными. Они отвечают преобразованиям пространства при операции к симметрии или преобразованиям объекта.

Если рассматривать конкретные молекулярные системы, то можно говорить об ортогональных матрицах. Но для общности матрицы являются унитарными. Соответственно, для каждой операции в симметрии матрица соответствует произведению двух операций симметрии. Так как это последовательное выполнение двух преобразований пространства, то, соответственно, произведению двух операций симметрии будет отвечать матрица, которая является произведением матриц двух исходных операций.

Если каждой операции симметрии отвечает унитарная матрица, то в этих случаях (т.к. группа есть замкнутое множество) произведению двух унитарных матриц будет

соответствовать третья унитарная матрица, которая может совпадать и с одной из исходных. Зависит это от исходных матриц – есть ли среди них единичная матрица или нет.

Единице группы будет соответствовать единичная матрица, а обратной операции будет соответствовать обратная матрица. Это представление операций симметрии с помощью множества линейных операторов (в частности, унитарных операторов) носит название **представления данной группы**. Представление может быть для конкретной группы (для конкретной записи) этих матриц либо одно-однозначным (т.е. каждой операции отвечает определенная матрица, которая отлична от матриц других операций), либо каждой операции симметрии может отвечать матрица, которая отвечает одновременно и другой операции симметрии. Тогда, когда существует не изоморфное, а гомоморфное отображение на множество унитарных матриц, которые образуют какое-то представление данной конкретной группы операции симметрии.

Таким образом, имеется совокупность операций, которые представляют собой для конкретной задачи множество линейных операторов, множество унитарных матриц. Эти множества образуют совокупность представлений для данной конкретной группы операции симметрии.

В действительности представлений у каждой группы может быть бесконечное число. Потому что любое преобразование подобия исходной конструкции (обязательно исходной системы матриц представления) будет порождать представление, которое формально отличается по записи матрицы от исходной совокупности матриц. Любое такое преобразование будет обладать той же системой инвариантов (например, следами матриц) и будет порождать представления, которые являются исходными.

Среди всех представлений нужно выделять те, которые являются представителями в данной совокупности (представителями того или иного представления). То есть, все представления, которые отличаются от данного преобразования подобия, есть одно и то же представление. Поэтому среди всех этих представлений можно выделить одно конкретное. Сколько таких различных неэквивалентных представлений можно найти для каждой конкретной группы?

Рассматриваем конечные группы с конечным числом элементов или операций. Матрицы, которые задаются в представлении, будут матрицами конечного порядка. Среди всех представлений из-за операций симметрии, из-за существования конечного числа этих операций симметрии, можно определить для каждой группы ко-

нечного порядка матрицу. Матрицу, которая будет включать в себя всевозможные представления для данной группы. Это представление определяется с помощью таблицы умножения:

	a	b	c
a →			
b			
c			

Пусть имеется группа, которая содержит 3 элемента. При умножении этого элемента a на себя появляется элемент $a^2 = b$, который есть элемент этой же группы. А также при умножении a на $b = c$ и a на $c = a$:

	a	b	c
a	b	c	a
b			
c			

Далее, если это перестановочные операции, то все просто, а если нет, то тогда должно быть задано, что находится в этих строчках. Результаты умножения операций:

	a	b	c
a	b	c	a
b	c	b	a
c	b	a	c

Это пример того, каким образом можно построить такое представление, которое будет содержать всевозможные неэквивалентные представления для данной группы. По указанному выше примеру можно посмотреть для некой операции симметрии A , как она получится из вектора с элементами a , b и c :

$$A \begin{matrix} & a & b & c \\ \begin{matrix} a \\ b \\ c \end{matrix} & \begin{matrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \end{matrix} & \begin{matrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{a} \end{matrix} & \begin{matrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{a} \\ \mathbf{c} \end{matrix} \end{matrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Если есть вектор a , b и c , то этот вектор при умножении какого-то матричного элемента сопоставим этой таблице умножения. Преобразования будут определяться матрицей:

$$\begin{pmatrix} (2)(3)(1) \end{pmatrix}$$

где элементы равны просто обозначениям: $a = 1, b = 2, c = 3$. Следовательно, чтобы переместить данным образом, необходимо исходную матрицу, в которой обычный порядок (один данный вектор), преобразовать с помощью указанной матрицы. Это необходимо сделать так, чтобы на первом месте появилась (2) и остальные указанные обозначения. Матрица будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{pmatrix} 1 \end{pmatrix}$$

где первая строчка при умножении на вектор должна дать единицу и так далее. Таким образом можно построить матрицу преобразования, которая для каждой конкретной операции симметрии будет представляться матрицей того же самого порядка, каково число элементов в рассматриваемой группе симметрии. Следовательно, появляются совокупности матриц, которые представляются матрицами того же самого порядка, что и порядок группы.

Можно ли эти матрицы при различных преобразованиях пространства привести с помощью преобразования подобия к наиболее простому виду? Можно ли совокупность матриц (например, матрица A) с помощью преобразований подобия (S и S^{-1}) свести к набору матриц, у которых все элементы (кроме стоящих на диагонали) равны нулю? Пример матрицы с преобразованиями подобия:

$$SAS^{-1}$$

Одну квадратную матрицу можно привести к диагональному виду. При этом имеется совокупность операций с числом, равным числу этих операций симметрии. Можно ли эти матрицы тоже привести к такому виду, чтобы в преобразованном варианте элементы были отличны от нуля, а все остальные элементы вне диагонали были нулевыми.

Матрицы, представляющие операции симметрии

В общем случае сделать вышеуказанное нельзя, но возможно получить для всей совокупности операций симметрии матрицы, которые являются блочно-диагональными матрицами. Если в блочно-диагональной матрице стоят все нули, то при действии на вектор все время будут получаться из диагонального блока данной исходной матрицы, стоящего в верхнем левом углу, векторы, которые будут обладать ненулевыми элементами вверху. При этом все остальные будут получаться равными нулю:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Таким образом, во всем пространстве, которое определяется этими матрицами, преобразующими это пространство, выделяется некое подпространство с ненулевыми элементами, а все остальные элементы оказываются равными нулю. Блочно-диагональный вид матрицы означает, что все пространство делится на отдельные подпространства, каждое из которых преобразуется своим блоком. Данная конструкция приводит к тому, что все пространство делится на отдельные части. Раз так, то дальше можно работать с матрицами, представляющими операции симметрии данных молекулярных задач на отдельных подпространствах.

Вначале можно посмотреть не на блочно-диагональную форму этих матриц, а на нижнетреугольную матрицу — можно ли ввести исходные выбранные матрицы, представляющие операции симметрии:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ A & A & 0 \\ A & A & A \end{pmatrix}$$

Верхний левый блок будет преобразовывать векторы, которые относятся к подпространству той же размерности, на которую этот блок действует. При этом последующие блоки будут действовать на соответствующие:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ A & A & 0 \\ A & A & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{---} \\ \text{---} \\ 0 \end{pmatrix}$$

При таком преобразовании подобия матрицы представления сводятся к нижнетреугольному виду. Выделяются отдельные подпространства, на которых действуют соответствующие матрицы, являющиеся блоками исходных матриц. Исходные матрицы являются приводимыми с помощью операции подобия $SA S^{-1}$. Унитарные матрицы, которые определяют представление системы, могут быть приведены к указанному виду.

Таким образом, представление является приводимым к такому виду. При этом преобразование является не только сведением к нижнетреугольной матрице, но и получением блочно-диагональной матрицы. Следовательно, представление матрицы является вполне приводимым, и все матрицы для данной задачи имеют один и тот же вид, где отличны от нуля только элементы в этих блоках:

$$\begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & A \end{pmatrix}$$

Матрицы данного представления являются так же, как и само представление, вполне приводимыми. А в тех подпространствах, которые относятся к отдельным ненулевым блокам (которые преобразуются матрицами, стоящими только в этих блоках, а все остальные части исходного пространства не затрагиваются этими преобразованиями), имеются неприводимые представления, если дальше невозможно привести к конкретно блочно-диагональному виду полученные блоки.

Есть соответствующее неприводимое представление. Это матрицы исходного представления, для которых вводится преобразование подобия, позволяющее свести эти матрицы к блочно-диагональному виду при преобразовании подобия. Некоторые величины являются инвариантами преобразования подобия. **След матрицы** – сумма диагональных элементов – не меняется при преобразовании подобия.

С другой стороны, матрицы при этом преобразовании подобия можно привести к такому блочно-диагональному виду. Раз так, то неизменяемый след матриц будет представлять собой **сумму следов, относящихся к отдельным блокам**.

Вывод: след матриц, которые отвечали исходному представлению, будет отвечать сумме следов этих приведенных матриц. Следовательно, будем иметь совокупность представлений, которые общим числом будут задавать величину, которая представляет порядок этих матриц.

Когда таблица умножения преобразуется в некое представление, она приводит к представлению того же самого порядка, что и порядок группы. Представление для такого набора матриц будет являться приводимым. Потому что всегда для групп существует **единичное представление**, которое каждому элементу группы, каждой операции симметрии, входящей в данную группу, сопоставляет единицу. И умножение на такую матрицу, содержащую только лишь эти единицы, будет давать исходную операцию (т.к. будет осуществляться операция умножения без преобразования исходной конструкции, т.е. умножение на единицу будет приводить к тому же самому результату, что и исходная операция, которая была до этого умножения).

Необходимость неприводимых представлений связана с тем, что число различных неэквивалентных неприводимых представлений для данной группы конечно и определяется **теоремой Бернсайда** — сумма квадратов размерностей неприводимых представлений для каждой конечной группы равна порядку группы.

Совокупность неприводимых представлений

Утверждения, которые касаются рассмотрения групповых операций применительно к операциям симметрии молекулярных систем, являются конечными. Однако есть операции, которые по своим характеристикам достаточно близки к операциям конечных групп. Примером будут являться операции поворота вокруг оси для гомоядерных молекул или для просто двухатомных различных молекул. Для конечной группы эта величина по утверждению (число различных неприводимых представлений) является вполне определенным конечным.

Какие возможны неприводимые представления для групп 6-го порядка, содержащих 6 элементов, 6 операций симметрии? Это представления, которые включают матрицы только 1-го порядка, т.е. порядок этих матриц равен единице (состоящие из единиц, с соответствующим знаком).

При использовании комплексных величин одномерные представления могут содержать и комплексные числа. Т.е. элементы этих матриц могут быть заданы из полей комплексных чисел. Из этого следует, что возможны одномерные представления и таких представлений может быть 6, либо у данной группы среди неприводимых представлений имеется два одномерных и одно двумерное. В итоге получается порядок группы 6.

Таким примером подчеркивается, что определение числа различных неприводимых представлений для соответствующих конечных групп осуществляется простым

путем. Это происходит тогда, когда порядок этих групп является конечным, но не очень большим числом. Для группы симметрий молекулярных систем это тоже конечный порядок небольших значений.

Для каждой группы можно построить вполне определенные представления, которые интересны симметрией и группой симметрий молекулярных систем по двум обстоятельствам:

1) Выполнение операций симметрии позволяет выделить в пространстве (если рассматриваются преобразования пространства или объектов пространства) такие части каждого объекта, которые воспроизводятся другими частями этого пространства. Например, зеркальное отражение приводит к тому, что можно рассматривать поведение системы в полупространстве до плоскости отражения. Часть пространства, которая получается при отражении исходной системы, воспроизводится с помощью операции симметрии достаточно просто.

2) Более активно используемое при рассмотрении молекулярных систем. Имеются определенные инварианты, относящиеся к наличию симметрии у данной молекулярной системы. Наличие симметрии приводит к тому, что физические величины оказываются вполне определенными этой самой симметрии молекулярных задач. Пример определяется тем, что есть симметрия молекулярных задач, также есть совокупность операций, которые являются операциями симметрии. Рассматриваем молекулярную систему, для молекулярных систем вычисляемые величины определяются в теории возмущений. Т.е. во втором порядке теории возмущений в числителе стоят матричные элементы оператора возмущения. Далее стоит оператор и существуют функции. Если эти функции при операциях симметрии преобразуются каким-то образом, то это преобразование операциями симметрии приводит к некоторой замене переменных в этих интегралах:

$$\langle \psi | V | \Phi \rangle$$

Замена переменных не меняет величины этого интеграла, а функции могут приводить к тому, что этот интеграл формально оказывается зависящим от представления операции выполнения для подынтегрального выражения.

Если, например, функция ψ при операциях симметрии меняет знак при отражении в плоскости, а Φ остается без изменений, и оператор V остается таким же, то целиком подынтегральное выражение будет менять знак. Это будет означать, что и

интеграл поменяет знак. С другой стороны, при такой замене переменных интеграл измениться не должен, что означает равенство интеграла нулю.

То есть, с одной стороны, интеграл не меняется при замене переменных, а, с другой стороны, все выражение меняет знак. В итоге получится что этот интеграл равен нулю. Соответственно физическая величина, которая будет связана с оператором, оказывается равной нулю.

Обращая внимание на физические величины, необходимо рассмотреть временную теорию возмущений – как под влиянием электромагнитного поля меняется система. Она поглощает электромагнитное поле или излучает дополнительно электромагнитное поле. Но в зависимости от этого возникают величины операторов, соответствующие матричные элементы, которые определяют соответствующий порядок теории возмущений, и то, как эти величины ведут себя для конкретных систем. Они могут обращаться или не обращаться в ноль, но сохраняться при определенных преобразованиях этого внешнего поля. В итоге будут появляться инвариантные или сохраняющиеся величины, которые относятся к вероятностям перехода из заданного начального состояния в различные возбужденные состояния. Эти физические величины будут инвариантными, наблюдаемыми отличными от нуля либо равными нулю для данной конкретной молекулярной системы.

Это не является общими законами сохранения (как закон сохранения момента импульса) для свободных систем. Но это утверждения, которые определяются симметрией системы и являются отражением определенной инвариантности величин при преобразованиях пространства. Т.е. при тех преобразованиях, которые носят название **преобразований симметрии**.

Дальнейшая конструкция должна сводиться к рассмотрению того, что собой представляют интегралы типа $\langle \psi | V | \Phi \rangle$. Симметрия определяет не только поведение подобного типа интегралов, но и более широкую область физических величин. Тем не менее то, что определяется симметрией, наиболее ярко проявляется именно на том, каковы величины, связанные с влиянием электромагнитного поля на молекулярную систему. А также будут ли при этом происходить поглощения излучения электромагнитного поля, происходить поглощения или испускания электромагнитного поля. Целиком вышеуказанное определяется очень часто для молекулярных систем тем, какова их симметрия.

Матричный элемент воздействия на систему, определяемую оператором, оказывается равным нулю тогда, когда данный элемент определяет принцип запрета кон-

кретных величин, запрета перехода из одного состояния в другое. Т.е. вероятность перехода оказывается равной нулю и, соответственно, возникает определенный принцип запрета для конкретных по симметрии молекулярных систем при наличии групп симметрии.

Касательно инвариантности величин необходимо рассмотреть подобного типа интеграл и вспомнить о том, что дипольный момент системы (если у системы имеется ось вращения бесконечного порядка) будет фигурировать в качестве сохраняющейся величины. Дипольный момент, который будет направлен по оси симметрии этой молекулы, будет связан с ортогональными компонентами дипольного момента, и компоненты будут обращаться в ноль. Таким образом, симметрия влияет на результат рассмотрения конкретных физических величин. Для более сложных величин, при рассмотрении ряда магнитных взаимодействий в системе с проявлением взаимодействий между электронной подсистемой и внешним магнитным полем, достаточно тяжело определить.

Операции симметрии представляются конкретными неприводимыми матрицами в рамках неприводимых представлений. Следовательно, чтобы рассуждать каким образом симметрия влияет на физические свойства, необходимо знать, что собой представляют неприводимые представления для соответствующих молекулярных систем. А также каким образом неприводимые представления данной конкретной группы симметрии будут оказывать влияние на величины рассматриваемых физических свойств конкретных систем.

Лекция 8. Теория конечных групп

Теория конечных групп

След матрицы — это сумма значений этой матрицы. Важно то, что след — это инвариант при изменениях базиса при преобразованиях подобия.

Пусть совокупность базисных векторов $\{\vec{e}_i\}$ с исходным пространством R преобразуется в систему новых базисных векторов с помощью матрицы C :

$$R \{\vec{e}_i\} \rightarrow C \{\vec{f}_k\}$$

В этом случае исходные матрицы будут преобразовываться с помощью матрицы C :

$$C \ G \ C^{-1}$$

Если рассматриваются вещественные конструкции и ортогональные базисы, то рассматривается совокупность матриц, которая представляет собой либо ортогональные матрицы, либо комплексные матрицы преобразования, т.е. унитарные. Это матрицы, которые сохраняют длину векторов, и матрицы, которые сохраняют расстояние между точками в линейном пространстве. При этих преобразованиях сохраняется след матрицы G . Такая характеристика используется наиболее часто при рассмотрении представлений конечных групп.

Далее можно рассмотреть различные классы или различные представления, которые могут быть использованы для конечных групп. Конструкция представлений достаточно прозрачна. Имеем множество матриц, которые ведут себя по отношению к операции умножения таким же образом, как и операции симметрии данной конечной группы. Т.е. речь идет о соответствии между совокупным множеством матриц (или линейных операторов) и множеством операций симметрии.

У всех элементов, которые получены путем $C \ G \ C^{-1}$ из элемента данной совокупности матриц, если используются подобного типа введения, меняется базис, и пробегают все значения матрицы, которая относится к данному конкретному представлению. В этом случае будет получаться новая совокупность матриц, которая является эквивалентной исходной системе матриц. Из этого следует, что инварианты этих матриц оказываются теми же, что и у исходных матриц.

Таким образом, с этой конструкции можно посмотреть, что в итоге представляют собой матрицы представлений. При этом матрицы представлений, которые получены в итоге таких преобразований (или быть может они с самого начала были получены), всегда могут быть выбраны как планетарные матрицы. Т.е. матрицы, которые не меняют либо расстояние в линейном пространстве, либо длины векторов в этом пространстве.

Для представлений существенно утверждение, что в квантовой механике, если какой-либо оператор физической величины (например, оператор квадрата момента количества движений) коммутирует с оператором Гамильтона (если оператор независим от времени, т.е. некоторое стационарное состояние), то это означает, что сохраняется некая физическая величина. А именно сохраняется квадрат момента количества движения, т.е. это величина не меняется с течением времени (сохраняющаяся).

В теории групп фигурирует множество операторов, и элементы этих множеств связаны друг с другом операцией умножения. Поэтому что-то похожее должно быть и в том случае, когда рассматривается поведение представлений групп при преобразованиях и при таких же операциях (на примере момента количества движения). Тогда, если рассматривать линейные операторы матрицы, которые коммутируют с операторами группы, то нужно использовать при этом не только свойства матриц, но и то обстоятельство, что матрицы представления определяют *группу*. Т.е. они образуют некое замкнутое множество, для них определена операция умножения. И также можно для них выдвинуть вопрос о том, что собой представляет оператор, который коммутирует с операторами представления. В этом случае утверждать что-либо общего для разных групп, для разных представлений оказывается невозможным. Но можно выделить такие операторы, которые будут обладать свойством, похожим на то, что получается в рамках квантовой механики.

В действительности ситуация проще, ведь утверждение должно идти в обратном порядке. Существует утверждение, касающееся групп перестановок с операторами. Далее в этой связи можно рассматривать то, какова будет структура получающихся операторов.

Таким образом переворачивается задача, т.е. в начале есть совокупность операторов, которые представляют группу, а затем возникает вопрос о возможности нахождения оператора, который коммутирует со всеми операторами, входящими в группу. Данный оператор можно попробовать найти, но вопрос, как это сделать и что при этом может быть введено. Т.е. поставить вопрос о том, что есть оператор, кото-

рый коммутирует со всеми операторами данной группы, практически невозможно. По причине, что в этом случае необходимо обязательно знать структуру каждого отдельного оператора или каждой отдельной матрицы, входящей в данное представление (как правило, неприводимое представление). Неприводимые представления, которые преобразованием базиса нельзя свести к блочно-диагональному виду.

Для каждой отдельной операции симметрии можно попробовать ввести усредненную величину. Т.е. вместо операторов, которые определяются матрицами $\mathbb{G}_i$, входящими в группу, при исходном операторе $\mathbb{A}$ ввести совокупность операторов и просуммировать по всем операциям группы:

$$\mathbb{A} \sum_i \mathbb{G}_i \mathbb{A} \mathbb{G}_i^{-1} \quad (8.1)$$

Таким образом, оператор коммутирует со всеми операциями группы достаточно прозрачно. Далее возникает вопрос, что получится, если подействовать на выражение матрицей из этого набора матриц:

$$\mathbb{A} \mathbb{G}_k \sum_i \mathbb{G}_i \mathbb{A} \mathbb{G}_i^{-1} \quad (8.2)$$

$\mathbb{A}$ также, получится ли при выражении, которое может быть записано как сумма, но умноженная на оператор с правой стороны:

$$\sum_i \mathbb{G}_i \mathbb{A} \mathbb{G}_i^{-1} \mathbb{G}_k \quad (8.3)$$

Таким образом, оператор коммутирует со всеми операциями группы.

Есть некоторые инвариантные сохраняющиеся величины, которые присущи данной совокупности операций, т.е. присущи данному представлению конечной группы симметрии. Следовательно, в этом случае при введении подобного оператора $\sum_i \mathbb{G}_i \mathbb{A} \mathbb{G}_i^{-1}$ существует инвариант. Далее возникает вопрос о том, что представляет собой данный инвариант. Ответ на вопрос получается несложным путем на основании рассмотрения вышеуказанной суммы, умноженной слева либо справа на оператор. С учетом того, что произведение двух операторов, относящихся к группе, есть третий элемент, то можно ввести операторы $\mathbb{G}_k^{-1} \mathbb{G}_k$:

$$\mathbb{A} \underbrace{\sum_i \mathbb{G}_i \mathbb{A} \mathbb{G}_i^{-1}}_{\mathbb{G}_n} \left(\mathbb{G}_k^{-1} \mathbb{G}_k \right) \quad (8.4)$$

где $\mathbb{G}_i^{-1}$ – это единичный оператор.

Соответственно, после этого объединить $\mathbb{G}_i^{-1}$ и $\mathbb{G}_k^{-1}$ вместе, а оператор $\mathbb{G}_k$ вынести из-под знака суммы. И важным является то, что операторы, коммутирующие со всеми операторами группы, обладают тем свойством, что являются единицей (т.е. единичные операторы). Как операторы они представляются единичными матрицами, быть может умноженными на некое число.

Если для неприводимого представления есть условие коммутации, то оператор A является числом, умноженным на единичный оператор, т.е. на матрицу, которая содержит на диагонали единицы, а все остальные элементы – нули:

$$\Gamma(g_i) \mathbb{A} = \mathbb{A} \Gamma(g_i)$$

$$\mathbb{A} = a I$$

Соответственно, при дальнейшем рассмотрении данный результат позволяет сформулировать еще ряд утверждений о соотношении ортогональности для характеров, в частности, неприводимых представлений. В итоге этот оператор является единичной матрицей, которая умножена на некое число. Данное число определяется исходя из того, что можно взять след этих величин и посмотреть, что при этом будет получаться.

При этом вышеуказанное условие коммутации является аналогичным тому, которое было упомянуто в квантовой механике, и оно приводит к оператору, представляющему собой единичный оператор, умноженный на некое фиксированное число.

Дальше можно сформулировать задачу следующим образом. Пусть имеются два пространства, которым заданы единичные векторы и определены два представления (Γ_1 и Γ_2):

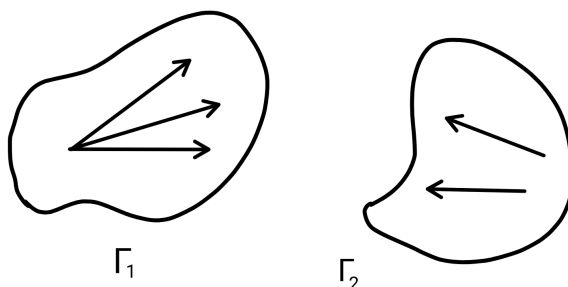


Рис. 8.1. Представления (Γ_1 и Γ_2)

Также рассматривается соотношение, которое похоже на $\Gamma(g_i) \mathbb{A} = \mathbb{A} \Gamma(g_i)$. Т.е. рассматривается произвольный оператор, но который переводит векторы, например, второго пространства в векторы первого пространства — это будет представление, действующее в первом пространстве. Представление, действующее во втором пространстве и после этого на векторы во втором пространстве, переводится в первое пространство:

$$\Gamma_1(g_i) \mathbb{A} = \mathbb{A} \Gamma_2(g_i)$$

Оператор A — это два пространства, которые могут иметь одинаковую и разную размерность. Важно, что выполняется соотношение коммутации, при этом не является истинным соотношением коммутации. Однако оно в существенной степени аналогично тому соотношению коммутации, которое фигурирует для какого-либо одного конкретного пространства, на котором задано n -приводимое представление.

Существует утверждение, касающееся коммутирования исходного оператора с матрицами неприводимого исходного представления в одном пространстве — усредненный оператор является единичным оператором, умноженным на число — это результат утверждения **первой леммы Шура**.

Что касается двух пространств $\mathbb{A}$ — это результат, относящийся ко **второй лемме Шура**. И данный результат утверждается простым образом. А именно, если два представления являются различными неприводимыми представлениями, и выполняется соотношение $\Gamma_1(g_i) \mathbb{A} = \mathbb{A} \Gamma_2(g_i)$, то усредненный оператор по всем операциям группы представляет собой ноль:

$$\sum \Gamma_1(g_i) \mathbb{A} = \mathbb{A} \Gamma_2(g_i)$$

Т.е. это оператор, умноженный на ноль. Если для исходной конструкции первой леммы Шура происходит умножение на некое число, то в данном случае это нулевой результат. Далее будет перечисление различных следствий, вытекающих из неприводимости представлений конечной группы. Но это будет намек на то, каким образом можно получить соотношения на основании вышеописанных утверждений, на основании соотношений коммутации (это коммутация относительно второй леммы Шура).

В частности, если рассмотреть множество элементов матриц (отмеченные точками) неприводимого представления для данной группы или множество элементов

групп:

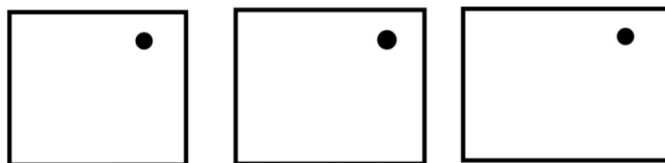


Рис. 8.2. Множество элементов матриц неприводимого представления

Или это множество элементов группы симметрии:

$$\Gamma_{\alpha\beta}(g_i)$$

Таким образом, индексы α и β для всех матриц одинаковы, и каждая из них соответствует некой операции симметрии (g_i):

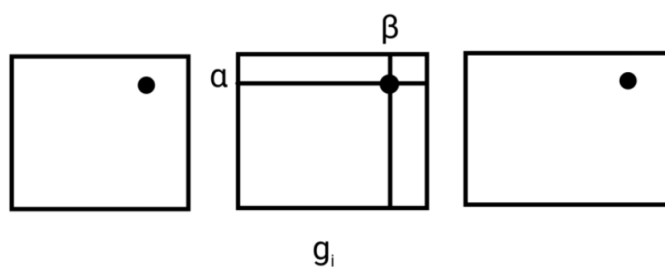


Рис. 8.3. Индексы матриц

Если выделить элементы, то из них можно составить вектор. Затем выписать в виде столбика вектор, который будет содержать n элементов, где n – порядок группы, т.е. то число элементов, сколько входит в данную группу. Этот вектор будет иметь вид:

$$\begin{pmatrix} I \\ g_2 \\ g_3 \\ g_n \end{pmatrix}$$

где I – единичная операция.

Таким образом, будет совокупность этих элементов с индексами α и β , но относящиеся к каждой отдельной группе:

$$\begin{pmatrix} (I) \\ (g_2) \\ (g_3) \\ (g_n) \end{pmatrix}$$

Векторов для представления, в котором квадратные матрицы размерности n на n , будет в общей сложности n^2 . Характерной особенностью, которая доказывается на основании результатов, представленных леммами Шура, является то, что эти векторы, действующие в N - мерном пространстве, являются взаимно-ортогональными для неприводимых представлений.

Первая лемма Шура

Если перечислить вектора по соответствующим точкам в данном множестве матриц, то получится множество векторов, которые можно умножать друг на друга по обычному правилу скалярного умножения (умножение строки на столбец). В этом случае эти векторы являются взаимно-ортогональными.

Квадрат векторов (скалярное умножение) дает определенное число, которое равно порядку группы. Это и есть первый существенный результат, базирующийся на рассмотрении леммы Шура. Доказательство сводится к тому, что на основании лемм Шура (в силу того, что операторы коммутируют или не коммутируют с операторами группы), если рассматривать операторы неприводимого представления (Γ_k) и выбрать оператор (Λ) в весьма простом виде (а именно какой-либо один элемент этой матрицы равен единице, то все остальные элементы равны нулю), то в этом случае, рассматривая соотношение, получим результат, который будет носить утверждение:

$$\Lambda \Gamma_k \Lambda^{-1} = \Gamma_k \quad (8.5)$$

Т.е. результат, который будет выражаться утверждением о том, что векторы, составленные из неких элементов исходных матриц неприводимого представления, будут при умножении на себя давать величину порядка группы, а при умножении на другие векторы из этой же совокупности векторов будут давать ноль. Т.е. будет получен набор соотношений ортогональности.

Есть доказательство того, что ортогональными будут векторы, составленные из элементов различных неприводимых представлений. Но есть утверждение, что векторы, образованные из вышеуказанных элементов, взаимно-ортогональны.

Оказывается, можно ввести утверждение, которое позволяет работать с более простыми величинами, но инвариантными. Ведь совокупность элементов для отдельных матриц зависит от того, как выбран базис. При преобразовании базиса эти величины будут меняться, а при преобразовании базиса инвариантные величины не меняются, а именно след матриц, определитель матрицы и ряд других инвариантов.

Рассмотрим инвариантные величины, которые образуют след. Если взять сумму элементов, стоящих на главной диагонали в матрицах, а на диагонали были выделены для построения вектора только элементы, относящиеся к одной точке:

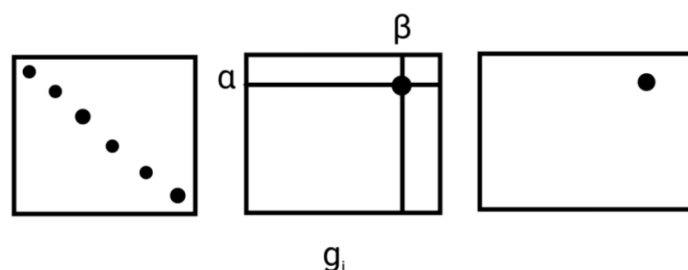


Рис. 8.4. Элементы на диагонали матрицы

В этом случае сумма этих элементов будет представлять собой вектор, построенный для каждой позиции (точки), относящейся к следу. Соответственно, будет совокупность таких отдельных векторов.

Далее возьмем сумму этих векторов (это будет вектор, составленный из следов) – это будет некая совокупность чисел, относящихся к отдельным операциям группы. Если рассматривать другое представление, то для него можно также построить вектор. И тогда эти векторы будут взаимно-ортогональными. Потому что, если есть сумма векторов, относящихся к одному представлению, и есть вторая сумма векторов, относящихся ко второму представлению, то каждый из векторов первого представления ортогонален каждому из слагаемых второго представления:

$$\sum ()_{\tau_1} \quad \sum ()_{\tau_2}$$

Соответственно, сумма в левой части и сумма в правой части тоже должны быть взаимно ортогональными по каждой паре векторов. Весьма простой, но существен-

ный результат, что можно заменить детальное рассмотрение всей совокупности элементов (стоящих на диагонали матрицы) одним вектором, составленным из следов, относящихся к данному конкретному неприводимому представлению.

Возникает вопрос, что если рассматривается представление, которое еще не приведено к неприводимым составляющим. Если рассматривается некое представление, которое относится к большой матрице (где все элементы), но это представление является приводимым, то след для этих матриц (A) – сумма следов отдельных неприводимых представлений:

$$S_p A = \sum_i S_p \Gamma_i$$


Рис. 8.5. Представление матрицы

Если умножить вектор, составленный для данного приводимого представления, то получится ортогональность между следами, относящимися к разным неприводимым представлениям, и некоторое число, относящееся к одному и тому же неприводимому представлению. Число появится, потому что это будет сумма квадратов элементов, представляющих собой следы матриц, и, если хотя бы один след в данном представлении отличен от нуля, то и эта величина будет отлична от нуля.

Данным образом можно выяснить, сколько и каких неприводимых представлений содержится в данном приводимом. Для этого нужен вектор $(\vec{X})$, составленный из элементов данной приводимой группы матриц. Этот вектор при скалярном умножении на вектор того или иного неприводимого представления будет давать некое число (m) :

$$\vec{X}_{\tau_i} * \vec{X} = m_i$$

Если в данном приводимом представлении содержится неприводимое, т.е. при соответствующих преобразованиях можно выделить такое подпространство, которое

порождает совокупность линейных операторов, относящиеся к меньшей размерности пространства, то появится некое число. И можно попробовать выяснить, сколько в данном приводимом представлении содержится данных неприводимых представлений. Именно таких, которые относятся к данной группе симметрии, а представления, которые связаны именно с этой группой симметрии.

Также возникает вопрос, что собой представляет скалярное произведение. В выражении характер $\vec{X}_i$ – это следы матриц неприводимого представления, а $\vec{X}$ – это характер приводимого представления. Характер неприводимого представления, т.е. эта величина равна порядку группы:

$$\vec{X}_i * \vec{X}_i = N$$

Это утверждение, которое доказывается на соотношениях, которые носят название *второй леммы Шура*. Если величина $\vec{X}$ – это сумма характеров приводимого представления большой матрицы, содержит внутри несколько неприводимых представлений, то умножая дальше должно будет получиться N , умноженное на то число (k), сколько раз данное неприводимое представление содержится в приводимом:

$$\vec{X}_i \sum_l X_e = k * N$$

Соответственно, число k будет определяться:

$$\frac{1}{N} \vec{X}_i \sum_l X_e = k$$

Таким образом, это простой способ определения сколько и каких неприводимых представлений, если известна таблица характеров неприводимых представлений.

Вторая лемма Шура

Далее в силу вступает конструкция, которая связана с приводящей матрицей, т.е. с построением такой матрицы S , которая преобразовывает матрицы исходного приводимого представления к матрице блочно-диагональной:

Но эти матрицы уже являются матрицами неприводимого представления. Важно то, что можно выяснить, какие неприводимые представления содержатся в приводимом и сколько. Характерной особенностью при этом является, что, когда проис-

Рис. 8.6. Приводящая матрица

ходит работа с молекулярными задачами, при построении соответствующих волновых функций орбиталей используется некоторый базис. И этот базис может быть достаточно произвольным. А существенно то, что из этого базиса можно выделить слагаемые, которые преобразуются по неприводимому представлению.

Если составить сумму по всем операциям симметрии данной группы с коэффициентами (т.е. с коэффициентами, которые представляют собой характеры соответствующих неприводимых представлений), то можно написать линейную комбинацию операций симметрии с вполне определенными коэффициентами, связанными с характерами соответствующих элементов в том или ином неприводимом представлении:

$$\sum_i \vec{X}_i g_i$$

При действии на произвольную функцию в итоге получится некая функция f , которая будет входить элементом в качестве некоего вектора или элемента линейного пространства, преобразующаяся по представлению X_l^- :

$$\sum_i \vec{X}_i^1 g_i f = \tilde{f}_l \quad (8.6)$$

Можно из произвольной функции выделить ту часть, то слагаемое, которое будет преобразовываться по тому или иному неприводимому представлению. Соответственно это то, что достигается с помощью весьма существенных утверждений в теории конечных групп, носящих название *лемм Шура*.

Произведение функций

При операциях симметрии есть линейное пространство, векторы которого преобразуются друг через друга. Эти линейные преобразования задаются матрицами, которые для группы симметрии являются матрицами, определяющими представление группы. При этом подразумевается неприводимое представление группы. Имеется волновая функция для молекулярной системы, составленная в виде определителя:

$$\Psi = \det \left\{ \varphi_1 \dots \varphi_r \right\}$$

Тогда это линейная комбинация произведений функций:

$$\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_r$$

Если имеется симметрия у данной задачи, то возникает вопрос, что можно сказать о симметрии (о преобразованиях симметрии) отдельных функций, входящих в эти произведения, и по какому представлению будет преобразовываться такое произведение. Для этого можно сначала посмотреть на конструкцию, которая будет связана с произведением двух функций $\varphi_1(1) \varphi_2(2)$.

При действии операции симметрии (g_i) конструкция даст функцию, которая будет представлять собой линейную комбинацию, умноженную на исходную функцию и сумму базисных функций:

$$g_i \varphi_1 = \bar{\varphi}_1 = a_{1i} \varphi_1 + a_{2i} \varphi_2$$

Для функции φ_2 :

$$g_i \varphi_2 = \bar{\varphi}_2 = b_{1i} \varphi_1 + b_{2i} \varphi_2$$

При рассмотрении произведения этих исходных функций получается $g_1 \varphi_1 \varphi_2$, затем подставляются суммы, и получается линейная комбинация из произведений функций. В итоге рассматриваются функции, которые должны зависеть от разных аргументов:

$$g_i \varphi_1(1) = \bar{\varphi}_1 = a_{1i} \varphi_1 + a_{2i} \varphi_2$$

$$g_i \varphi_2(2) = \bar{\varphi}_2 = b_{1i} \varphi_1 + b_{2i} \varphi_2$$

И далее для величин справа необходимо написать произведение функций именно с учетом того, какова их зависимость набора аргументов. Если базис включает всего две функции, то надо написать зависимости от аргументов и перемножить. Затем уже появится произведение: $\varphi_1(1) \varphi_1(2)$. А также можно посмотреть более детально, каковы коэффициенты будут получаться перед этими произведениями с учетом именно того, что собой представляют именно эти функции. На примере одной и той же функции, но зависящей от разных аргументов.

Данную конструкцию необходимо реализовать более детально. Посмотреть, что будет при рассмотрении симметрии системы, которая представляется, например, в виде определителя, составленного из одноэлектронных функций, и далее эта система функций преобразуется операциями симметрии. Т.е. что будет и как это будет отражаться в конечном итоге на симметрии, получающейся волновой функцией, представляющей собой произведение одноэлектронных функций.

Лекция 9. Преобразование представлений

Одноэлектронные функции

Была поставлена задача следующего типа: мы имеем в рамках квантовой механики дробные волновые функции, например, в методе Хартри-Фока, представленные в виде определителя. Этот определитель содержит произведение одноэлектронных функций, соответственно, эти произведения одноэлектронных функций отображают ту геометрическую конфигурацию, которая присуща данной системе.

Есть некое внешнее поле, в данном случае – создаваемое ядрами, и это поле вдобавок обладает определенной симметрией. Возникает вопрос о том, что собой представляют с точки зрения симметрии те одноэлектронные функции, которые являются для данной конкретной задачи решениями в одноэлектронном приближении.

Проблема оказывается достаточно простой по той причине, что на самом деле одноэлектронные функции удовлетворяют уравнениям Хартри-Фока, например, определяющим эти одноэлектронные функции. И эти уравнения содержат оператор Гамильтона, соответствующие сумме одноэлектронных операторов Гамильтона, которые являются полносимметричными, что требует физика задачи, что физические величины должны быть полносимметричными при соответствующих преобразованиях (либо систем координат, либо преобразований самой системы) так определяемых операциями симметрии. Эти одноэлектронные функции можно рассматривать как функции, преобразующиеся по неприводимым представлениям соответствующей группы симметрии молекулярной системы при заданной ядерной конфигурации (при заданном внешнем поле) для системы электронов.

Одноэлектронные функции будут преобразовываться по определенным неприводимым представлениям, но что собой будет представлять с точки зрения симметрии сам детерминант, представляющий полную волновую функцию для данной системы? Он будет преобразовываться тоже по каким-то представлениям, или для полного детерминанта, очевидно, нужно будет ввести дополнительные требования, каким образом работать с этой полной многоэлектронной волновой функцией. Можно попробовать разобраться с этой задачей достаточно просто.

Имеется совокупность одноэлектронных функций, которые зависят от переменных 1 электрона, хотя на самом деле от переменных одного и другого, не более того.

$$\mathcal{S} \phi_i(1)\phi_j(2) \Rightarrow (\mathcal{S}\phi_i)(\mathcal{S}\phi_j) \quad (9.1)$$

(аналогично можно для 3, 4, 5)

Вводится операция симметрии $\mathcal{S}$, действующая на произведение. Раз рассматриваем преобразование пространства при поворотах, отражениях и т.д., то речь идет о линейных преобразованиях этого пространства.

$$(\mathcal{S}\phi_i) = \sum_k s_{ik}\phi_k(1) \quad (9.2)$$

$$(\mathcal{S}\phi_j) = \sum_l s_{jl}\phi_l(2)$$

$$= \sum_{k,l} s_{ik}s'_{jl}(\phi_k(1), \phi_l(2))$$

$$\mathcal{S} = \{s_{ik}\}, \quad \mathcal{S}' = \{s'_{jl}\} \quad (9.3)$$

Совокупность функций, которая образует базис всего пространства, на который натягиваются функции, относящиеся к определенным отдельным электронам. При рассмотрении всех возможных произведений для данной системы при заданном базисе будет появляться матрица

$$A_{ij,kl}$$

– матрица, относящаяся к преобразованиям этой системы, представляемой произведением двух базисных функций, преобразующихся при операциях симметрии.

Здесь фигурирует два индекса, но можно всегда для любой матрицы как угодно вводить эту индексацию. Возникает вопрос – а что будет при операциях симметрии с точки зрения поведения при действии операторов $\mathcal{S}$. Какого типа получатся в конечном итоге произведения функций, по какому представлению это произведение функции при действии операторов симметрии будет преобразоваться?

Это будет представление по той причине, что здесь введены линейные преобразования. И для полученной системы с матрицей A имеется обычное линейное преобразование функций, представляемых в базисе произведениями одноэлектронных функций.

Преобразование произведений. Прямое произведение представлений.

Когда будет произведение трех и большего числа функций, появятся произведения такого типа, но будут стоять произведения из трех элементов $\mathcal{S}$, из четырех и т.д. Появляется преобразование таких произведений, так по какому представлению эти произведения будут преобразовываться? В общем случае представление будет приводимым, но тем не менее важно, что появится новое представление, которое будет представлять собой так называемое *прямое произведение исходных представлений*. Если представление в общем случае является приводимым, то дальше возникает вопрос – что собой представляет это приводимое представление, каким образом выяснить, есть ли в этом представлении неприводимые или оно само является полностью неприводимым представлением?

$$A_{ij,kl} = \mathcal{S} \times \mathcal{S}' \quad (9.4)$$

– произведение этих представлений будет определяться матрицей A . Эта матрица будет содержать неприводимые представления $\mathcal{S} \times \mathcal{S}'$, матрица представляет собой прямое произведение матриц, отвечающих отдельным неприводимым представлениям, и основная задача – выяснить, на какие неприводимые представления это представление может быть разбито, каким образом она может быть представлена через неприводимые представления данной группы симметрии, и выяснить, что с полученными выражениями дальше можно делать.

Неприводимые представления позволяют построить некие векторы из вполне определенных матричных элементов того или иного представления, далее можем построить вектор, состоящий из этих элементов, можно построить вектор, состоящий из других элементов. Все эти векторы будут являться взаимноортогональными.

Это получится взаимноортогональная система векторов для одного представления, либо для разных представлений. Для одного представления возникает проблема, связанная с тем, что, помимо внедиагональных матричных элементов в этом представлении, существуют и диагональные, а они могут быть умножены сами на себя, как и недиагональные. Появляется некое условие нормировки этих векторов. Важно, что эти векторы в общем случае взаимноортогональны, и для разных неприводимых представлений эти векторы являются взаимноортогональными.

Возникает дальше и условие ортогональности, связанное со следами этих матриц.

Потому что следы – это сумма диагональных элементов, поэтому вместо исходной записи «один вектор ортогонален другому вектору», дальше нужно рассмотреть соответствующие суммы, относящиеся к отдельным векторам, к диагональным элементам матриц.

Используя эти результаты, можем выяснить, какое количество эквивалентных неприводимых представлений содержится в рамках данного приводимого представления. Можем попробовать дальше ввести проекторы, которые будут выделять в полном пространстве, в котором действует матрица A , такие подпространства, которые относятся к отдельным неприводимым представлениям. Можно попробовать ввести такие операторы, которые будут выделять те части, которые относятся к этим неприводимым представлениям, среди всех линейных комбинаций этих функций.

Проекторы на неприводимое представление, которое обычно обозначается

$$P_{\Gamma_i} = \sum_{g_k} \chi_{\Gamma_i}(g_k) g_k \quad (9.5)$$

– сумма по всем операциям группы, по всем операциям симметрии данной конкретной молекулярной системы. g_k – оператор для того или иного преобразования симметрии для данной конкретной системы. В качестве коэффициента перед этим оператором фигурирует характер соответствующей операции в определённом представлении Γ .

Есть представление A , на это представление (на эти матрицы) действует оператор, который соответствует операциям симметрии данной группы симметрии молекулы, и линейная комбинация преобразований g_k с определенными коэффициентами, определяемыми следами соответствующих матриц, линейная комбинация является проектором, то есть тем оператором, который выделяет из общей совокупности функций те функции, которые преобразуются по соответствующему неприводимому представлению.

Значит, есть группа симметрий, есть неприводимые представления для данной группы симметрии, есть прямое произведение тех или иных неприводимых представлений. Из этих прямых произведений с помощью проектора можно выделить те составные элементы, которые представляют собой неприводимые представления для данной группы. Другими словами, можно выяснить, на какие неприводимые представления разбивается представление, полученное как прямое произведение отдельных представлений данной группы симметрии (или операции данной группы

симметрии).

Σ	0	0
0	Σ	0
0	0	Σ

Рис. 9.1. Блочно-диагональная матрица

Представление подобия

Чтобы привести систему матриц к виду блочно-диагональной матрицы (рис. 9.1), которую получили в качестве прямого произведения, нужно ввести некое преобразование для матрицы A , которое является преобразованием подобия. Эти матрицы представления, с которыми работаем, задаются унитарными матрицами, значит можно достаточно просто использовать преобразования с преобразующими (или «приводящими») унитарными матрицами C :

$$C^{-1} A C$$

Существуют некоторые дополнительные положения, которые позволяют облегчить задачу, а именно положения, сводящиеся к тому, что исходная матрица представляет собой обязательно прямое произведение матриц неприводимых представлений для данной группы.

Важно, что когда эти матрицы получены как прямое произведение матриц неприводимых представлений, то в этом случае оказывается возможным воспользоваться еще дополнительными утверждениями, которые позволяют решить задачу, и можно вполне определенно сказать о том, как должны выглядеть матричные элементы приводящей матрицы C – *коэффициенты Клебше-Гордона* при использовании именно произведений неприводимых представлений для рассматриваемой группы симметрии.

Можно для тех самых волновых функций, которые фигурируют в рамках метода например Хартри-Фока, конфигурационного взаимодействия и многих других

методов квантовой химии, соответствующие функции представить в виде произведения одноэлектронных функций, или линейных комбинаций таких произведений, линейных комбинаций, например, детерминантов. Во всех этих случаях можно попробовать выяснить, что представляют преобразования одноэлектронных функций, и каким образом эти преобразования одноэлектронных функций будут отражаться на преобразовании многоэлектронных конечных функций для данной конкретной системы. Это – что касается рассмотрения преобразования произведений, которые фигурируют в определителях и в линейных комбинациях различных определителей.

Можно рассматривать и более сложные конструкции, когда, например, волновые функции строятся из двухэлектронных функций. Что касается полученного результата после того, как проводится приведение матриц

$$A_{ij,kl},$$

относящихся к данному прямому произведению исходных матриц.

Область использования задач, связанных с симметрией (заключение)

Область использования задач, связанных с симметрией, затронута не полностью. Возникают достаточно простые проблемы следующего типа: например, есть представления о том, что химическая реакция при взаимодействии двух реагентов осуществляется таким-то образом. Возникает вопрос: если исходное вещество или исходная молекула обладают определенной симметрией, например – точечной группы какой-то симметрии, и если продукт получаемой тоже будет обладать определенной симметрией, то возникает вопрос о том, что происходить будет с молекулярной системой тогда, когда эта химическая реакция осуществляется.

Каким образом можно воздействовать на преобразование реагирующих двух подсистем таким образом, чтобы в конечном итоге получался продукт с вполне определенной заранее заданной симметрией. Они оказываются весьма существенными для качественной оценки того, что может быть использовано в качестве преобразующих условий, нужно ли рассматривать обычное термическое взаимодействие (при определенной повышенной температуре) или нужно рассматривать взаимодействие двух подсистем тогда, когда они находятся в неких возбужденных состояниях этой подсистемы, или хотя бы одна из них находится в возбужденном состоянии. Например,

электромагнитным излучением или каким-либо другим способом.



Лекция 10. Проблемы, связанные с симметрией в задачах квантовой химии

Предыдущие лекции были связаны с общими понятиями теории симметрии и изложением основных идей, которые могут быть использованы применительно к задачам квантовой химии на основе соображений о симметрии. Далее будем рассмотрим эту тему на более прикладном уровне, а также рассмотрим те проблемы, которые связаны с симметрией при решении задач квантовой химии.

Влияние симметрии на геометрическую структуру молекулярных систем

Электронная задача в рамках квантовой химии решается при условии заданного внешнего поля, которое создается определенной конфигурацией ядер. Любая конфигурация определяется потенциальной энергией, поэтому экстремумы на потенциальной поверхности, при возможной симметрии, должны отвечать определенной симметрии для данной ядерной конфигурации.

Необходимо учесть, что смещение от положения равновесия приводит, к примеру, к повышению энергии, а точка с более высокой энергией воспроизводится за счет операции симметрии. В итоге несмещенная конфигурация должна отвечать минимуму.

Точно такого же типа рассуждения можно провести и для переходных состояний, с учетом того, что здесь энергия уже имеет максимальное значение, а значит точка переходного состояния будет отвечать локальному максимуму на потенциальной поверхности. Эти обстоятельства имеют большое значение, т.к. если симметричные конфигурации возможны для данной системы, то отвечают экстремальным точкам на потенциальной поверхности.

Данное рассмотрение касается только того, как поменяется энергия, если рассмотреть смещение данной точки на потенциальной поверхности в определенном направлении. Кроме энергетических особенностей можно рассмотреть влияние и других факторов.

Пример 10.1. *К примеру, есть атом, он попадает в поле другого атома. Для атома существуют предпочтительные направления, которые отвечают определенным*

направлениям гибридизации атомных орбиталей. Соответственно, переход к более низким гибридным орбиталям, диктует то, каким образом будет ориентироваться данный атом в поле другого атома. Конечно, должны быть некие метки, которые показывают, какова исходная конфигурация, каковы следующие конфигурации и т.д.

Здесь важно отметить, что важнейшую роль играет энергетический фактор, и он приводит к тому, что на потенциальной поверхности симметричные конфигурации отвечают экстремальным по потенциальной энергии позициям. Другие факторы могут повлиять на то, что конфигурация может отклоняться от высокосимметричной, но сохранять более низкую симметрию для данной задачи.

Как правило, если у системы нет каких-либо дополнительных внешних воздействий, к примеру, проблемы, связанной с ядерной конфигурацией, то в итоге получается симметричная конфигурация, которая отвечает экстремуму на потенциальной поверхности. И дальше при решении электронной задачи необходимо учитывать, каким образом симметрия будет сказываться на геометрической конфигурации молекулы.

Рассмотрим моменты, связанные с матричными элементами операторов для данной геометрической конфигурации внешнего поля.

Теорема Вигнера - Эккарта (матричные элементы оператора)

Рассматривается внешнее поле, которое может обладать определенной симметрией. В простейшем случае это однородное поле. В зависимости от такого внешнего условия можем продолжить рассуждение о том, какая должна быть конструкция электронной волновой функции, и каков результат влияния внешнего поля.

Матричные элементы в квантовой механике определяют либо средние значения, либо величины, связанные с переходом из одного состояния в другое. Это величины, квадрат модуля которых пропорционален вероятности перехода из одного состояния в другое.

Эта вероятность оказывается очень существенной в зависимости от того, каков оператор, который приводит к такому переходу (т.е. каково внешнее воздействие, которое приводит к такому переходу). Молекулярная система, обладающая определенной равновесной конфигурацией, будет реагировать на это внешнее воздействие.

Матричные элементы (которые связаны с электромагнитным полем) отличны от нуля только в том случае, если подынтегральное выражение в соответствующем выражении вероятности перехода содержит слагаемое волновой функции, преобразующееся по полносимметричному неприводимому представлению соответствующей группы симметрии.

Подействуем на молекулу внешним полем. Естественным образом молекула реагирует на нее и меняет конфигурацию. Рассматриваем те матричные элементы, которые отвечают неизменной системе. В этом случае можно воспользоваться теорией возмущений.

При действии электромагнитного поля на молекулярную систему в операторе Гамильтона (определяющем состояние молекулярной системы) появляется некое возмущение, связанное с тем, что под его влиянием меняется кинетическая энергия системы. А значит, к исходному импульсу добавляется дополнительное слагаемое, которое меняет импульс всех частиц.

$$\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + V - \frac{q}{2mc} (\vec{p} \vec{A} + \vec{A} \vec{p})$$

Это те дополнительные члены, выступающие в качестве возмущающих. Далее рассматривается временное уравнение Шредингера, но с оператором Гамильтона, который представляет собой следующее:

$$H = H_0 + U \quad (10.1)$$

Далее используем временную теорию возмущений, так как для внешнего магнитного поля предполагается зависимость от времени, к тому же векторный потенциал является функцией времени и меняется достаточно просто.

Длина волны внешнего электромагнитного излучения существенно больше размеров молекулы. Это означает, что в пределах молекулы векторный потенциал можно считать постоянным, т.е. имеющим одно и то же значение в пределах размера молекулы. Эта величина зависит от времени. Амплитуда векторного потенциала меняется и становится то меньше, то больше, но значение в каждой точке в области молекулы одно и то же.

Это приводит к *дипольному приближению*. Если его не вводить, то дальше можно провести разложение векторного потенциала в ряд по степеням смещения неко-

торой точки, выбранной в пределах молекулы. И дальше учесть линейные члены по смещению, квадратичные члены. Ограничиваясь только этим приближением, можно получить выражение для вероятности перехода (или для матричного элемента, связанного с переходом).

Имеется временное уравнение Шредингера, которое уже записано с оператором Гамильтона.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(F, t) = H \psi \quad (10.2)$$

Получается, что решение задачи для временного уравнений Шредингера строится так:

$$\psi = \sum c_K \Phi_K e^{iE_K t}$$

В итоге получается матричный элемент при условии, что в предыдущем выражении есть оператор Гамильтона, который содержит помимо невозмущенного оператора еще и дополнительное слагаемое, определяющееся электромагнитным полем. В итоге появляются матричные элементы в первом порядке теории возмущения.

$$\langle \Phi_I | U | \Phi_K \rangle$$

Итак, два приближения, о которых необходимо всегда помнить — что используется первый порядок теории возмущений при данном рассмотрении, и предполагается, что длина волны электромагнитного излучения существенно больше размеров молекулы. Эти два обстоятельства определяют все дальнейшее построение. В итоге получаются матричные элементы, которые для исходной равновесной невозмущенной конфигурации молекулы будут содержать невозмущенные волновые функции, преобразующиеся при наличии у системы симметрии в невозмущенном состоянии по неприводимым соответствующим представлениям группы симметрии этой невозмущенной системы.

Это тоже обстоятельство, являющееся вполне определенным приближением, но влияющим на окончательный результат в существенно меньшей степени.

Согласно теореме Вигнера - Экарта, матричные элементы либо отличны от нуля, либо равны нулю. Отличны от нуля тогда, когда матричные элементы относятся к одному и тому же индексу, когда рассматриваются средние значения.

Здесь важно следующее: данная конструкция целиком связана с наличием достаточно четких предположений о структуре возмущения и о том, каким образом это возмущение действует на систему. Характерно то, что матричные элементы, фигурирующие в рамках такого подхода, определяют вероятности переходов в различных состояниях. В данном случае из состояния k в состояние l . В этом случае оператор отвечает целиком возмущению, связанному с электромагнитным полем, но его можно преобразовать так, что вместо оператора импульса можно ввести оператор координаты.

$$\langle \Phi_l | \bar{A} \bar{p} | \Phi_k \rangle$$

При преобразовании этих выражений оператор импульса может быть переведен в оператор координаты $\bar{r}$.

$$\bar{r} = \frac{q}{2mc}$$

Получаем дипольный момент, соответственно возникает дипольное приближение.

Полученные выражения полностью могут быть приведены к виду, когда будет фигурировать оператор дипольного момента. А дальше рассматривается произведение трех функций с точки зрения преобразований симметрии, существующих для данной молекулярной системы. Данное произведение должно преобразовываться по какому-то представлению, которое содержит в качестве слагаемого полносимметричное представление данной группы симметрии.

В итоге, необходимо выделить то, каким образом будет преобразовываться оператор дипольного момента для данной системы при операциях группы, и воспользоваться таблицей умножений неприводимых представлений данной группы симметрии. Величины, которые при этом используются, не обязательно связаны с электромагнитным полем как таковым. В данном случае это просто пример. Это могут быть любые физические величины (к примеру, поляризуемость).

Фактор, который оказывается существенным при рассмотрении молекулярных систем: при тех же самых взаимодействиях молекул между собой необходимо учитывать то, какой будет оператор взаимодействия этих систем. К примеру, если идет столкновение молекул, то очевидно, что существуют некие ориентационные силы, которые приводят к тому, что молекулы оказываются во вполне определенной ориентации относительно друг друга. К тому же важна скорость перемещения молекулярных систем друг относительно друга.

Изменение энергетических уровней

Если имеются молекулярные системы, которые взаимодействуют между собой, то можно рассматривать, каким образом будет меняться система энергетических уровней и система состояний при взаимодействии молекул. Каким образом каждая из них меняется и как получается некая единая конструкция, которая отвечает либо продуктам реакции, либо тому, что получается при дальнейшем развале этой системы — не столь важно.

Экстремумы на потенциальной поверхности отвечают либо равновесной конфигурации, либо переходному состоянию. Если имеется минимум на потенциальной поверхности, то это означает достаточно высокую кинетическую энергию. При сохранении общей энергии, при столкновении двух молекул, в отсутствии дополнительного излучения, кинетическая энергия для прохождения в той области, где минимум потенциальной поверхности, будет достаточно высокой. А там, где имеется максимум на потенциальной поверхности, кинетическая энергия будет достаточно малой.

Иными словами, молекулы быстрее проходят ту область, где имеется минимум потенциальной поверхности. А там, где имеется максимум потенциальной поверхности, скорость снижается почти до нулевого предельного значения. Это означает, что система проходит эти области по возможности медленней. Значит, должны попробовать отметить, где области на потенциальной поверхности отвечают максимумам и, каким образом отклонение от этих областей будут способствовать осуществлению определенной химической реакции.

Это качественный подход. На этой основе можно получить информацию о том, каким образом в медленных областях молекулы будут сходиться с достаточно определенной ориентацией, а в каких областях эта ориентация будет меняться.

Пример 10.2. *В классическом примере было рассмотрено взаимодействие молекулы бутадиена с молекулой этилена. Это взаимодействие приводит к образованию циклического соединения, а точнее к образованию циклогексена.*

Это классический пример, так как сближение двух молекул предполагается вполне определенным образом. Для обеих молекул есть плоскости симметрии, предполагается, что молекула этилена подходит к плоскости симметрии бутадиена так, что она сохраняется и атомы углерода взаимодействуют между собой так, что в итоге получается продукт данной реакции.

Вся данная конструкция отличается следующими особенностями. Молекула бутандиена не является плоской. Конструкция, отвечающая такому плоскому сближению с сохранением симметрии, должна обладать наиболее высокой симметрией. Наиболее симметричная конфигурация отвечает минимуму на потенциальной поверхности. Т.е. сближение молекул происходит по некоторой долине на потенциальной поверхности.

Если сами по себе эти конфигурации не являются осуществляющимися, то возникает вопрос – насколько возмущение, которое будет при этом привноситься, будет большим или меньшим.

Здесь возникает 2 проблемы.

1) У данной системы, рассмотренной в примере, есть некое совокупное состояние, имеются вполне определенные энергии той и другой систем, при их сближении полная энергия сохраняется, но каким-то образом происходит перераспределение энергии между составными частями системы.

2) Если так рассматривать задачу и высокую симметрию, что имеется плоскость симметрии, которая перпендикулярна плоскости, в которой лежат молекулы, или имеется плоскость симметрии в которой лежат молекулы, то при этом возникает вопрос: если конструкция будет отвечать минимуму, то каким образом дальше будет осуществляться взаимодействие этих молекул при близком взаимодействии этих систем. Каким образом эта конструкция будет связана с перераспределением энергии между отдельными составными частями.

Так как система динамическая, то задача должна решаться в рамках временного уравнения Шредингера, а значит снова необходимо возвращаться к той конструкции, которая связана с появлением некоторых матричных элементов, определяющих вероятности перехода из одной конфигурации в другую.

Качественный подход был использован достаточно простым образом. Есть две молекулы и у обеих есть энергия, которая меняется при сближении молекул и сохранении полной энергии. Достаточно надежная и часто используемая картина связана с трением молекулярных орбиталей, которые относятся к той и к другой системе. При рассмотрении поведения молекулярных орбиталей было установлено, что картинка распределения молекулярных орбиталей в исходном веществе и в конечном продукте приводит к тому, что уровни энергии естественным образом меняются, но так, что некоторые из уровней, связанные с молекулярными орбиталями, повышаются

ся, а некоторые из уровней понижаются. Это приводит в целом к понижению полной энергии отдельных составляющих, либо к ее повышению.

Соответственно возникает следующая картина: исходный набор уровней, которые отвечают определенной молекулярной системе, меняется. Здесь необходимо учесть то, что орбитальные энергии существенного физического смысла не имеют. Орбитальные энергии не представляют собой физически измеримые величины. Они связаны с потенциалом ионизации, отвечают за то, выше или ниже расположен уровень.

При рассмотрении изменений молекулярных орбиталей, особенно в тех случаях, когда симметрия рассматриваемой системы при сближении молекул остается без изменений, можно сказать, каким образом будут меняться энергии отдельных молекулярных орбиталей и что будет получаться в качестве энергетических диаграмм.

Важна теорема *не пересечения уровней*. Точная интерпретация отдельных значений энергии, которые называются орбитальными энергиями, является приближенной. Но это приближенная конструкция в рамках подхода, который часто используется в химии, позволяет сказать, каким образом будет меняться суммарная энергия отдельных составляющих, каким образом будет меняться конструкция волновых функций, и как в итоге будет получаться заключение.

Проблема заключается в том, что при наличии симметрии пересечения уровней быть не может. Симметрия молекулярных уровней не меняется. Ситуация возникает довольно простая: уровни, которые отвечают лишь некоторому качественному построению, должны соединяться непрерывными линиями, но при этом они пересекаться не могут.

Когда меняется геометрическая конфигурация и имеется временной процесс, говорить об энергии состояний не можем. На базе симметричного рассмотрения можно получить качественно правильные результаты о том, каким образом эти две молекулы будут реагировать друг с другом и приводить к определенным позитивным результатам. Все поведение систем связано с симметрией образующихся объединенных систем, отвечающих взаимодействию отдельных подсистем молекулярных конструкций.

Лекция 11. Теория возмущений

То, что было на прошлых лекциях, опиралось на одноэлектронное приближение, т.е. использование подхода, введенного Хартри и Фоком, и на рассмотрении тех соотношений, уравнений, которые получаются в рамках этого одноэлектронного приближения. Соответственно, более конкретная конструкция — это использование в рамках приближения Хартри и Фока линейной комбинации некоторых базисных функций, т.е. функций, которые носят название *атомных*, хотя в общем они только лишь качественно напоминают то, что относится к решению атомных задач.

Уравнения были получены на основе вариационного принципа. Т.е., волновая функция представляется в виде определителя; в этом определителе стоят одноэлектронные функции; определитель составлен из этих одноэлектронных функций. Соответственно, вариации этих одноэлектронных функций используются в выражении для среднего значения оператора Гамильтона или, другими словами, для энергии системы в этом приближении. Соответственно, одновременно при этом рассматриваются те соотношения, которые могут быть получены при таком вариационном подходе.

В основном использовался вариационный метод. Наряду с вариационным методом из квантовой механики, например, наряду с вариационным подходом, существенную роль при рассмотрении различного рода квантово-механических задач, в том числе и задач, связанных с описанием молекул и поведения их, существенную роль играет теория возмущений. В молекулярных задачах за прошедшие годы появилось достаточно большое число различных вариантов в теории возмущений. Наряду с обычной теорией, которая носит название *теории возмущения Рэлея-Шредингера*, появились и *теории Бриллиана-Виднера*, *теории Мюллера-Плиссе или Плессета* и ряд других вариантов, соответствующих теории возмущения.

Расчетные результаты, в общем, могут быть получены в обоих подходах. Теория возмущений привлекательна тем, что в рамках теории возмущений есть разбиение слагаемых в полные, например, энергии или других свойствах по порядкам величины. Т.е. выделяются наиболее существенные особенности, выделяются наиболее существенные слагаемые или составляющие определенной физической величины. Соответственно, из этого выводится построение по различным порядкам теории возмущений.

Обычная теория возмущений оперирует с невозмущенным оператором Гамиль-

тона. Точно таким же образом и в этих теориях тоже фигурирует невозмущенный оператор Гамильтона. Существенно то, что конструкция этих непосредственных теорий возмущения может отличаться друг от друга довольно значительно.

Так, в частности, при рассмотрении теорий возмущений Рэлея-Шредингера в качестве нулевого оператора Гамильтона можно выбрать оператор, который получается уже в рамках Хартри-Фоковского подхода, а именно оператор, который представляет собой сумму одноэлектронных операторов Фока или фокианов.

Соответственно, в этой конструкции для невозмущенного оператора Гамильтона возмущение будет получаться как разность между точным оператором Гамильтона для данной задачи и соответствующим оператором, представляющим собой сумму одноэлектронных фокианов.

В рамках теории возмущений фигурируют матричные элементы возмущения на невозмущенных функциях. Соответственно, коэффициенты в теории возмущения или выражения для энергии содержат матричные элементы содержат интегралы вида

$$V_{nm} = \left\langle \Psi_n^0 \underbrace{|V|}_H \Psi_m^0 \right\rangle \quad (11.1)$$

Можно записывать здесь не обязательно возмущение в таком варианте, можно написать и полный оператор Гамильтона по той простой причине, что

$$H = H_0 + V \quad (11.2)$$

V — оператор возмущения. H_0 действует на функции Ψ_m^0 . Существует *теорема Бриллюэна*, которая утверждает, что матричные элементы на функциях, построенных в виде определителя, содержат функции, отличающиеся только лишь одной Хартри-Фоковской функцией, полученной при решении уравнения Хартри-Фока, то эти матричные элементы обращаются в нуль.

Это означает, что есть набор определителей, которые отличаются друг от друга.

$$\underbrace{0} \quad \underbrace{0 \rightarrow 1} \quad \underbrace{0 \rightarrow 2} \quad (11.3)$$

Здесь нулевое состояние $\underbrace{0}$ — исходная Хартри-Фоковская функция, полученная вариационным, например, методом. Далее есть функции, которые получают

ся заменой одной функции на какую-то одну функцию здесь $\underbrace{0 \rightarrow 1}$. Вместо одной Хартри-Фоковской функции, которая фигурировала в исходном определителе, подставляется другая функция решения уравнения Хартри-Фока, которая в исходном уравнении не фигурировала. Либо замена двух функций.

Эти матричные элементы $\underbrace{0 \rightarrow 1}$, которые получаются на функциях Ψ_n^0, Ψ_m^0 , невозмущенных и отличающихся друг от друга таким $\underbrace{0 \rightarrow 1}$ однократным изменением, эти матричные элементы оказываются равными нулю. Это означает, что поправка, которая связана с этими матричными элементами, которые содержат тот или иной матричный элемент типа (11.1). Эти величины оказываются равными нулю.

Это, в свою очередь, означает только лишь одно: если рассматривать однократные изменения $\underbrace{0 \rightarrow 1}$, то они будут соответствовать тому, что есть некое изменение функции, отвечающее как раз условиям теоремы Брюлена.

[Теоремы Брюлена] Есть построенные функции (11.1), рассматриваются средние значения, в частности оператора Гамильтона, на функциях, полученных при решении уравнения Хартри-Фока, эти матричные элементы оказываются равными нулю.

Это достаточно сильное условие, которое утверждает о равенстве нулю соответствующих матричных элементов, говорит о том, что поправка первого порядка.

Если рассматривать каждую замену так: заменили одну функцию – это первый порядок; заменили две функции на другие – это второй порядок; три функции – третий порядок и т.д, то в этом случае получается вполне определенная конструкция, определенный результат: в первом порядке при использовании подхода, основанного на Хартри-Фоковском приближении, т.е. при использовании конструкций теории возмущений Меллера.

Теория возмущений Меллера

В этом случае каждый раз должны будем говорить о том, что первый порядок теории возмущений оказывается для этой задачи равным нулю и, соответственно,

Вклад в энергию с точным оператором Гамильтона (11.2), вычисленным над функциями нулевого Хартри-Фоковского приближения, начинается только лишь со второго порядка теории возмущений.

Это утверждение довольно существенно, потому что использование функций, построенных на решениях Хартри-Фоковских уравнений, является уже достаточно хорошим, близким к точному решению.

Эта теория возмущений полезна тем, что хоть она и строится примерно также, как и обычная теория возмущений Реле-Шейденгера, но при этом предполагается, что замена одной функции в исходном определителе

$$\det \{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_n\} \quad (11.4)$$

Замена одной функции из (11.4) исходного *определителя, отвечающего основному состоянию молекулы.*

Замена одной из этих функций (11.4) на ψ_k , которая является решением уравнений Хартри-Фока, но по энергии, по Хартри-Фоковской орбитальной энергии, лежит выше, чем те функции, которые фигурируют в этом определителе (11.4). Это есть ни что иное, как вариация исходной, например, функции φ_2 .

$$\varphi_2 \leftrightarrow \psi_k \quad (11.5)$$

Это предположение изменения, вариация происходит. Можно поставить множитель λ , который будет отвечать порядку малости в зависимости от того, сколько функций заменено, будет получаться степень λ :

$$\varphi_2 \lambda \leftrightarrow \psi_k \quad (11.6)$$

Важно только лишь то, что здесь будет получаться, будет связано с

- во-первых, разнесениям по различным порядкам
- с другой стороны, существенно то, что первый порядок оказывается уже вовлеченным в исходное среднее значение оператора Гамильтона на начальной Хартри-Фоковской волновой функции

В частности, такая конструкция на сегодняшний день используется достаточно широко. При этом рассматривается возбуждение, с заменой одних функций (11.1) на другие.

На (Рис. 11.1) снизу функции, которые в исходном определителе фигурируют; сверху – функции, которые получены как решение уравнения Хартри-Фока, но в

исходном определителе их нет. Например, более высокие по орбитальным энергиям. Хотя, это не обязательно.

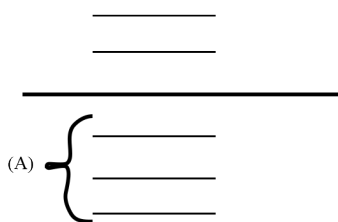


Рис. 11.1. Функции определителя

Если имеется такая конструкция (Рис. 11.1) (A), то в этом случае можно говорить о том, что собой представляют отдельные порядки. И можно пытаться (раз орбитали для молекул есть молекулярные орбитали) по распределению электронной плотности для этих молекулярных орбиталей судить о том, что собой представляет распределение электронной плотности в молекуле в целом, как распределение электронной плотности будет меняться при изменении внешнего окружения системы и т.д.

Эта картина оказывается существенно более наглядной, чем то, что имеет место в рамках непосредственно метода конфигурационного взаимодействия, когда есть решения исходного уравнения, имеется некое множество функций, полученное как решение. Соответственно, дальше используются различные возбуждения, но конкретного принципа, как в теории возмущения, как отнесение по порядкам малости, в рамках вариационного метода, не существует.

Получается, что в исходной системе вполне последовательная конструкция имеет Хартри-Фоковское решение; на базе этого Хартри-Фоковского решения строится теория возмущений, которая обладает рядом достоинств по сравнению с тем, что дает обычная теория возмущений.

Это на сегодня достаточно распространенная конструкция данной теории возмущений, которая в общем случае используется при условии однократных, двукратных, трехкратных и четырехкратных возбуждений для молекулярных систем, не более того.

«Трехкратное возбуждение» означает, что три орбитали из исходного набора (11.3) заменены на три орбитали из того набора, который в исходной функции не фигурировал.

Обычно говорят о *виртуальных орбиталях* и о том, что исходные три *занятые* орбитали заменяют на три виртуальных орбитали.

Нынешнее состояние такое, что обычно используется замещение типа (A) (11.7)

$$\underbrace{1 \ 2 \ 3 \ 4}_{(A)}, \quad (11.7)$$

Более высокие порядки при этом, обычно, не учитываются.

Эта теория возмущений в таком варианте (11.7) есть ТВ МПЗ. Даже сокращение «ТВ» опускается и говорится, что используется теория возмущений до определенного набора замен. Не более трех функций. При этом, очевидны однократные замены, двухкратные и трехкратные. На сегодняшний день довольно распространенная конструкция использования теории возмущений развернутости от МП2 до МП4.

Долгое время эта теория возмущений носила название *теории возмущений Мюллера-Плессе*. Напомним еще об одной весьма существенной проблеме, которую тоже приходится учитывать при рассмотрении молекулярных задач и которая, в существенной степени, влияет на точность рассчитываемых результатов. Эта проблема носит название «*Проблема размерной согласованности*».

Проблема размерной согласованности

Под «*проблемой размерной согласованности*» подразумевается следующее. Если имеются две подсистемы, и расстояние между этими двумя подсистемами меняется, то эти подсистемы являются невзаимодействующими. Они с одной стороны не взаимодействуют, но в то же время, для этих подсистем можно проводить вышеописанные замены, например в рамках той же теории.

Можно проводить замены либо только лишь в одной подсистеме, либо только лишь в другой подсистеме и третий вариант, наиболее существенный — это когда замены производятся и там, и там.

Возникает следующая конструкция. С одной стороны, системы невзаимодействующие, но при изменении расстояния между этими двумя подсистемами одновременно происходят изменения структуры волновой функции. Т.е. эти одноэлектронные функции, в зависимости от расстояния, будут меняться.

Значит будут появляться в этом определителе (11.4) такие составляющие, которые построены для одной системы возбуждения, например, *i*-й орбитали, перевод

этой i -й орбитали в какую-то n -ю орбиталь и для другой подсистемы перевод j -ой орбитали в m -ю орбиталь. Т.е. производится одновременное изменение обеих функций. Поэтому возникают изменения, связанные с изменением расстояния между системами. Это условие должно выполняться следующим образом. Тогда, когда расстояние между подсистемами весьма велико, то очевидно, что энергия, которая будет вычисляться для этой системы целиком, будет равняться сумме энергий этих двух подсистем.

Это обычное физическое условие: расстояние увеличилось, взаимодействия между системами нет. В рамках теории возмущений, за счет того, что в теории возмущений фигурирует произведение матричных элементов, эти матричные элементы одновременно могут меняться и за счет одной и за счет другой подсистемы.

Возникает конструкция, в которой при увеличении расстояний на бесконечность, сохраняется зависимость полной энергии системы для этих систем. Сохраняется в том смысле, что полная энергия системы оказывается не равной энергии, представляющей собой сумму отдельных составляющих для отдельных подсистем.

В рамках теории возмущений второго порядка

$$\sum_n \frac{V_{mn}V_{nm}}{E_n - E_m} \quad (11.8)$$

$V_{mn}V_{nm}$ — поправка по энергии второго порядка. Соответственно, суммирование по n .

Это выражение представляет для всей системы сумму величин, относящихся к обеим подсистемам. Значит в целом расстояние увеличилось на бесконечность, величина E_n стала суммой энергий двух подсистем. Всё выражение (11.8) записать как сумму отдельных величин, относящихся к подсистемам, уже нельзя за счет обстоятельства E_n .

Следовательно, возникает нарушение того принципа, который должен выполняться вначале — что при разведении подсистем на бесконечность полная энергия должна равняться сумме энергий отдельных составляющих.

Эта конструкция ведет к нарушению размерной согласованности. Т.е. изменение размера, в данном случае, не приводит к результату, согласующемуся с этим изменением.

Возникает проблема размерной согласованности. Эту проблему размерной согласованности приходится решать отдельно. Соответственно, эта проблема существует

по-разному в разных вариантах теории возмущения. Она фигурирует в теории возмущения Мюллера-Плиста. Для того, чтобы каким-то образом учесть эту размерную согласованность, приходится определенным образом трансформировать базисные функции, либо менять число этих базисных функций так, чтобы в конечном итоге можно было бы компенсировать ту ошибку, которая возникает за счет размерной несогласованности.

Для этих задач вводятся различного типа базисные функции. Важно, что базисные функции при этом либо трансформируются непосредственно, либо дополняются до некоторого нового набора, с помощью которого пытаются учесть эту размерную несогласованность.

К теориям возмущений достаточно близко стоит еще один подход, который на сегодняшний день очень активно используется при рассмотрении молекулярных задач. Это подход, который носит название «метода связанных кластеров».

Метод связанных кластеров и родственные методы

СС (coupled clusters)

Метод связанных кластеров достаточно близок к построениям, о которых говорилось выше. В частности, название «*связанных кластеров*» возникло именно по той аналогии, которая уже была обсуждена при рассмотрении размерной согласованности. Имеется некоторое количество подсистем, каждая из этих подсистем не взаимодействует с остальными. Волновая функция такой системы есть произведение волновых функций отдельных подсистем. И в рамках этих отдельных подсистем проводятся замены волновых функций (11.8), т.е. проводится *возбуждение* — переход от изначально заданных орбиталей в каждой подсистеме к орбиталям виртуальным для этих же подсистем.

Раз возникает одновременный переход, то возникает разговор о том, что это те подсистемы, те кластеры, которые каким-то образом меняются одновременно, и волновую функцию для этой системы можно написать только лишь как единую конструкцию, которая учитывает одновременно возбуждение и в одной, и в другой подсистемах.

Возникают такого типа построения и представление о связанных кластерах. *Кластеры* — эти подсистемы, которые изначально рассматривались как независимые конструкции.

Если выписать те выражения, которые можно написать для таких отдельных подсистем, то можно сказать, что была одна функция для подсистемы, а потом за счет таких перестроек появилось дополнение для этой функции. Это выражение дальше можно написать так (A — некоторый оператор) и всё этой действует на функцию φ :

$$\varphi + \delta\varphi \Rightarrow (1 + A)\varphi \quad (11.9)$$

Это касается первой подсистемы. Можно написать для второй подсистемы точно такого же типа выражения, для третьей. Естественно, для каждой из подсистем оператор A будет свой. Но важно, что в полной волновой функции появится произведение:

$$\varphi + \delta\varphi \Rightarrow (1 + A)\varphi_1 (1 + B)\varphi_2 \dots \boxed{=} \quad (11.10)$$

В силу того, что подсистемы зависят каждая от своих переменных, т.е. от своих частиц в этой подсистеме, эти операторы могут коммутировать:

$$\boxed{=}(1 + A + B + AB)\varphi_1\varphi_2 \quad (11.11)$$

то есть, то же самое для функций φ_3 и т.д, если их больше чем две функции.

Можем рассматривать последовательность этих операторов

$$A + B + AB \quad (11.12)$$

Эти операторы переводят исходные функции (одноэлектронные функции, например); либо просто функции, которые относятся к этим отдельным кластерам, отдельным наборам функций, не взаимодействующих с другими наборами.

Операторы (11.12), составленные, например, из одноэлектронных функций, представляют собой операторы, которые переводят исходные функции в функции, которые отвечают замене исходных орбиталей на виртуальные орбитали. Замене занятых орбиталей на виртуальные орбитали.

Т.е., если A — оператор, который переводит (тоже оператор) i -ю орбиталь, стоящую в кластере A , в орбиталь с другим индексом t_i^j , то аналогично всю эту конструкцию (11.12) можно написать и для всех последующих членов.

$$A \rightarrow t_i^j(A) \quad (11.13)$$

Появляются операторы, которые отвечают однократному возбуждению (11.13).
Появляются операторы, которые будут отвечать двукратному возбуждению

$$t_i^j(A)t_n^m(B) \quad (11.14)$$

и т.д.

Т.е. конструкция достаточно прозрачна. Есть определители, в этих определителях фигурируют вполне определенные функции, и после этого в них проводится замена одних одноэлектронных функций на другие одноэлектронные функции. Одних орбиталей на другие орбитали.

Конструкцию, исходя из изначальных (11.10), (11.11) выражений, можно записать весьма простым способом: можно считать, что точная функция, в конечном итоге, есть исходная функция нулевого приближения (например, один это определитель, содержит если n электронов, то определитель n -го порядка) и некая общая функция, которая записывается e^T .

$$\psi = e^T \psi^0 \Rightarrow 1 + T + \frac{1}{2}T^{(2)} + \dots \quad (11.15)$$

При разложении этой операторной экспоненты в ряд, получаем правую часть (11.15). Квадрат T запишем условно. Оператор T — это сумма одноорбитальных возбуждений (11.14):

$$T \rightarrow \sum c_i^j t_i^j \quad (11.16)$$

Это величины при построении полной функции. Есть определитель, в котором заменили одну орбиталь на другую. Эта функция, если входит в точную функцию в качестве слагаемого, входит с определенным коэффициентом. Поэтому можно написать коэффициент c_i^j в (11.14) и считать этот коэффициент *вариационным параметром*.

Это конструкция метода связанных кластеров, а именно волновая функция представляется в виде и разлагается в ряд (11.15), каждое из слагаемых здесь (11.15) записывается в виде линейной комбинации либо операторов однократного возбуждения, либо операторов двукратного возбуждения за вычетом некоторых дополнительных операторов, которые отвечают повторному, что ли, изменению орбитальных составляющих в исходной функции. Поэтому в (11.15) несколько условное обозначение $T^{(2)}$. Важно, что здесь двукратное возбуждение. Дальше трехкратное возбуждение и т.д.

Все эти слагаемые входят с соответствующими коэффициентами (11.16) и эти коэффициенты – это вариационные параметры, которые далее определяются на основе вариационного принципа.

Похожа на конструкцию из рассмотрения теории возмущений. Потому что величина (11.16) есть исходная функция (1). Соответствующий оператор T , который её меняет за счет однократных возбуждений. Оператор, который меняет эту функцию и за счет однократных возбуждений, и за счет двукратных возбуждений, и т.д.

Если каждое такое возбуждение связано с некой функцией, которая должна умножаться на коэффициент, который будет определять порядок малости:

$$c_i^j \sim \lambda C^{ij} \quad (11.17)$$

Можно написать (11.17), что коэффициенты пропорциональны параметру λ , умноженному на соответствующий фиксированный коэффициент C^{ij} . В этих случаях получаем обычный вариант теории возмущений. Т.е. слагаемые с первым порядком по возбуждениям, со вторым порядком, с третьим и т.д.

Вот что дает на сегодняшний день метод связанных кластеров. Это такого типа построения с последовательным введением возбуждений, что, как и в рамках других вариантах теории возмущений, приводит к возможности интерпретации отдельных порядков и отдельных составляющих в этих порядках. Физической интерпретации слагаемых в полном выражении, даваемой теорией возмущений.

Теория возмущений позволяет при разумном выборе базисного набора функций проводить расчеты на основе уже готовых программ.

Есть еще один момент при этом, который оказывается достаточно существенным. Имеем соответствующие функции, соответствующие разложения для операторов, показывающих каким образом представляется непосредственно волновая функция рассматриваемой системы. Но возникает вполне определенный вариант. Какие функции разумнее выбирать в рамках этого подхода методов связанных кластеров? Если в рамках теории возмущений Мюллера-Плесета берем функции, которые являются Хартри-Фоковскими конструкциями, то в рамках других подходов, что является более оптимальным для проведения непосредственно конкретных расчетов?

Эта проблема на сегодняшний день остается открытой и ее, в принципе, конечно целесообразно рассматривать и решать исходя из того, что исходная конструкция

волновой функции может быть видоизменена за счет соответствующего выбора оператора нулевого приближения, оператора Гамильтона и соответствующих конструкций для волновых функций в нулевом приближении.

По этому поводу существует достаточно много подходов, но пока что они общей основы не имеют. Имеется возможность, допустим, не Хартри-Фоковские функции брать, а функции многоконфигурационного метода самосогласованного поля. Имеется возможность, например, использовать не тот или иной один набор этих одноэлектродных функций, а использовать два набора: тот, который изменяется за счет удаления орбиталей и набор тот, который содержит функции, которые привносятся в определители. Соответственно, на этой основе строится конструкция для полной волновой функции с учетом того, что только лишь часть орбиталей заменяется среди исходных Хартри-Фоковских на некое количество виртуальных орбиталей.

А это означает лишь одно: рассматривается не полный набор, что и сделать практически невозможно, но и не достаточно широкий набор. Сравнительно небольшой набор наиболее существенно меняющихся функций, и на базе этого набора, на базе *активных орбиталей* строится вся последующая конструкция либо теории возмущений, либо конструкция, связанная с вариационным методом.

Лекция 12. Орбитали симметрии

Орбитали симметрии

Существует много различных определений орбиталей или функций симметрии, различных использований конкретных конструкций, учитывающих симметрию. При рассмотрении молекулярных задач (в частности, на основе одноэлектронного приближения, когда рассматривается система молекулярных орбиталей для каждой из молекул) оказывается существенным утверждение, что при внешних воздействиях на систему или при взаимодействиях молекул между собой, все время сохраняется симметрия молекулярной системы.

Дело в том, что симметрия приводит к тому, что переход от симметричной конфигурации к менее симметричной приводит либо к повышению энергии системы, либо к понижению. Это можно проследить на примере решения задачи о двух уровнях. Если у системы два энергетических уровня, и вводится возмущение в эту систему (в этой системе вводится какое дополнительное взаимодействие), то возникает изменение положения энергетических уровней, т.е. положения для молекул в одноэлектронном приближении, положения энергии молекулярных орбиталей. Симметричная конфигурация, как правило, отвечает экстремальной точке – либо минимума, либо максимума (в отдельных случаях и точке, которая является точкой перегиба, переходным точкам от одного типа к другому). Симметричные конфигурации приводят к экстремальным результатам. Эти рассуждения сводятся к тому, что рассматривается корреляция между структурой молекулы (ее геометрической конфигурацией) и электронной энергией этой системы. Можно расширить и рассматривать полную энергию системы. Корреляция происходит между определенной совокупностью параметров, характеризующих молекулу, в частности геометрической конфигурацией и энергией этой молекулы.

Все качественные и полуквантитативные рассуждения, которые касаются рассмотрения молекулярных систем и их поведения при взаимодействии друг с другом, опираются на рассмотрение корреляции. С самого начала рассмотрения молекулярных систем и использования для этого квантовой механики активно стали использовать представление об орбиталях симметрии (когда появилась конструкция молекулярных орбиталей и соответствующих различных вариантов молекулярных орбиталей). Если у молекулы имеется симметричная экстремальная конфигурация, то молекулярные орбитали должны преобразовываться по определенным неприво-

димым представлениям соответствующей группы симметрии.

Есть геометрическая конфигурация, например, симметричная (конфигурация при преобразованиях симметрии переходит сама в себя) — есть многогранник с вершинами, эти вершины при операции в симметрии меняются местами просто так, что эквивалентно. В этом случае появляется дополнительное утверждение, что молекулярные орбитали преобразуются по определенным неприводимым представлениям этой группы симметрии (использование виртуальных орбиталей определенного типа симметрии — это уже дополнительная конструкция, которая в общем случае не имеет строгого обоснования и по настоящее время). Это утверждение доказать можно только для основного состояния, или для основного состояния определенного глобального общего типа симметрии рассматриваемой молекулы. Утверждения о свойствах симметрии волновой функции касаются всей волновой функции для данного состояния. Свойства симметрии отдельных молекулярных орбиталей — это утверждение более жесткое, не всегда выполняющееся по причине того, что в итоге полная волновая функция может обладать определенной симметрией, хотя отдельные орбитали, как таковые, этой симметрией обладать не будут. Например, удобно бывает рассматривать не орбитали симметрии как таковые при рассмотрении химических взаимодействий, а гибридные орбитали.

Гибридные орбитали

Гибридные орбитали — это орбитали, которые преобразуются при операциях симметрии точно так же, как и вершины многогранника, который обладает данной симметрией точечной группы молекулы. В этих случаях гибридные орбитали не обладают той самой симметрией, не являются орбиталями, которые преобразуются по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы симметрии. Это орбитали, которые при операции симметрии переходят друг в друга. При построении волновой функции из гибридных орбиталей можно получить функцию для всей системы целиком. Эта функция преобразуется по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы. По этой причине, с одной стороны приходится разделять орбитали на разные группы, на орбитали симметрии, на гибридные орбитали и т.д., но, с другой стороны, такое разделение подчас оказывается достаточно удобным в зависимости от того, какова конкретная рассматриваемая задача.

Учет симметрии для молекул, обладающих плоскостью симметрии, привел к весьма активному использованию понятий σ -орбиталей и π -орбиталей. **σ -орбитали** —

это орбитали, которые полностью симметричны относительно плоскости симметрии. **π -орбитали** — это те орбитали, которые антисимметричны относительно этой плоскости, т.е. меняют знак при отражении в этой плоскости.

Эти понятия говорят о разных неприводимых представлениях, по которым преобразуются σ - и π -орбитали, и разбиение на отдельные группы орбиталей приводит к тому, что задача нахождения полной энергии системы и энергии отдельных орбиталей одноэлектронных функций сводится к двум задачам. Одна из них относится к σ подсистеме, другая относится к π -подсистеме. При этом возникает более доступная для решения поставленных задач конкретизация того, что собой должны представлять используемые в данной конкретной задаче орбитали.

Эта ситуация изначально привела к тому, что были построены корреляционные диаграммы для двухатомных молекул. Раз двухатомные молекулы образовывались из двух атомов, то, во-первых, понижение симметрии для каждого из атома, переход от симметрии, которая отвечает сферически симметричной системе, к системе, у которой имеется дополнительно ось симметрии, позволил построить корреляционные диаграммы расположения одноэлектронных уровней или орбитальных уровней энергии для двухатомных молекул. Это была достаточно полезная конструкция, потому что она была далее перенесена и на многоатомные молекулы, но в достаточно сильно ограниченном варианте. Например, была использована конструкция, в которой меняются валентные углы, т.е. углы между соответствующими направлениями к атомным центрам, т.е. к атомным ядрам в данной рассматриваемой молекуле, и, соответственно, при этом были получены отношения энергии и самих молекулярных орбиталей. То есть, в зависимости от того, каков тип этих орбиталей, сколько там узловых поверхностей, как эти узловые поверхности расположены друг относительно друга и т.д, все это позволило для трех- и четырехатомных молекул построить корреляционные диаграммы, как связаны орбитальные энергии с изменением геометрической конфигурации таких малоатомных молекул.

Правило Вудворда-Хоффмана

К началу 1950-х годов появилась работа Вудворда и Хоффмана, в которой была введена конструкция для рассмотрения того, каким образом орбитали, орбитальные энергии и полная энергия системы меняются при взаимодействии молекул (которые являются молекулами только лишь вполне определенного класса, в котором возможно разделение орбиталей на соответствующие σ - и π -орбитали). Это соединения,

для которых можно было ввести либо плоскость симметрии, либо предполагать наличие этой плоскости симметрии с последующим дополнительным искажением этой конструкции.

Вначале в работах Вудворда и Хофмана использовалась наиболее упрощенная конструкция, например, плоская конфигурация для реагирующих молекул. Далее была использована конструкция, которая касалась несколько искаженной геометрии, и можно было оценить и дать полуколичественные заключения по поводу того, что будет происходить с системой при сближении двух молекулярных систем. Эта ситуация в итоге привела к введению соответствующих принципов, которые используются активно и по настоящее время. Рассматривается не обязательно взаимодействие целиком одной молекулы с другой молекулой, а взаимодействие активных центров той и другой молекулы (т.е. выделяется из всей молекулы та фрагментная часть, которая отвечает системе с небольшим числом атомов, в пределах десятка атомов). При таком выделении можно получить, как и для малоатомных молекул, определенные заключения о том, какова будет геометрия сталкивающихся молекул, каким образом молекулы будут поворачиваться при столкновении друг с другом и т.д.

Когда говорим, что симметричная конфигурация — это конфигурация, которая отвечает экстремуму. Та конструкция, в которой имеется движение вдоль по координате, где происходит дальше превращение молекул, это движение, раз это расстояние больше, чем расстояние на (Рис. 12.1).

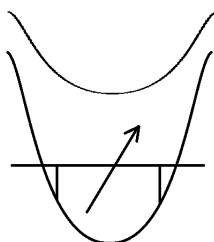


Рис. 12.1. Конструкция, в которой имеется движение вдоль по координате

До потенциальной поверхности это движение будет отвечать достаточно большой скорости. При полной сохраняющейся энергии уменьшение потенциальной энергии ведет к увеличению кинетической энергии — значит по ложбинам молекула проскакивает достаточно быстро, это наиболее быстрые участки перехода из одного положения в другое положение. Это означает, что раз этот процесс проходит достаточно

быстро, то при построении корреляции (когда пытаемся на основании корреляционных соотношений построить картину того, как будет происходить взаимодействие молекул) используем не движение по этому минимуму или по дну этой ложбины, а используем усредненную картину того, что относится целиком к некоей области.

Движение сопровождается, как правило, изменением геометрической конфигурации, при которой одновременно происходит и изменение энергии системы определенной степени. Т.е. меняется направление движения, молекула переходит из одного состояния, ударяется о стенку, после этого попадает на другое положение и т.д.

Реакции, связанные с взаимодействием молекул

Дальше надо рассматривать проблемы, связанные с конкретными конструкциями, которые отвечают тем же самым реакциям, но перед циклическими реакциями, которые связаны с замыканием или размыканием циклов, но различные перегруппировки атомов в молекулах и различные реакции, например, нуклеофильного замещения. Реакции, которые связаны с взаимодействием молекул и с рассмотрением определенной симметрии, используются для сугубо качественных рассуждений по поводу того, что будет происходить с системой, будут ли взаимодействовать две подсистемы между собой или такого взаимодействия не будет. По этому поводу были введены утверждения *принципов построения конструкций*. Важно построение таких корреляционных диаграмм, отвечающих реакции Дильса-Альдера, которые послужили основой работы Вудворда-Хофмана.

Для таких реакций необходимо еще и качественно представлять себе, каким образом расположены по энергетической шкале компоненты взаимодействующих систем, и каким образом они меняются, как эти величины энергии меняются при сближении молекул. Это весьма существенное обстоятельство — знать, каким образом меняются величины. Но тогда предполагается качественная картина, которая предполагает вполне определенное введение предположения, которое сводится к тому, каким образом могут меняться орбитальные энергии и что может оказывать наиболее существенное влияние на эти изменения.

Одно из основных утверждений для корреляционных диаграмм сводится к тому, что при непрерывном изменении геометрической конфигурации молекулы орбитальная энергия и полная энергия системы меняются непрерывно. Это утверждение сильное, потому что весь вопрос в том, каким образом осуществляется непрерывное

изменение геометрии, т.е. какова скорость этого изменения, каковы основания для того, чтобы считать, что непрерывное изменение геометрической конфигурации будут приводить к непрерывному изменению соответствующих энергетических величин.

Для корреляционных диаграмм это утверждение является основой. Орбитальные энергии, которые фигурируют в их корреляционных диаграммах, при изменении геометрии меняются непрерывно. Это означает, что одни из орбитальных энергий могут возрасти по энергии, другие могут понижаться по энергии, и возможны ситуации, когда орбитальные энергии оказываются имеющими одну и ту же энергию. Орбитальные энергии в некоторых точках на потенциальных поверхностях оказываются одинаковыми, причем хорошо если эти орбитальные энергии относятся к орбиталям разного типа симметрии. Но ситуация становится гораздо более сложной, когда эти орбитали одного и того же типа симметрии. В зависимости от типа симметрии результат получается либо проще, либо сложнее, по причине, что когда имеется изначально одноэлектронная конструкция, имеются орбитальные энергии, которые меняются в зависимости от геометрии молекулы, то эти величины относятся к задаче, в которой существует взаимодействие между подсистемами.

Одноэлектронная картина – это упрощенная картина, и, следовательно, в рамках одноэлектронного приближения для той же самой двухуровневой системы, будем получать уравнения при наличии взаимодействия вида

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

— уравнение для определения энергии, двухорбитальной или просто двухуровневой системы, неважно. Важно, что уравнение, которое получается для определения энергии, будет иметь такой вид. Это в свою очередь означает, что энергия будет являться решением уравнения

$$E^2 - E(H_{11} + H_{22}) - H_{12}H_{21} + H_{11}H_{22} \quad (12.1)$$

Если бы не было этой дополнительной величины в этом уравнении, не было этих элементов, относящихся к двум подсистемам или к двум орбиталям, то в этом случае энергия непосредственно равнялась бы энергии одной и второй подсистем. А в общем случае появляются решения, которые зависят от этих дополнительных недиагональных членов, т.е. в зависимости от взаимодействия этих подсистем между собой. Если даже изначально в отсутствии взаимодействия эти величины были одинаковы, т.е.

если в начале в отсутствие взаимодействия было бы вырождение состояния, одна и та же энергия, то при наличии взаимодействия возникает расхождение этих двух уровней на два.

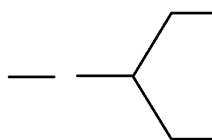


Рис. 12.2. Расхождение двух уровней

Один из уровней оказывается выше, другой ниже исходного положения, которое получается в отсутствие взаимодействия. Идея, чтобы получить при наличии взаимодействия величины, которые были бы, например, одинаковыми, оказывается сложной. Имеется изначальное состояние, в котором подсистемы не взаимодействуют; есть состояния, когда они взаимодействуют, есть расщепления уровней.

Не может быть ситуации, которая может отвечать вырождению в том случае, когда H_{12} и H_{21} отличны от нуля. Когда они могут быть отличны от нуля? Если эти матричные элементы оператора Гамильтона полностью симметричны, при наличии симметрии у системы, тогда оператор Гамильтона полностью симметричен. Если для подсистем выполняется это утверждение, то оператор Гамильтона полностью симметричен, а эти матричные элементы будут содержать (раз они построены на одной и той же функции) ненулевые величины, т.е. они будут равняться ненулевым числовым значениям. А если эти величины, относящиеся к различным двум состояниям, содержат функции разного типа симметрии, то подынтегральное выражение будет преобразовываться по неприводимому (или приводимому, неважно) представлению, но важно, что это представление не будет относиться к полностью симметричному представлению, а следовательно, эти матричные элементы в общем случае будут равняться нулю.

Пересечение орбитальных энергий (как и пересечение для полных энергий) возможны только лишь в тех случаях, когда соответствующие кривые (или корреляционные кривые) для орбитальных энергий (или для полных энергий) относятся к системам орбиталей разного типа симметрии. Пересечение возможно, но если орбитали или состояния одного и того же типа симметрии, то пересечения быть не может. При построении корреляционных диаграмм, наряду с непрерывностью изменения,

например, орбитальных энергией, необходимо учитывать правило не пересечения орбитальных энергий, относящихся к орбиталям одного и того же типа симметрии.



Лекция 13. Построение корреляционных диаграмм

Теория возмущений

Теория возмущений построена на функциях, которые являются решениями уравнений Хартри-Фока. Эти уравнения получены при вполне определенном условии — волновая функция (антисимметризованная), построенная на данном базисе, является наилучшей по энергии. Так как это наилучшее приближение, то оно используется в качестве начального приближения, т.е. вводится соответствующее выражение для нулевого оператора Гамильтона.

Далее проводится построение, похожее на используемое в теории Шредингера, но на оптимальном построении одноэлектронных функций. Все то, что выходит за пределы и учитывается введением второго, третьего и т.д. определителей (*детерминантов Слэтера*) является основой для тех поправок, которые являются наименьшими. Соответственно, исходная конструкция дает наиболее близкое значение к точной энергии, а то, что остается — это наименьшая разность.

Первое положение, касающееся данной теории возмущений — разности энергий, определяемых различными орбиталями, достаточно тесно связаны с выражениями для энергии переходов между различными состояниями, для потенциала ионизации, для сродства к электрону и т.д. Это та теория возмущений, в которой достаточно четко проявляется физическая картина, связанная с рассмотрением молекулярных систем.

Что касается гибридных орбиталей, то существует множество различных вариантов введения орбиталей (одноэлектронных функций). Базисные орбитали строятся на основе атомоподобной картины, т.е. это функции, которые относятся к какому-либо определенному центру. Так как функции относятся к какому-то определенному центру, то для них выделяется, как правило, радиальная составляющая и угловая составляющая — радиальная функция, которая зависит от расстояния до данного центра и то, под каким направлением можно рассматривать вектор, исходящий из данного центра к рассматриваемой точке пространства.

В этом случае можно говорить об атомоподобных функциях по той причине, что для водорода изначально были введены подобные функции, которые использовались и для других атомов. Это функции, которые преобразуются по неприводимым представлениям группы вращений и являются орбиталями симметрии для группы вра-

щений. Линейные комбинации этих орбиталей могут быть, но, как правило, орбитали представляют те функции, которые преобразуются, например, по неприводимым представлениям определенной точечной группы симметрии. Очевидно, что любая точечная группа симметрии есть не что иное, как подгруппа бесконечномерной группы вращений. В данном случае речь идет о том, что эти функции представляют собой орбитали симметрии, которые преобразуются по соответствующим представлениям для данной точечной группы симметрии.

Говоря об орбиталях симметрии, эти орбитали могут иметь различную форму, могут быть в большей или меньшей степени локальны, т.е. в том или ином заранее определенном конечном объеме пространства сосредоточен основной вклад в полную функцию от данной функции и т.д. Но исходя из атомоподобных орбиталей можно построить эквивалентные орбитали, т.е. не орбитали, которые преобразуются по неприводимым представлениям соответствующей группы, а линейные комбинации орбиталей симметрии, такие, которые при операциях симметрии не преобразуются друг через друга, а переходят друг в друга. Эти эквивалентные орбитали являются гибридными орбиталями для данного рассматриваемого атомного центра. Атомным центром является лишь тот центр, для которого заданы функции. Следовательно, гибридные орбитали – это эквивалентные орбитали, построенные как линейные комбинации орбиталей симметрии.

Если имеются эквивалентные орбитали, то матрицы преобразования от исходных орбиталей при операциях группы меняются местами. Матрицы преобразования представляют собой матрицы, в которых все элементы будут равны 0, кроме одного элемента, равного 1 в какой-либо строке и соответствующий номер этого же элемента в столбце. При переходе одной орбитали в другую, отличную от начального положения, единица будет стоять не на диагонали, но матрица будет содержать для одной орбитали такую позицию единицы с соответствующими номерами строк и столбцов. Если рассматривать все эквивалентные орбитали, а именно что с ними происходит при определенной операции симметрии, то в каждой строке и в каждом столбце будет по одной единице.

Чтобы определить на какие неприводимые представления будет разбиваться вся система орбиталей, можно воспользоваться утверждением о том, что характеры неприводимых представлений, во-первых, являются взаимно-ортогональными, а во-вторых, являются нормированными на величину порядка группы. Дальнейшее выяснение будет сводиться к вычислению характеров таких матриц (сколько на диагонали будет

стоять единиц) и скалярному перемножению характера полученного представления на соответствующий характер неприводимого представления.

Орбитали, кроме орбиталей симметрии, эквивалентных и гибридных:

1) *Пи-орбитали* — это те орбитали, которые антисимметричны относительно некоторой плоскости, которая является элементом симметрии данной группы.

2) *Сигма-орбитали* — это орбитали, симметричные относительно плоскости симметрии.

Для поворотов подобного типа терминологии нет, но для отражений, так же, как и для инверсии, т.е. при отражении в начале системы координат в той точке, которая является центром для данных орбиталей, появляются орбитали, которые снабжаются значками четное и нечетное.

Построение корреляционных диаграмм

Корреляционные диаграммы — это диаграммы, которые представляют корреляцию между начальным и конечным состояниями данной системы в зависимости от того, по какому свойству или типу проводится эта корреляция. Обычная картина, когда корреляция проводится по энергии. Например, для орбитали рассматривается, каким образом меняется орбитальная энергия при переходе от одного состояния системы к другому состоянию системы. Это могут быть непосредственно различные состояния, могут быть различные исходные реагенты и конечные продукты реакции, но в любом случае есть две точки, в которых рассматривается позиция того или иного свойства и рассматривается, каким образом это свойство меняется при переходе от одного состояния (начального) к конечному состоянию.

Для корреляционных диаграмм обычно рассматривается орбитальная картина и картина для всех состояний данной системы. Последний вариант используется в основном для простых молекул (двухатомных, трехатомных). Для многоатомных используется орбитальная картина, которая далее служит основанием для объяснения особенностей конкретных рассматриваемых систем. Эта конструкция корреляции может быть построена на основании различных свойств. Как правило, по энергии, но есть и другие способы рассмотрения.

Например, каким образом меняется распределение электронной плотности в ходе такой корреляции. Например, электронная плотность при такой корреляции (при переходе от исходного состояния в конечное состояние) должна меняться наименее

сильно. Если волновая функция состояния была достаточно хорошо локализована, то предполагается, что при соответствующем превращении эта локализация в существенной степени должна сохраниться.

Существуют и другие способы утверждений о том, что может быть использовано в качестве корреляции. Можно говорить о том, что при корреляции либо меняется геометрическая конфигурация молекулы и происходит перераспределение заряда по определенным причинам, либо геометрическая конфигурация меняется, и соответственно, в этом случае можно рассматривать, каким образом эти изменения будут сказываться на свойствах молекулярной системы.

В корреляции может быть введено достаточно большое число и не все они одинаковым образом приводят к достаточно жестким утвердительным ответам, но очень часто результаты получаются вполне положительными. Обычно рассматриваются энергетические диаграммы — меняется ли энергия орбиталей при изменениях. Если рассматриваются химические превращения, т.е. переход от некоего исходного состояния, называемого *реагентом*, в некоторое конечное состояние, определяемое как продукт реакции, то в этом случае можно говорить о том, каким образом будет меняться орбитальная энергия. В этом случае обычно говорят об орбитальных диаграммах Вудворда и Хофмана. Хотя эти корреляции были введены до того предложения, которое было внесено Вудвордом и Хофманом, в частности Салемом, Циммерманом.

Было много предложений относительно различных корреляций, связывающих поведение энергии орбиталей в зависимости от геометрической конфигурации молекул. Вудворду и Хофману удалось получить тот результат, которого до них не было, а именно достаточно достоверные утверждения, основанные на симметрии молекулярных орбиталей, которые позволили предсказать поведение весьма большого числа химических реакций в зависимости от того, каковы исходные соединения, которые участвуют в реакциях различного типа. В частности, были рассмотрены реакции циклизации, замещения, отщепления группировок от молекул и т.д.

Конструкция является достаточно простой и сводится к тому, что переход от исходного состояния предполагается таким, что у реагирующих двух подсистем при реакции имеются элементы симметрии. Раз элементы симметрии существуют, то при операциях симметрии возможны преобразования, которые сохраняют, например, геометрическую конфигурацию молекулы, дополнительные положения, которые касаются этих молекул (каким образом они могут приближаться друг к другу - либо сохраняя заданную симметрию, либо симметрия может каким-то образом меняться

при сближении двух подсистем и т.д.).

Самый простой пример, который был рассмотрен Вудвордом и Хофманом — это взаимодействие двух молекул этилена. Причем предполагалось, что это взаимодействие происходит по *антисимметричному механизму*, т.е. две молекулы этилена при этом сближении располагаются так, что одна находится в полном соответствии со второй над ней (или под ней). Две молекулы при сближении налагаются непосредственно друг на друга, но исходная конструкция сводится к тому, что изначально имеются две плоскости, в которых находятся молекулы этилена и дальше эти плоскости либо сближаются, либо удаляются друг от друга, т.е. расстояние между ними соответствующим образом меняется. Утверждение относительно того, что при таких изменениях геометрии системы сохраняются симметрии, в данном случае весьма наглядно. Очевидно, что имеются три плоскости симметрии, но, как правило, бывает достаточно и двух плоскостей. Важно, что есть симметрия, есть плоскости симметрии и далее возникает разговор о том, что при непрерывном изменении геометрии от исходных веществ к конечным продуктам, элементы симметрии должны сохраняться. В данном случае сохраняются плоскости симметрии.

При таком изменении геометрии можно смотреть, каким образом будут преобразовываться орбитали, а точнее изначально есть смысл посмотреть, каким образом при таком изменении геометрии будут меняться соответствующие орбитальные энергии. Далее можно перейти к рассмотрению того, что происходит с состояниями системы в целом (с многоэлектронной волновой функцией), но изначально удобнее посмотреть на то, что дает орбитальная картина при предположении о том, что при сближении Хартри-Фока является достаточно хорошим и волновая функция, которая представляет ту или иную систему, полученную в рамках приближения Хартри-Фока, достаточно близка к точной.

Конструкция волновых функций орбитальная, и конструкция для волновых функций точная, или, по крайней мере, по своим качественным или количественным результатам приводят к одному и тому же выводу. В частности и для этой системы, когда рассматривается, например, поведение двух молекул этилена, переход от молекулы бутадиена к молекуле бутэна, когда проходит замыкание этой изначально открытой цепи в четырехчленный цикл, или когда происходит, например, классической реакции взаимодействия молекулы бутадиена с молекулой этилена. Конструкция при этом может быть построена достаточно легко при условии сохранения симметрии. С другой стороны, бутадиен как таковой — это молекула, которая в равновесном по-

ложении является транссистемой. Соответствующее расположение двойных связей для молекулы в трансположении (Рис. 13.1):

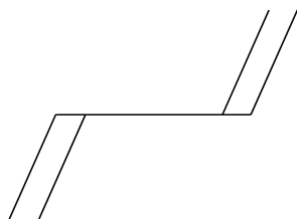


Рис. 13.1. Расположение двойных связей для молекулы в трансположении

Для того, чтобы прореагировать с той же молекулой этилена необходима конструкция для цис-системы (Рис. 13.2).



Рис. 13.2. Конструкция для цис-системы

Когда возникает такая ситуация, известно, что молекулы реагируют, есть реакция Дильса-Альдера. Идея остается одной – образование цикла (ароматического, неароматического или антиароматического). Суть состоит в образовании некой новой системы, которая получилась при взаимодействии двух подсистем именно с образованием цикла.

Перехода к цис-конфигурации остается вне обсуждения. Непосредственно предполагалось, что, по крайней мере, эта реакция может осуществляться для тех молекул бутадиена, которые находятся в цис-конформации. Таких молекул при обычных условиях имеется всего на всего около процента, но они существуют в уравновешенной смеси. Исходя из этого предполагается, что реакция может начаться с этих молекул, с образованием соответствующего цикла, с выделением вполне определенного количества энергии (тепла), что приводит к подъему температуры, далее происходит вступление в реакцию и других молекул. Эти проблемы изначально могут являться второстепенными, но, тем не менее, в конце каждого из построений они требуют определенного обоснования.

Молекулы этилена (пример)

При рассмотрении этой реакции обычно не учитывается то обстоятельство, каким образом эта реакция может быть осуществлена в условиях, и какую роль играет атом водорода. Если говорить о том, что связано с каждой молекулой, то рассматривается только π -электронное приближение (Рис. 13.3).



Рис. 13.3. Пи-электронное приближение

Когда эта молекула рассматривается отдельно при решении задачи в π -электронном приближении, появляется две орбитали (Рис. 13.4).

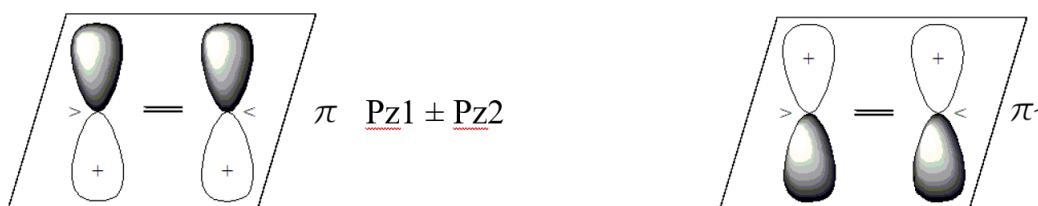


Рис. 13.4. Орбитали

То, что относится к сумме орбиталей (Рис. 13.5)



Рис. 13.5. Сумма орбиталей

Для большого расстояния между двумя подсистемами имеется вырождение или почти вырождение π -орбиталей (Рис. 13.7). При сближении молекул за счет взаимодействия этих подсистем друг с другом, очевидно, возникнет расщепление орбиталей (Рис. 13.6).

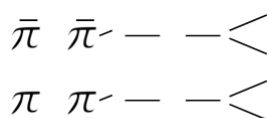


Рис. 13.6. Расщепление орбиталей

Линейная комбинация орбиталей с плюсом приведет к тому, что получится орбиталь с каким-то видом симметрии. Если система обладает вышеуказанной симметрией, то между этими двумя молекулами можно провести плоскость симметрии и можно предполагать, что эта плоскость все время сохраняется при изменении расстояния между молекулами. Если посмотреть, каким образом меняется линейная комбинация относительно плоскости, то линейная комбинация с плюсом этих функций будет приводить к функции, которая является связывающей, т.е. узловых плоскостей при этом не возникает. Если посмотреть на то, что получится при разности этих двух функций, то возникает соответствующая узловая плоскость.

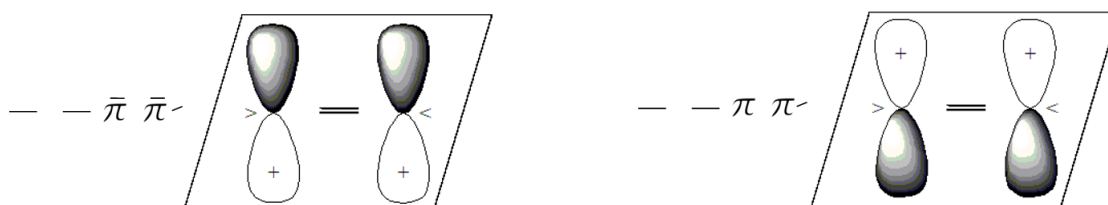


Рис. 13.7. Вырождение π -орбиталей

Относительно этой плоскости симметрии при таком расхождении возникает орбиталь симметричная относительно этой плоскости и антисимметричная относительно этой плоскости. Но при этом существует и вторая плоскость симметрии. Данная плоскость симметрии — это та плоскость, которая находится между двумя этиленовыми плоскостями.

Также есть плоскость, которая проходит посередине между связями и относительно которой при изменении расстояния между молекулами тоже ничего с точки зрения симметрии не меняется (Рис. 13.8).

Если эта функция была изначально симметрична относительно этой плоскости, то в таком положении она и останется. Если для этой функции была введена разность, то при таком отражении (Рис. 13.9).

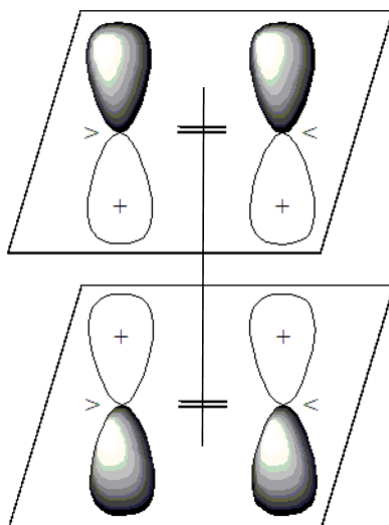


Рис. 13.8. Плоскость, которая проходит посередине между связями

$$\pi + \pi'$$

где π для первой молекулы и π' для второй молекулы. Полученная орбиталь относительно плоскости (σ_1), проходящей между двумя плоскостями, будет являться симметричной:

$$\sigma_1 : \quad \sigma_2 : \quad \pi + \pi'$$

Если взять разность этих величин, то относительно исходной плоскости, проходящей посередине, функция станет антисимметрична:

AS

$$\bar{\pi}, \quad \bar{\pi}'$$

Расщепление изображено на (Рис. 13.10).

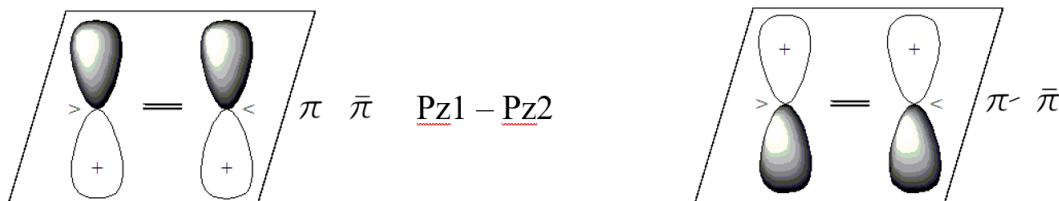


Рис. 13.9. Отражение плоскости

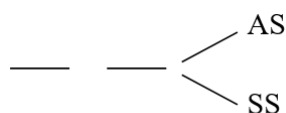


Рис. 13.10. Расщепление

Аналогично возникает конструкция и в том случае, когда предполагается, что данная реакция осуществляется вполне определенным образом — проходит реакция, возникает четырехчленный цикл, и в этом цикле имеется образующаяся новая связь между атомом 1 и 3 и между атомом 2 и 4. То есть вместо двойных связей возникает совокупность двух простых связей (Рис. 13.11).

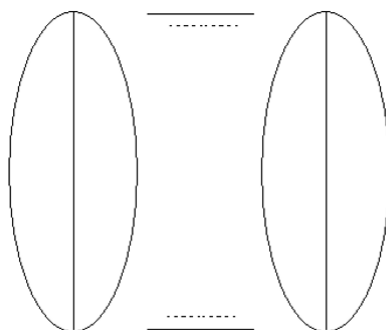


Рис. 13.11. Совокупность двух простых связей

Далее нужно посмотреть, какова симметрия относительно тех двух плоскостей симметрии (Рис. 13.12).

Появляется орбиталь (Рис. 13.13).

Предполагается, что есть две плоскости симметрии и классификация исходных молекулярных орбиталей, которые строятся следующим образом — берутся орбитали этиленов и их линейные комбинации с плюсом или с минусом, т.е. делается простая конструкция, которая позволяет выяснить, что в итоге для этих молекулярных орбиталей по симметрии должно получаться. Сближение приводит к тому, что молекулярные орбитали расходятся все больше и больше по энергиям. Это означает, что орбитали *SA* и *AS* в некоторый момент пересекаются при таком сближении. И раз они пересекаются, т.е. появляется точка, в которой эти орбитали одинаковы, то имеется вырождение.

Для вырожденного случая линейная комбинация двух функций является функ-

цией, которая подходит для рассмотрения данной системы. В этой паре орбиталей, имеющих одинаковую энергию, возникает возможность брать любую линейную комбинацию этих функций. Для такого вырожденного случая можно использовать любые линейные комбинации этих двух орбиталей. Это означает, что к той же самой энергии будет относиться совокупность двух функций линейных комбинаций, которые, например, определенной симметрией обладать не могут, но вместе эта пара дает такое распределение электронной плотности, такую волновую функцию, которая этой симметрией обладать будет.

Сама по себе орбитальная энергия в точках пересечения на энергетической диаграмме будет одна и та же, и функции, которые при этом будут получаться, будучи преобразованными друг через друга, позволяют получить достаточно различное по отдельным орбиталям распределение электронной плотности, но в совокупности они приводят к одному и тому же результату. Это особенность, которая несколько нарушает исходное положение о том, что при изменении геометрической конфигурации молекулы орбитальные энергии меняются непрерывно и при этом у орбиталей все время сохраняется один и тот же тип симметрии, если при этом сохраняется свойство симметрии системы в целом. То есть геометрическая конфигурация все время обладает одними и теми же элементами симметрии, общими для начального и конечного состояний.

Данная особенность относится к числу тех, которые не дают однозначного ответа на вопрос о том, что будет ли происходить такое смешение орбиталей, при котором они будут несимметричными орбиталями. Состояния в целом будут сохранять

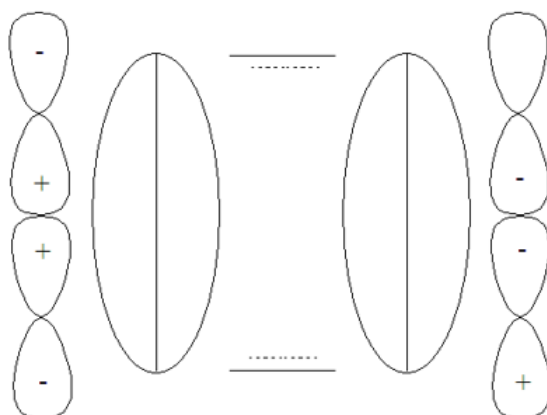


Рис. 13.12. Симметрия

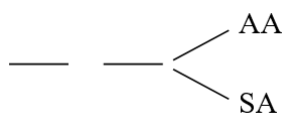


Рис. 13.13. Орбиталь

симметрию, а орбитали в силу того, что они относятся к одному и тому же уровню энергии, могут быть представлены как линейные комбинации двух исходных пересекающихся орбиталей, обладающих заранее заданной симметрией, которая определяется геометрической конфигурацией молекулы. Это важное обстоятельство, которое необходимо учитывать при построении соответствующих корреляционных диаграмм. Там, где есть точки пересечения, они могут быть связаны с некоторым изменением орбитальной картины по симметрии. При этом требуется осторожность, т.к. в противном случае можно получить и неправильный результат.

Важно, что опираться на орбитальную картину по симметрии можно, но при этом нужно аккуратно проследить, каким образом могут изменяться и за счет чего эти орбитали в тех областях изменений геометрической конфигурации молекулы, где происходит достаточно близкое сближение орбиталей различной симметрии. В тех случаях, где происходит сближение орбиталей одной и той же симметрии, возникает еще одна особенность, которая связана с тем, что для орбиталей одной и той же симметрии обязательно необходимо учитывать их взаимодействие.

Рассматривается сближение орбиталей, и поскольку это орбитали одной и той же симметрии, то нужно дальше смотреть на линейные комбинации орбиталей, которые имеют одну и ту же симметрию. Проблема в том, что необходимо активно учитывать то, каким образом меняется геометрическая конфигурация молекулы, т.к. в зависимости от того, как меняется эта конфигурация, как происходит переход от начального состояния к конечному, по какому пути реакции, можно получить весьма различный результат о большей или меньшей направленности химических процессов, связанных с взаимодействием молекул.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
Л Е К Ц И И У Ч Е Н Ы Х М Г У

