

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению самостоятельных работ

По дисциплине: Б1.В.02.05 Квантовая механика и квантовая химия
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) О.Р. Стародуб, доцент, к.х.н.
(ФИО, должность, ученая степень, (звание))

**Апатиты
2019**

Пояснительная записка

1. Методические указания составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины (модуля) «Квантовая механика и квантовая химия» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает освоение обучающимися знаний в области теории движения материи в микромире, когда изучаемые объекты представляют собой электроны, атомы, молекулы и их малые ансамбли, к описанию движения которых не применимы методы классической механики.

Задачей дисциплины является освоение студентами следующих основных понятий:

- особенности поведения частиц в микромире, корпускулярно-волновой дуализм, принцип неопределенности Гейзенберга;
- основные постулаты квантовой механики, предпосылки их появления, несовместимость с принципами классической механики и согласованность обоих подходов в предельном случае;
- уравнение Шредингера как уравнение движения в микромире, способы его решения. Стационарное уравнение Шредингера. Полярные координаты;
- функция состояния системы, вероятностный характер получаемый с её помощью информации;
- понятие операторов квантовой механики. Собственные функции и собственные значения операторов; теория химической связи в молекулах с позиций квантовой теории;
- основные подходы решения квантово-химических задач, включая молекулы химических соединений;
- общие принципы упрощения векового уравнения при решении квантово-химических задач;
- решение квантово-химических задач в тг-приближении простым методом Хюккеля. Порядок химической связи и плотности зарядов на атомах.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Квантовая механика и квантовая химия»

Процесс изучения дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия» направлен на формирование элементов компетенции в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-1-н Способность выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень	Результаты обучения
-------	-----------------	---------------------------------	---------------------

		их реализации	
1	ПК-1-н Способность выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	<p>Знать: основные современные методы квантовой химии (неэмпирические и полуэмпирические методы, теорию функционала плотности), иметь представления о приближениях и допущениях, использованных при разработке этих методов, иметь представления об ограничениях и возможностях разных методов для моделирования электронной структуры и химических реакций</p> <p>Уметь: определять необходимую информацию для расчета электронной структуры молекул и анализировать данные расчетов; ориентироваться в обширной литературе, использующей данные квантово-химических расчетов</p> <p>Владеть: основными понятиями квантово-механической теории; навыками квантово-химических расчетов физико-химических характеристик веществ и квантово-химического моделирования химических реакций.</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</p> <p>ПК-1-н-1. Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР</p> <p>ПК-1-н-2. Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР</p> <p>ПК-1-н-3. Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР</p> <p>ПК-1-н-4. Готовит объекты исследования</p>

Таблица 2 - Тематический план

№ п/п	Содержание самостоятельной работы	Количество часов
1	2	3
1.	Корпускулярно-волновой дуализм в микромире. Вывод волнового уравнения для движения частицы как плоской гармонической волны, исходя из волны Де-Бройля. Трехмерные временные уравнения Шредингера.	2
2.	Понятие операторов в квантовой механике. Коммутаторы операторов. Примеры коммутирующих и некоммутирующих операторов.	2

	Принцип неопределенности Гейзенберга. Условие одновременности измерения физических величин.	
3.	Основные постулаты квантовой механики. Описание системы функцией состояния $\Psi(q, t)$. Свойства функции состояния, вычисление средних значений физических величин. • Соответствие между динамическими переменными квантовой системы и самосопряженными линейными операторами. • Функция состояния удовлетворяющая уравнению Шредингера. Полная система собственной функции. Принцип Паули.	4
4.	Собственные функции и собственные значения операторов. Оператор проекции импульса \hat{p}_x . Оператор проекции углового момента.	2
5.	Теория момента количества движения. Сферическая система координат. Уравнение Шредингера в сферических координатах.	2
6.	Разделение переменных в уравнении Шредингера на радиальную и сферические составляющие. Радиальное уравнение Шредингера.	2
7.	Разделение переменных θ и φ в сферической части уравнения Шредингера.	2
8.	Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали. Водородоподобные волновые функции атомов.	2
9.	Средние значения физических величин.	2
10.	Теория химической связи в молекулах. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера	2
11.	Вариационный метод Ритца	2
12.	Теория матриц	2
13.	Уравнения Рутана для молекулярных систем. Схема самосогласованного поля. Алгоритм вычислений.	2
14.	Общие принципы упрощения векового уравнения при решении квантово-химических задач. Нулевое дифференциальное перекрытие.	2
15.	Метод молекулярных орбиталей, сопоставление с теорией многоэлектронного атома. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). Выбор базисных атомных функций. Закрытые и открытые оболочки.	4
16.	Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул. Дипольные моменты.	4
17.	Квантово-химические расчеты молекул и химическая реакционная способность. Электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей.	2
18.	Решение квантово-химических задач в π -приближении простым методом Хюккеля	4
	Всего часов	44

Рекомендации к выполнению самостоятельных работ

8 семестр

Самостоятельное задание № 1.

Тема: *Корпускулярно-волновой дуализм в микромире. Вывод волнового уравнения для движения частицы как плоской гармонической волны, исходя из волны Де-Бройля. Трехмерные временные уравнения Шредингера.*

Новая существенная особенность квантовой теории проявилась в 1924г., когда де Бройль выдвинул радикальную гипотезу о волновом характере материи: если электромагнитные волны, например, свет, иногда ведут себя как частицы (что показал Эйнштейн), то частицы, например электрон при определенных обстоятельствах, могут вести себя как волны. В формулировке де Бройля частота, соответствующая частице, связана с ее энергией, как в случае фотона (частицы света), но предложенное де Бройлем математическое выражение было эквивалентным соотношением между длиной волны, массой частицы и ее скоростью (импульсом). Существование электронных волн было экспериментально доказано в 1927 г. Клинтон Дэйвиссоном и Лестером Джермером в Соединенных Штатах и Джоном-Паджетом Томсоном в Англии.

Под впечатлением от комментариев Эйнштейна по поводу идей де Бройля Шрёдингер предпринял попытку применить волновое описание электронов к построению последовательной квантовой теории, не связанной с неадекватной моделью атома Бора. В известном смысле он намеревался сблизить квантовую теорию с классической физикой, которая накопила немало примеров математического описания волн. Первая попытка, предпринятая Шрёдингер в 1925 г., закончилась неудачей.

Следующую попытку Шрёдингер предпринял в 1926 г. Скорости электронов на этот раз были выбраны им настолько малыми, что необходимость в привлечении теории относительности отпадала сама собой.

Вторая попытка увенчалась выводом волнового уравнения Шрёдингера, дающего математическое описание материи в терминах волновой функции. Шрёдингер назвал свою теорию волновой механикой. Решения волнового уравнения находились в согласии с экспериментальными наблюдениями и оказали глубокое влияние на последующее развитие квантовой теории.

Плоская волна де Бройля

$$\psi = C \cdot e^{-i(\omega t - kx)}$$

является весьма специальным волновым образованием, соответствующим свободному равномерному движению частицы в определенном направлении и с определенным импульсом.

Шрёдингер применил к понятию волн вероятности классическое дифференциальное уравнение волновой функции и получил знаменитое

уравнение, носящее его имя. Подобно тому как обычное уравнение волновой функции описывает распространение, например, ряби по поверхности воды, уравнение Шрёдингера описывает распространение волны вероятности нахождения частицы в заданной точке пространства. Пики этой волны (точки максимальной вероятности) показывают, в каком месте пространства скорее всего окажется частица. Картина квантовых событий, которую дает нам уравнение Шрёдингера, заключается в том, что электроны и другие элементарные частицы ведут себя подобно волнам на поверхности океана. С течением времени пик волны (соответствующий месту, в котором скорее всего будет находиться электрон) смещается в пространстве в соответствии с описывающим эту волну уравнением. То есть то, что мы традиционно считали частицей, в квантовом мире ведёт себя во многом подобно волне.

К уравнению Шрёдингера можно прийти путем следующих рассуждений. Из опытов по дифракции микрочастиц вытекает, что параллельный пучок частиц обладает свойствами плоской волны, распространяющейся в направлении движения частиц. Уравнение плоской волны, распространяющейся в направлении оси x , имеет, как известно, вид:

$$\xi(x, t) = a \cdot \cos\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} x\right)$$

Это выражение часто пишут в комплексном виде:

$$\xi(x, t) = a \cdot e^{-i\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} x\right)} \quad (1)$$

подразумевая, что надо принимать во внимание вещественную часть этого выражения.

Согласно гипотезе де Бройля свободному движению частицы соответствует плоская волна с частотой $\omega = E/\hbar$ и длиной волны $\lambda = 2\pi\hbar/p$. Заменяя ω и λ , в выражении (1) соответствующими выражениями, получим волновую функцию для свободной частицы, движущейся в направлении оси x :

$$\psi(x, t) = a \cdot e^{-i\left(\frac{E}{\hbar}t - \frac{p}{\hbar}x\right)} = a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - px)} \quad (2)$$

Чтобы найти дифференциальное уравнение, которому удовлетворяет функция (2), воспользуемся соотношением между E и p :

$$E = p^2 / 2m. \quad (3)$$

Продифференцировав функцию (2) один раз по t , а второй раз дважды по x , получим:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \psi$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \left(-\frac{i}{\hbar} p\right)^2 \psi = -\frac{1}{\hbar^2} p^2 \psi$$

Из этих соотношений можно выразить E и p через функцию ψ и ее производные и подставив полученные выражения в соотношение (3) получим дифференциальное уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

Если направление волны не совпадает с осью x (или y , или z), фаза колебаний будет зависеть от всех координат x , y и z . Полученное уравнение совпадает с уравнением Шрёдингера (4) (частица по условию свободна, $U=0$).

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{2m} \Delta \psi \quad (4)$$

Для стационарного (не меняющегося со временем) силового поля U не зависит явно от времени. В последнем случае волновая функция ψ распадается на два множителя, один из которых зависит только от времени, второй - только от координат:

$$\psi(x,y,z,t) = e^{-i(E,t)} \psi(x,y,z) \quad (5)$$

(E — полная энергия частицы, $(E/\hbar) = \omega$).

Подстановка (5) в это уравнение (такая подстановка правомерна, так как $U=0$, т.е. не зависит от t) приводит к уравнению Шрёдингера для стационарных состояний:

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} E \psi = 0 \quad (6)$$

Это уравнение совпадает с уравнением (7) для случая $U = 0$.

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0 \quad (7)$$

Приведенные нами рассуждения не могут рассматриваться как вывод уравнения Шрёдингера. Их цель — пояснить, каким образом можно было прийти к установлению вида волнового уравнения для микрочастицы. Доказательством же правильности уравнения Шрёдингера может служить лишь согласие с опытом тех результатов, которые получаются с помощью этого уравнения.

Самостоятельное задание № 2.

Тема: Понятие операторов в квантовой механике. Коммутаторы операторов. Примеры коммутирующих и некоммутирующих операторов. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условие одновременности измерения физических величин.

Постулат №2

Всякой физической величине L в квантовой механике сопоставлен линейный самосопряженный оператор. Единственно возможными величинами, которые может иметь эта физическая величина, являются собственные значения l операторного уравнения $L\psi = l\psi$. Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами.

Вернемся теперь к рассмотрению математического аппарата квантовой механики. Оператором \hat{A} принято называть правило, согласно которому

каждой функции f соответствует функция \square :

$$\square = A f$$

Простейшие примеры операторов: извлечение квадратного корня, дифференцирование и т.д.

Не на каждую функцию можно подействовать любым оператором, например на не дифференцируемую функцию нельзя подействовать оператором дифференцирования. Поэтому любой оператор бывает определен лишь на некотором классе функций и считается заданным, если указано не только правило, по которому он одну функцию преобразует в другую, но и множество функций, на которые он действует. По аналогии с алгеброй чисел можно ввести и алгебру операторов:

Если $AB = BA$, то операторы называются коммутирующими, а если $AB - BA \equiv \{A, B\}$ (6), то они не коммутируют. Выражение в скобках называется коммутатором. В квантовой механике обычно используются линейные самосопряженные (или эрмитовы) операторы. Свойство линейности означает, что

$$A(c_1 f_1 + c_2 f_2) = c_1 A f_1 + c_2 A f_2$$

где c_1 и c_2 - константы, а f_1 и f_2 - произвольные функции, на которых определен оператор A . Это математическое свойство тесно связано с принципом суперпозиции.

Самосопряженным эрмитовым оператором называется оператор, для которого выполняется равенство:

$$\int f_1^*(x) (A f_2(x)) dx = \int f_2(x) (A^* f_1^*(x)) dx \quad (1)$$

при этом предполагается, что A определен на $f_1^*(x)$ и $f_2(x)$ и все интегралы, входящие в (1) существуют. Требование эрмитовости очень важно для квантовой механики.

Как уже говорилось, действие оператора сводится к преобразованию одной функции в другую, однако возможны и такие случаи, когда в результате действия оператора исходная функция не изменяется, либо умножается на константу. Простейший пример:

$$(d/dx) \exp(\square x) = \square \exp(\square x)$$

Можно утверждать, что каждому оператору A можно сопоставить линейное уравнение вида:

$$A f = a f,$$

где $a = \text{const}$. a - собственное значение оператора, f - собственная функция оператора. Это уравнение называется уравнением на собственное значение. Значения постоянных, при которых уравнение принимает нетривиальные (т.е. ненулевые) решения, называют собственными значениями. Все вместе они образуют спектр собственных значений, который может быть дискретным, непрерывным или смешанным. Каждому значению соответствует одна или несколько собственных функций f_m , причем если одному собственному значению соответствует только одна функция, то оно является невырожденным, а если несколько - то вырожденным.

Собственные функции и собственные значения эрмитовых (самосопряженных) операторов обладают рядом свойств:

1. Собственные значения таких операторов вещественны.
2. Собственные функции f_1 и f_2 таких операторов, принадлежащих различным собственным значениям c_1 и c_2 соответственно ортогональны между собой, т.е.

$$\int f_1^*(x) f_2(x) dx = 0$$

3. Они должны быть нормированы на единицу введением специального нормировочного множителя, что в общем случае описывается условием ортонормированности:

$$\int f_1^*(x) f_2(x) dx = d_{mn}, d_{mn} = 0 \text{ при } m \neq n \text{ и } d_{mn} = 1 \text{ при } m=n$$

4. Если два оператора A и B имеют общую систему собственных функций, то они коммутируют. Справедливо и обратное утверждение.

5. Собственные функции эрмитова оператора образуют полный ортонормированный набор, т.е. любую функцию, определенную в этой же области переменных можно представить в виде ряда по собственным функциям оператора A :

$$F(x) = \sum c_n f_n(x),$$

где c_n - некоторые константы, и это разложение будет точным.

В квантовой механике не существует понятия траектории частиц, а следовательно - и других динамических характеристик.

Этот тезис сформулирован в принципе неопределенности Гейзенберга:

Нельзя со сколь угодно точностью одновременно измерить координату и импульс микрообъекта:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h / 4\pi$$

Следует отметить, соотношение неопределенностей связывает не только координату и импульс, но и ряд других величин.

Известно, что полное описание состояния классической физической системы осуществляется заданием в начальный момент времени всех ее координат и скоростей. По этим данным уравнения движения полностью определяют поведение системы во времени. В квантовой механике, поскольку координаты и соответствующие им скорости не существуют одновременно, описание осуществляется меньшим числом величин, т.е. является менее подробным. Именно поэтому квантовая механика не может делать строго определенных предсказаний относительно будущего поведения микрообъекта, и ее задача состоит лишь в определении **вероятности** получения того или иного результата при измерении.

Самостоятельное задание № 3.

Тема: Основные постулаты квантовой механики. Описание системы функцией состояния $\Psi(q_i, t)$. Свойства функции состояния, вычисление средних значений физических величин.

- **Соответствие между динамическими переменными квантовой системы и самосопряженными линейными операторами.**
- **Функция состояния удовлетворяющая уравнению Шредингера. Полная**

система собственной функции. Принцип Паули.

Постулат №1.

Любое состояние системы в квантовой механике полностью описывается некоторой волновой функцией $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$, от координат всех образующих систему частиц и времени, называемой функцией состояния системы или ее волновой функцией.

$$|\Psi(q)|^2 dq \dots$$

Это есть вероятность того, что произведенное над системой измерение обнаружит значение координат в элементе объема $d\mathbf{q}$. Функцию $|\Psi(q)|^2$ называют волновой функцией системы. Волновая функция обязана удовлетворять ряду требований:

- Она должна быть непрерывной.
- Она должна быть однозначной.
- Она должна быть интегрируема с квадратом, т.е. интеграл $\int |\Psi(q)|^2 dq$ должен существовать.
- Она должна быть нормированной, т.е. этот интеграл должен быть равен 1.

Физический смысл последнего утверждения довольно прост и прозрачен: сумма вероятностей всех возможных значений координат равна единице, так как обнаружение объекта в любой точке пространства - есть событие достоверное.

Следует также отметить, что волновая функция системы может быть комплексной и она определена лишь с точностью до фазового множителя $\exp(ia)$, где a - вещественное число. Эта неопределенность не может быть устранена, однако она несущественна и не отражается на физических результатах.

Постулат №2

Всякой физической величине L в квантовой механике сопоставлен линейный самосопряженный оператор. Единственно возможными величинами, которые может иметь эта физическая величина, являются собственные значения l операторного уравнения $L\Psi = l\Psi$. Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами.

Постулат №3

Функция состояния системы должна удовлетворять уравнению $\mathbf{H}(p, q, t)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t)$, известному как уравнение Шредингера.

Это уравнение не может быть выведено, оно постулировано Шредингером в 1926 году.

Постулат № 4 (Принцип суперпозиции)

Если система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями $\Psi_1(q)$ и $\Psi_2(q)$, то она может находиться и в состоянии $\Psi = c_1\Psi_1(q) + c_2\Psi_2(q)$, где c_1 и c_2 - произвольные постоянные числа,

которые находятся из соотношения: $C_i = \int \psi_i^* \psi d\tau$

Постулат №5

Если произвести многократные измерения какой-либо динамической переменной $\bar{\lambda}$ системы, находящейся в состоянии ψ , то на основании результатов этих измерений можно определить ее среднюю величину. Эта средняя величина вычисляется по формуле:

$$\bar{\lambda} \equiv \langle \hat{\lambda} \rangle = \int \psi^* \hat{\lambda} \psi d\tau \equiv \langle \psi | \hat{\lambda} | \psi \rangle.$$

Теперь о видах операторов.

Оператор координаты - просто координата г. Его действие на любую функцию - просто умножение на г.

Оператор импульса p_x : $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Его действие: $p_x f(x) = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

Оператор кинетической энергии электрона:

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Импульсы заменяем на операторы импульса и получаем:

$$T = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

где Δ - оператор Лапласа.

Оператор потенциальной энергии - это просто функция координат и времени.

$$V(x,y,z,t) \rightarrow V(x,y,z,t)$$

Оператор полной энергии - гамильтониан \hat{H} - для движения частицы массой m в потенциале $V(x,y,z,t)$ имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(x, y, z, t)$$

Волновая функция много электронного атома, представленная в виде произведения одноэлектронных функций по типу:

$$\Psi = \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n)$$

не удовлетворяет принципу Паули. Действительно, для двухэлектронной системы эта функция примет вид:

$$\Psi' = \Psi_1(1) \Psi_2(2)$$

Операция перестановки электронов ведет к новой функции:

$$\Psi'' = \Psi_1(2) \Psi_2(1)$$

Причем, $\Psi'' \neq \Psi'$. Антисимметричную волновую функцию можно получить в виде линейной комбинации Ψ'' и Ψ' .

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \Psi_1(1) \Psi_2(2) - \Psi_1(2) \Psi_2(1)$$

Легко убедиться, что перестановка электронов меняет знак Ψ на обратный, что и является условием антисимметричности. Выражение для Ψ удобно записать в виде определителя второго порядка:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Самостоятельное задание № 4.

Тема: **Собственные функции и собственные значения операторов. Оператор проекции импульса \hat{p}_x . Оператор проекции углового момента.**

Собственные функции и собственные значения эрмитовых (самосопряженных) операторов обладают рядом свойств:

1. Собственные значения таких операторов вещественны.
2. Собственные функции f_1 и f_2 таких операторов, принадлежащих различным собственным значениям c_1 и c_2 соответственно ортогональны между собой, т.е. $\int f_1^*(x) f_2(x) dx = 0$

3. Они должны быть нормированы на единицу введением специального нормировочного множителя, что в общем случае описывается условием ортонормированности:

$$\int f_1^*(x) f_2(x) dx = d_{mn}, d_{mn} = 0 \text{ при } m \neq n \text{ и } d_{mn} = 1 \text{ при } m = n$$

4. Если два оператора **A** и **B** имеют общую систему собственных функций, то они коммутируют. Справедливо и обратное утверждение

5. Собственные функции эрмитова оператора образуют полный ортонормированный набор, т.е. любую функцию, определенную в этой же области переменных можно представить в виде ряда по собственным функциям оператора **A**:

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x)$$

где c_n - некоторые константы, и это разложение будет точным.

Последнее свойство очень важно для аппарата квантовой механики, поскольку на его основе можно построить матричное представление операторов и применить мощный аппарат линейной алгебры.

Действительно, поскольку собственные функции $f_n(x)$ считаются известными, то для нахождения функции $F(x)$ необходимо и достаточно найти все коэффициенты разложения $\{c_n\}$. Рассмотрим теперь некоторый оператор **B**, который действует на функцию $c(x)$ и переводит ее в $F(x)$:

$$F(x) = \mathbf{B}c(x) \tag{1}$$

Представим теперь функции $F(x)$ и $\mathbf{B}c(x)$ в виде рядов **(9)**:

$$F(x) = \sum_n c_n f_n(x) \text{ и } \chi(x) = \sum_n b_n f_n(x) \tag{2}$$

и подставим их в **(1)**

$$\sum_n c_n f_n(x) = B \sum_n b_n f_n(x) \tag{3}$$

тогда

$$\sum_n c_n f_n(x) = \sum_n b_n B f_n(x) \tag{4}$$

Домножим обе части равенства на $f_k^*(x)$ и проинтегрируем, учитывая условия ортонормированности:

$$c_k = \sum_n b_n \int f_k^*(x) B f_n(x) dx = \sum_n b_n M_{kn}$$

$$M_{kn} = \int f_k^*(x) B f_n(x) \quad (5)$$

Равенство (5) описывает переход от функции $c(x)$ к функции $F(x)$, который осуществляется заданием всех коэффициентов M_{kn} . Набор всех величин M_{kn} есть оператор \mathbf{B} в матричном представлении и его можно записать как

$$B = \|\| M_{kn} \|\| \quad (6)$$

Таким образом, любой произвольный оператор B в матричном представлении можно представить в виде квадратной таблицы чисел, матрицы, и это представление будет определяться только видом оператора и исходным набором базисных функций.

Оператор проекции импульса p_x : $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

Его действие: $p_x f(x) = -i\hbar \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

Оператор проекции углового момента.

В классической механике момент импульса отдельной частицы определяется векторным произведением координаты и импульса частицы. Используя правила преобразования классических соотношений к виду квантово-механических операторов, получим операторы компонент углового момента:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right); \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right); \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Квадрат углового момента, очевидно, равен:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Используя известную связь полярных и декартовых координат, нетрудно вывести выражения операторов углового момента в полярных координатах:

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi};$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Коммутация операторов углового момента.

Нетрудно доказать следующие коммутационные соотношения:

$$\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x = i\hbar \hat{L}_z; \quad \hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y = i\hbar \hat{L}_x; \quad \hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_y;$$

$$\hat{L}^2 \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}^2 = 0; \quad \hat{L}^2 \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}^2 = 0; \quad \hat{L}^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}^2 = 0$$

Эти соотношения свидетельствуют, что одновременное измерение двух компонент углового момента невозможно, тогда как можно измерить одну из компонент углового момента и величину его квадрата, т.е. наряду со значением одной из проекций можно с любой степенью точности измерить и скалярную величину углового момента.

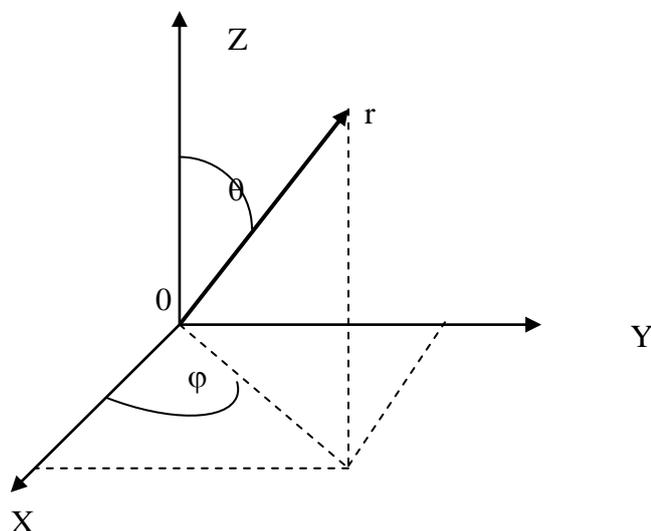
Важно также отметить, что операторы \mathbf{L}^2 и \mathbf{L}_z коммутируют с

гамильтонианом:

$$[L^2, H] = L^2 H - HL^2 = 0; [L_z, H] = L_z H - HL_z$$

Самостоятельное задание № 5.

Тема: *Теория момента количества движения. Сферическая система координат. Уравнение Шредингера в сферических координатах.*



Пусть имеется частица в потенциальном поле $V(r)$, зависящем только от расстояния этой частицы до начала координат.

Стационарное уравнение Шредингера:

$$\left\{ -\frac{1}{2\mu} \Delta + V(r) \right\} \psi(r) = E \psi(r)$$

где μ - масса частицы, для задач подобного типа удобно решать в таких координатах, в которых расстояние r будет одной из трех координат, определяющих положение частицы. И самой удобной и подходящей оказывается **сферическая** система координат, включающая одну радиальную (r) и две угловые (θ , φ) переменные, задание которых проще всего понять из рисунка. В этой системе угол θ - это угол между направлением оси Z исходной декартовой системы координат и направлением вектора r . Угол φ - угол между направлением оси X и направлением проекции вектора r на плоскость OXY . Угол θ изменяется от 0 до π , угол φ изменяется от 0 до 2π . Угол φ отсчитывается в положительном направлении: поворот совершается *против часовой стрелки вокруг* оси Z .

Координаты x , y , z частицы связаны со сферическими координатами следующим образом:

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi$$

$$y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi$$

$$z = r \cdot \cos\theta$$

Для записи оператора Лапласа в сферических координатах нам потребуются выражения первых, а затем и вторых частных производных по x , y , z через соответствующие частные производные по r , θ , φ . Для такого перехода следует учесть, что $x = x(r, \theta, \varphi)$, $y = y(r, \theta, \varphi)$, $z = z(r, \theta, \varphi)$, так что для

произвольной непрерывной функции $f(x,y,z)$ будем иметь:

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial f}{\partial z}$$

И такого же типа соотношения для $\frac{\partial f}{\partial \theta}$ и $\frac{\partial f}{\partial \varphi}$.

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\partial x}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \theta} \frac{\partial f}{\partial z}$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial f}{\partial z}$$

(Далее в этих выражениях символ f будем просто опускать, записывая, к примеру, вместо $\frac{\partial f}{\partial r}$ просто оператор $\frac{\partial}{\partial r}$.)

С помощью соотношений (2) и (3) получим следующие равенства:

$$\frac{\partial}{\partial r} = \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = r \cos \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \theta \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y}$$

Эти равенства можно разрешить относительно $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$. Затем найти вторые

частные производные, и, наконец, **оператор Лапласа**. Все эти выкладки мы производить не будем. Запишем сразу окончательное выражение для оператора Лапласа.

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi} \quad (1)$$

Переход к сферическим координатам дает возможность разделения переменных в уравнении Шредингера, чего нельзя сделать при записи этого уравнения в сферических координатах.

Без учета спинового момента электрона гамильтониан системы можно записать в виде:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 + V(r), \quad V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (2)$$

$$\mathbf{H}\psi(\mathbf{q}) = \mathbf{E}\psi(\mathbf{q}) \quad (3)$$

Подставляя (1) и (2) в уравнение Шредингера (3), получим

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = 0 \quad (4)$$

Самостоятельное задание № 6.

Тема: **Разделение переменных в уравнении Шредингера на радиальную и сферические составляющие. Радиальное уравнение Шредингера.**

Дифференциальное уравнение в частных производных (4) можно решить с помощью разделения переменных:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (5)$$

Подставим (5) в (4) и умножим на $\frac{r_2}{R\Theta\Phi}$. Получим:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \quad (6)$$

Левая часть равенства (6) зависит только от переменной r , а правая – от переменных θ и φ . Но обе части, зависящие от разных переменных, могут быть равны друг другу только в том случае, если значения этих частей равны некоторому постоянному числу C . Таким образом из (6) для R получается уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0 \quad (7)$$

Радиальная часть волновой функции с учетом нормировки:

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-1-l)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} \left(\frac{2Zr}{a_0 n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{a_0 n} \right) \quad (8)$$

Функция $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ называется **присоединенный полином Лягерра**, который связан с полиномом Лягерра $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ следующим дифференциальным соотношением (формула Родрига):

$$L_n^k(r) = \frac{d^k}{dr^k} L_n(r)$$

где

$$L_n(r) = e^r \frac{d^n}{dr^n} (r^n e^{-r})$$

Полиномы Лягерра с различными n и l ортогональны между собой, что определяет ортогональность радиальных функций.

Учтите, что в выражении $L_{n+l}^{2l+1}(r)$ r обозначает не « r », а $\frac{2Zr}{a_0 n}$. Это вносит некоторую путаницу при решении задач.

Самостоятельное задание № 7.

Тема: **Разделение переменных θ и φ в сферической части уравнения Шредингера.**

Дифференциальное уравнение в частных производных (4) можно решить с помощью разделения переменных:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (5)$$

Подставим (9) в (8) и умножим на $\frac{r_2}{R\Theta\Phi}$. Получим:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} \quad (6)$$

Левая часть равенства (6) зависит только от переменной r , а правая – от переменных θ и φ . Но обе части, зависящие от разных переменных, могут быть равны друг другу только в том случае, если значения этих частей равны

некоторому постоянному числу C . Таким образом из (6) для R получается уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R - CR = 0 \quad (7)$$

Аналогично можно разделить переменные θ и φ в правой части уравнения (6), приведя его к виду:

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = C \quad (8)$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$$

Правая часть уравнения (8) зависит только от φ , а левая – от θ , следовательно, каждая из них равна постоянной, которую мы обозначим m^2 . Выбор положительно числа для константы диктуется тем, что функция Φ отвечает физическим требованиям только тогда, когда константа *не имеет* отрицательного значения.

Легко получить 2 уравнения:

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m^2$$

$$\frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + C \sin^2 \theta = m^2$$

которые можно переписать в виде:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0$$

Так мы разделили переменные θ и φ .

Самостоятельное задание № 8.

Тема: Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали. Водородоподобные волновые функции атомов.

Рассмотрим теперь задачу о движении электрона в кулоновском поле ядра, т.е. задачу о атоме водорода или водородоподобном ионе. Оператор Гамильтона такой системы будет состоять из операторов кинетической энергии электрона и взаимодействия электрона с ядром.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

Однако прежде чем записать уравнение Шредингера и приступить к его решению, условимся о двух важных соглашениях. Во-первых, в дальнейшем, чтобы избавиться от перечисления в гамильтониане разнообразных констант, мы перейдем из системы единиц СИ в атомную систему единиц, в которой

- момент: \hbar - постоянная Планка = **1**
- масса: m_e - масса электрона = **1** (2)

- заряд: e - заряд электрона = **1**
- длина: a_0 - атомный радиус Бора = **1**

Во-вторых, поскольку задача о движении электрона в кулоновском поле ядра обладает сферической симметрией, то ее более естественно решать в таких координатах в которых расстояние r будет одной из трех координат, определяющих положение частицы. И самой удобной и подходящей оказывается сферическая система координат, включающая одну радиальную (r) и две угловые (θ, φ) переменные.

Каждая атомная орбиталь однозначно характеризуется набором из трех целых чисел, которые называются квантовыми числами. Числа эти получили особые названия и обозначения:

главное квантовое число – n ,

орбитальное квантовое число – l и

магнитное квантовое число – m .

Так как не все состояния электрона в атоме возможны, то и сочетания этих чисел могут быть отнюдь не любые, а только те, которые удовлетворяют следующим трем правилам.

1. Главное квантовое число (n) может принимать любые целочисленные положительные значения:

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

2. Орбитальное квантовое число (l) может принимать любые целочисленные значения от нуля до $n - 1$:

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

3. Магнитное квантовое число (m) может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль:

$$m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l.$$

Рассмотрев последовательно возможные наборы квантовых чисел, выясним, в каких состояниях может находиться электрон в атоме (то есть, какие АО возможны).

Пусть главное квантовое число $n = 1$, тогда орбитальное квантовое число $l = 0$ и магнитное квантовое число $m = 0$, и только нулю. Таким образом, при $n = 1$ возможна только одна АО.

При $n = 2$ орбитальное квантовое число l может уже принимать два значения: 0 и 1, но не больше. Каждому из этих значений соответствуют свои возможные значения m : при $l = 0$ магнитное квантовое число тоже равно только нулю, а при $l = 1$ магнитное квантовое число может принимать уже три значения: $-1, 0$ и 1 . Таким образом, при $n = 2$ мы получаем следующие наборы квантовых чисел:

$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$	$n = 2$
$l = 0$	$l = 1$	$l = 1$	$l = 1$
$m = 0$	$m = -1$	$m = 0$	$m = 1$

и всё, никакие другие наборы квантовых чисел при $n = 2$ невозможны. Следовательно, число АО при $n = 2$ равно четырем.

Рассуждая аналогично, мы можем получить и другие АО.

Самостоятельное задание № 9.

Тема: **Средние значения физических величин.**

Найдем среднее расстояние между ядром и электроном в атоме водорода.

Волновая функция этого состояния:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Постулат 5 гласит, что

Среднее значение физической величины λ , имеющей квантовомеханический оператор $\hat{\lambda}$, в состоянии Ψ определяется соотношением:

$$\bar{\lambda} = \langle \lambda \rangle = \int \Psi^* \hat{\lambda} \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | \hat{\lambda} | \Psi \rangle$$

Используя это определение, имеем:

$$\bar{r} = \int \Psi_{1s}^*(r) \Psi_{1s}(r) d\tau = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\varphi d\theta = \frac{4\pi}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr$$

Интеграл типа: $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ часто встречается в квантовомеханических

расчетах. Учитывая его, получаем:

$$\bar{r} = \frac{3}{2} a_0$$

Таким образом, среднее расстояние электрона до ядра равно – в основном состоянии атома водорода – полутора радиусам первой боровской орбиты. Для различных n и l водородоподобного атома определяется формулой:

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right)$$

Самостоятельное задание № 10.

Тема: *Теория химической связи в молекулах. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера.*

Квантовая механика позволяет описать электронное строение и спектры атомов. Она дает также ответы на основные вопросы теории химического строения:

а) почему атомы отдельных элементов соединяются в молекулу, т. е. почему устойчивы одни молекулы и неустойчивы другие;

б) в каком порядке могут объединяться атомы, т. е. каково химическое и пространственное строение молекул, каковы свойства химических связей.

Оператор гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами содержит члены кинетической энергии электронов, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам, а также члены, обуславливающие межэлектронное отталкивание. Кроме того, по сравнению с гамильтонианом атома добавляется член электростатического отталкивания ядер и их кинетической энергии:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum \nabla_i^2 + \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}^N \sum_i^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

где индексы α и β принадлежат атомным ядрам, а индексы i и j относятся к электронам.

Так как гамильтониан молекулы (1) зависит не только от координат электронов, но и от ядерных координат, полная волновая функция системы должна содержать как электронные, так и ядерные координаты $\Psi(r, R)$. Это значительно усложняет задачу математического поиска волновой функции. Поэтому в конкретных расчетах молекулярных свойств стремятся к **раздельному** рассмотрению движения ядер и электронов.

ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА—ОППЕНГЕЙМЕРА

Вид гамильтониана (1) существенно усложнен по сравнению с гамильтонианом многоэлектронного атома

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

главным образом из-за наличия члена кинетической энергии ядер. Однако масса ядра значительно превышает массу электрона (даже масса легчайшего ядра протона в 1836 раз больше массы электрона). Соответственно скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие почти мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в первом приближении можно считать ядра атомов фиксированными и рассматривать только движение электронов. На языке квантовой механики такое приближение эквивалентно допущению, что

полная волновая функция молекулы $\Psi(r, R)$ может быть выражена в виде произведения электронной $\Psi_e(r, R)$ и ядерной $\Psi_n(r, R)$ функций:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) \quad (2)$$

Координаты ядер \mathbf{R} входят в $\Psi_e(r, R)$ в качестве параметров.

Рассмотрим условия, при которых справедливо допущение (2). Запишем уравнение Шрёдингера для молекулы с гамильтонианом (1) и волновой функцией (2):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{яя} + V_{яэ} + V_{ээ} \right) \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) = E \Psi_e(r, R) \Psi_n(R)$$

где $V_{яя} = \sum_{\beta > \alpha}^N \sum_{\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$ - энергия отталкивания ядер,

$V_{яэ} = \sum_{\beta}^N \sum_i^N \frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}}$ - энергия притяжения электронов к ядрам,

$V_{ээ} = \sum_{i > j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ - энергия отталкивания электронов. (3)

Обозначим

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{яя} + V_{яэ} + V_{ээ}; \quad H_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (4)$$

Электронная функция $\Psi_e(r, R)$ определяется как собственная функция оператора H_e :

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (5)$$

где E_e — электронная энергия, обусловленная движением n электронов в поле N ядер молекулы, плюс энергия взаимодействия между ядрами $V_{яя}$. Величину E_e называют *адиабатическим электронным термом* молекулы или *адиабатическим потенциалом*.

Вывод следующего выражения подробно изложен в книге Минкина, на стр.88. Мы сейчас на нем останавливаться не будем. В результате вывода мы получаем следующее выражение для определения Ψ_n :

$$(H_n + E_e) \Psi_n = E \Psi_n \quad (6)$$

Условие (6) означает, что электронная волновая функция Ψ_e должна быть настолько медленно меняющейся функцией ядерных координат \mathbf{R} , что можно пренебречь ее первой и второй производными по этим координатам.

М. Борн и Р. Оппенгеймер (1927) впервые показали, что электронные волновые функции обычно подчиняются этому условию с требуемой степенью точности.

Приближение (2) является весьма существенным для квантовой химии, его называют **приближением Борна—Оппенгеймера** или **простым адиабатическим приближением**. В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер; и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_э + E_я \quad (7)$$

Самостоятельное задание №11.

Тема: **Вариационный метод Рунца.**

Вариационный метод в отличие от теории возмущений основан не на упрощении гамильтониана, а на **упрощении волновой функции**. Основная идея вариационного метода проста: с одной стороны, согласно постулатам квантовой механики полную энергию системы мы можем рассчитать как

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad (1)$$

а с другой стороны, согласно общим физическим принципам любая система стремится к состоянию с минимальной энергией. Поэтому если мы последовательно будем рассчитывать интегралы (1) с различными пробными функциями Φ , то тогда та функция, которая даст **минимальное** значение E может в каком-то приближении считаться решением уравнения Шредингера. Естественно, что вручную перебрать достаточно большое количество функций невозможно, однако задачу можно оптимизировать, так как она во многом напоминает задачу нахождения экстремума какой-либо функции. Действительно, мы должны отыскать минимум функции от функции или функционала (1) относительно изменений пробных функций Φ . Введем, по аналогии с дифференциалом, понятие “вариация функции” (или вириал), т.е. какое-либо допустимое ее изменение, для которого формально выполняются все те правила, что и для дифференциала. Тогда задачу поиска решений уравнения Шредингера можно сформулировать как задачу поиска экстремальных точек функционала энергии относительно вариаций функции Φ :

$$\delta E = \delta \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = 0 \quad (2)$$

Поскольку исследовать все функции нельзя, то задача фактически сводится к двум проблемам:

- Определение класса пробных функций;
- Поиск в указанном классе оптимальной в смысле энергии функции.

Вариационный метод хорош тем, что допускает систематическое уточнение, а именно: если мы рассматриваем класс пробных функций, то минимальное значение E может только уменьшаться, или, во всяком случае, не возрастать.

Можно доказать и более сильное утверждение: **в вариационном методе мы всегда получаем оценку энергии сверху**. Действительно, пусть известна совокупность решений $\{\Psi_k\}$ уравнения Шредингера

$$\mathbf{H} \Psi_k = E_k \Psi_k, \quad E_1 \leq E_2 \leq E_3 \quad (3)$$

Возьмем теперь пробную функцию Φ и рассчитаем функционал энергии (2). Поскольку оператор \mathbf{H} - самосопряженный, то его собственные функции образуют полный ортонормированный набор, а это означает, что Φ можно представить в виде ряда:

$$\Phi = \sum_k C_k \Psi_k \quad (4)$$

И тогда, путем несложных вычислений, мы приходим к следующему

$$\text{выводу: } E[\Phi] \geq \frac{E_j \sum_k |C_k|^2}{\sum_k |C_k|^2} = E_j \quad (5)$$

т.е. при любой пробной функции Φ мы получаем **оценку сверху** для минимальной точной энергии системы. Из (5) также следует, что при $E[\Phi] \rightarrow \min$, $\Phi \rightarrow \Psi_j$, т.е. при минимизации функционала энергии пробная функция стремится к точной волновой функции системы.

Естественно, что с практической точки зрения уравнения (3) - (5) мало интересны, т.к. в них фигурируют точные решения уравнения Шредингера, которые как правило не известны.

Поэтому сформулируем задачу иначе: пусть имеется набор линейно-независимых функций $\{\chi_i\}$, которые мы будем использовать при построении пробной волновой функции Φ :

$$\Phi = \sum_i c_i \chi_i \quad (6)$$

Подстановка в (6) функционала энергии (2) дает:

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle} \quad (7)$$

Поскольку функции $\{\chi_i\}$ фиксированы, то экстремум функционала энергии достигается при условии:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

Выполняя дифференцирование (7), получим систему уравнений:

$$\begin{aligned} \sum_j (H_{ij} - ES_{ij}) c_j &= 0 \\ \sum_j c_j^* (H_{ij} - ES_{ij}) &= 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (9)$$

$$H_{ij} = \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle \quad S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$$

Второе равенство в (9) есть комплексно-сопряженное от первого, поэтому достаточно рассмотреть одно из них, например – первое. Это есть система линейных алгебраических уравнений и она имеет решения, если

$$\det\{H_{ij} - ES_{ij}\} = 0 \quad (10)$$

Решая уравнение (10), мы можем получить N корней E , подстановка которых в (9) дает нам наборы коэффициентов $\{c_i\}$, т.е. пробные функции Φ_i , отвечающие стационарным точкам функционала энергии.

Изложенный выше вариант метода называется **вариационным методом Ритца**. Он имеет одну замечательную особенность: приближенные значения энергии E_i , полученные из уравнения (10) являются **оценками сверху** для соответствующих собственных значений уравнения Шредингера, т.е.

методом Ритца мы можем изучать не только основное, но и **возбужденные** состояния квантово-механической системы.

Самостоятельное задание № 12.

Тема: **Теория матриц.**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ.

Векторы в трехмерном пространстве обычно представляют в виде разложения на компоненты в ортонормированном базисе, т.е. в базисе взаимно перпендикулярным (ортогональных) единичных (нормированных) векторов e_1, e_2, e_3 , направленных вдоль осей X, Y, Z .

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 R_i \mathbf{e}_i$$

Набор компонентов R_i принято записывать в виде столбца. Если они записаны в виде строки – то это транспонированный вектор

$$\tilde{\mathbf{R}} = (R_1, R_2, R_3).$$

Для векторов определено понятие скалярного произведения $\sum_i x_i y_i$, где x_i и y_i – компоненты векторов X и Y .

Из соображений компактности знак суммы в таких выражениях часто опускают. Иногда опускают и сами индексы. По этому для скалярного произведения можно встретить несколько эквивалентных обозначений:

$$(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \mathbf{X} \tilde{\mathbf{Y}} = \sum_i x_i y_i = \mathbf{x}_i \mathbf{y}_i,$$

Знак транспонирования у первого сомножителя также часто опускают, но не следует забывать об его наличии, особенно, когда X – не вектор, а более сложная конструкция.

Из этого выражения видно, что скалярный квадрат вектора равен квадрату его длины (квдрату модуля вектора):

$$(\mathbf{X}, \mathbf{X}) = \sum_i x_i^2 = |\mathbf{X}|^2$$

Рассмотрим 2 вектора X и Y , угол между которыми равен α . Повернем систему координат так, чтобы вектор X был направлен вдоль оси e_1 , а вектор Y расположен в плоскости $e_1 e_2$. Тогда

$$X = |X| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad Y = |Y| \begin{pmatrix} \cos \alpha \\ \pm \sin \alpha \end{pmatrix}$$

следовательно

$$(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = |X| |Y| \cos \alpha.$$

Поэтому

$$(\mathbf{X}, \mathbf{e}) = |X| |e| \cos \alpha = |X| \cos \alpha.$$

Т.е. скалярное произведение вектора X на единичный вектор e равно проекции вектора X на этот единичный вектор.

Введем единичный вектор e , направленный вдоль некоторого вектора X : $e = X/|X|$. Легко убедиться, что

$$(\mathbf{e}, \mathbf{e}) = \cos \alpha.$$

Величину $\cos \alpha$ часто называют направляющим косинусом. Она представляет собой проекцию единичного вектора, направленного вдоль вектора X , на

базисный вектор.

Из этого выражения для базисных (ортонормированных) векторов имеем

$$(\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j) = \delta_{ij}$$

где $\delta_{ij}=1$ при $i=j$ и $\delta_{ij}=0$ при $i \neq j$.

Из этого следует способ нахождения компонент вектора:

$$(\mathbf{R}, \mathbf{e}_\alpha) = (\sum_i \mathbf{R}_i \mathbf{e}_i, \mathbf{e}_\alpha) = \sum_i \mathbf{R}_i (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_\alpha) = \mathbf{R}_\alpha$$

По определению матрицей \mathbf{A} называется таблица чисел A_{ij} , причем значения индекса i и j обозначают номер столбца и строки, в которых расположен элемент матрицы A_{ij} . Если i принимает значения от 1 до n , а j от 1 до m , то матрица имеет размерность $n \times m$.

В квантовой теории обычно имеют дело с *квадратными* матрицами, т.е. матрицами, у которых $m=n$.

Среди квадратных матриц для нас наибольший интерес представляют **эрмитовы** матрицы, для которых:

$$A_{ij} = A_{ji}^*$$

Где $*$ - знак *комплексного* сопряжения.

Транспонированная матрица – это матрица с элементами:

$$A_{ji}^{\sim} = A_{ij}$$

Отсюда:

$$A^{*\sim} = A$$

Для *действительных* матриц эрмитовость эквивалентна симметричности:

$$A^{\sim} = A$$

Диагональные матрицы \mathbf{D} – это матрицы, у которых только диагональные элементы (т.е. элементы с $i=j$) D_{ii} не равны 0.

Единичные матрицы – частный случай диагональных матриц, у которых $D_{ii} = \mathbf{1}$

$$E_{ij} = \delta_{ij}$$

где $\delta_{ij}=1$ при $i=j$ и $\delta_{ij}=0$ при $i \neq j$.

Произведением матрицы на вектор называется вектор, представляющий собой комбинацию элементов некой матрицы \mathbf{A} и другого вектора \mathbf{R} .

$$\mathbf{P}_i = \sum_j A_{ij} \mathbf{R}_j$$

Часто удобнее использовать компактные варианты записи:

$$\mathbf{P}_i = A_{ij} \mathbf{R}_j, \mathbf{P} = \mathbf{A} \mathbf{R}$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что при *транспонировании*

$$\mathbf{P}^{\sim} = \mathbf{A}^{\sim} \mathbf{R}^{\sim}$$

Произведением матриц \mathbf{A} и \mathbf{B} называется матрица \mathbf{C} , элементы которой равны:

$$C_{ik} = \sum_j A_{ij} B_{jk}$$

Или в компактной форме:

$$C_{ik} = A_{ij} B_{jk}, \mathbf{C} = \mathbf{A} \mathbf{B}$$

$$\mathbf{C}^{\sim} = \mathbf{A}^{\sim} \mathbf{B}^{\sim}$$

Матрица \mathbf{B} называется *обратной* по отношению к матрице \mathbf{A} ($\mathbf{B}=\mathbf{A}^{-1}$), если

$$AB = A A^{-1} = E$$

Отсюда следует, что

$$A^{-1} A = E, E A = A E = A$$

Если

$$A^{-1} = \tilde{A}, \text{ т.е. } A \tilde{A} = \tilde{A} A = E$$

То матрица A называется ортогональной.

Для комплексных матриц это выражение принимает вид:

$$A^{-1} = \tilde{A}^*, \text{ т.е. } A \tilde{A}^* = \tilde{A}^* A = E$$

И такие матрицы называются унитарными.

Для квадратных матриц введено понятие определителя или детерминанта

$$(|A| = \det [A_{ij}])$$

$$|A| = (-1)^r a_{k_1 k_2} \dots a_{n k_n}$$

где k_1, k_2, \dots, k_n — одна из $n!$ перестановок величин $1, 2, \dots, n$ получаемых r -попарными перестановками (транспозициями).

Отсюда следует, что

$$|A^{-1}| = 1/|A|, |C| = |A| |B|, |A^{-1}| = 1/|A|$$

Преобразование векторов.

$$R = R_i e_i \quad (1)$$

Теперь рассмотрим другую ортонормированную систему координат, оси которой e_1', e_2', e_3' повернуты относительно первой. Каждый базисный вектор e_i' связан с e_1, e_2, e_3 соотношением типа (1), поэтому в компактной форме можно записать:

$$e_k' = \sum_i S_{ik} e_i \quad (2)$$

Столбец с номером k в матрице линейного преобразования S составлен из коэффициентов (1) разложения вектора e_k' по единичному базису. Так как базисные векторы выбраны единичными, то этими коэффициентами являются просто направляющие косинусы.

$$S = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \gamma_1 \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 \\ \alpha_3 & \beta_3 & \gamma_3 \end{bmatrix}$$

Элементы этой матрицы должны удовлетворять 6 условиям ортонормированности:

$$(e_i' e_j') = (\sum_k S_{ki} e_k) (\sum_m S_{mj} e_m) = \sum_{m,k} S_{ki} S_{mj} (e_k e_m) = \sum_{m,k} S_{ki} S_{mj} \delta_{km} = \sum_k S_{ki} S_{kj} = \delta_{ij}$$

Отсюда имеем 2 следствия:

1. Матрица S ортогональна.
2. Из 9 элементов этой матрицы независимы только 3.

Поскольку величина и направление любого вектора не зависят от системы координат, то для любого вектора X :

$$X = X_i e_i = X_k' e_k' = \sum_i (\sum_k X_k' S_{ik}) e_i$$

Сравнивая коэффициенты при базисных векторах e_i в правой и левой части

этой цепочки равенств, видим, что связь между компонентами вектора X в старой и новой системах координат имеет вид:

$$X_i = \sum_k S_{ik} X'_k \text{ или } X = S X' \quad (3)$$

Где X и X' – однострочные матрицы из компонент вектора X в старой и новой системах координат, а S – квадратная матрица 3×3 .

Перепишем равенство (2) в виде:

$$e'_k = \sum_i e_i S_{ik}$$

и умножим обе части этого выражения справа на S^{-1} . Тогда (поскольку $SS^{-1} = E$) из этого равенства следует:

$$\sum_k e'_k S_{kn}^{-1} = \sum_i e_i (\sum_m S_{im} S_{mn}^{-1}) = \sum_i e_i \delta_{in} = e_n$$

или

$$e_n = \sum_k S_{kn}^{-1} e'_k \quad (4)$$

Сравнивая (4) с (2) видим, что $S^{-1} = S^{-1}$ является матрицей обратного преобразования. Отсюда следует, что

$$X'_i = \sum_k S_{ik}^{-1} X_k \text{ или } X' = S^{-1} X \quad (5)$$

Преобразование матриц.

В физических задачах часто приходится иметь дело с выражениями типа

$$P = A R \quad (6)$$

Где P и R векторы, A – матрица. Математически такая операция представляет собой линейное преобразование векторов.

В другой системе координат, связанной с первой выражением (2), это выражение принимает вид:

$$P' = A' R'$$

Так как при такой замене векторы преобразуются по (3), то из (6) имеем

$$S P' = A S R'$$

Или, умножая обе части *слева* на S^{-1}

$$P' = S^{-1} A S R'$$

Сравнивая эти выражения и учитывая ортогональность матрицы S , имеем:

$$A' = S^{-1} A S = S^{-1} A S \quad (7)$$

Если равенство (7) справа умножить на S^{-1} , а слева на S , то получим выражение для обратного преобразования:

$$A = S A' S^{-1} = S A' S^{-1} \quad (8)$$

Формулы (7) и (8) описывают связь матриц линейного преобразования векторов, заданных в различных ортонормированных системах координат. Эти матрицы, преобразующиеся при замене системы координат по формулам (7) и (8) называются **тензорами**.

Из ортогональности матриц перехода S следует очень важное свойство тензоров A , заключающееся в **независимости суммы диагональных элементов (следа) от системы координат**. В самом деле:

$$\sum_i A'_{ii} = \sum_{ikm} S_{ki} A_{km} S_{mi} = \sum_{km} (\sum_i S_{ki} S_{mi}) A_{km} = \sum_{km} \delta_{km} A_{km} = \sum_k A_{kk}$$

Если в некоторой системе осей матрица A диагональна ($A_{ii} = \sum_j A_{ij} \delta_{ij}$), то связь векторов P и R принимает особенно простой вид.

$$P_i = \sum_j A_{ij} \delta_{ij} R_j = A_{ii} R_i$$

Многомерные и комплексные пространства.

В квантовой теории часто приходится иметь дело с наборами величин, которые преобразуются подобно базисным векторам и компонентам векторов в трехмерном пространстве с ортонормированным базисом.

Поэтому, несмотря на другую природу и, возможно, другое число измерений, для таких величин имеет смысл ввести представление о **многомерных пространствах**. Для **многомерных пространств справедливы** все приведенные сегодня рассуждения и соотношения с точностью до граничных значений суммирующих индексов.

Аналогично можно провести обобщение и на **комплексные многомерные пространства**. Правда, здесь возникает некоторое отличие, связанное с тем, что квадрат модуля *комплексного* числа $|C^2|$ равен не CC , а C^*C . Поэтому определение скалярного произведения изменяется на :

$$(X, Y) = X \sim * Y = \sum_i x_i * y_i$$

В соответствии с этим, связь между двумя ортонормированными наборами базисных векторов ϕ_i и ψ_i осуществляется не ортогональными, а **унитарными** матрицами. Поскольку из $\phi_i = \sum_k C_{ki} \psi_k$ и $(X, Y) = X \sim * Y = \sum_i x_i * y_i$ вытекает, что

$$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} = \phi_i \sim * \phi_j = (\sum_k \psi_k * C_{ki}) (\sum_m C_{mj} \psi_m) = \sum_{km} C_{ki} * C_{mj} \psi_k * \psi_m = \\ = \sum_{km} C_{ki} * C_{mj} \delta_{ij} = \sum_k C_{ki} * C_{kj}$$

То есть $C \sim * C = E$ и $C \sim * = C^{-1}$

Формулы преобразования матриц принимают вид:

$$A' = C^{-1} A C = C \sim * A C, \quad A = C A' C \sim *$$

А условие диагональности преобразованной матрицы:

$$C \sim * A C = D \quad \text{или} \quad AC = CD \quad (9)$$

Также выполняется свойство инвариантности следа матриц для унитарных преобразований.

ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ МАТРИЦ.

Процедура приведения матриц к диагональному виду имеет важное значение для квантовой механики, в которой широко используется математический аппарат теории линейных операторов. Элементы диагональных матриц A_{ii}' принято называть главными или **собственными значениями**. Столбцы матрицы S (C), которая по формулам (8) или (9) преобразует матрицу общего вида A к диагональной форме D , называют **главными** или **собственными векторами**.

Эрмитовы и симметричные матрицы *всегда* можно привести к диагональному виду. Для решения этой задачи в вычислительной математике развиты специальные методы диагонализации матриц.

Матрицы низкого порядка и/или простой структуры часто удается диагонализировать и аналитически. Проиллюстрируем эту процедуру на примере матрицы третьего порядка. Для определенности будем считать, что диагонализуется тензор магнитной восприимчивости.

Раскроем матричное равенство $AC = CD$ с учетом диагональности матрицы

D.

$$\sum_k \chi_{ik} C_{k\alpha} = \sum_k C_{ik} D_{k\alpha} = C_{i\alpha} D_{\alpha\alpha} = \lambda_\alpha C_{i\alpha}$$

Видно, что каждому значению α соответствует система линейных уравнений типа

$$(\chi_{11} - \lambda_\alpha) C_{1\alpha} + \chi_{12} C_{2\alpha} + \chi_{13} C_{3\alpha} = 0$$

$$\chi_{21} C_{1\alpha} + (\chi_{22} - \lambda_\alpha) C_{2\alpha} + \chi_{23} C_{3\alpha} = 0$$

$$\chi_{31} C_{1\alpha} + \chi_{32} C_{2\alpha} + (\chi_{33} - \lambda_\alpha) C_{3\alpha} = 0$$

Или в компактной форме.

$$\begin{pmatrix} \chi_{11} - \lambda_\alpha & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} - \lambda_\alpha & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} - \lambda_\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{1\alpha} \\ C_{2\alpha} \\ C_{3\alpha} \end{pmatrix} = 0$$

Если детерминант не равен 0, то система имеет только тривиальное нулевое решение $C_{i\alpha} = 0$. Поэтому ненулевые решения возможны только при нулевом детерминанте. Наложим это условие.

$$\det(\chi - \lambda E) = \begin{vmatrix} \chi_{11} - \lambda_\alpha & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} - \lambda_\alpha & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} - \lambda_\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

Три корня этого уравнения третьей степени и являются главными (собственными) значениями тензора $\chi : \lambda_\alpha = D_{\alpha\alpha} = \chi_\alpha$

Каждому значению λ_α ($\alpha = 1, 2, 3$) соответствует свой набор констант $C_{1\alpha}, C_{2\alpha}, C_{3\alpha}$, являющихся компонентами вектора e_α' :

$$e_\alpha' = \sum_i C_{i\alpha} e_i.$$

Эти константы находятся путем последовательной подстановки каждого значения λ_α в систему линейных уравнений (10).

Если корень $\chi_\alpha = \lambda_\alpha$ не кратный, то из *любых* двух уравнений (10) определяют значения *двух любых* констант $C_{i\alpha}$, а третья полагается *произвольной*. Значение этой третьей константы находится из условия нормировки:

$$|e_\alpha'|^2 = C_{1\alpha}^2 + C_{2\alpha}^2 + C_{3\alpha}^2 = 1$$

Если одно и то же значение λ повторяется *дважды*, $\lambda_\alpha = \lambda_\beta$, то из *любого* уравнения (10) определяется значение одной константы $C_{i\alpha}$, как функции двух других констант. Два собственных вектора, соответствующих двукратному корню, определяются с помощью условия ортогональности:

$$(e_\alpha' e_\beta') = C_{1\alpha} * C_{1\beta} + C_{2\alpha} * C_{2\beta} + C_{3\alpha} * C_{3\beta} = 0$$

и условия нормировки.

Если все три главных значения совпадают, то тензор χ диагонален в **любой** системе координат: $\chi = \lambda E$. Это прямое следствие ортогональности (унитарности) матрицы преобразования.

Действительно, перепишем (9) в форме $A = CD\tilde{C}^*$ и учтем унитарность матриц C ($CC^* = E$), а также условие совпадения всех собственных значений матрицы $D = \lambda E$. Тогда получим:

$$A = CD\tilde{C} = C(\lambda E)\tilde{C}^* = \lambda C\tilde{C}^* = \lambda E$$

Самостоятельное задание № 13.

Тема: **Уравнения Рутаана для молекулярных систем. Схема самосогласованного поля. Алгоритм вычислений.**

УРАВНЕНИЯ РУТААНА

Рассмотрим систему с замкнутой оболочкой. МО молекулы представим в виде ЛКАО (5). Функции АО выбирают по одному из типов (двухэкспоненциальные или гауссовские). Коэффициенты разложения $c_{i\nu}$ необходимо найти исходя из условия минимума полной энергии молекулы с учетом ортонормированности всех МО ϕ_i . Повторяя рассуждения, полностью аналогичные сделанным при выводе уравнений Хартри, и применяя вариационный принцип Ритца, приходим к уравнениям Рутаана

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (6)$$

где введены обозначения для матричных элементов

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\sigma}^{\text{занятые}} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\lambda | \nu\sigma)]$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) H_1^{\text{core}} \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (7)$$

$$\text{где } H_1^{\text{core}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) r_{12}^{-1} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Суммирование в (7) ведется только по занятым МО. Матрицу $S_{\mu\nu}$ называют **матрицей интегралов перекрытия**, так как ее соответствующие элементы говорят о степени пространственного перекрытия АО χ_{μ} и χ_{ν} ($\mu\nu | \lambda\sigma$) — интегралы межэлектронного взаимодействия.

Уравнения (6) аналогичны уравнениям в методе Ритца, но здесь матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят от коэффициентов $c_{j\lambda}$. Поэтому уравнения Рутаана являются **нелинейными** однородными уравнениями относительно неизвестных величин $c_{j\lambda}$. Введем обозначение

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{\text{зам}} c_{j\lambda} c_{j\sigma} \quad (8)$$

где суммирование ведется по всем занятым электронами МО. $P_{\lambda\sigma}$ называют матрицей порядков связей между АО χ_{λ} и χ_{σ} . Матрицу $P_{\lambda\sigma}$ перепишем в новом виде:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda | \nu\sigma) \right] \quad (9)$$

Систему нелинейных однородных уравнений (6) можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры самосогласования.

Общая схема самосогласования состоит в следующем: задаются

начальными коэффициентами $c_{i\mu}^0$ с помощью которых вычисляют $F_{i\mu}^0$. Считая, что на этом этапе $F_{i\mu}^0$ не зависит от $c_{i\mu}$, получают систему уравнений

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

являющуюся линейной и однородной. Эта система имеет нетривиальные решения при условии равенства ее детерминанта нулю:

$$|F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon S_{\mu\nu}| = 0 \quad (11)$$

Из уравнения (11) находят корни ε_i^0 . Подставляя ε_i^0 в (10), вычисляют коэффициенты $c_{i\mu}^1$. Затем найденные $c_{i\mu}^1$ снова подставляют в $F_{i\mu}$, вычисляют ε_i^1 и $c_{i\mu}^2$ и т. д. Эту процедуру повторяют до тех пор, пока полная энергия или матрица порядков связей (8) для двух последовательных вычислений (итераций) не будут совпадать с заданной точностью, т. е.

$$E^{(i)} - E^{(i-1)} \leq \Delta_1 \text{ или } P_{\mu\nu}^{(i)} - P_{\mu\nu}^{(i-1)} \leq \Delta_2 \text{ для всех } \mu \text{ и } \nu \quad (12)$$

Количество собственных значений ε_i и соответствующих им собственных функций φ_i , равно порядку определителя (11), т. е. числу базисных функций N в разложении ЛКАО (5).

Слэтеровский определитель (2), определяющий полную волновую функцию системы, строится из n занятых ($n = N/2$) электронами МО. В минимизации полной энергии молекулы участвуют только занятые МО и, так как матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят только от $P_{\lambda\sigma}$, а порядок связи рассчитывается из волновых функций **только занятых орбиталей**, только они могут рассматриваться как **физически определенные**. Незанятые МО, получаемые из уравнений Рутаана, не участвуют в минимизации полной энергии системы, поэтому их соответствие истинным энергетическим уровням молекулы не вполне определено. Такие уровни называют **виртуальными**.

В соответствии с идеями вариационного принципа, чем ближе к полному набору базис разложения МО по АО, т. е. чем больше число базисных функций N , тем более точные решения для МО могут быть получены. С этой точки зрения в наиболее точных расчетах стремятся к увеличению базиса. Однако эта тенденция встречает серьезные ограничения. Для того чтобы провести расчеты по схеме Рутаана, надо вычислить в первую очередь все члены, входящие в матричные элементы $F_{\mu\nu}$. Основная трудность, определяющая требуемое для расчета время работы компьютера и, следовательно, стоимость расчета, связана с вычислением интегралов $(\mu\nu | \lambda\sigma)$. Подсчитано, что число одноэлектронных интегралов связано с размером базиса N соотношением $p = 1/2 N(N+1)$, а число двухэлектронных интегралов типа $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ равно

$$q = \frac{1}{2} p(p+1)$$

т. е. общее число интегралов можно оценить по формуле

$$p + q = \frac{N}{4} (N + 1) \left[\frac{N}{2} (N + 1) + 1 \right] \sim \frac{N^4}{8}$$

Таким образом, с ростом размера базиса разложения N число интегралов резко возрастает, что непомерно увеличивает затраты машинного времени.

Таким образом, важнейшая задача в расчетах по методу Рутаана — нахождение наиболее удачного компромисса между размером базиса и числом подлежащих расчету интегралов.

Метод ССП разбивается на несколько последовательных шагов, которые циклически выполняются, пока решение не станет удовлетворять определенной точности.

1. На первом шаге выбираются пробные волновые функции $\{\varphi_i^0(r_i)\}$
2. При помощи их строится двухэлектронный потенциал. Этот потенциал уже не зависит явно от координат каждого из электронов, так как является функцией интегральной.
3. На этом потенциале решается система одноэлектронных уравнений и получается новый набор одноэлектронных функций $\{\varphi_i^j(r_i)\}$.
4. Полученный результат сравнивается по точности с предыдущим, и если наблюдается существенные отличия, полученный набор считается пробным, а вся процедура повторяется с шага №1.

Самостоятельное задание № 14.

Тема: ***Общие принципы упрощения векового уравнения при решении квантово-химических задач. Нулевое дифференциальное перекрытие.***

Основные требования, предъявляемые к упрощенным теориям квантовой химии, формулируются следующим образом:

1. Полуэмпирические методы должны быть достаточно просты, чтобы их можно было применять с помощью современных компьютеров к расчету больших молекул (число центров более 20, число базисных функций более 70).
2. Необходимо сохранить основные взаимодействия в молекуле, например кулоновское отталкивание электронов, притяжение их к ядрам и т. д.
3. Результаты расчетов должны быть легко интерпретируемы, а также должны позволять построение качественных моделей и концепций, не включенных заранее в вычислительную схему.
4. Полуэмпирические методы должны, по возможности, с помощью *параметризации* компенсировать недостатки метода Хартри — Фока, который не учитывает, например, электронную корреляцию, энергию нулевых колебаний и т. д.
5. Результаты расчетов полуэмпирическими методами должны быть инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям

занятых молекулярных орбиталей.

ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ И ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫЕ АО

Число интегралов кулоновского отталкивания электронов можно резко сократить, используя приближение нулевого дифференциального перекрывания (НДП), введенное впервые Парром в 1952г. Это приближение, сыгравшее важную роль в становлении и развитии полуэмпирических методов, основано на том, что многие интегралы кулоновского отталкивания электронов близки к нулю, особенно те, которые включают в себя функции типа $\chi_\mu(1)\chi_\nu(1)$ с $\mu \neq \nu$. Интегралы, содержащие произведения $\chi_\mu(1)\chi_\mu(1)$ как правило, существенно больше по величине. Поэтому предлагается упрощение типа

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (1)$$

т. е. предполагается, что орбитали χ_μ и χ_ν практически не перекрываются в пространстве и

$$\chi_\mu\chi_\nu d\tau = 0 \quad (2)$$

Интегралы перекрывания АО, входящие в уравнения Рутаана и участвующие в нормировке молекулярных орбиталей, также полагаются равными нулю для $\mu \neq \nu$:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu(1)\chi_\nu(1)d\tau = \delta_{\mu\nu} \quad (3)$$

Несколько *нарушают* стройность и логическую последовательность приближения НДП основные интегралы $H_{\mu\nu}$ которые должны быть равны нулю, если справедливо (2). Оказывается, однако, что если положить их *равными нулю* и сохранить последовательность приближения (2), то результаты расчетов весьма неудовлетворительны. В связи с этим интегралы $H_{\mu\nu}$ считаются **отличными** от нуля и рассматриваются как **варьируемые параметры**, определяющие параметризацию.

Приближение (1) превращает четырехмерный массив интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ в двумерный. Вместе с сокращением числа подлежащих расчету интегралов уменьшается также и время вычисления одного интеграла, так как двухцентровые интегралы считаются намного проще трех- и четырехцентровых. Для $N=10$ (число базисных функций) необходимо вычислить только 45 двухцентровых интегралов, в то время как общее число интегралов $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ равно при этом базисе 4595.

Приближение (2) справедливо достаточно точно в базисе ортогональных атомных орбиталей. Переход от неортогонального базиса χ_i ($i=1, 2, \dots, N$) к ортогональному можно осуществить преобразованием Левдина

$$\lambda_i = \sum_{\mu=1}^N (S^{-\frac{1}{2}})_{\mu i} \chi_\mu, \quad (4)$$

где:

$$S_{\mu i} = \int \chi_\mu(1)\chi_i(1)d\tau \quad (5)$$

Матрица $S^{-1/2}$ определяется из условия

$$S^{-\frac{1}{2}} S^{-\frac{1}{2}} = S^{-1} \quad (6)$$

Если приближение НДП используется для всех пар атомных орбиталей, то уравнения Рутаана примут вид

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (7)$$

где элементы матрицы Фока записываются следующим образом:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu | \mu\mu) + \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu); \quad (8)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu | \nu\nu) \quad \mu \neq \nu$$

Мы отмечали выше, что приближения, вводимые в метод Рутаана, не должны отражаться на инвариантности полной волновой функции к ортогональным преобразованиям базиса атомных орбиталей. Рассмотрим влияние приближения НДП на инвариантность полуэмпирических методов к ортогональным преобразованиям базиса.

ИНВАРИАНТНОСТЬ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Уравнения Рутаана инвариантны к ортогональным преобразованиям молекулярных орбиталей. Если мы имеем молекулярные орбитали,

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (9)$$

то ортогональным преобразованием можно перейти к другим базисным функциям

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c'_{\mu i} \chi'_{\mu} \quad (10)$$

$$\text{Причем } \chi'_{\mu} = \sum_{\mu=1}^N a_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (11)$$

где $a_{\mu\nu}$ - несингулярная квадратная матрица (ее определитель не равен нулю.)

Вычисления методом Рутаана с функциями (9) и (10) должны приводить к одинаковым орбитальным энергиям и соответственно к одинаковой полной энергии. Вместе с тем коэффициенты разложения МО в ЛКАО $c_{\mu i}$ и $c'_{\mu i}$ будут отличаться.

Рассмотрим, какие преобразования могут описываться соотношением (11).

1. Преобразование, смешивающее орбитали одного атома с одинаковыми n и l и приводящее к их линейной комбинации. Например, можно смешать $2p_x$ - $2p_y$ -, $2p_z$ -АО или пять $3d$ -функций. Наиболее важным примером такого преобразования служит поворот декартовой системы координат, выбранной для определения атомных орбиталей.

2. Преобразования, которые позволяют смешивать любые атомные орбитали одного атома. Если смешиваются функции с разными l , то получаются гибридные АО. Например, если смешаем $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО, то получим sp^3 -гибридные АО. В этом случае χ_{μ}' — гибридные базисные функции.

3. Преобразования, позволяющие смешивать функции разных

атомных центров. Эти трансформации ведут к *неатомному* базису. Примером такого преобразования может служить переход к локализованным МО.

Уравнения Рутаана, а следовательно, матричные элементы $F_{\mu\nu}$ инвариантны к рассмотренным преобразованиям. Введение приближения (2) нарушает инвариантность уравнений. Рассмотрим условия, которые необходимо наложить на интегралы $(\mu\mu/\nu\nu)$, $H_{\mu\nu}$ и $H_{\mu\mu}$, с тем, чтобы восстановить инвариантность. Мы займемся только преобразованиями типа 1 и 2, преобразования последнего вида рассматриваться не будут.

Дифференциальное перекрывание $\chi_\mu\chi_\nu$ может быть двухатомным и одноатомным в зависимости от того, принадлежат орбитали χ_μ и χ_ν одному или разным атомам. Очевидно, что преобразования типа 1 и 2 переводят двухатомное дифференциальное перекрывание $\chi_\mu\chi_\nu$ в другое перекрывание $\chi'_\mu\chi'_\nu$. Если мы пренебрегаем двухатомным дифференциальным перекрыванием для всех пар атомов, т. е. $\chi_\mu\chi_\nu d\tau = 0$, то отсюда следует, что и $\chi'_\mu\chi'_\nu d\tau = 0$

Другими словами, пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием сохраняет инвариантность к преобразованиям типа 1 и 2. Метод, в котором пренебрегают *только* двухатомным дифференциальным перекрыванием, называется методом **NDDO** (**ПДП** – пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием). Этот метод достаточно сложен и по затратам машинного времени мало отличается от неэмпирических методов. Поэтому он не получил пока широкого распространения.

Случай дифференциального перекрывания орбиталей, принадлежащих одному атому, более **сложен**. Рассмотрим двухцентровый интеграл $(p_x p_y / s^2)$, где p_x и p_y — орбитали одного атома. В приближении ПДП этот интеграл обращается в нуль. Повернем декартову систему координат на угол θ относительно оси z . Тогда можем записать

$$\begin{aligned} p'_x &= p_x \cos \theta + p_y \sin \theta; \\ p'_y &= -p_x \sin \theta + p_y \cos \theta \end{aligned} \quad (12)$$

В новой системе координат интеграл $(p'_x p'_y / s^2)$ отличен от нуля. Действительно,

$$\begin{aligned} (p'_x p'_y / s^2) &= -\cos \theta \sin \theta (p_x^2 / s^2) + \cos \theta \sin \theta (p_y^2 / s^2) + \\ &+ (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) (p_x p_y / s^2) = \cos \theta \sin \theta [(p_y^2 / s^2) - (p_x^2 / s^2)] \end{aligned} \quad (13)$$

При получении окончательного вида мы учли, что функции p_x и p_y ортогональны. Из (13) видно, что равенство обращается в нуль только-при $\theta = 0, 90^\circ$, т. е. оно несправедливо при любом θ . Итак, интегралы кулоновского отталкивания не инвариантны относительно преобразований системы координат в том случае, если они включают в себя перекрывание двух АО одного атома. Аналогично можно показать, что они неинвариантны к гибридизационным изменениям.

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha > \beta}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} \quad (4)$$

Последний член, отсутствующий в выражении полной энергии атома, описывает электростатическую энергию отталкивания положительно заряженных ядер атомов.

Таким образом, аппарат теории многоэлектронного атома легко переносится на случай молекулы в приближении МО и основная задача метода МО вырисовывается как нахождение пространственных функций МО φ_i на основе которых составляется выражение (4).

ПРИБЛИЖЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ КОМБИНАЦИЙ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (МО ЛКАО)

Из различных приближений, которые можно применить для построения МО, наилучшим (хотя и не единственно возможным) является приближение ЛКАО. В этом приближении каждая МО записывается в виде линейной комбинации АО атомов, образующих молекулу, т. е.

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} \chi_{\nu} \quad (5)$$

Форма уравнения (5) имеет два существенных достоинства. Во-первых, при «движении» электрона по МО, когда он находится вблизи ядра атома ν , его поведение и его волновая функция должны «совпадать» с соответствующими характеристиками в атоме. Это требование хорошо обеспечивается разложением (5). Во-вторых, форма уравнения особенно удачна потому, что для нахождения неизвестных коэффициентов $c_{i\nu}$ может быть применен вариационный метод Ритца.

Приближение ЛКАО для поиска вида МО φ_i и представление полной волновой функции молекулы в виде слэтеровского определителя ведет в рамках метода Хартри—Фока с использованием гамильтониана к уравнениям, полученным впервые в 1951 г. Рутааном. Эти уравнения являются приближением к уравнениям Хартри—Фока и лежат в основе почти всех современных неэмпирических методов расчета сложных молекулярных систем. Они служат также исходными для развития всех основных полуэмпирических теорий метода МО.

ВЫБОР БАЗИСНЫХ АТОМНЫХ ФУНКЦИЙ

Выбор базисных атомных функций в разложении ЛКАО является важной задачей, так как именно им определяется, насколько точно ряд ЛКАО аппроксимирует молекулярную орбиталь Хартри—Фока. Этот ряд должен достаточно быстро сходиться, т. е. малое число атомных орбиталей должно аппроксимировать МО с требуемой точностью. Существует три основных критерия для выбора базисных функций:

1. Базисные функции должны давать в основном хорошее приближение к истинной волновой функции (например, возле ядер и на больших расстояниях от них).

2. Базисные функции должны допускать аналитическое вычисление нужных интегралов.

3. Полное число базисных функций не должно быть очень большим.

Рассмотрим это более подробно. Любую непрерывную функцию можно разложить по полному набору функций. Полиномы Лягерра, Лежандра и многие другие образуют полную систему функций.

Функцию нескольких переменных также можно разложить по каждому ее аргументу в такой же ряд:

$$f(x, y, z) = \sum_m \sum_n \sum_k c_{mnk} L_m(x) L_n(y) L_k(z)$$

Естественно, возникает желание использовать такие ряды в разложении молекулярной орбитали. Трудность состоит в том, что не для всякой функции эти ряды быстро сходятся, т. е. небольшое количество членов хорошо аппроксимирует функцию $f(x)$. Оказывается, что для разложения волновой функции в такой ряд необходимо брать большое число членов (1000 и более), чтобы получить достаточно хорошие результаты. Такое увеличение базиса приводит к увеличению времени счета.

Наиболее быстро сходящиеся ряды строятся на базисе атомных орбиталей, т. е. физическая идея ЛКАО оказалась также и лучшей с математической точки зрения. Лучшими атомными функциями являются **самосогласованные атомные орбитали**, вычисленные Э.Клементи и Р.Ватсоном путем решения уравнений Хартри—Фока для атомов. Однако эти функции получаются не в аналитическом виде, а в табличном. Проводить расчеты с функциями, заданными в числовом виде, крайне трудно и неудобно. Поэтому нерационально использовать АО Хартри—Фока в расчетах по методу Рутаана, являющегося приближением к уравнениям Хартри—Фока. В качестве базиса АО можно использовать слэтеровские орбитали. Однако слэтеровская АО плохо описывает хартри-фоковскую АО вблизи ядра. В то же время две слэтеровские АО достаточно хорошо аппроксимируют точную хартри-фоковскую функцию атома, в связи с чем был предложен весьма распространенный дубль-зета-базис (DZ), где каждая атомная функция аппроксимируется двумя слэтеровскими функциями с разными экспонентами.

Расчеты по методу Рутаана можно разделить на два класса: расчеты с минимальным атомным базисом и с расширенным. *Минимальный базисный ряд* состоит только из АО внутренних и валентных оболочек свободных атомов, *расширенный базис* включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии. Расчеты с минимальным базисом легче, однако расширенный базис дает более точные результаты. Как уже указывалось в расчетах по методу Рутаана, основная сложность заключается в вычислении интегралов ($\mu\nu | \lambda\sigma$), вычисления которых на слэтеровских функциях чрезвычайно сложны и трудоемки. Для упрощения расчетов **Бойс** (1950) использовал набор гауссовского типа для аппроксимации каждой слэтеровской АО:

$$G_{nlm} = N_n(\alpha) r^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

где $N_n(\alpha)$ — нормировочный множитель; α — варьируемый параметр.

Преимущество такой замены заключается в том, что произведение

любых двух гауссовских функций с центрами на атомах a и b представляет собой новую гауссовскую функцию с центром в некоторой точке c . В связи с этим вычисление четырехцентрового интеграла по гауссовским функциям ($G_a G_b | G_c G_d$) сводится к вычислению двухцентрового ($G_c | G_d$) интеграла, который вычисляется значительно проще. Основным **недостаток** гауссовских функций в том, что они плохо отражают поведение хартри-фоковских АО. Для аппроксимации АО Хартри—Фока с достаточной точностью необходимо брать большее число гауссовских АО, чем слэтеровских.

Несмотря на уменьшение как числа интегралов, так и сложности их расчета, порядок алгебраических уравнений резко возрастает при переходе к GTO (гауссовский тип орбиталей), что ведет к увеличению времени расчета. Для преодоления этих трудностей некоторые GTO группируют вместе (контрактируют или сжимают) и затем работают с одной функцией.

Контрактированная орбиталь χ_v определяется через исходный базисный набор G_μ , называемый примитивным, с помощью очевидного соотношения

$$\chi_v = N_v \sum_{\mu} a_{v\mu} G_{\mu},$$

где N_v - нормировочный множитель.

Например, примитивный базис (11s, 7p, 1d/6s, 1p), состоящий из одиннадцати s-функций, семи p-функций и одной d-функции для элементов второго периода и шести s-функций и одной p-функции для водородных атомов, можно контрактировать до базиса (5s, 4p, 1d/3s, 1p). Последний включает пять сжатых гауссовских s-орбиталей, четыре p-орбитали и одну d-орбиталь для атомов второго периода и три s-GTO и одну p-GTO для атомов водорода. Примитивные (основные) базисные ряды принято заключать в круглые скобки, а сжатые — в квадратные. Два описанных выше базиса можно кратко представить с помощью следующей символики: (11, 7, 1/6, 1) и [5, 4, 1/3, 1].

Существует несколько стандартных способов сжатия базисов, причем наиболее распространенными следует считать схемы STO-NG и M/-NPG. Первая схема — минимальный базис орбиталей, в котором N гауссовских функций использованы для аппроксимации одной слэтеровской. В большинстве случаев ограничивают $N=3$, так как при дальнейшем увеличении точность результатов расчета растет очень медленно.

Базис STO (слэтеровский тип орбиталей) типа DZ аппроксимируется расщепленными полиномами функций гауссовского типа M-NPG. Каждая внутренняя АО заменяется M орбиталями GTO, валентные 2s- и 2p-орбитали представляются двумя наборами — N и P функций с разными значениями экспонент. Например, базис 4-31G описывает каждую внутреннюю (1s) орбиталь четырьмя GTO, валентную 2s и 2p АО — тремя GTO с одной экспонентой и одной GTO с другой экспонентой. Важно отметить, что если в случае минимального базиса NG-типа при больших значениях N не достигается уровень точности минимального базиса STO, применение валентно-расщепленных базисов GTO M/-NPG позволяет превзойти уровень слэтеровского DZ-базиса.

Для улучшения описания молекулярных орбиталей на больших расстояниях от ядра часто используют базисные ряды с включением поляризационных функций. Широко распространены базисы 6*31G* и 6-31G**. Одна звездочка означает добавление поляризационной *d*-GTO к каждой *p*-функции, а две звездочки — добавление, кроме того, *p*-GTO к *1s*-орбиталям атомов водорода.

Самостоятельное задание № 16.

Тема: **Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул. Дипольные моменты.**

МО ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Для двухатомных молекул, состоящих из различных атомов (гетероядерные молекулы), МО несимметричны. В связывающих МО коэффициенты при АО более электроотрицательного атома больше. Для антисвязывающих МО вклад более электроотрицательного атома меньше. При классификации МО обычно не указывают АО, из которых они образованы, а сохраняют только тип (σ , π , ...) МО и ее порядковый номер внутри данного типа.

В гетероядерных молекулах отнесение орбитали к связывающему типу наиболее тесно определяется по соответствующей ей карте дифференциальной плотности, т. е. если на связи электронная плотность по сравнению с плотностью свободных атомов увеличивается, то орбиталь связывающая, при уменьшении плотности — орбиталь разрыхляющая. Корреляционная диаграмма для гетероядерной двухатомной молекулы строится аналогично корреляционной диаграмме гомоядерной молекулы на основании расчетов и спектральных данных.

Наиболее точно теоретические расчеты воспроизводят экспериментальные данные по равновесным расстояниям. Для получения правильной геометрической структуры возможно использование метода Рутаана даже с минимальным базисом. В то же время глубина потенциальной ямы (энергия диссоциации), а также дипольный момент и некоторые другие физические характеристики весьма чувствительны к размерам базиса, а также к корреляционным поправкам.

Рассмотрим теперь электронные конфигурации некоторых гетероядерных молекул типа АВ, построенных из элементов первого и второго периодов.

Молекула **LiH** — простейшее гетероатомное соединение с энергией связи 242.4 кДж/моль, лежащей между энергиями Li_2 и H_2 . Два *1s* электрона Li образуют несвязывающую МО, экранирующую ядро Li, тогда как 2*s* АО Li и 1*s* H, перекрываясь, образуют связывающую *s*-МО *s*-типа, обеспечивающие ординарную связь. При этом ядро H сильнее влияет на электронное распределение и электроны смещаются в молекуле к ядру H. В результате молекула приобретает дипольный момент 5.9D. Такие связи с асимметричным распределением электронной плотности и дипольным моментом называются ионными (частично ионными) связями.

Молекула **HF** имеет конфигурацию $(1s_F)^2(2s_F)^2(2p_F)^2(2p_F)^2(ss_H-2p_{xF})^2$, причем только одна орбиталь ss_H-2p_{xF} является молекулярной: остальные сохраняют свой атомный характер. Электроны несколько смещены к атому F (дипольный момент равен 1.8 D) и связь в HF – частично ионная ординарная. Молекула **LiF** имеет конфигурацию $(1s_{Li})^2(1s_F)^2(2s_F)^2(2p_F)^2(2p_F)^2(ss_{Li}-2p_{xF})^2$, где только одна орбиталь $ss_{Li}-2p_{xF}$ – молекулярная. Электроны сильно смещены к атому F (дипольный момент равен 6,3 D) и связь в LiF – ионная ординарная.

Самостоятельное задание № 17.

Тема: Квантово-химические расчеты молекул и химическая реакционная способность. Электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей.

Квантово-химической моделью называется способ получения электронной энергии молекулы и ее волновой функции (матрицы плотности), не зависящий от размера системы и молекулярной структуры и определяемый:

1. Математической моделью явления.
2. Теоретической процедурой решения уравнений, соответствующих модели.
3. Базисом атомных орбиталей.

Квантово-химическая модель обязана подчиняться двум основным принципам:

- *Уникальность решения.* Она дает уникальное (хотя и приближенное) решение уравнения Шредингера для заданной конфигурации ядер, электронного и спинового состояния молекулы.
- *Трансферабельность.* Она применима к химической системе произвольного размера и с произвольной молекулярной структурой (хотя согласие результатов расчета с экспериментом и практическая осуществимость такого расчета может зависеть от конкретных параметров системы).

Кроме того, желательно, чтобы при использовании моделирования выполнялись еще несколько дополнительных принципов:

Размерная согласованность. Результаты, получаемые для системы, состоящей из двух молекул, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга, должны быть точно равны сумме результатов, получаемых для двух изолированных молекул.

Воспроизведение точных результатов соответствующей N-электронной задачи.

Квантово-химический метод, явно учитывающий взаимодействие n -электронов должен давать такое решение, которое совпадает с точным решением уравнения Шредингера для n -электронной задачи, допускающей точное (аналитическое) решение. Например, решение на уровне Хартри-Фока должно воспроизводить аналитическое решение одноэлектронной задачи (атом водорода, молекулярные ионы H_2^+)

Вариационность. Энергия, предсказываемая методом, должна быть верхней границей точного решения электронного уравнения. Более точный метод должен давать более низкое значение энергии, чем его предшественники.

Точность. В идеале модель должна давать высокоточные количественные результаты, совпадающие с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности. Как минимум, модель должна предсказывать качественные закономерности для групп молекулярных систем.

Вычислительная эффективность. Расчеты в рамках данной модели должны быть осуществимы с использованием современных компьютерных технологий.

Не каждая квантово-химическая модель удовлетворяет всем перечисленным принципам.

При изучении реакционной способности квантовохимическими методами могут быть использованы различные подходы. Наиболее простым из них является расчет так называемых индексов реакционной способности, т.е. зарядов на атомах, порядков связей, энергий граничных МО и т.д. В некоторых случаях таким путем удается объяснить экспериментально наблюдаемые результаты и сделать некоторые предсказания. Более полную информацию о реакционной способности органических соединений и механизмах реакций дают расчеты геометрии, относительной стабильности и электронной структуры предполагаемых интермедиатов. На этом пути обычно удается дать объяснение экспериментальных результатов, так как скорость и тепловой эффект каждой отдельно взятой элементарной стадии реакции обычно коррелируют. Наиболее полную информацию о реакции дает вычисление геометрии и относительной стабильности переходных состояний, но такие расчеты наиболее трудно выполнить, кроме того, их точность, как правило, низкая.

Рассмотрим вначале вопрос о точности расчета межатомных расстояний. Расширение базиса приводит к уменьшению межатомных расстояний в валентных связях. В очень больших базисах, которые дают результаты, по точности близкие к хартри-фоковскому пределу, вычисленные межатомные расстояния получаются заметно меньше экспериментальных значений. Учет электронной корреляции приводит к увеличению длин валентных связей и к уменьшению ошибок расчета. Из этого становится ясным, почему неэмпирические расчеты в валентно-расщепленных базисах дают такое хорошее согласие с экспериментом. Это объясняется взаимной компенсацией ошибок, которые связаны с неполнотой использованного базиса и неучетом электронной корреляции.

Для некоторых реакций наблюдается хорошая корреляция между выходами конечных продуктов и так называемыми индексами реакционной способности. В качестве индексов обычно используют заряды на атомах, порядки связей, энергии граничных МО, квадраты коэффициентов разложения граничных МО по базису АО (парциальные электронные плотности) и т.д. Здесь термином "граничные МО" обозначены верхняя занятая и нижняя вакантная МО соединения. Наиболее часто пользуются

зарядами на атомах и параметрами граничных МО, поэтому мы остановимся только на этих индексах реакционной способности.

Энергию межмолекулярного взаимодействия при сближении реагентов можно условно разбить на вклады трех типов: кулоновские, орбитальные и стерические. Энергия кулоновского взаимодействия зависит от распределения электронной плотности или от зарядов на атомах реагентов. Поэтому для некоторых реакций удастся найти корреляцию между зарядами на атомах и выходом конечных продуктов реакции. Так, нуклеофильные реагенты (атакующий центр заряжен отрицательно) присоединяются преимущественно к атомам, на которых локализованы большие положительные заряды, а электрофильные (атакующий центр заряжен положительно), наоборот, — к атомам, на которых локализованы большие отрицательные заряды.

Обычно при вычислении заряда на атоме в квантовой химии пользуются анализом электронных заселенностей, предложенным Малликеном.

Величины зарядов на атомах, вычисленные в этом приближении, в неэмпирических расчетах очень сильно зависят от выбора базиса, а в полуэмпирических — от выбора метода. Заряды на атомах, вычисленные в разных базисах (неэмпирические расчеты) и разными методами (полуэмпирические расчеты), могут различаться в 1,5—2 раза, но качественные результаты (знак и относительная величина заряда) обычно остаются одинаковыми. В неэмпирических расчетах заряды на атомах при расширении базиса обычно увеличиваются по абсолютной величине.

Формально заряды на атомах в приближении Малликена можно вычислить в любом базисе, но при включении в него сильно диффузных орбиталей результаты становятся сомнительными, так как атому приписывается электронная плотность, которая в действительности от него сильно удалена. В частности, не следует использовать анализ заселенностей по Малликену при включении в базис поляризационных орбиталей (расчеты в базисах 6-31ГФ* и 6-31ГФ**) и диффузных s- и p-орбиталей (расчеты в базисе 3-21+ГФ).

Самостоятельное задание № 18.

Тема: ***Решение квантово-химических задач в π -приближении простым методом Хюккеля.***

Метод молекулярных орбиталей (МО) – метод **ХЮККЕЛЯ** - является одним из наиболее распространенных сегодня методов вычислительной квантовой химии и образует основу многих модельных представлений современной химии.

Этот чрезвычайно простой не-ССП метод, первоначально предложенный для углеводородов (Хюккель, 1931), основан на нескольких очень сильных приближениях:

1. Принимается π -электронное приближение; считают, что АО образуют ортонормальный базис, т.е. $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.

2. Межэлектронными взаимодействиями (т.е. всеми двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами) пренебрегают. Из-за этого решение уравнений метода не требует итераций и проводится в один шаг.

3. Матричные элементы оператора Фока оцениваются на основании эмпирической информации и являются фиксированными:

$$\begin{aligned} \text{a. } h_{\mu\nu} &= \int \psi_{\mu} \psi_{\nu}, \\ \text{b. } h_{\mu\nu} &= k \int \psi_{\mu} \psi_{\nu} \psi_{\sigma} \psi_{\tau} \end{aligned} \quad (1)$$

$\int \psi_{\mu} \psi_{\nu}$ называется кулоновским интегралом (его не следует путать с двухэлектронными кулоновскими интегралами $\int \psi_{AB}$), он принимается равным потенциалу ионизации электрона на орбитали ψ в свободном атоме.

4. Принимается, что $\int \psi_{\mu} \psi_{\nu} = 0$, если АО μ и ν не принадлежат ковалентно связанным атомам.

Соответствующие этим приближениям уравнения Рутана имеют вид

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (h_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (2)$$

и называются уравнениями Хюккеля, имеющими ненулевые решения при равенстве нулю детерминанта

$$\det | h_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu} | = 0. \quad (3)$$

Полная энергия в этом методе есть просто сумма орбитальных энергий

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad n=0, 1 \text{ или } 2, \quad (4)$$

где n – число электронов на МО.

Уравнения Хюккеля могут быть легко записаны и решены для любой системы. Рассмотрим пример молекулы этилена C_2H_4 , имеющей 2 π -электрона (свяжем их с π (p_z)-АО атомов углерода, направленными перпендикулярно плоскости молекулы). Интегралы $\int \psi_C = -11,0$ эВ, $\int \psi_{CC} = -2,4$ эВ. Детерминант (3) имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_C - \epsilon & \beta_{CC} \\ \beta_{CC} & \alpha_C - \epsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

(здесь введены обозначения $x = (\int \psi_C - \int \psi_{CC}) / \int \psi_{CC}$). Раскрывая определитель, имеем:

$$x^2 - 1 = 0 \text{ и } x = \pm 1, \text{ т.е. } \psi_1 = \int \psi_C + \int \psi_{CC}, \quad \psi_2 = \int \psi_C - \int \psi_{CC}.$$

В принятых обозначениях система уравнений (2) имеет вид

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0 \\ c_1 + c_2 x &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

Подставим теперь $x = \pm 1$ в (6). При $x = -1$ имеем $c_1 = c_2$. Используя условие нормировки волновой функции этилена $c_1^2 + c_2^2 = 1$, получаем $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$. Таким образом, одна из π -МО этилена имеет вид

$$\psi_1 = 1/\sqrt{2} (\psi_1 + \psi_2). \quad (7)$$

При $x = 1$ имеем $c_1 = -c_2$ и, повторяя рассуждения, получаем другую π -МО.

$$\psi_2 = 1/\sqrt{2} (\psi_1 - \psi_2). \quad (8)$$

Так как $\int \psi_{CC} < 0$, то $\psi_1 < \psi_2$ причем, $\psi_1 - \psi_2 = 2 \int \psi_{CC}$. Это означает, что МО ψ_1 более энергетически стабильна.

Основной идеей метода Хюккеля, не вытекающей из какой-либо теории, является впервые введенное представление о возможности отдельного

рассмотрения π и σ -электронов, что определяется различиями в симметрии их орбиталей. Лишь значительно позже были даны теоретические обоснования π , σ -разделения.

Метод МОХ, или, как его часто называют, простой метод МО сыграл огромную роль во внедрении и распространении квантово-механических представлений в органической химии. Не будучи количественным методом, т. е. не претендуя на строгие оценки тех или иных характеристик соединений, метод МОХ должен быть оценен как простой и удобный, легко численно реализуемый способ относительной качественной оценки многих химических (термодинамическая устойчивость и реакционная способность) и физических (потенциалы ионизации и сродство к электрону, спектры ЭПР и др.) свойств сопряженных органических соединений. Кроме того, среди последних существует класс соединений — так называемые альтернантные углеводороды ($C^*H_2=CH-C^*H=CH_2$ (альтернантный), $C^*H_2=CH=C^*H-CH=C^*H_2$ (неальтернантный).), — для которых метод МОХ столь же строг, как и намного более сложные методы ССП МО.

Полинг, Уэлланд, Стрейтвизер, Дьюар и другие предложили различные модификации метода Хюккеля, распространив его, в частности, на системы с гетероатомами в цикле. Модификация, в основном, касалась способа выбора параметров α и β и подробно описана в литературе (М. Дьюар. Метод молекулярных орбиталей в органической химии).

Метод Хюккеля, безусловно, является лишь качественным: он ограничен предсказанием энергетики МО сопряженных систем и не способен дать информацию о молекулярной структуре. Однако за счет удачной параметризации этот метод может давать хорошие относительные орбитальные энергии для рядов π -электронных органических и металлоорганических систем. Это позволяет, в частности, идентифицировать полосы в электронных спектрах поглощения таких молекул, отождествляя разности орбитальных энергий $\epsilon_k - \epsilon_i$ с энергиями переходов.

Циклобутadiен

Циклобутadiен (IV) — одно из самых интригующих органических соединений. Это простейшая циклическая сопряженная система с четным числом π -электронов, однако электронное и пространственное строение циклобутadiена до настоящего времени составляет предмет оживленной теоретической дискуссии:

Уже Кекуле поставил задачу и предпринял первые попытки осуществить синтез циклобутadiена, однако решение этой задачи стало возможным лишь 100 лет спустя, в 1969 г.

Рассмотрим подробнее расчет энергии МО циклобутadiена, разделив его на несколько стадий, однотипных для любого расчета по методу МОХ.

1. Выделим систему p_z -АО, которые должны быть включены в линейные комбинации с образованием МО, и пронумеруем их, начиная с любой АО. остальные p - и s -орбитали атомов углерода образуют σ -остов молекулы и расположены по энергии ниже π -МО.

2. Запишем секулярный определитель в матричном виде, расположив x по диагонали и присвоив, в соответствии с приближениями Хюккелевского метода, значение 1 тем внедиагональным матричным элементам, которые соответствуют соседним атомам, например первому и второму, и нуль — несоседним, например первому и третьему:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

3. Раскроем определитель по элементам любой строки или колонки и получим характеристическое уравнение для молекулы циклобутана

$$x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4) = 0,$$

корнями которого будут $x_1 = -2$, $x_2 = x_3 = 0$, $x_4 = 2$. Отрицательные значения корней, согласно определению $x = (\alpha - E)/\beta$, соответствуют связывающим МО, нулевые — несвязывающим и положительные — антисвязывающим.

Расчет показывает, что циклобутан имеет триплетное основное состояние и является бирадикалом. Кроме того, тот факт, что два из четырех π -электронов циклобутана, находящиеся на несвязывающих МО, не вносят вклада в энергию π -связывания, говорит о том, что нельзя ожидать от молекулы термодинамической стабильности. Следовательно, циклобутан должен быть малоустойчивым и высокорекреационноспособным (в силу его бирадикального характера) соединением.

Осознание этих положений теории не могло не отложить отпечатка на выборе средств экспериментального обнаружения циклобутана. Вместо того, чтобы изощряться в новых синтетических схемах, обратились к технике изучения сверхбыстрых реакций методами регистрации короткоживущих промежуточных соединений.

2 метода оказались здесь наиболее эффективными:

- ✓ Импульсный вакуум-термолиз.
- ✓ Фотолиз (т.е. облучение обычно УФ-светом) при низких температурах в матрице инертного газа.

Рекомендации к выполнению контрольных работ.

Тема: *Расчет средних величин. Многоэлектронные атомы. Приближение независимых частиц.*

1. Найти среднее расстояние между ядром и электроном в атоме водорода.
2. Гамильтониан атома гелия. Отличие гамильтониана многоэлектронного атома от гамильтониана для водородоподобного атома.
3. Основная идея приближения независимых частиц.

1. Волновая функция этого состояния (1s):

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-r/a_0}$$

Постулат 5 гласит, что

Среднее значение физической величины λ , имеющей квантовомеханический оператор $\hat{\lambda}$, в состоянии Ψ определяется соотношением:

$$\bar{\lambda} = \langle \lambda \rangle = \int \Psi^* \hat{\lambda} \Psi dt \equiv \langle \Psi | \hat{\lambda} | \Psi \rangle$$

Используя это определение, имеем:

$$\bar{r} = \int \Psi_{1s}^*(r) \Psi_{1s}(r) dt = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\varphi d\theta = \frac{4\pi}{\pi} \left(\frac{1}{a_0^3}\right) \int_0^\infty r^3 e^{-r/a_0} dr$$

Интеграл типа: $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ часто встречается в квантовомеханических расчетах. Учитывая его, получаем:

$$\bar{r} = \frac{3}{2} a_0$$

Таким образом, среднее расстояние электрона до ядра равно – в основном состоянии атома водорода – полутора радиусам первой боровской орбиты.

Для различных n и l водородоподобного атома определяется формулой:

$$\bar{r} = a_0 \frac{n^2}{Z} \left(\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2} \right)$$

2. Гамильтониан атома гелия.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Основное отличие гамильтониана для атома гелия от гамильтониана для атома водорода заключается в том, что оператор потенциальной энергии включает не только члены, описывающие притяжение электронов к ядру, но и член межэлектронного отталкивания. Его величина зависит от координат обоих электронов ($r_{12} = |r_2 - r_1|$), что не позволяет разделить переменные в любой координатной системе. По этой причине точное аналитическое решение уравнения Шредингера с для систем сложнее, чем

водородоподобный атом, невозможно.

3. Приближение независимых частиц.

Будем считать частицы независимыми, если вероятность нахождения любой из них в какой-либо точке пространства не зависит от вероятностей нахождения других частиц системы в своих точках пространства. Иначе говоря, пребывание электрона 1 в точке q_1 , электрона 2 в точке q_2 , ... электрона N в точке q_N одновременно являются независимыми событиями.

Пусть $p_i(q_i)$ - вероятность нахождения частицы i в точке q_i . Тогда вероятности наступления N независимых событий по отдельности при перемножении дадут вероятность одновременного наступления этих событий, т.е.

$$p(q_1, q_2, \dots, q_N) = p_1(q_1)p_2(q_2)\dots p_N(q_N).$$

В приближении независимых частиц волновую функцию многоэлектронной системы можно представить в виде произведения одноэлектронных волновых функций, т.е.

$$\varphi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \chi_1(q_1) \times \chi_2(q_2) \times \dots \times \chi_N(q_N).$$

По аналогии с атомными орбиталями одноэлектронную функцию $\chi_i(q_i)$ иногда называют *орбиталью*. Если мы имеем дело с молекулярной системой, то одноэлектронная волновая функция носит название *молекулярной орбитали*. Следует подчеркнуть, что понятие о молекулярной орбитали возникает лишь в случае независимых электронов. По своему определению, *понятие о молекулярной орбитали не имеет смысла, если мы откажемся от приближения независимых электронов*.

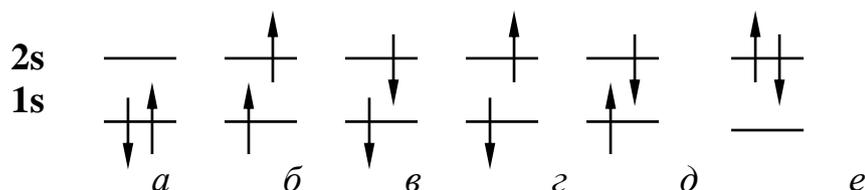
Поскольку линейная комбинация решений уравнения Шредингера также является его решением, в общем случае многоэлектронная волновая функция является линейной комбинацией произведений одноэлектронных функций.

8 семестр.

Тема: **Принцип Паули. Определители Слетера. Задача об атоме водорода.**

1. Записать детерминант Слетера для атома гелия.
2. Записать вид функции $R_{nl}(r)$ для $n=1, l=0$.

1. Детерминант Слетера для атома гелия



Рассмотрим возможные распределения двух электронов между $1s$ - и $2s$ -АО атома гелия. Различные варианты распределения электронов по орбиталям атома гелия показаны на рисунке, где электрон со спиновой функцией α обозначен стрелкой, направленной вверх, а со спиновой функцией β — вниз. Запишем для каждого состояния слэтеровский определитель:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1(r_1)\Psi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\beta(1) & \Psi_1(r_2)\beta(2) \\ \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1)\alpha(1) & \Psi_1(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_2(r_1)\alpha(1) & \Psi_2(r_2)\alpha(2) \\ \Psi_2(r_1)\beta(1) & \Psi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_2(r_1)\Psi_2(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}$$

где функции $\Psi_1(r_1) = 1s$, $\Psi_2(r_1) = 2s$

Функции Ψ_a и Ψ_c имеют симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую, а функции Ψ_b и Ψ_d — антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части. Функции Ψ_e и Ψ_f определяют тождественные состояния, и, следовательно, полная волновая функция является их линейной комбинацией, которая, например, равна

$$\Psi = \Psi_d + \Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$$

Эта функция также имеет антисимметричную пространственную и симметричную спиновую части.

Таким образом, для **возбужденных** состояний $b - d$ двухэлектронной системы можно записать четыре спиновые функции, **три** из которых **симметричны** и отвечают **триплетному** состоянию (полный спин системы равен 1), а **одна антисимметрична** и определяет **синглетное** состояние (полный спин системы равен 0):

$$\begin{array}{l} \text{Симметричные функции} \\ \text{Антисимметричная функция} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ 1/\sqrt{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{array} \right.$$

2. Вид функции $R_n(r)$ для $n=1, l=0$

Радиальная часть волновой функции с учетом нормировки:

$$R_n(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-1-1)!}{2n[(n+1)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} \left(\frac{2Zr}{a_0 n} \right)^1 L_{n+1}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{a_0 n} \right) \quad (1)$$

Функция $L_{n+1}^{2l+1}(r)$ называется **присоединенный полином Лягерра**, который связан с полиномом Лягерра $L_{n+1}^1(r)$ следующим дифференциальным соотношением:

$$L_n^k(r) = \frac{d^k}{dr^k} L_n(r)$$

где

$$L_n(r) = e^r \frac{d^n}{dr^n} (r^n e^{-r})$$

Подставляем в формулу (1) значения $n=1$, $l=0$. Для присоединённого полинома Лягерра получим:

$$k = 2l + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$$

$$n = n + l = 1 + 0 = 1$$

$$r = \alpha = \frac{2Zr}{a_0}$$

$$L_1^1\left(\frac{2Zr}{a_0}\right) = \left(e^{\frac{2Zr}{a_0}} \left(\left(\frac{2Zr}{a_0} \right) \cdot e^{-\frac{2Zr}{a_0}} \right)' \right)' = (e^\alpha (\alpha \cdot e^\alpha))' = (e^\alpha (e^{-\alpha} - \alpha \cdot e^{-\alpha}))' = (1 - \alpha)' = -1$$

$$R_{10}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{a_0} \right)^3 \frac{(1-0-1)!}{2 \cdot 1[(1+0)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\frac{Zr}{a_0 n}} \left(\frac{2Zr}{a_0} \right)^0 \cdot (-1) = 2 \cdot \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Итоговый уровень знаний студентов, приобретенный студентами при изучении дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия», проверяется на зачете.

Для проверки теоретической подготовки студентов по дисциплине на экзамен выносятся следующие вопросы:

1. Введение. Предмет квантовой механики молекулярных систем и квантовой химии как основного теоретического фундамента современной химической науки. Основные этапы развития квантовой теории.
2. Корпускулярно-волновой дуализм в микромире. Вывод волнового уравнения для движения частицы как плоской гармонической волны, исходя из волны Де-Бройля. Трехмерные временные уравнения Шредингера.
3. Понятие операторов в квантовой механике. Коммутаторы операторов. Примеры коммутирующих и некоммутирующих операторов. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условие одновременности измерения физических величин.
4. Стационарное уравнение Шредингера. Оператор Гамильтона и стационарное уравнение Шредингера для атома He.
5. Основные постулаты квантовой механики. Описание системы функцией состояния $\Psi(q_i, t)$. Свойства функции состояния, вычисление средних значений физических величин.
6. • Соответствие между динамически-ми переменными квантовой системы и самосопряженными линейными операторами.
7. • Функция состояния удовлетворяющая уравнению Шредингера. Полная система собственной функции. Принцип Паули.
8. Собственные функции и собственные значения операторов. Оператор проекции импульса \hat{p}_x . Оператор проекции углового момента.
9. Теория момента количества движения. Сферическая система координат. Уравнение Шредингера в сферических координатах.
10. Разделение переменных в уравнении Шредингера на радиальную и сферические составляющие. Радиальное уравнение Шредингера.
11. Разделение переменных θ и φ в сферической части уравнения Шредингера.
12. Одномерный прямоугольный потенциальный ящик.
13. Решение уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали. Водородоподобные волновые функции атомов.
14. Квантовые числа. Физический смысл.
15. Средние значения физических величин.
16. Многоэлектронные системы. Приближение независимых частиц.
17. Периодическая система элементов им. Д.И. Менделеева. Правила Гунда.
18. Слетеровские детерминанты. Принцип Паули. Метод Хартри-Фока для многоэлектронных задач.

19. Теория химической связи в молекулах. Адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера
20. Вариационный метод Ритца
21. Теория матриц
22. Уравнения Рутана для молекулярных систем. Схема самосогласованного поля. Алгоритм вычислений.
23. Общие принципы упрощения векового уравнения при решении квантово-химических задач. Нулевое дифференциальное перекрытие.
24. Метод валентных связей
25. Метод молекулярных орбиталей, сопоставление с теорией многоэлектронного атома. Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). Выбор базисных атомных функций. Закрытые и открытые оболочки.
26. Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Основные состояния, связывающие и разрыхляющие орбитали. Полная энергия молекулы водорода.
27. Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул. Фотоэлектронные спектры, Теорема Купманса.
28. Молекулярные орбитали гетероядерных двухатомных молекул. Дипольные моменты.
29. Электронная корреляция. Метод конфигурационного взаимодействия. Многоконfigurационное взаимодействие. Теория возмущений.
30. Поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул. Пути и энергетика химических реакций. ППЭ и динамика химических реакций.
31. Квантово-химические расчеты молекул и химическая реакционная способность. Электронные плотности, заряды на атомах, порядки связей.
32. Электронные и колебательные спектры молекул, методы расчетов.
33. Расчеты термодинамических величин
34. Решение квантово-химических задач в π -приближении простым методом Хюккеля

Список рекомендуемой литературы

№ п/п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5
Основная:				
1.	Лекции по квантовой механике и квантовой химии: учебное пособие по дисциплине «Квантовая механика и квантовая химия» для студентов специальности 020101.65 Химия»	О.Р. Стародуб	Мурманский государственный технический университет	2012
Дополнительная:				
1	Квантовая механика и квантовая химия.	Н.Ф.Степанов	Москва, «Мир», Изд-во Моск. Ун-та	2001
2	Квантовая механика :учебник http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785927507061.html?SSr=010134171b106b0b2512518	Ведринский Р.В	Изд-во ЮФУ	2009
4.	Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие https://e.lanbook.com/book/113631	Барановский В.И.	Издательство "Лань"	2019