

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><b>Знать:</b> 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><b>Уметь:</b> определять необходимую информацию для расчета электронной структуры молекул и анализировать данные расчетов; ориентироваться в обширной литературе, использующей данные квантово-химических расчетов</p> <p><b>Владеть:</b> основными понятиями квантово-механической теории; навыками квантово-химических расчетов физико-химических характеристик веществ и квантово-химического моделирования химических реакций.</p> <p><b>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части:</b></p> <p><b>ПК-1-н-1.</b> Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР</p> <p><b>ПК-1-н-2.</b> Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР</p> <p><b>ПК-1-н-3.</b> Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР</p> <p><b>ПК-1-н-4.</b> 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 $\theta$ и $\varphi$ . 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
	<b><u>Всего часов:</u></b>		<b>20</b>

## 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  $\theta$  и  $\varphi$ . 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  $\mu$  - 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 ( $\theta, \varphi$ ) переменные, задание которых проще всего понять из рисунка. В этой системе угол  $\theta$  - это угол между направлением оси  $Z$  исходной декартовой системы координат и направлением вектора  $\mathbf{r}$ . Угол  $\varphi$  - угол между направлением оси  $X$  и направлением **проекции** вектора  $\mathbf{r}$  на плоскость  $OXY$ . Угол  $\theta$  изменяется от  $0$  до  $\pi$ , угол  $\varphi$  изменяется от  $0$  до  $2\pi$ . Угол  $\varphi$  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  $\lambda$ , имеющей квантовомеханический оператор  $\hat{\lambda}$ , в состоянии  $\Psi$  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 боровской орбиты. Для различных  $n$  и  $l$  водородоподобного атома определяется формулой:

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

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





**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  $\alpha$  и  $\beta$  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  $\varepsilon$  - 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  $\varepsilon_1$  в (2) вместо  $\varepsilon$ , 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  $\varphi_1$

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

получим

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

Второе решение получаем, подставляя в (2) вместо  $\varepsilon$  выражение для  $\varepsilon_2$ . Это решение имеет вид:  $c_1 = -c_2$

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

Условие нормировки  $\varphi_2$  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  $\varphi_S$  — молекулярная орбиталь, симметричная относительно перестановки ядер, а  $\varphi_A$  — антисимметричная МО.

Следует отметить, что в рассматриваемом простом случае явный вид МО  $\varphi_S$  и  $\varphi_A$  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  $\varepsilon_S$ . 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  $\varphi_s$  называют *связывающей*. Молекулярную орбиталь  $\varphi_A$  — *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  $\varphi_I$ .

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

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  $\chi_1$  и  $\chi_2$  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  $\Phi$ , 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 ( $\sigma$ -орбитали,  $\pi$ -орбитали; квантовое число  $\lambda$ ; 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  $\alpha$  и  $\beta$  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  $\varphi_i$ , 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  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ . Норма функции  $\varphi_i$ , 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  $\varphi_i$ , или базисные системы, обладающие тем свойством, что любая функция  $\varphi$  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  $\theta, \varphi$ ).

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  $\Psi_i$  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
<b>Основная:</b>				
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
<b>Дополнительная:</b>				
1	Квантовая механика и квантовая химия.	Н.Ф. Степанов	Москва, «Мир», Изд-во Моск. Ун-та	2001
2	Квантовая механика :учебник <a href="http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785927507061.html?SSr=010134171b106b0b2512518">http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785927507061.html?SSr=010134171b106b0b2512518</a>	Ведринский Р.В	Изд-во ЮФУ	2009
3.	Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие <a href="https://e.lanbook.com/book/113631">https://e.lanbook.com/book/113631</a>	Барановский В.И.	Издательство "Лань"	2019