

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

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению практических 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))

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 их реализации	Результаты обучения
1	<p>ПК-1-н</p> <p>Способность выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации</p>	<p>Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью</p>	<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 - Перечень практических работ

№ ПЗ	Наименование тем, их содержание	Кол-во часов	№ темы по табл.4 РП
1	2	3	4
1	Экспериментальные предпосылки появления квантовой механики. Принцип неопределенности Гейзенберга. Операторы квантовой механики. Понятие операторов, их свойства, примеры операторов.	2	1,3
2	Переход к сферическим координатам. Оператор Лапласа в сферических координатах. Уравнение Шредингера в сферических координатах и разделение переменных θ и φ . Радиальная часть волновой функции. Разбор задачи.	2	7,8,9
3	Контрольная работа по закреплению темы. Расчет средних величин. Многоэлектронные атомы. Приближение независимых частиц.	2	13,14
4	Принцип Паули. Определители Слетера. Задача об атоме водорода. Физический смысл квантовых чисел.	2	16
5	Векторы и матрицы. Основные понятия и определения. Свойства. Преобразование векторов. Преобразование матриц. Многомерные и комплексные пространства. Диагонализация матриц.	2	19
6	Квантово-химические расчеты молекулярных систем. Адиабатическое приближение. Общая схема квантово-химических расчетов методом самосогласованного поля.	2	17,20
7	Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Уравнения Рутана. Вариационный метод Ритца.	2	18,20, 24
8	Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул. Теория химической связи в молекул. Гамильтониан молекулярной системы.	2	25,29
9	Учет конфигурационного взаимодействия. Ортонормированный базис для квантовохимических расчетов. Периодическая система Менделеева с позиций квантовой химии.	2	15,27
10	Метод самосогласованного поля Хартри. Метод Хартри-Фока.	2	16
	<u>Всего часов:</u>		20

Рекомендации к выполнению практических работ 8 семестр

Практическое задание № 1.

Тема: Экспериментальные предпосылки появления квантовой механики. Принцип неопределенности Гейзенберга. Операторы квантовой механики. Понятие операторов, их свойства, примеры операторов.

Обучающиеся должны систематизировать полученные на лекциях знания по основным понятиям квантовой механики, в том числе, свойства операторов.

В начале XX века были обнаружены две (казалось, не связанные между собой) группы явлений, свидетельствующих о неприменимости обычной классической теории электромагнитного поля (классической электродинамики) к процессам взаимодействия света с веществом и к процессам, происходящим в атоме. Первая группа явлений была связана с установлением на опыте двойственной природы света (дуализм света); вторая - с невозможностью объяснить на основе классических представлений устойчивое существование атома, а также спектральные закономерности, открытые при изучении испускания света атомами. Установление связи между этими группами явлений и попытки объяснить их на основе новой теории и привели, в конечном счете, к открытию законов **квантовой механики**.

Принцип неопределенности Гейзенберга (1927г.) утверждает, что динамические переменные, характеризующие систему, могут быть разделены на две (взаимно дополнительные) группы:

- 1) временные и пространственные координаты (t, q);
- 2) импульсы и энергия (p, E),

причем невозможно определить одновременно переменные из разных групп с любой желаемой степенью точности (например, координаты и импульсы, время и энергию). Это не связано с точностью приборов и эксперимента, а отражает фундаментальный закон природы.

$$\Delta q \Delta p = \hbar/2$$

$$\Delta t \Delta E = \hbar/2$$

Соотношение неопределенностей является *следствием корпускулярно-волнового дуализма материи*, следствием того, что частица обладает одновременно и свойствами волны, и свойствами корпускулы и никак не связано с погрешностью измерения конкретных измерительных приборов, используемых в том или ином эксперименте. Это соотношение задает теоретический предел точности измерения характеристик микрочастицы, который далеко не всегда может быть достижим на практике.

В квантовой механике соотношение неопределенностей имеет фундаментальное значение. Оно позволяет получать важные физические результаты, а также проводить численные оценки, не прибегая к точному, иногда достаточно трудоемкому, решению квантово-механической задачи.

Постулат третий:

Каждой динамической переменной (координате, импульсу, энергии) ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор. Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами.

Не на *каждую* функцию можно подействовать *любым* оператором. 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.

Практическое задание № 2.

Тема: Переход к сферическим координатам. Оператор Лапласа в сферических координатах. Уравнение Шредингера в сферических координатах и разделение переменных θ и φ . Радиальная часть волновой функции. Разбор задачи.

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 \mathbf{r} . Угол φ - угол между направлением оси X и направлением **проекции** вектора \mathbf{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:

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

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

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

оператор Лапласа в сферических координатах.

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

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

Радиальная часть волновой функции с учетом нормировки:

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

Студенты должны решить задачу по нахождению вида функции $R_{nl}(r)$ для различных n и l , используя пройденный материал и предложенные таблицы.

Практическое задание № 3.

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

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:

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

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 бордовской орбиты. Для различных n и l водородоподобного атома определяется формулой:

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

В настоящее время точных решений уравнения Шредингера для систем многих частиц, т.е. для систем более сложных, нежели чем молекулярный ион H_2^+ нет. Именно поэтому особое значение приобретают способы приближенного решения уравнения Шредингера.

Атом водорода и водородоподобные ионы являются **единственными** атомарными системами, для которых могут быть получены точные волновые функции путем **прямого** решения уравнения Шредингера. Уже для

следующего за водородом элемента периодической системы — **гелия** — на этом пути возникают непреодолимые трудности. Смысл их становится более понятным из рассмотрения оператора полной энергии атома гелия, в котором в поле ядра с зарядом + 2 находятся два электрона :

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

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 для многоэлектронных атомов невозможно.

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.

$$p(q_1, q_2, \dots, q_N) = p_1(q_1)p_2(q_2) \dots p_N(q_N). \quad (1)$$

Пусть $\chi_i(q_j)$ - одноэлектронная волновая функция, модуль квадрата которой, $\chi_i^*(q_j)\chi_i(q_j)$ характеризует вероятность нахождения электрона i в точке q_j . Приходим к следующей системе равенств

$$p(q_1, q_2, \dots, q_N) = \varphi^*(q_1, q_2, \dots, q_N)\varphi(q_1, q_2, \dots, q_N)dq_1 dq_2, \dots, dq_N, \quad (2)$$

$$p_1(q_1) = \chi_1^*(q_1)\chi_1(q_1)dq_1, \quad (3)$$

$$p_2(q_2) = \chi_2^*(q_2)\chi_2(q_2)dq_2, \quad (4)$$

$$p_N(q_N) = \chi_N^*(q_N)\chi_N(q_N)dq_N. \quad (5)$$

Из этих равенств следует, что в приближении независимых частиц волновую функцию многоэлектронной системы можно представить в виде произведения одноэлектронных волновых функций, т.е.

$$\varphi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \chi_1(q_1)\chi_2(q_2)\dots\chi_N(q_N). \quad (6)$$

По аналогии с атомными орбиталями одноэлектронную функцию $\chi_i(q_j)$ 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 вида (6).

Практическое задание № 4.

Тема: Принцип Паули. Определители Слетера. Задача об атоме водорода. Физический смысл квантовых чисел.

Принцип Паули.

«В одном и том же атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел.»

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 в (3) меняет знак Ψ на обратный, что и является условием антисимметричности.

Джон Слэтер показал, что единственной возможной формой построения полностью антисимметричной волновой функции n -электронной системы из независимых ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов является определитель n -го порядка, который называют определителем Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1)\Psi_1(2) \dots \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1)\Psi_2(2) \dots \Psi_2(n) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \Psi_n(1)\Psi_n(2) \dots \Psi_n(n) \end{vmatrix} \equiv |\Psi_1(1) \dots \Psi_n(n)| \tag{8}$$

где $(n!)^{-1/2}$ – нормировочный множитель.

Перестановке двух электронов соответствует перестановка двух столбцов определителя (8), в результате чего он меняет свой знак, но не меняет значения. Спин-орбиталь зависит от четырех квантовых чисел: n, l, m, m_s (пространственная часть зависит от n, l, m а спиновая — от m_s). Если в системе какие-либо два электрона будут иметь одинаковый набор четырех квантовых чисел, то им будут соответствовать одинаковые пространственные и спиновые функции. В этом случае две строки детерминанта (9) окажутся тождественными. Определители такого типа равны нулю. Заметим, что два электрона могут иметь одинаковые пространственные части, если их спиновые функции отличны, т. е. электроны имеют противоположные спины.

Задача об атоме водорода.

Подставив значение $\mu = (-2E)^{1/2}$, $E < 0$ мы сразу же получим выражение для энергии водородоподобного атома в атомных единицах:

$$E = -\frac{1}{2n^2}$$

или в единицах СИ

$$E = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2n^2 \hbar^2}$$

которое полностью совпадает с формулой Бора.

Физический смысл квантовых чисел:

Квантовое число n определяет энергию электрона, описываемого данной функцией, поэтому его называют главным квантовым числом.

Квантовое число l определяет форму волновой функции и величину момента импульса электрона и поэтому оно называется орбитальным квантовым числом.

Квантовое число m появляется при решении угловой части уравнения Шредингера, может принимать значения от $-l \dots 0 \dots l$ и определяет форму и ориентацию функции в пространстве, поэтому его часто называют магнитным или азимутальным квантовым числом.

Проекции собственных моментов на выделенное направление z в такой теории определяются спиновым квантовым числом $m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2}$.

Практическое задание № 5.

Тема: Векторы и матрицы. Основные понятия и определения. Свойства. Преобразование векторов. Преобразование матриц. Многомерные и комплексные пространства. Диагонализация матриц.

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 .

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

По определению матрицей 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.

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 .

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) преобразуют 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.

Практическое задание №6.

Тема: **Квантово-химические расчеты молекулярных систем. Адиабатическое приближение. Общая схема квантово-химических расчетов методом самосогласованного поля.**

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:

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

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.

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 R входят в $\Psi_e(r, R)$ в качестве параметров.

Такое приближение называется 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:

$$E = E_e + E_n$$

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 $\{\phi_i^0(r_i)\}$
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.

Практическое задание № 7.

Тема: Расчет молекулы водорода по методу МО ЛКАО. Уравнения Рутаана. Вариационный метод Ритца.

Для построения молекулярных орбиталей будем пользоваться минимальным базисом из 1s-АО атомов водорода:

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2; \quad \chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_a}; \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-R_b} \quad (1)$$

где a и b — индексы атомов водорода; R_a и R_b — расстояния электронов до соответствующих ядер.

Уравнения Рутаана для базиса (27.1) имеют вид

$$\begin{aligned} c_1 (F_{11} - \varepsilon) + c_2 (F_{12} - \varepsilon S_{12}) &= 0 \\ c_1 (F_{21} - \varepsilon S_{21}) + c_2 (F_{22} - \varepsilon) &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

Вследствие эрмитовости матриц $F_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$ и симметрии задачи выполняются равенства:

$$F_{12} = F_{21}; \quad F_{11} = F_{22}; \quad S_{12} = S_{21} = S \quad (3)$$

Уравнения Рутаана решаются итеративным путем, но в рассматриваемом случае из-за простоты задачи и ее симметрии уже первая итерация ведет к самосогласованному решению. Уравнения (2) имеют нетривиальные решения только в том случае, если детерминант системы равен нулю:

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon & F_{12} - \varepsilon S \\ F_{12} - \varepsilon S & F_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

где ε - энергия МО молекулы водорода.

Раскрывая детерминант получим квадратное уравнение

$$(F_{11} - \varepsilon)^2 + (F_{21} - \varepsilon S)^2 = 0 \quad (5)$$

корнями которого являются значения

$$\varepsilon_1 = \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S}; \quad \varepsilon_2 = \frac{F_{11} - F_{12}}{1 - S} \quad (6)$$

Подставляя значения ε_1 в (2) вместо ε , получим уравнения для нахождения коэффициентов c_1 и c_2 в соответствующей МО:

$$\begin{aligned} c_1 \left(F_{11} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} \right) + c_2 \left(F_{12} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} S \right) &= 0 \\ c_1 \left(F_{12} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} S \right) + c_2 \left(F_{11} - \frac{F_{11} + F_{12}}{1 + S} \right) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Проведя простые преобразования, запишем систему уравнений в виде

$$c_1(F_{11}S - F_{12}) + c_2(-F_{12} + F_{11}S) = 0 \quad (8)$$

$$c_1(SF_{12} - F_{11}) + c_2(F_{11} - F_{12}S) = 0$$

Отсюда $c_1 = c_2$; $\varphi_1 = c_1(\chi_1 + \chi_2)$ (9)

Из условия нормировки МО φ_1

$$\int \varphi_1^2 d\tau = c_1^2 \left(\int \chi_1^2 d\tau + 2 \int \chi_1 \chi_2 d\tau + \int \chi_2^2 d\tau \right) = 1 \quad (10)$$

получим

$$c_1^2(2 + 2S) = 1; \quad c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} \quad (11)$$

Второе решение получаем, подставляя в (2) вместо ε выражение для ε_2 . Это решение имеет вид: $c_1 = -c_2$

Соответствующая орбиталь: $\varphi_2 = c_1(\chi_1 - \chi_2)$ (12)

Условие нормировки φ_2 приводит к выражению: $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}$

Окончательно молекулярные орбитали молекулы водорода запишутся в виде

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}(\chi_1 + \chi_2) = \varphi_S \quad (13)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S}}(\chi_1 - \chi_2) = \varphi_A$$

где φ_S — молекулярная орбиталь, симметричная относительно перестановки ядер, а φ_A — антисимметричная МО.

Следует отметить, что в рассматриваемом простом случае явный вид МО φ_S и φ_A можно было легко получить прямо из требований симметрии молекулы. Выражения для энергии МО (6) удобно преобразовать к следующему виду:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_S = F_{11} + \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 + S}; \quad (14)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_A = F_{11} - \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 - S}$$

Считая в первом приближении атомные орбитали ортогональными, получим

$$\begin{aligned} \varepsilon_S &= F_{11} + F_{12}; \\ \varepsilon_A &= F_{11} - F_{12} \end{aligned} \quad (15)$$

Из уравнений (15) видно, что атомные уровни энергии водорода, приближенно равные F_{11} при $R \rightarrow \infty$, расщепляются так, что один из новых уровней оказывается выше, а второй — ниже первоначального уровня. Величина расщепления определяется значениями F_{12} и интеграла перекрывания S , что иллюстрирует рисунок. Величина матричного элемента F_{12} отрицательна, поэтому более низкой энергией обладает уровень ε_S . Благодаря знаменателю, равному $(1+S)$, расщепление несимметрично

относительно F_{11} причем

$$\frac{F_{12} - F_{11}S}{1 - S} > \frac{F_{12} - F_{11}S}{1 + S} \quad (16)$$

Молекулярную орбиталь φ_s называют *связывающей*. Молекулярную орбиталь φ_A — *разрыхляющей* или *антисвязывающей*.

ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ И ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ H_2

Найдем матричные элементы F_{11} и F_{12} , которые потребуются для вычисления полной энергии молекулы.

$$F_{11} = H_{11} + \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{\sigma=1}^2 P_{\lambda\sigma} [(11 | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda | 1\sigma)];$$

$$F_{12} = H_{12} + \sum_{\lambda=1}^2 \sum_{\sigma=1}^2 P_{\lambda\sigma} [(12 | \lambda\sigma) - \frac{1}{2} (1\lambda | 2\sigma)] \quad (17)$$

Должны выполняться следующие очевидные равенства:

$$(11|22) = (22|11);$$

$$(11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11);$$

$$(22|12) = (22|21) = (21|22) = (12|22).$$

Из условий симметрии задачи вытекают соотношения:

$$(11|22) = (22|11); (11|12) = (22|21).$$

Можно вычислить матрицу порядков связи, используя значения коэффициентов c_1 и c_2 в занятой двумя электронами молекулярной орбитали φ_I .

$$P_{11} = P_{22} = P_{12} \frac{1}{1 + S} \quad (18)$$

Учитывая (18), раскроем суммы в выражении (17):

$$F_{11} = H_{11} + \frac{1}{1 + S} \left[\frac{1}{2} (11 | 11) + (11 | 12) + (11 | 22) - \frac{1}{2} (12 | 12) \right];$$

$$F_{12} = H_{12} + \frac{1}{1 + S} \left[\frac{1}{2} (12 | 11) + \frac{3}{2} (12 | 12) \right] \quad (19)$$

H_{11} и H_{12} находят из следующих формул:

$$H_{11} = \int \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \right) \chi_1 d\tau_1 + \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|} \right) \chi_1 d\tau_1 +$$

$$+ \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|} \right) \chi_1 d\tau_1 = T_{11} + V_{11}^a + V_{11}^b$$

$$H_{12} = \int \chi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \right) \chi_2 d\tau_1 + \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_a - r_1|} \right) \chi_2 d\tau_1 +$$

$$+ \int \chi_1 \left(-\frac{e^2}{|R_b - r_1|} \right) \chi_2 d\tau_1 = T_{12} + V_{12}^a + V_{12}^b \quad (20)$$

где T_{11} — одноцентровый интеграл кинетической энергии; V_{11}^a —

одноцентровый интеграл притяжения к ядру; V_{11}^b — двухцентровый интеграл притяжения к ядру; T_{12} — двухцентровый интеграл кинетической энергии; V_{12}^a и V_{12}^b — двухцентровые интегралы притяжения к ядру.

Подставляя в явном виде выражения для χ_1 и χ_2 из (1) и проводя необходимые вычисления, запишем в аналитической форме окончательный вид всех одноцентровых и двухцентровых интегралов:

$$T_{11} = \frac{\hbar^2}{2m_e}; \quad T_{12} = \frac{\hbar^2}{2m_e} [S_{12} - 2(1 + R_{ab})e^{-R_{ab}}];$$

$$V_{11}^a = -e^2; \quad V_{11}^b = -\frac{e^2}{R_{ab}} + e^2 \left(1 + \frac{1}{R_{ab}}\right) e^{-2R_{ab}}; \quad (21)$$

$$V_{12}^a = V_{12}^b = -e^2(1 + R_{ab})e^{-R_{ab}}; \quad S_{12} = (1 + R_{ab} + \frac{1}{2}R_{ab}^2)e^{-R_{ab}}$$

$$(11|11) = \frac{5}{8}e^2;$$

$$(11|22) = \frac{e^2}{R_{ab}} \left[1 - \left(1 + \frac{11}{8}R_{ab} + \frac{3}{4}R_{ab}^2 + \frac{1}{6}R_{ab}^3\right)e^{-2R_{ab}}\right];$$

$$(11|12) = e^2 \left\{ R_{ab} + \frac{1}{8} + \frac{5}{16}R_{ab} - \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{16}R_{ab}\right)e^{-2R_{ab}} + \right. \quad (22)$$

$$\left. + \frac{6}{R_{ab}} [(0,57722 + \ln R_{ab})S^2 + A^2 f(-4R_{ab}) - 2AS_{12} f(-2R_{ab})] \right\}$$

$$A = \left(1 - R_{ab} + \frac{1}{3}R_{ab}^2\right)e^{-R_{ab}}; \quad f(a) = \int_a^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x} dx$$

Электронную энергию молекулы H_2 в основном состоянии можно вычислить по формуле, которая в данном случае примет вид

$$E_0 = 2H_{11} + J_{11} = 2H_{11} + \frac{1}{(1+S)^2} \left[\frac{1}{2}(11|11) + \frac{1}{2}(11|22) + (12|12) + 2(11|12) \right] \quad (23)$$

Полная энергия молекулы есть сумма электронной энергии E_0 и энергии ядерного отталкивания $V_{яя}$

$$E = E_0 + V_{яя} \quad (24)$$

Полная волновая функция основного состояния H_2 должна быть представлена в виде слэтеровского детерминанта, построенного из молекулярных орбиталей:

$${}^1\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(2)\alpha(2) \\ \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (25)$$

Вариационный метод Ритца.

Вторым, не менее мощным методом нахождения решений уравнения Шредингера является вариационный метод, который 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

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad (23)$$

а с другой стороны, согласно общим физическим принципам любая система стремится к состоянию с минимальной энергией. Поэтому если мы последовательно будем рассчитывать интегралы (23) с различными пробными функциями Φ , то тогда та функция, которая даст минимальное значение E может в каком-то приближении считаться решением уравнения Шредингера.

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.

Практическое задание № 8.

Тема: Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул. Теория химической связи в молекуле. Гамильтониан молекулярной системы.

Молекулярные орбитали гомоядерных двухатомных молекул.

Основные характеристики молекулы определяются характером ее молекулярных орбиталей. А их вычисление – это главная задача любого квантовомеханического расчета по методу МО.

Для гомоядерной двухатомной молекулы:

$$\varphi = c_1 1s_a + c_2 1s_b + c_3 2s_a + c_4 2s_b + c_5 2p_{xa} + c_6 2p_{xb} + c_7 2p_{ya} + c_8 2p_{yb} + c_9 2p_{za} + c_{10} 2p_{zb}$$

где a и b – обозначение ядер.

Задача сводится к решению секулярного уравнения $|F_{\mu\nu}^{(0)} - \epsilon S_{\mu\nu}|$ десятого порядка и соотв. Системы 10 алгебраических уравнений. В результате получаются 10 (по числу базисных АО) различных МО молекулы. Число заполненных МО определяется числом электронов в молекуле. Расчеты показывают, что в каждой МО несколько коэффициентов $c_{i\mu}$ велики, остальные неотличимы от нуля. Для больших вкладов атомной орбитали в МО необходимо:

- 1) энергии, соответствующие АО, д.б. сравнимы по величине;
- 2) АО должны иметь отличное от 0 перекрывание.

Комбинируют и дают наибольший вклад в МО сходные атомные орбитали. Это дает возможность, не проводя точного расчета, рассмотреть основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул первого периода и их ионов.

Классификация и обозначение МО (σ -орбитали, π -орбитали; квантовое число λ ; gerade-ungerade; *-разрыхляющие орбитали; тип исходной АО). Корреляционная диаграмма.

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.

Практическое задание № 9.

Тема: Учет конфигурационного взаимодействия. Ортонормированный базис для квантовохимических расчетов. Периодическая система Менделеева с позиций квантовой химии.

Учет конфигурационного взаимодействия.

Полная волновая функция записывается в виде линейной комбинации слэтеровских определителей, отвечающих различным электронным конфигурациям.

Конфигурации, возникающие при возбуждении одного электрона – однократновозбужденные, при возбуждении двух электронов – двукратновозбужденные.

Ортонормированный базис для квантовохимических расчетов.

В квантовой механике для функций φ_i , скалярное произведение обычно определяется интегралом вида

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx$$

если функции зависят от одной переменной x , либо интегралом по всей той

совокупности переменных, от которых зависят функции φ_i и φ_j . Норма функции φ_i , в этом пространстве (аналог длины вектора), определяется как $\|\varphi_i\| = \langle \varphi_i | \varphi_i \rangle^{1/2}$ причем требуется, чтобы норма была конечна:
 $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle^{1/2} \leq \infty$

Функции, скалярное произведение которых равно нулю, называются ортогональными, тогда как функции $\varphi_i / \|\varphi_i\|$ - нормированными. Множество функций, взаимно ортогональных и нормированных, называется ортонормированной системой функций. В гильбертовом пространстве (понимаемом в математическом смысле этого термина) существуют так называемые полные ортонормированные системы функций φ_i , или базисные системы, обладающие тем свойством, что любая функция φ из этого пространства может быть представлена в виде ряда Фурье для этой функции. Отметим, что наряду с суммами в этих пространствах появляются и интегралы Фурье от множества функций, дополняющих набор входящих в сумму функций до полного. Здесь также могут быть выделены линейные операторы и проведена их классификация, в частности, определены симметричные и кососимметричные операторы, эрмитовы, унитарные и другие типы операторов.

Принцип построения периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Порядок заполнения электронами отдельных уровней в атоме определяется следующими правилами, совокупность которых называется принципом построения:

1) заполнение атомных орбиталей электронами происходит в порядке увеличения энергии орбиталей, за исключением атомов переходных металлов, у которых вначале заполняются более высокие s-орбитали, а d-орбитали остаются вакантными;

2) согласно принципу Паули на каждой АО, характеризующейся квантовыми числами n, l, m , может находиться не более двух электронов;

3) АО с одинаковыми l и n заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален, т. е. заполняется максимальное число орбиталей с разными m (правило Хунда).

Практическое задание № 10.

Тема: Метод самосогласованного поля Хартри. Метод Хартри-Фока.

Одним из наиболее эффективных методов решения задач квантовой химии является метод самосогласованного поля, предложенный в 1927 г. Хартри. Идея этого метода заключается в том, что взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными заменяется взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Это позволяет заменить потенциал типа $\frac{1}{r_{ij}}$, зависящий от координат двух

электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона.

распределение электронной плотности в атоме, в котором полностью заполнены все орбитали с данным l , является сферически симметричным (не зависит от координат θ, φ).

В.А.Фок усовершенствовал метод Хартри, представив полную волновую функцию атома в виде слэтеровского определителя. Пространственные орбитали определяются из условия минимума полной энергии системы с помощью вариационного принципа.

Метод Хартри—Фока (метод самосогласованного поля), лежащий в основе всех практических методов расчета электронных оболочек атомов и молекул, является основным в современной квантовой химии.

Подставляя в уравнение (1) выражения для гамильтониана и определителя Слэтера и проводя интегрирование по пространственным и спиновым переменным, получим формулу для полной энергии атома:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}), i \neq j \quad (2)$$

где K_{ij} – обменный интеграл.

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(1) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i(2) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \equiv (ij | ij) \quad (3)$$

Выражение (2) отличается от формулы полной энергии атома в методе Хартри появлением под знаком суммы обменных интегралов (сумму $\sum_i \sum_j K_{ij}$ называют *обменной энергией*). Это обусловлено учетом требования антисимметричности волновой функции, что является принципиальным отличием метода Хартри—Фока от метода Хартри. Поясним физический смысл обменной энергии.

Частным случаем уравнений Хартри—Фока (8) при пренебрежении в них обменным членом являются уравнения Хартри. Решение уравнений Хартри—Фока проводят таким же образом, как и уравнений Хартри, т. е. численно. Полученные функции Ψ_i представляют в виде таблиц.

Вычисленные с помощью метода Хартри—Фока электронные плотности атомов являются достаточно точными и хорошо совпадают с экспериментальными величинами.

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
3.	Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие https://e.lanbook.com/book/113631	Барановский В.И.	Издательство "Лань"	2019