ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ КАЗАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА Совместная программа CRDF и Министерства образования России «Фундаментальное образование и высшее образование» Научно-образовательный центр Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века»

АМИНОВА Р.М.

ОСНОВЫ СОВРЕМЕННОЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Казань - 2004

УДК 541.67

Аминова Р.М. Основы современной квантовой химии

Учебное пособие для студентов и магистрантов физического и химического факультетов Казанского государственного университета. Казань 2004, с.

В настоящем пособии дано описание основных квантовомеханических принципов и приближений, которые лежат в основе современных методов квантовой химии. В пособие включен частично материал лекционных курсов, которые читаются студентам химического и физического факультетов Казанского университета. Изложены общие вопросы теории строения атомов и молекул, неэмпирические и полуэмпирические методы и приближения, квантовохимическая терминология. Знание этих положений необходимо для понимания литературного материала, грамотного и осмысленного использования квантовохимических методов в учебных и научных целях, для критического анализа получаемых численных результатов.

Пособие написано с целью подготовить студентов и аспирантов к пониманию языка современной квантовой химии, а также к самостоятельным компьютерным вычислениям электронного строения, пространственной структуры и физико-химических свойств различных молекулярных систем.

Рецензент:

Чмутова Г.А., профессор Казанского государственного университета, доктор химических наук

Физический факультет Казанского государственного университета

СОДЕРЖАНИЕ

1. Электронное строение водородоподобных атомов

1.1 Уравнение Шредингера для атома водорода. Квантовые числа, их физический смысл

1.2 Расчет среднего расстояния между электроном и ядром в атоме водорода

2. Многоэлектронные атомы

2.1 Классификация атомных состояний. Квантовые числа полного орбитального и спинового моментов

2.2. Спин-орбитальные взаимодействия. Квантовое число полного момента

- 2.3 Термы многоэлектронных атомов. Правила Гунда
- 2.4 Таблица микросостояний атомов
- 3. Атом в магнитном поле
 - 3.1. Магнитные моменты многоэлектронного атома
 - 3.2 Эффект Зеемана
- 4. Метод самосогласованного поля Хартри для атомов

5. Волновые функции многоэлектронных атомных и молекулярных систем. Детерминант Слейтера и принцип Паули

6. Детерминанты Слетера для различных состояний двухэлектронной системы

7. Различные приближения метода Хартри-Фока

7.1. Уравнения для спин-орбиталей общего вида

7.2. Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей. Неограниченный метод Хартри-Фока

7.3. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками

7.4. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с незамкнутыми оболочками

7.5. Волновая функция атома лития в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри-Фока

7.6. Расширенный метод Хартри-Фока, или приближение НХФ с

проекцией (НХФП)

8. Молекулярные орбитали. Уравнения Хартри-Фока-Рутана в методе самосогласованного поля

9. Открытые оболочки в методе самосогласованного поля

Хартри-Фока-Рутана

10. Проблема учета электронной корреляции.

10.1. Метод конфигурационного взаимодействия

10.2. Расчет конфигурационного взаимодействия для молекулы водорода

10.3. Метод теории возмущений Меллера-Плессета

11. Полуэмпирические методы квантовой химии

11.1. CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX)

11.2. Детали вычисления конфигурационного взаимодействия в программе МОРАС

- 11.3. Термохимия в программе МОРАС
- 11.4. Теплота образования молекулы

12. Анализ заселенностей по Малликену

13. Канонические и локализованные молекулярные орбитали.

Критерии локализации

14. Выбор базисных функций в квантовохимических расчетах неэмпирическими методами

14.1.Базис минимальный и расширенный

14.2. Атомные орбитали Слейтера

14.3 Базисные функции гауссова типа

14.4. Расщепленные базисные наборы, учет поляризации, диффузные функции

14.5. Методы вычисления интегралов на гауссовых функциях14.6. Электростатическая интерпретация кулоновскогоинтеграла

15. Список ключевых слов, управляющих вычислительным процессом в программе MOPAC

16. Литература

Введение

Современные методы квантовой химии позволяют описать различные физико-химические свойства молекул, электронное и пространственное строение молекулярных систем - молекул и молекулярных кластеров в газовой фазе в основном состоянии с точностью, сравнимой с данными Использование экспериментальных методов. возможностей квантовомеханических вычислительных методов позволяет получать информацию о таких характеристиках молекулярных систем, которые порой недоступны или труднодоступны для экспериментального исследования (электронные и пространственные структуры переходных состояний и интермедиатов на поверхности потенциальной энергии молекулы в основном возбужденном состоянии, электронное и геометрическое строение И различного рода ассоциатов, молекулярных комплексов и кластеров с сильной и слабой межмолекулярной связью). В результате резко возросших возможностей современной компьютерной техники, с одной стороны, а также значительного усовершенствования вычислительных квантовохимических методов и алгоритмов современная квантовая химия обладает предсказательной силой, способной прогнозировать возможность существования новых химических структур, их строение и свойства, предсказывать новые эффекты.

В данном пособии дано описание терминологии квантовой химии, основных квантовомеханических принципов и приближений, лежащих в основе полуэмпирических и неэмпирических методов квантовой химии. Знание этих положений необходимо для понимания квантовохимического литературного материала, грамотного и осмысленного использования квантовохимических методов в учебных и научных целях, а также критического анализа получаемых численных результатов.

Квантовая химия первоначально зародилась как наука об электронном строении, физических свойствах и превращении молекул в газовой фазе, основанная на квантовомеханических представлениях. В дальнейшем для объяснения обширного экспериментального материала по строению и физико-химическим свойствам вещества в жидком и твердом состоянии наряду с квантовой механикой стали применяться методы статистической и математической физики, вычислительной математики. Таким образом, современная квантовая химия - это обширная наука, имеющая своим предметом теоретическое исследование строения, свойств и превращения веществ на атомно-молекулярном уровне с помощью методов квантовой механики, статистической физики, вычислительной математики и математической физики.

Еще сравнительно недавно при оценке вклада квантовой химии в химическую науку указывалось на то, что она объяснила многие химические явления и закономерности, создала систему понятий и язык современной физический химии, вложила смысл В существовавшие химические представления. В настоящее время методы квантовой химия достигли такого уровня развития, когда они могут реально удовлетворить многие запросы экспериментаторов. Современная квантовая химия стала наряду с другими физическими и физико-химическими методами эффективным инструментом исследования строения, свойств и реакционной способности молекул в руках не только теоретиков, но и химиков-экспериментаторов, а также биологов.

Современная квантовая химия оказывается способной не только объяснять, но и предвидеть возможность существования новых химических соединений, прогнозировать структуру и свойства молекул и молекулярных кластеров в газовой фазе и в растворителе, предсказывать новые эффекты, рекомендовать оптимальный путь синтеза нового соединения с намеченными свойствами.

Примером предсказательных возможностей квантовой химии может служить история открытия новой формы молекул в форме усеченного икосаэдра (фуллеренов), состоящих из замкнутых полиэдров, построенных из 60 (70) атомов углерода и не имеющих никаких заместителей. Такие структуры экспериментально были обнаружены в 1985 г. в масс-спектрах паров графита. Между тем теоретические предсказания на основе квантовохимических расчетов относительно возможности существования подобных молекулярных структур были сделаны еще в 1973 г. советскими учеными Д. Бочваром и Е. Гальперн.

В химии одним из незыблемых постулатов является представление о том, что максимальная валентность атома углерода равна четырем, и, следовательно, с одновалентными лигандами его максимальное координационное число должно равняться четырем. Однако в 1982-1983 г.г. Шлеер с сотрудниками с помощью неэмпирических расчетов предсказал существование стабильных молекул CLi5, CLi6, а также OLi5, OLi4, ONa3, ONa4 и других гиперлитиевых и гипернатриевых молекул, существование многих из которых было подтверждено экспериментально.

В зависимости от способов приближенного решения уравнения Шредингера для молекулярных систем различают *полуэмпирические* методы и *неэмпирические* методы квантовой химии.

В настоящее время широко доступным для пользователей стал пакет квантовохимических программ МОРАС, который позволяет проводить расчеты энергии, электронного строения и свойств молекул, их реакционной способности, структуры переходных состояний и электронных спектров с использованием полуэмпирических методов. Кроме того широко используются пакеты программ GAMESS и GAUSSIAN, позволяющие проводить вычисления на неэмпирическом уровне.

1. Электронное строение водородоподобных атомов 1.1. Уравнение Шредингера для атома водорода. Квантовые числа, их физический смысл

Важное место в квантовой химии занимает такое понятие как атомные волновые функции, в частности, водородоподобные атомные орбитали (AO). Примером водородоподобных атомов являются ионизованные атомы He⁺, Li²⁺, атомы щелочных металлов и другие атомы, на внешней атомной

орбитали которых имеется один электрон с зарядом -е. Этот электрон с зарядом -е движется в некотором эффективном потенциальном поле, создаваемом ядром с зарядом +Ze и внутренними электронами атома. В результате экранирования внутренними электронами положительного заряда ядра эффективное потенциальное поле, действующее на внешний электрон, создается зарядом Z'_{эфф}, который по величине меньше истинного заряда ядра.

Волновые функции водородоподобных атомных орбиталей могут быть получены на основе решения уравнения Шредингера для стационарных состояний атома водорода

$$H\Psi_n = E_n \Psi_n \tag{1.1}$$

Здесь Ψ_n - волновые функции стационарных состояний атома водорода, E_n - уровни энергии этих состояний, H - гамильтониан (оператор, соответствующий энергии системы), который для атома водорода имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$
(1.2)

В уравнении (1.2) первое слагаемое - оператор кинетической энергии электрона в атоме водорода, второе - описывает кулоновское притяжение между электроном с зарядом е и ядром, г - расстояние от ядра до электрона. Решение уравнения (1.1) с гамильтонианом (1.2) удобно провести в сферической системе координат, в которой оператор Лапласа $\nabla^2 = \Delta$ имеет вид

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta, \varphi}$$
(1.3)

$$\Delta_{\vartheta,\varphi} = \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$
(1.4)

В результате в уравнении (1.1) угловые переменные (θ -полярный угол, φ азимутальный угол) и члены, зависящие от расстояния r, разделяются, и волновые функции стационарных состояний можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от r, а другая - от угловых переменных

$$\psi = R(r)Y(\mathcal{G},\varphi) \tag{1.5}$$

При движении в поле центральной силы потенциальная энергия зависит лишь от расстояния г от ядра, а полная энергия Е системы, квадрат момента импульса (или орбитальный момент) М² и одна из проекций орбитального момента - M_z сохраняются, то есть они являются *интегралами движения*. Следовательно, операторы, соответствующие квадрату орбитального момента

$$\mathbf{M}^2 = -\hbar^2 \Delta_{\mathcal{G},\varphi} \quad , \tag{1.6}$$

проекции орбитального момента на некоторое направление (например, ось z)

$$\mathbf{M}_{z} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi},\tag{1.7}$$

должны коммутировать с оператором энергии $\stackrel{\frown}{H}$ и, как следствие из квантовой механики, должны иметь общие собственные функции.

В соответствии с формальной схемой квантовой механики каждой физической величине (например, энергии Е, квадрату орбитального момента M^2 , проекции орбитального момента M_Z) сопоставляется самосопряженный оператор \hat{M}^2 , \hat{M}_z , при этом экспериментально наблюдаемыми могут быть только те значения M_n^2 и M_{zn} , которые являются собственными значениями уравнений на собственные функции и собственные значения операторов M^2 и M_z .

$$\bigwedge^{2} \psi = M_n^2 \psi \tag{1.8}$$

$$\stackrel{\wedge}{M}_z \psi = M_{zn} \psi \tag{1.9}$$

Подставляя сюда выражения (1.5) и (1.6) и решая, получим, что собственные значения операторов квадрата орбитального момента Электрона М² и проекции орбитального момента М_z будут, соответственно, иметь вид

$$M^{2} = \hbar^{2} l(l+1); \qquad l = 0, 1, 2, 3... \qquad (1.10)$$

$$M_{Z} = \hbar m_{l}, \qquad m_{l} = l, l - 1, l - 2, \dots - l.$$
 (1.11)

Здесь *l* называется орбитальным квантовым числом, а *m_l* - магнитным квантовым числом. Соответствующие собственные функции операторов M² и M_z будут

$$\psi_{lm}(\vartheta,\varphi) = Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_l^{(m)}(\cos\vartheta)e^{im\varphi} \quad (1.12)$$

В (1.12) $P_l^{|m|}$ – функция от полиномов Лежандра. Решение уравнения Шредингера для радиальной части приводит к волновой функции, которая определяется полиномами Лягерра

$$R_{n,l}(r) = N_{n,l} \rho^l e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}$$
(1.13)

$$L_{n}^{m}(x) = \frac{d^{m}}{dx^{m}} \left[e^{x} \frac{d^{n}}{dx^{n}} (e^{-x} x^{n}) \right]$$
(1.14)

В формуле (1.13) n - главное квантовое число, которое может принимать дискретный ряд значений

От величины n зависит энергия атома водорода, равная

$$E_{n} = -\frac{me^{4}Z^{2}}{2\hbar^{2}n^{2}}$$
(1.15)

Точно такая формула была получена в 1912 г. Н. Бором на основании полуклассической теории и квантовых постулатов о существовании стационарных состояний электрона в атоме с энергией $E_{n(m)}$ и условия частот

$$h\nu = E_{n}-E_{m},$$

(1.16)

где *h* - постоянная Планка, а v - частота перехода из состояния с энергией E_m в состояние с энергией E_n . В своей теории Бор впервые предположил, что из всех возможных движений электрона вокруг ядра, стационарными являются только такие, для которых момент импульса составляет целое число квантов \hbar (\hbar =h/2 π). Рассчитанный Бором радиус первой (боровской) орбиты (ближайшей к ядру) составляет а= \hbar^2 / me^2 =5,281.10⁻²нм. Эта величина является единицей длины в так называемой *атомной системе единиц*, в которой за единицу приняты масса электрона, заряд протона и постоянная Планка \hbar .

Справедливость полученного строгим расчетом выражения (1.15) подкрепляется согласием с экспериментально открытой в 1885 формулой Бальмера для частот излучения v линий в спектре атома водорода

$$v = R \left(\frac{1}{{n_1}^2} - \frac{1}{{n_2}^2} \right) \tag{1.17}$$

В этой формуле n1 и n2 - целые числа, причем n1 может принимать целочисленные значения 1, 2, 3,...., а n2 \ge n1+1. При n1=2 и n2=3, 4, 5,.... получается серия линий, которая попадает в область видимой части спектра и поэтому была открыта первой (серия Бальмера). В ультрафиолетовой области наблюдается серия Лаймана (n1=1, n2=2, 3, 4,....), в инфракрасном диапазоне - серия Пашена (n1=3, n2=4, 5,...), серия Брэккета (n1=4, n2=5, 6,...), серия Пфунда (n1=5, n2=6, 7,).

Теория позволила придать физический смысл константе R (постоянная Ридберга-Ритца). На основании формул (1.15) - (1.17) можно записать

$$R = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3} = 109737,40 \text{ cm}^{-1}$$

Эта величина хорошо согласуется с данными эксперимента.

Таким образом, требования конечности и непрерывности, налагаемые в ходе решения уравнения Шредингера на волновую функцию, привели к тому, что квантовые числа n, l, m*l* могут принимать строго определенные дискретные целочисленные значения. Волновую функцию, соответствующую определенному набору квантовых чисел **n**, *l*, *ml*, называют *атомной орбиталью* (AO).

Уравнение Шредингера описывает состояния электрона, движущегося в трехмерном пространстве. При этом требования теории относительности никак не учитываются. Если же их учесть, то уравнение Шредингера следует другим, релятивистским уравнением Дирака, заменить ИЗ которого непосредственно вытекает существование у электрона собственного момента импульса, a следовательно, И собственного магнитного момента. Собственный момент электрона **S** называют спиновым (или просто *спином*). Математические выражения для квадрата спинового момента импульса электрона S^2 и его проекции на ось квантования z (S_Z) полностью аналогичны выражениям для квадрата орбитального момента М и его проекции M_Z (сравни с формулами (1.10) и (1.11));

$$s_{\pm}^{2}\hbar^{2}s(s+1)$$
 $s=\pm 1/2$ (1.18)

$$S_{Z} = hm_{S}$$
 $m_{S} = \pm 1/2$ (1.19)

В отличие от l квантовое число спинового момента (s) может принимать лишь одно значение - s=1/2, и тогда спиновый момент электрона равен

$$S = \hbar \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}.$$
 (1.20)

В (1.19) m_s -магнитное спиновое квантовое число. m_s, так же как и магнитное квантовое число m_l, характеризует проекцию магнитного момента на некоторое выделенное направление (например, вдоль оси z). Любому механическому моменту (орбитальному или спиновому) можно сопоставить соответствующий магнитный момент: -μ_l -орбитальный магнитный момент, μ_s-спиновый магнитный момент, которые связаны соотношениями

$$\frac{\mu_l}{M} = \frac{e}{2mc} = \gamma, \qquad \qquad \frac{\mu_s}{S} = \frac{e}{mc} = 2\gamma \qquad (1.21)$$

С учетом формул (1.11) и (1.19) проекции моментов на направление z будут, соответственно, принимать значения

$$\mu_{lz} = \gamma M_z = \gamma \hbar m_l = \beta_m m_l \tag{1.22}$$

$$\mu_{sz} = 2\gamma S_z = 2\gamma \hbar m_s = 2\beta_m m_s \tag{1.23}$$

где величина $\beta_{\rm m} = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,2731.10^{-21}$ эрг/г.с представляет собой атомную

единицу магнитного момента, называемую магнетоном Бора.

Таким образом, m_S -четвертое квантовое число, которое характеризует состояние электрона в атоме. В соответствии с *принципом Паули* в атоме не может быть двух электронов с одинаковой четверкой квантовых чисел. Состояния любых двух электронов должны различаться хотя бы одним квантовым числом.

Для классификации электронных состояний в зависимости от орбитального квантового числа *l* приняты следующие буквенные обозначения:

$$l \qquad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5$$

обозначение s p d f g h

Функцию с l = 0 называют s-функцией, с l = 1 - p-функцией, с l = 2 -d-функцией и т.д. В обозначении атомной орбитали указывается не только угловая зависимость соответствующей волновой функции, но также и ее главное

квантовое число - ns, np, nd, nf и т.д. Орбитали с n=1 называют К-оболочкой, с n=2 -L-оболочкой, с n=3 -М-оболочкой и т.д. Максимальное число электронов в К-оболочке равно 2 -(1s²), в L-оболочке равно 8 -(2s²2p⁶), М-оболочка содержит 18 электронов -(3s²3p⁶3d¹⁰), N-оболочка содержит 32 электрона - (4s²4p⁶4d¹⁰4f¹⁴).

В атомной спектроскопии стационарные состояния атома принято называть *термами*. Согласно (1.15) энергия термов атома водорода определяется постоянной Ридберга и главным квантовым числом n. При этом каждому значению энергии соответствует не одна, а несколько волновых функций, другими словами, одно и то же значение энергии может Такие состояния называются реализовываться в разных состояниях. вырожденными. Определим кратность вырождения, а именно, - сколько волновых функций описывают состояния с одинаковым значением энергии E_n. Вследствие сферической симметрии все пространственные направления в атоме эквивалентны. Это приводит к тому, что все состояния с разными значениями магнитного квантового числа т имеют одинаковую энергию (вырождены). Поскольку число таких состояний равно (21+1) и для каждого значения n орбитальное квантовое число принимает значения 0, 1, 2,....n-1, то в общем случае каждому значению n соответствует n² волновых функций, так как

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \tag{1.24}$$

Учитывая, что для каждого значения n, l, m] возможны два состояния с разными значениями магнитного спинового квантового числа m_s , то каждый терм атома водорода вырожден $2n^2$ раз. Если же учесть, что многие ядра обладают собственным механическим моментом (спин ядра) I, и число состояний с разными значениями проекции спинового момента ядра равно (2I+1), то число вырожденных состояний станет равным $2n^2(2I+1)$.

Свойства атомов зависят от пространственного распределения электронной плотности, которое определяется видом волновой функции. Вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства зависит как от радиальной $R_{nl}(r)$, так и от угловой $Y_{lm}(\theta, \phi)$ частей атомной орбитали. Рассмотрим более подробно сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (формула (1.12)). Как можно видеть, эти функции являются комплексными. Между тем в большинстве случаев удобнее работать с действительными функциями. Согласно принципу суперпозиции, если две волновые функции описывают состояние системы, то их линейная комбинация также будет решением уравнения Шредингера с тем же собственным значением. Используя линейные комбинации сферических гармоник с одним и тем же значением l, можно получить, например,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}}\sin\theta\cos\phi$$
(1.25)

Поскольку (sin θ cos φ) выражает угловую зависимость *x*-компоненты радиуса-вектора **r**, линейная комбинация (1.25) описывает угловую зависимость орбитали, которую естественно назвать атомной орбиталью p_x. Аналогичным образом, составляя соответствующие линейные комбинации сферических гармоник Y_{lm}, можно получить угловые зависимости, соответствующие функциям p_y, p_z, а также пяти d-орбиталям (Таблица 1).

Таблица 1

Угловая зависимость атомных орбиталей

орбитали	линейные комбинации	угловая зависимость
S	Y ₀₀	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
$p_{\mathcal{Z}}$	<i>Y</i> ₁₀	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos heta$
p_X	$\sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{11}+Y_{1-1})$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi$

$$\begin{array}{ccccc} p_{y} & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) & \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi \\ \\ d_{z^{2}} & Y_{20} & \sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^{2}\theta - 1) \\ \\ d_{xz} & \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{21} + Y_{2-1}) & \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin2\theta\cos\varphi \\ \\ d_{yz} & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{21} - Y_{2-1}) & \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin2\theta\sin\varphi \\ \\ d_{x^{2} - y^{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}}(Y_{22} + Y_{2-2}) & \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^{2}\theta\cos2\varphi \\ \\ d_{xy} & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{22} - Y_{2-2}) & \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\sin^{2}\theta\sin2\varphi \end{array}$$

Орбитали d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ имеют угловую зависимость, которая совпадает с угловой зависимостью координатных индексов z^2 , xy, xz, yz, x^2-y^2 , соответственно.

1.2 Расчет среднего расстояния между электроном и ядром в атоме водорода

Зная полную волновую функцию системы Ψ, можно вычислить любые ее свойства. Так, если какой-то физической величине f соответствует квантовомеханический оператор F, то среднее значение этой физической величины будет определяться интегралом

$$\overline{f} = \int \Psi * \stackrel{\wedge}{F} \Psi dv \tag{1.26}$$

Найдем среднее расстояние между ядром и электроном в основном состоянии атома водорода. Волновая функция этого состояния имеет вид

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_o}\right)^{3/2} e^{-r/a_o}$$
(1.27)

Используя определение (1.26), найдем

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

Используя формулу для интеграла вида

$$\int_{0}^{\infty} x^{k} e^{-ax} dx = \frac{k!}{a^{k+1}} , \qquad (1.28)$$

получим для среднего расстояния электрона от ядра в основном состоянии атома водорода значение, равное полутора радиусам первой боровской орбиты $\bar{r} = \frac{3}{2}a_o$.

Сравним это значение с наиболее вероятным положением электрона в атоме. Вероятность нахождения электрона в пространстве между значениями г и (r+dr) составляет

$$\int_{0}^{\pi 2\pi} \int_{0}^{\pi 2\pi} |\Psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)|^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \int_{0}^{\pi 2\pi} \int_{0}^{\pi 2\pi} [Y_{lm}(\vartheta, \varphi)]^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \qquad (1.29)$$

Плотность вероятности нахождения электрона от ядра на расстоянии r в основном 1s- состоянии равна

$$P(r) = \left[R_{nl}(r)\right]^2 r^2 = \frac{1}{a_o^3} r^2 e^{-2r/a_o}$$
(1.30)

Максимальное значение этой функции, соответствующее наиболее вероятному положению электрона, может быть найдено из экстремума

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{2r}{a_o^3} e^{-2r/a_o} - \frac{2r^2}{a_o^4} e^{-2r/a_o} = 0; \qquad r_{\text{Bep}} = a_o \qquad (1.31)$$

Таким образом, наиболее вероятное расстояние электрона от ядра точно совпадает с радиусом первой боровской орбиты.

2. Многоэлектронные атомы

2.1 Классификация атомных состояний. Квантовые числа полного орбитального и спинового моментов

Распределение электронов по орбиталям с указанием значений главного квантового числа n, орбитального квантового числа l и количества s-, p-, d- и f-электронов называется электронной конфигурацией атома. Например, электронная конфигурация атома водорода - 1s¹ (это основное состояние), но атом водорода может находиться в возбужденном состоянии - в электронных конфигурациях типа 2s¹, 2p¹, 3s¹ и т.д. Электронная конфигурация атома лития - 1s²2s¹. Возбужденные состояния атома лития могут быть представлены конфигурациями 1s²2p¹, 1s¹2p¹3s¹, 1s²3s¹ и т.д. Электроны, которые занимают орбитали с одинаковыми квантовыми числами п и 1, называются эквивалентными. Например, два электрона в конфигурации 2p² - эквивалентны, а в конфигурации 2p¹3p¹ два электрона неэквивалентны.

Выше речь шла о квантовомеханическом описании состояний одного электрона. Если электронов в атоме много, то в поведении такой системы появляются особенности, которые нельзя вывести из прежних положений квантовой механики, И потому ИХ следует рассматривать как самостоятельные квантовомеханические постулаты. Физический смысл имеют теперь полный орбитальный момент L и полный спиновый *момент* S всей совокупности электронов, которые для сравнительно легких атомов являются интегралами движения. Волновые функции атома являются в этом случае решениями уравнений типа (1.8), (1.9) для операторов \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z и определяются квантовыми числами: L полного орбитального момента, S - полного спинового момента, M_L проекции L_z полного момента и M_S - проекции S_z полного спинового момента. Квантовые числа M_L и M_S могут принимать дискретный ряд значений

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L,$$
 всего $2L+1$ значений (2.1)

$$M_{S} = S, S - 1, S - 2, \dots - S,$$
 всего $2S + 1$ значений (2.2)

Абсолютные значения полных моментов - величины квантованные, равные

$$|L| = \hbar \sqrt{L(L+1)}$$
 и $|S| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$.

Для замкнутых оболочек s², p⁶, d¹⁰, f¹⁴ и т.д. L и S равны нулю, и при вычислении L и S для различных электронных конфигураций необходимо рассматривать электроны только в незаполненных оболочках. Для двух электронов с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 квантовое число L принимает значения

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots, |l_1 - l_2|.$$
(2.3)

Если имеется три электрона с l_i≠0, то сложение моментов можно произвести путем последовательного сложения вначале l_i для двух электронов и потом сложения каждого из полученных значений L с l₃.

Квантовое число полного спина может принимать следующие дискретные значения

$$S = N/2, N/2-1, N/2-2,.....1/2$$
 (или 0), (2.4)

где N -число электронов в незамкнутой оболочке. В зависимости от того, является ли N четным или нечетным, значения N, соответственно, будут целыми или полуцелыми.

Совокупность состояний с одними и теми же значениями L и S (но разными M_L и M_S) называется атомным *термом*.

По аналогии с буквенными обозначениями орбиталей в атоме водорода термы с различными *L* обозначаются следующим образом

 L
 0
 1
 2
 3
 4
 5

 обозначение
 S
 P
 D
 F
 G
 H

Каждый терм вырожден, так как проекции L и S могут принимать разные значения (2.3), (2.4). При заданном значении суммарного спина S число возможных проекций полного спинового момента на направление магнитного поля равно (2S +1). Если, к примеру, S =1 (M_S =1, 0, -1), z-компонента спинового углового момента может быть направлена вдоль поля, перпендикулярно полю и против поля. Степень вырождения терма по спину называется *мультиплетностью* терма, которая указывается в символе терма слева наверху.

Например, для двух неэквивалентных p-электронов $l_1 = 1$, $l_2 = 1$, L = 2, 1, 0. Соответствующие термы будут D, P, S. Квантовое число S будет равно 1, 0. Следовательно, мультиплетность будет равна 3 и 1, и возможные термы будут..³D, 1D, 3P, 1P, 3S, 1S.

2.2. Спин-орбитальные взаимодействия. Квантовое число полного момента

Описанные выше правила сложения моментов производились по схеме, которую принято называть *связью Рассел-Саундерса* (LS-связь). Каждому терму с заданными L и S отвечают несколько возможных значений полного момента J=L+S, причем величины |J|, так же, как и |L|, |S|, квантуются

$$\left|J\right| = h\sqrt{J(J+1)}, \qquad (2.5.)$$

где J является *квантовым числом полного углового момента атома* и принимает только положительные целые и полуцелые значения

$$J=L+S, L+S-1, \dots, |L-S|.$$
 (2.6)

Проекция полного момента J на ось z принимает дискретный ряд значений

$$M_{J}=J, J-1, J-2,...,J$$
 (2.7)

то есть всего значений равно (2J +1).

Все эти состояния в рассматриваемом приближении вырождены, имеют одинаковую энергию. Между тем полный орбитальный и спиновый моменты количества движения в атоме не независимы друг от друга, так как с каждым из них связан магнитный момент, создаваемый этими движениями. Взаимодействия полей, магнитных создаваемых ЭТИМИ моментами, С спин-орбитальным взаимодействием. учетом называется спинорбитального взаимодействия два направления спина - вдоль орбитального магнитного поля и противоположное ему - становятся неравноправными, и соответствующие им состояния различаются на величину порядка энергии спин-орбитального взаимодействия.

Оператор энергии взаимодействия спина электрона с магнитным полем его орбитального движения в атоме выводится в релятивистском приближении из уравнения Дирака и имеет вид

$$H_{so} = \xi(r) \stackrel{\wedge}{l} \stackrel{\wedge}{s}, \qquad \qquad \xi(r) = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r}, \qquad (2.8)$$

где *V*(*r_i*) - потенциал кулоновского поля ядра. Постоянная спин-орбитальной связи для электронов определенной конфигурации равна

$$\zeta_{nl} = \hbar^2 \int \xi(r) R_{nl}^2(r) r^2 dr.$$
 (2.9)

В случае LS связи оператор спин-орбитального взаимодействия можно свести к виду

$$\stackrel{\wedge}{H}_{so} = \lambda \stackrel{\wedge}{L} \stackrel{\wedge}{S} \tag{2.10}$$

где λ - называется константой спин-орбитальной связи атома (или иона). Константа λ играет важную роль в квантовой химии и теории физических методов исследования молекул. В отличие от аналогичной константы для одного электрона λ может быть как положительной, так и отрицательной. При $\lambda > 0$ наиболее низкой из компонент мультиплетного уровня является уровень с наименьшим возможным J , то есть J = |L - S|. Если же $\lambda < 0$, то наиболее низким является уровень с J = L + S. Величину λ удобно определять из эмпирических данных на основе *правила интервалов Ланде* (2.11) для разности энергий двух соседних подуровней с разными J

$$\Delta E_J = \frac{1}{2} \lambda \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right]$$
(2.11)

которое нетрудно получить, подставляя в (2.12) (которое нетрудно получить из (2.10)) собственные значения, отвечающие собственным состояниям операторов J², L², S²

$$\hat{H}_{so} = \frac{1}{2}\lambda[\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2]$$
(2.12)

Рассмотрим в качестве примера терм ³D, для которого *L*=2, *S*=1, значит *J*=3, 2, 1. Поэтому $\Delta E_3 = 2\lambda$, $\Delta E_2 = -\lambda$, $\Delta E_1 = -3\lambda$.

Таблица 2.1

Значение константы спин-орбитальной связи для ионов переходных металлов в основном состоянии

	элект-				элект-		
ион	ронная конфигу рация	Основной терм	λ, см- 1	ИОН	ронная конфигу рация	Основной терм	λ, см ⁻ 1
Ti ³⁺	d1	2 _D	154	Mn ²⁺	d5	6S	0
V3+	d2	3 _F	104	Fe ³⁺	d ⁵	6 _S	0
V2+	d ³	4_{F}	55	Fe ²⁺	d6	5 _D	-100
Cr ³⁺	d ³	4_{F}	87	Co ²⁺	d7	4_{F}	-180
Cr ²⁺	d ⁴	5 _D	57	Ni ²⁺	d8	3_{F}	-335
Mn ³⁺	d ⁴	5 _D	85	Cu ²⁺	d9	3 _D	-852

В таблице 2.1 приведены значения констант спин-орбитальной связи для некоторых ионов, из которой видно, что λ больше 0 для конфигураций dⁿ где n меньше 5, и λ меньше 0, если n больше 5.

Спин-орбитальные эффекты в комплексах многих ионов переходных металлов по величине значительно превышают соответствующие взаимодействия в органических свободных радикалах, и они существенны для понимания, в частности, явления электронного парамагнитного резонанса.

В тяжелых атомах спин-орбитальное взаимодействие может быть сравнимо с энергией кулоновского взаимодействия электронов, и в этом случае отдельное суммирование орбитальных моментов электронов в полный момент L и спинов электронов в полный спин S необоснованно.

Подобная ситуация реализуется, например, и в случае двухэлектронной системы, если один из электронов возбудить на очень высоколежащую орбиту. Тогда расстояние между электронами будет весьма значительным и кулоновское взаимодействие небольшим, по порядку величины сравнимым со спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае энергетические состояния атома необходимо определять с одновременным учетом как спинорбитального взаимодействия, так И кулоновского отталкивания. Приближение Рассела-Саундерса при увеличении атомного номера (при Z 30) становится неприменимым, и теперь необходимо вначале суммировать спиновый и орбитальный моменты каждого электрона j_i=l_i+s_i, а полученные полные моменты каждого электрона суммировать между собой. Такое приближение называется *jj* - связью. Оно реализуется для атомов свинца, олова, германия.

2.3 Термы многоэлектронных атомов. Правила Гунда

Как отмечалось выше, определенное энергетическое состояние атома называется атомным *термом*. Классификация термов (в приближении LS - связи) осуществляется в соответствии с величинами орбитального, спинового

и полного моментов атома. Символически терм обозначают следующим образом - ^{2S+1}LJ, где *слева* вверху записывается *мультиплетность* состояния, *справа* внизу - *квантовое число полного момента* атома. Для данной конфигурации атома могут существовать несколько термов, порядок расположения которых по энергии определяется эмпирическими правилами Гунда.

1. Наименьшей энергией обладает терм с наибольшей мультиплетностью.

2. Среди термов с одинаковой мультиплетностью более стабильным будет тот, который имеет наибольшее значение *L*.

3. Если оболочка (типа nl) заполнена ≤ половины, то более стабильным будет терм с минимальным значением *J*. Если оболочка заполнена более, чем наполовину, наименьшей энергией будет обладать терм с максимальным *J*.

Правила Гунда применимы только для определения терма основного состояния, и в этом случае их применение обосновано.

Для нахождения терма основного состояния атомов удобно пользоваться следующими правилами.

1. Записывается конфигурация незаполненных оболочек атома.

2. Электроны распределяются по соответствующим состояниям так, чтобы получить максимальные значения S и L, то есть составляется конфигурация с максимальным числом неспаренных спинов и максимально возможным числом электронов в ячейках с наибольшим значением магнитного квантового числа т

3. Квантовые числа тринеспаренных электронов суммируются и дают ML. Полученная наибольшая величина ML определяет величину квантового числа L.

4. По числу неспаренных электронов определяется квантовое число полного спинового момента S , а значит - мультиплетность терма 2S+1.

5. В соответствии с третьим правилом Гунда находится квантовое число J.

Используя эти правила, найдем термы основных состояний некоторых атомов и ионов, учитывая, что закрытые оболочки всегда имеют терм ¹S.

```
Атом азота N (1s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>)
```

$$2p^3$$

 $\uparrow \uparrow \uparrow$

1 0 -1 - квантовые числа тр

ML=0, S - состояние, S =3/2, следовательно, мультиплетность равна 4. J =3/2. Отметим, что в этом случае имеется только одно значение J с L =0, поскольку |L+S| = |L-S| = 3/2. В итоге имеем терм ${}^{4}S_{3/2}$.

Атом кислорода О (1s²2p⁴)

2р⁴ ↑↓ ↑ ↑ 1 0 -1 - квантовые числа - тр

 M_L =1, отсюда - P-состояние. S =1, значит мультиплетность равна 3. Возможные значения J = 2, 1, 0. Для закрытых оболочек L и S равны нулю. Открытая оболочка заполнена более, чем наполовину, следовательно, выбирается максимальное значение J =2. В итоге терм основного состояния атома кислорода - ${}^{3}P_{2}$.

Атом хрома имеет незаполненную внешнюю оболочку 3d54s1.

Суммирование квантовых чисел m1 дает $M_L=0$, следовательно, имеем L=0, отсюда - S -состояние. Квантовое число полного спина S=3, значит мультиплетность равна 7. Имеется единственное значение J=3, в итоге терм основного состояния атома хрома - $7S_3$.

Для основного состояния иона ванадия V³⁺ незаполненная оболочка-(3d²). Клеточная диаграмма этой частицы будет иметь вид

3d2

↑ ↑ 2 1 0 -1 -2 - (m]). Суммирование квантовых чисел m] даст квантовое число M_L =3, квантовое число полного спина *S*=1. Квантовое число полного момента J принимает ряд значений -J =4, 3, 2. Отсюда возможные термы - ³F₄, ³F₃, ³F₂. Согласно третьему правилу Гунда терм с наинизшей энергией будет ³F₂, поскольку оболочка заполнена менее, чем наполовину.

2.4 Таблица микросостояний атомов

Описанные выше правила позволяют определить только терм основного состояния. Для нахождения всех возможных термов данной электронной конфигурации можно воспользоваться процедурой, понятной из приведенной ниже таблицы 2.2. всех возможных микросостояний для конфигурации p^2 атома углерода. Эти микросостояния определяются различными значениями M_L и M_S , которые получаются суммированием всех возможных квантовых чисел m₁ и m_s для двух p-электронов. Для каждого электрона орбитальное квантовое число l равно 1, следовательно, магнитные квантовые состояния *каждого электрона* будут принимать значения 1. 0. -1, и спиновые состояния *каждого электрона* будут определяться магнитным спиновым числом m_s = +1/2 и m_s = -1/2. Таким образом, магнитные квантовые числа полного орбитального момента атома M_L и полного спинового момента атома M_S будут принимать значения

 $M_L = 2, 1, 0, -1, -2,$ $M_S = 1, 0, -1$

Каждая клетка таблицы 2.2 соответствует состоянию с определенными M_L и M_S , причем данным значениям M_L и M_S могут соответствовать несколько

микросостояний с различными m_{li} и m_{si} . Так, например, состояние с $M_L=2$ и $M_S=1$ может быть получено единственным способом, когда оба электрона имеют $m_{l1}=m_{l2}=1$ и $m_{s1}=m_{s2}=1/2$. Для $M_L=0$ и $M_S=0$ существует три возможных микросостояния

- 1. m₁=m₁2=0, m_{s1}=1/2, m_{s2}=-1/2;
- 2. $m_{11}=1$, $m_{12}=-1$, $m_{s1}=1/2$, $m_{s2}=-1/2$;
- 3. $m_{11}=-1$, $m_{12}=1$, $m_{s1}=1/2$, $m_{s2}=-1/2$.

Таблица 2

Возможные мик	росостояния д	іля конф	игурации р 4
---------------	---------------	----------	-------------------------

	$M_S = 1$	0	-1
$M_L = 2$		(1+1-)	
1	(1+0+)	(1+0-)(1-0+)	(1-0-)
0	(1+-1+)	(1+-1-)(11+)(0+0-)	(11-)
-1	(-1+0+)	(-1+0-)(-1-0+)	(-1-0-)
-2		(-1+-1-)	

Необходимо учесть принцип тождественности частиц. Так как оба рассматриваемые р-электрона эквивалентны, то есть находятся в оболочке с одним и тем же значением главного квантового числа n, то их перестановка не должна приводить к новому состоянию. Из таблицы необходимо удалить наборы, не подчиняющиеся принципу Паули. Далее надо выделить совокупности состояний, отвечающих определенным значениям L и S. Так совокупность микросостояний с M_L =1, 0, -1 и M_S =1, 0, -1 соответствует терму с L=1 и S=1, или терму ³P. Далее выбирается другой набор , например, соответствующий максимальному значению M_L =2 и M_S =0 :

 $M_L=2, 1, 0, -1, -2;$ $M_S=0$

Этот набор относится к состоянию с L = 2, S = 0, что дает терм ¹D. После выделения микросостояний, принадлежащих термам ³P и ¹D, остается одно микросостояние с $M_L=0$ и $M_S=0$, что соответствует L = 0 и S = 0, и дает терм 1S.

В соответствии с правилами Гунда устойчивость полученных термов будет уменьшаться в направлении ${}^{3}P \rangle {}^{1}D \rangle {}^{1}S$. Терм ${}^{3}P$ девятикратно вырожден, терм ${}^{1}D$ -пятикратно вырожден, а терм ${}^{1}S$ является невырожденным. Для терма ${}^{3}P$ возможны значения J =2, 1, 0. Согласно третьему правилу Гунда энергетическая устойчивость термов имеет следующий порядок ${}^{3}P_{0}\rangle {}^{3}P_{1}\rangle {}^{3}P_{2}$. Термом основного состояния является терм ${}^{3}P_{0}$. Термы ${}^{1}D$ и ${}^{1}S$ имеют, соответственно, J = 2 и J =1, т.е. записываются как ${}^{1}D_{2}$ и ${}^{1}S_{0}$.

На рис.1 показано расположение термов для атома углерода в зависимости от кулоновских взаимодействий, с учетом спин-орбитальных взаимодействий, а также при помещении атома в магнитное поле (см. далее).



Рис.1

Отметим, что термы конфигураций, содержащих п эквивалентных электронов, совпадают с термами конфигураций, в которых не хватает п электронов до закрытой оболочки. Например, термы конфигураций p^2 и p^4 , d^1 и d^9 одинаковы. Так, для атома кислорода термы будут те же, что и для атома углерода (однако более стабильным теперь будет терм с наибольшим значением ${}^{3}P_2$). Это можно объяснить, рассматривая остающиеся до полного заполнения оболочки вакансии как положительные *дырки* в полностью заполненной электронами конфигурации. Так как энергия взаимодействия между заряженными частицами пропорциональна произведению зарядов, то взаимодействие между электронами будет тождественно взаимодействию между *дырками*.

Что касается обращения мультиплетов (возникших за счет спинорбитального взаимодействия) в атоме кислорода по сравнению с углеродом, то тут можно порассуждать следующим образом. Выше мы видели, что согласно правилу интервалов Ланде (2.11) разность энергий соседних подуровней в мультиплете пропорциональна значению полного момента атома: $\Delta E = \lambda J$. Порядок же расположения подуровней в мультиплете зависит от знака константы спин-орбитальной связи λ . При рассмотрении терма ³D мы видели, что если λ положительна, то наинизшим будет мультиплет с наименьшим J. Для оболочек, заполненных менее, чем наполовину, λ 0, и, значит, наименьшим по энергии будет мультиплет с меньшим J. Если же $\lambda \langle 0$, как это имеет место у оболочек, заполненных более, чем наполовину, то наинизшим будет мультиплет с наибольшим J.

Изменение знака λ при переходе от оболочек, заполненных менее, чем наполовину, к оболочкам, заполненным более, чем наполовину, можно объяснить следующим образом. Спин-орбитальное взаимодействие обусловлено взаимодействием спинового магнитного момента атома с магнитным полем, которое возникает вследствие орбитального движения

электронов. В первом случае орбитальное движение в атоме создается электронами, во втором случае - *дырками*. При одинаковом характере движения дырки создают магнитное поле, направленное в сторону, противоположную по сравнению с полем, создаваемым движением электронов. Поскольку энергия взаимодействия

спинового магнитного момента с магнитным полем зависит от направления магнитного поля, это приводит к изменению знака константы спинорбитального взаимодействия.

3. Атом в магнитном поле

Поведение атомно-молекулярных систем в магнитных полях позволяет получить уникальную информацию о строении вещества. Среди многих физических методов исследования структуры молекул методы ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса занимают особенно почетное место.

3.1. Магнитные моменты многоэлектронного атома

По аналогии с орбитальным и спиновым моментами одноэлектронного атома (1.21) для многоэлектронного атома орбитальный магнитный момент и спиновый магнитный момент можно записать в виде

$$\mu_L = \gamma L = \sqrt{L(L+1)}\beta_M, \qquad \mu_S = 2\gamma S = 2\sqrt{S(S+1)}\beta_M$$

Полный магнитный момент µJ складывается из спинового и орбитального моментов:

ИЛИ

$$\vec{\mu}_J = -\{ \left| \vec{\mu}_L \right| \cos(\vec{L} \vec{J}) + \left| \vec{\mu}_S \right| \cos(\vec{S} \vec{J}) \} \vec{J}_{|J|}.$$

Используя формулы скалярного произведения и соотношения

$$(SJ) = \frac{\hbar^2}{2} \{ (J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)) \};$$

$$(LJ) = \frac{\hbar^2}{2} \{ J(J+1) + L(L+1) - S(S+1) \},$$

перепишем момент в виде

$$\vec{\mu}_J = -\gamma g \vec{J},$$

где

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

называется фактором Ланде.

3.2 Эффект Зеемана

Ранее нами были рассмотрены энергетические состояния атома термы. Энергия термов зависит от квантовых чисел L, S и J, но не зависит от магнитного квантового числа MJ, которое определяет проекцию полного момента J на направление магнитного поля, то есть терм (2J+1) - кратно вырожден по значениям MJ. При помещении атома в магнитное поле вырождение снимается, и энергия терма становится зависимой от квантового числа проекции полного момента атома MJ.

Из классической физики известно, что энергия взаимодействия магнитного момента µ с магнитным полем В может быть записана в виде

$$E_{\rm int} = -\stackrel{\rightarrow}{\mu}_J \stackrel{\rightarrow}{B}$$

Выбирая ось z вдоль поля, соответствующий гамильтониан можно представить в форме

$$H_{\rm int} = \gamma g \stackrel{\wedge}{J}_z B.$$

Если магнитное поле невелико, т.е. энергия его взаимодействия со спиновым и орбитальным магнитными моментами меньше, чем энергия их взаимодействия друг с другом, то связь *LS* сохраняется. В этом случае для

нахождения средних значений оператора J_Z можно использовать теорию возмущений первого порядка, которая приводит к выражению для энергии взаимодействия магнитного момента µJ с полем В :

$$E_{\rm int} = \gamma g \langle J_z \rangle B = \gamma g \hbar B M_J = g \beta_m M_J B.$$

Как видно, магнитное поле снимает вырождение по M_J , причем величина расщепления пропорциональна приложенному полю. Каждый уровень с квантовым числом расщепляется магнитным полем на (2J+1) подуровень. На рис.1 показано расщепление спектральных линий атома углерода с учетом различных эффектов взаимодействия в атоме, а также в магнитном поле.

4. Метод самосогласованного поля Хартри для атомов

В отличие от атома водорода для многоэлектронных атомов с n электронами гамильтониан включает члены, которые учитывают кулоновские взаимодействия электронов между собой

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i}^{n} \nabla_i^2 - \sum_{i} \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}}$$
(4.1)

Здесь первый член - оператор кинетической энергии электронов, второй - оператор потенциальной энергии взаимодействия п электронов с ядром, r_i – расстояние электрона от ядра атома, r_{ij} –расстояние между электронами і и j, последняя сумма - оператор энергии межэлектронного отталкивания.

Одним из наиболее эффективных методов решения задач квантовой химии является *метод самосогласованного поля* Хартри. Идея 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 вида 1/*rij*, зависящий от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона.

Полная волновая функция в методе Хартри записывается в виде произведения волновых функций $\phi_i(i)$ отдельных электронов:

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)...\varphi_n(n)$$
(4.2)

Форма этого соотношения предполагает взаимную независимость функций $\phi_i(i)$ и, следовательно, независимость движения каждого электрона в атоме от всех остальных. Согласно вариационному принципу энергия системы *E*, вычисленная с приближенной функцией (4.2), будет всегда выше истинного значения гамильтониана

$$E = \sum_{i=1}^{n} \int \varphi_{1}(1)\varphi_{2}(2).\varphi_{n}(n) \left\{ -\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} - \frac{Ze^{2}}{r_{i}} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)}^{n} \frac{e^{2}}{r_{ij}} \right\} \varphi_{1}(1)\varphi_{2}(2)..\varphi_{n}(n)d\tau_{1}.d\tau_{n}$$

$$(4.3)$$

(Здесь знак суммирования по *i* вынесен за знак интеграла.)

В этом выражении первые два члена в фигурных скобках зависят только от координат i -го электрона, а третий член зависит одновременно от координат i -го и j -го электронов. Учитывая ортонормированность функций $\varphi_i(i)$ выражение (4.3) можно переписать в следующем виде:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \left\{ \int \varphi_{i}(i) \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} - \frac{Ze^{2}}{r_{i}} \right] \varphi_{i}(i) d\tau_{i} + \frac{e^{2}}{2} \sum_{j(\neq i)}^{n} \iint \frac{\varphi_{i}^{2}(i) \varphi_{j}^{2}(j)}{r_{ij}} d\tau_{i} d\tau_{j} \right\}$$
(4.4)

или

$$E = \sum_{i=1}^{n} H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{n} \sum_{j(i \neq j)}^{n} J_{ij}$$
(4.5)

где введены обозначения

$$H_{ii} = \int \varphi_i(i) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \varphi_i(i) d\tau_i, \qquad (4.6)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \varphi_i^2(i) r_{ij}^{-1} \varphi_j^2(j) d\tau_i d\tau_j \,. \tag{4.7}$$

Здесь *H_{ii}*, называемый *интегралом остова*, представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Интеграл *Jij* называется *кулоновским интегралом* и представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях φ_i и φ_j . Неизвестные электронные волновые функции φ_i находят, минимизируя выражение для энергии (4.5) методом неопределенных множителей Лагранжа. Для этого составляется новая функция

$$\Phi = E - \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} \varepsilon_{ij} \int \varphi_{i} \varphi_{j} d\tau = E - \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i} \int \varphi_{i}^{2} d\tau, \qquad (4.8)$$

где коэффициенты є_і называются множителями Лагранжа. При этом множителями Лагранжа будут собственные значения энергии электрона на і–ой орбитали (є_i), а дополнительными условиями при нахождении экстремума функционала (4.8) являются условия ортонормированности функций φ_i

$$\int \varphi_i \varphi_j d\tau = \delta_{ij} \,. \tag{4.9}$$

Равенство нулю первой вариации δΦ является необходимым условием экстремальности, из которого находятся функции φ_i:

$$\delta \Phi = \delta E - \delta \left(\sum_{i}^{n} \varepsilon_{i} \int \varphi_{i}^{2} d\tau \right) = 0.$$
(4.10)

Проводя варьирование в (4.4) по функциям фі , получаем из выражения (4.10)

$$\sum_{i=1}^{n} \int \delta \varphi_{i}(i) \left\{ \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \nabla_{i}^{2} - \frac{Ze^{2}}{r_{i}} \right] + e^{2} \sum_{j(\neq i)}^{n} \int \frac{\varphi_{j}^{2}}{r_{ij}} d\tau_{j} - \varepsilon_{i} \varphi_{i}(i) \right\} d\tau_{i} = 0.$$

$$(4.11)$$

В выражении (4.11) левая часть равняется нулю для любых вариаций всех δφ_i (i=1,2,...) только в том случае, если равны нулю одновременно коэффициенты при всех δφ_i, то есть справедливы уравнения вида

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i).$$
(4.12)

Уравнения (4.12) впервые были получены Хартри и названы его именем. Такие уравнения называются также *одноэлектронными уравнениями*. Из вида этих уравнений следует, что є_і описывает энергию электрона на і -ой орбитали атома с гамильтонианом Хартри, представленным в фигурных скобках в уравнении (4.12). Гамильтониан Хартри для і -го электрона отличается от точного гамильтониана і-го электрона в атоме заменой электростатического взаимодействия электронов эффективным потенциалом

$$V_{eff}(\overrightarrow{r_i}) = e^2 \sum_{j(\neq i)}^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} d\tau_j, \qquad (4.13)$$

который представляет собой усредненное электростатическое взаимодействие i -го электрона со всеми остальными электронами. Из формулы (4.12) нетрудно получить выражение для энергии электрона на i - ой орбитали. Умножим каждое из уравнений (4.12) слева на $\varphi_i(i)$ и проинтегрируем полученное соотношение по координатам i -го электрона по всему пространству. Тогда с учетом обозначений (4.6) и (4.7) получим выражение орбитальных энергий через остовной и кулоновские интегралы:

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j(\neq i)}^n J_{ij} \,. \tag{4.14}$$

Учитывая (4.13), выражение для полной энергии можно записать в другом виде:

$$\mathbf{E} = \sum_{i}^{n} \varepsilon_{i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{\substack{j=1\\(i \neq j)}}^{n} J_{ij}.$$
 (4.15)
Каждое из уравнений системы (4.12) содержит координаты одного і-го электрона, но чтобы его составить, нужно знать заранее потенциал Veff, который зависит от искомых функций $\phi_j(j)$ (j≠i). Устранить эту трудность можно, использовав метод последовательных приближений. В качестве начальных волновых функций фі берут какие-либо пробные орбитали фі⁽⁰⁾, например, орбитали водородоподобного атома. С исходным набором функций $\phi_i^{(0)}$ рассчитываются интегралы (4.6) и (4.7), а затем решаются уравнения (4.12) для каждого і. Найденные таким образом функции первого приближения $\phi_i^{(1)}$ используются для нахождения соответствующих энергий межэлектронного взаимодействия. Обычно новые величины энергий сильно отличаются от первоначальных, что связано с неточностью исходных функций $\phi_j^{(0)}$. Поэтому далее находят функции следующего приближения $\phi_i^{(2)}$ и т.д. Критерием получения достаточно хороших функций ϕ_i является совпадение с заданной точностью величин (4.13), рассчитанных для $\phi_i^{(n)}$ и $\phi_i^{(n+1)}$, то есть потенциалы (4.13) должны быть *согласованы* с функциями φ_i. Такой метод последовательных приближений носит название *метода* самосогласованного поля (ССП) (Self-Consistent field-(SCF)). Идея метода самосогласованного поля широко используется в квантовой химии.

Потенциал (4.13) в общем случае не является сферически симметричным, он зависит от углов θ и φ. Учет несферичности потенциала - достаточно сложная задача, а полученные поправки не приводят к существенному улучшению конечного результата. В связи с этим используют обычно усредненное по всем направлениям потенциальное поле, т.е. потенциал (4.13) заменяется сферически симметричным потенциалом.

$$\overline{V_{eff}(r_i)} = \sum_{j(\neq i)}^n \frac{e^2}{4\pi} \iiint \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i d\tau_j, \qquad (4.16)$$

где интегрирование в отличие от (4.13) ведется еще и по угловым переменным i-го электрона.

В приближении (4.16) волновая функция многоэлектронного атома сохраняет вид водородоподобной функции

$$\varphi_i = R_i(r)Y_i(\theta, \varphi) \quad , \tag{4.17}$$

который позволяет классифицировать атомные орбитали Хартри по типу функций *s* ,*p*, *d* и т.д., как и в одноэлектронном атоме.

Таким образом, для нахождения решений уравнений Хартри необходимо найти только радиальную функцию $R_i(r)$. Функции $R_i(r)$ должны быть решениями уравнения

$$\frac{d^{2}R_{i}}{dr^{2}} + \frac{2}{r}\frac{dR_{i}}{dr} + \left[\frac{2E}{a_{0}e^{2}} + \frac{2Z}{a_{0}r} + \frac{l(l+1)}{r^{2}} + \sum_{j(\neq i)}^{n}\int\frac{\varphi_{j}^{2}}{r_{ij}}r_{i}^{2}\sin\theta_{i}d\theta_{i}d\varphi_{i}d\tau_{j}\right]R_{i} = 0$$
(4.18)

Эти интегродифференциальные уравнения значительно сложнее, чем уравнения для водородоподобного атома, и их приходится решать численным интегрированием. В связи с этим волновая функция получается не в аналитической форме, а в виде таблиц численных значений радиальной функции.

5. Волновые функции многоэлектронных атомных и молекулярных систем. Детерминант Слейтера и принцип Паули

Волновая функция любой п-электронной системы (атома или молекулы), должна учитывать как пространственные, так и спиновые переменные электрона. Эта функция должна удовлетворять следующим требованиям:

1. В соответствии с *принципом неразличимости* многоэлектронная волновая функция для системы электронов должна удовлетворять требованию *антисимметричности* относительно взаимных перестановок

любых пар электронов (то есть функция должна менять знак при перестановке координат ξ_i , ξ_i любой пары электронов).

- 2. Волновая функция должна удовлетворять принципу Паули.
- 3. Волновая функция должна быть общей собственной функцией операторов S^2 , S_z .
- Волновая функция должна иметь трансформационные свойства базиса неприводимого представления точечной группы пространственной симметрии гамильтониана системы.

Подчеркнем, что волновая функция состояний одного электрона, полученная решением уравнения Шредингера вида (1.1) с гамильтонианом (4.1), зависит от координат одного электрона и не зависит от спинового состояния электрона. Для многоэлектронного атома такие одноэлектронные состояния отдельных электронов были получены решением уравнения Хартри (4.12). Эти волновые функции, зависящие только от координат одного электрона, будем называть *координатными (пространственными)* волновыми функциями $\varphi(r) \equiv \varphi(x,y,z)$. Назовем термином *спин-орбиталь* $\phi_i(\xi)$ одноэлектронную волновую функцию *пространственных r* и *спиновых σ* переменных

$$\phi_i(\xi) \equiv \phi_i(r,\sigma). \tag{5.1}$$

Если оператор Гамильтона *явно* не зависит от спиновых переменных, то спин-орбиталь (полную волновую функцию ϕ состояния одного электрона с учетом его спинового состояния) с хорошей точностью можно представить в виде произведения функций, зависящих *отдельно* от пространственных $\varphi_i(r)$ и спиновых $\chi_i(\sigma)$ переменных.

$$\phi_i(\xi) = \varphi_i(r) \,\chi_i(\sigma) \tag{5.2}$$

В зависимости от двух проекций спинового момента спиновая волновая функция может принимать два значения, которые принято обозначать α и β. Таким образом, волновую функцию *i*-ой спин-орбитали для *к*-го электрона можно представить в виде

$$\phi_i(\xi) = \phi_i(\kappa) \alpha$$
 или $\phi_i(\xi) = \phi_i(\kappa) \beta$ (5.3)

В соответствии с принципом тождественности частиц волновая функция системы электронов должна быть антисимметрична относительно перестановки электронов местами, то есть она должна изменить знак при перестановке местами *любых двух электронов*. Для системы, состоящей из двух электронов, двигающихся независимо в поле положительно заряженного ядра, волновую функцию Ψ' можно записать в виде произведения спин-орбиталей первого электрона $\phi_1(1)$ и второго электрона $\phi_2(2)$

$$\Psi_1 = \phi_1(1)\phi_2(2)$$

Операция перестановки ведет к новой функции Ч"

$$\Psi_2 = \phi_1(2)\phi_2(1)$$

Антисимметричную волновую функцию можно получить в виде линейной комбинации Ψ_1 и Ψ_2

$$\Psi = \Psi_1 - \Psi_2 \tag{5.4}$$

Перестановка электронов в (5.4) меняет знак Ψ на обратный, что и является условием антисимметричности.

Последнее выражение (5.4) можно записать в виде определителя второго порядка

$$\Psi = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix}$$
(5.5)

Такой вид волновой функции удовлетворяет принципу неразличимости, поскольку перестановке любых двух электронов местами соответствует перестановка двух столбцов определителя, в результате чего он меняет свой знак, но не меняет величину.

Обобщая это определение, антисимметричную волновую функцию многоэлектронной системы, состоящей из n электронов, можно представить в виде определителя, подобного (5.5), который называется *детерминантом Слейтера* и который в литературе встречается в нескольких формах:

$$\Psi = \left[(n)! \right]^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_2(1)\phi_3(1)\dots\phi_n(1) \\ \phi_1(2)\phi_2(2)\phi_3(2)\dots\phi_n(2) \\ \dots \\ \phi_1(n)\phi_2(n)\phi_3(n)\dots\phi_n(n) \end{vmatrix} \equiv (5.6)$$

$$\equiv \left\| \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\dots\phi_n(n) \right\| \equiv$$
$$\equiv \left[(n)! \right]^{-1/2} \sum_p \varepsilon_p \prod_{i=1}^n \phi_i(Pi)$$

В последнем представлении ε_p может принимать значение (+1) или (-1) в зависимости от того, четная или нечетная перестановка P_i электронов i в произведении $\prod_{i=1}^{n} \phi_i(P_i)$.

Такой волновой функции удовлетворяет принципу ВИД тождественности электронов, поскольку перестановке любых двух соответствует перестановка столбцов электронов местами двух определителя, в результате чего он меняет свой знак, но не меняет величину.

Спин-орбиталь зависит от четырех квантовых чисел n, l, m, m_S , причем пространственная (координатная) часть зависит от n, l, m, a 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. И в этом случае две строки детерминанта окажутся тождественными, а определители такого типа равны нулю. Таким образом, представление волновой функции в виде

детерминанта удовлетворяет и принципу неразличимости электронов, и принципу Паули.

6. Детерминанты Слетера для различных состояний двухэлектронной системы

Рассмотрим представленные ниже определители Слетера для электронных конфигураций двухэлектронной системы, примером которой могут служить атом гелия и молекула водорода в основном и возбужденном состояниях



Для этих состояний (a-f) слетеровские детерминанты будут иметь вид

$${}^{1}\Psi_{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{1}(r_{2})\alpha(2) \\ \varphi_{1}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{1}(r_{2})\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1}(r_{1})\varphi_{1}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1}(r_{1})\varphi_{1}(r_{2}) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$(6.1)$$

$${}^{3}\Psi_{b} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{1}(r_{2})\alpha(2) \\ \varphi_{2}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{2}(r_{2})\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha(1)\alpha(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1) \alpha(2) [\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2) \varphi_2(r_1)]$$
(6.2)

$${}^{3}\Psi_{c} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{1}(r_{2})\beta(2) \\ \varphi_{2}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{2}(r_{2})\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{1}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \\ \varphi_{2}(r_{1}) & \varphi_{2}(r_{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(1) + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\beta(1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)]$$
(6.3)

$$\Psi_{d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{1}(r_{2})\beta(2) \\ \varphi_{2}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{2}(r_{2})\alpha(2) \end{vmatrix}$$
(6.4)

$$\Psi_{e} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{1}(r_{2})\alpha(2) \\ \varphi_{2}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{2}(r_{2})\beta(2) \end{vmatrix}$$
(6.5)

$${}^{1}\Psi_{f} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{2}(r_{1})\alpha(1) & \varphi_{2}(r_{2})\alpha(2) \\ \varphi_{2}(r_{1})\beta(1) & \varphi_{2}(r_{2})\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_{2}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) \left(\frac{\alpha(1)}{2} + \frac{\alpha(2)}{2} + \frac{$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(r_1) \varphi_2(r_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$
(6.6)

Здесь функции $\varphi_1(r_1)$ и $\varphi_2(r_2)$ - координатные волновые функции электрона с координатами r_1 и электрона с координатами r_2 в молекуле водорода (атоме гелия). Собственные функции Ψ_b , Ψ_c , Ψ_f оператора Гамильтона являются также собственными функциями операторов S^2 и S_z : $S^2 {}^1\Psi_a = S^2 {}^1\Psi_f = 0$; $S^2 {}^3\Psi_b = 2\hbar^2 {}^3\Psi_b$, $S^2 {}^3\Psi_c = 2\hbar^2 {}^3\Psi_c$ $S_z {}^1\Psi_a = S_z {}^1\Psi_f = S_z \Psi_e = S_z \Psi_d = 0$, $S_z {}^3\Psi_b = \hbar {}^3\Psi_b$, $S_z {}^3\Psi_c = -\hbar {}^3\Psi_c$

Однако Ψ_d , Ψ_e не являются собственными функциями оператора S^2 и, следовательно, не являются решениями уравнения Шредингера. Можно построить их линейные комбинации, которые являются собственными функциями операторов S^2 и S_z .

$${}^{1}\Psi_{d-e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{d} - \Psi_{e}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{1}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) + \varphi_{2}(r_{1})\varphi_{1}(r_{2})] \bullet [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)]$$

$${}^{3}\Psi_{d+e} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{d} + \Psi_{e}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \big[\varphi_{1}(r_{1})\varphi_{2}(r_{2}) - \varphi_{2}(r_{1})\varphi_{1}(r_{2}) \big] \bullet \big[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1) \big]$$

Для этих функций выполняются соотношения

$${}^{3}\Psi_{d+e} = \hbar^{2} {}^{3}\Psi_{d+e}, \quad \mathbf{S}_{\mathbf{z}} {}^{3}\Psi_{e} \mathbf{S}^{2} = 0 \quad \mathbf{S}^{2} {}^{1}\Psi_{d-e} = \mathbf{S}_{\mathbf{z}} {}^{1}\Psi_{d-e} = 0,$$

которые показывают, что ${}^{3}\Psi_{d+e}$ является функцией триплетного, а ${}^{1}\Psi_{d-e}$ - синглетного возбужденного состояния.

7. Различные приближения метода Хартри-Фока

7.1. Уравнения для спин-орбиталей общего вида

В методе Хартри-Фока полная волновая функция системы ищется не в виде простого произведения одноэлектронных функций, как в методе Хартри, а в форме слейтеровского детерминанта, образованного из спинорбитальных функций общего вида

$$\phi_i(\xi) = \phi_i^{\alpha}(r)\alpha(\sigma) + \phi_i^{\beta}(r)\beta(\sigma)$$
(7.1)

Запишем гамильтониан многоэлектронной системы в виде

$$H = \sum_{\mu=1}^{n} h(\mu) + \sum_{\mu \langle \nu}^{n} \frac{1}{r_{\mu\nu}},$$
(7.2)

$$h(\mu) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^{\ 2} - \frac{Ze^2}{r_{\mu}} \right]$$
(7.3)

где

Тогда выражение для среднего значения энергии такой системы будет иметь вид

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{n} H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{n} \sum_{j}^{n} (J_{ij} - K_{ij})$$
 (7.4)

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1)h(1)\phi_i(1)d\tau_1$$
 (7.5)

$$J_{ij} = e^2 \iint \phi_i^{*}(1) \phi_j^{*}(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^{*}(1) \phi_j^{*}(2) d\tau_1 d\tau_2$$
(7.6)

$$K_{ij} = e^2 \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i^*(2) \quad \phi_j^*(1) d\tau_1 d\tau_2$$
(7.7)

Ввиду условия $(J_{ii} - K_{jj}) = 0$ сумма в формуле (7.4) не содержит членов с i = j.

Как и прежде, экстремум функционала (7.4) находят методом неопределенных множителей Лагранжа с добавочными условиями ортогональности и нормировки

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \tag{7.8}$$

$$h(1)\phi_{i}(1) + \sum_{j}^{n} \int \phi_{j}^{*}(2)\phi_{j}(2)(1/r_{12})d\tau_{2}.\phi_{i}(1) - \sum_{j}^{n} \int \phi_{j}^{*}(2)\phi_{i}(2)(1/r_{12})d\tau_{2}.\phi_{j}(1) = \sum_{j}^{n} \phi_{j}(1)\varepsilon_{ji}$$
(7.9)

(Подобное уравнение получим и для $\phi_i^*(1)$).

Введя интегральные операторы вида

$$J_{j}(1)\phi(1) = \int \phi_{j}^{*}(2)\phi_{j} (2)(1/r_{12})d\tau_{2}.\phi(1)$$
(7.10)

$$K_{j}(1)\phi(1) = \int \phi_{j}^{*}(2)\phi \quad (2)(1/r_{12})d\tau_{2}.\phi_{j}(1)$$
(7.11)

Уравнения типа (7.9) можно записать более кратко

$$\left[h + \sum_{j}^{n} (J_{j} - K_{j})\right] \phi_{i} = \sum_{j}^{n} \phi_{j} \varepsilon_{ji}$$
(7.12)

$$\left[h^{*} + \sum_{j}^{n} (J_{j}^{*} - K_{j}^{*})\right] \phi_{i}^{*} = \sum_{j}^{n} \phi_{j}^{*} \varepsilon_{ij}$$
(7.13)

Если ввести эрмитов оператор вида

$$F = h + \sum_{j}^{n} (J_{j} - K_{j})$$
(7.14)

уравнение (7.9) можно переписать в более компактной форме

$$F\phi_i = \sum_{j}^{n} \phi_j \varepsilon_{ji} \qquad (i = 1, 2, \dots, n)$$
(7.15)

Уравнения (7.9) полностью определяют совокупность функций [ϕ_i]. Их называют уравнениями Хартри-Фока, соответствующими выбору полной волновой функции системы n электронов в виде слетеровского детерминанта. Эти уравнения записывались для спин-орбиталей общего вида (7.1).

7.2. Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей. Неограниченный метод Хартри-Фока

Современные варианты приближения Хартри-Фока основаны на допущении, согласно которому спин-орбитали $\phi_i(\xi)$ являются собственными функциями оператора s_z , то есть имеют вид

$$\phi_i(\xi) = \phi_i^{\ \alpha}(r)\alpha(\sigma)$$
 (i=1, 2, 3,.....p) (7.16)

или $\phi_{p+i}(\xi) = \phi_i^{\ \beta}(r)\beta(\sigma)$ (i=1, 2, ...,q; p+q=n) (7.17)

В этом случае мы имеем дело с разными координатными функциями для разных спинов. Детерминант Слетера в этом случае принимает вид

$$\Psi = \| \varphi_1^{\alpha}(1)\alpha(1)\varphi_2^{\alpha}(2)\alpha(2)...,\varphi_p^{\alpha}(p)\alpha(p)\varphi_1^{\beta}(p+1)\beta(p+1)..$$
$$....\varphi_q^{\beta}(n)\beta(n) \|$$
(7.18)

Среднее значение полной энергии системы в состоянии с волновой функцией (7.18) равно

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{n} H_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^{p} H_{i} + \sum_{i=p+1}^{n} H_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=1}^{p} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{p} \sum_{j=p+1}^{n} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=p+1}^{p} \sum_{j=p+1}^{n} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=p+1}^{n} \sum_{j=p+1}^{n} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$(7.19)$$

В результате варьирования этого функционала можно получить следующие канонические уравнения для пространственных орбиталей

$$F^{\alpha} \varphi_i^{\ \alpha} = \varepsilon_i^{\ \alpha} \varphi_i^{\ \alpha} \qquad (i=1, 2, \dots, p)$$
(7.20)

$$F^{\beta} \varphi_i^{\ \beta} = \varepsilon_i^{\ \beta} \varphi_i^{\ \beta} \qquad (i=1, 2,, q)$$
(7.21)

$$F^{\alpha} = h + \sum_{j=1}^{p} (J_{j}^{\alpha} - K_{j}^{\alpha}) + \sum_{j=1}^{q} J_{j}^{\beta}$$
(7.22)

$$F^{\beta} = h + \sum_{j=1}^{q} (J_{j}^{\beta} - K_{j}^{\beta}) + \sum_{j=1}^{p} J_{j}^{\alpha}$$
(7.23)

Здесь операторы J_j^{γ} и K_j^{γ} имеют форму (7.10) и (7.11).

Хотя в данном случае на спин-орбитали накладываются ограничения (в отличие от общей формы (7.1))

$$\phi_i(\xi) = \phi_i^{\ \alpha}(r)\alpha(\sigma)$$
 или $\phi_i(\xi) = \phi_i^{\ \beta}(r)\beta(\sigma)$
данный метод называентся неограниченный метод Хартри-Фока (НХФ)
или Unrestricted Hartree-Fock – (UHF).

7.3. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками

Для замкнутых оболочек p=q=n/2, на каждой пространственной орбитали находится по два электрона, уравнения (7.20), (7.21) полностью симметричны.

$$\varphi_i^{\ \alpha}(r) = \varphi_i^{\ \beta}(r) = \varphi_i^{\ (r)} \quad (i=1,2,...,n/2)$$
(7.24)

Детерминант в этом случае имеет следующий вид

$$\Psi = \| \phi_1 (1)\alpha(1)\phi_1 (2)\beta(2)...,\phi_{n/2} (n-1)\alpha(n-1)\phi_{n/2} (n)\beta(n) \|$$
(7.25)

Соответствующие формулы для среднего значения энергии и уравнений для пространственных орбиталей будут следующими

$$\langle E \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$$
 (7.26)

$$F \ \varphi_i = \varepsilon_i \ \varphi_i \tag{7.27}$$

$$F = h + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j)$$
(7.28)

$$J_{j}(1)\varphi(1) = \int \varphi_{j}^{*}(2)\varphi_{j}(2)(1/r_{12})dr_{2}.\varphi(1)$$
(7.29)

$$K_{j}(1)\phi(1) = \int \varphi_{j}^{*}(2)\varphi_{j}(1) (2)(1/r_{12})dr_{2}.\varphi_{j}(1)$$
(7.30)

7.4. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с незамкнутыми оболочками

В этом методе предполагается, что все занятые орбитали, за исключением верхних с неспаренными электронами, заняты двумя электронами с антипараллельными спинами.

Рассмотрим основное состояние n-электронной системы, электронная конфигурация которых состоит из *остова* с замкнутой оболочкой (содержащей 2n электронов) и незамкнутой оболочки. Остов описывается орбиталями ϕ_{s} , незамкнутая оболочка - набором орбиталей { ϕ_{m} }. Условимся обозначать орбитали остова индексами **r** и **s**, а внешние орбитали - индексами **m** и **n**. Индексы i и j будут относиться к обоим наборам орбиталей.

В общем случае системы с открытой оболочкой должны описываться многодетерминантной волновой функцией. Такое описание приводит к существенному усложнению расчетной процедуры. Положение облегчается тем, что для некоторых типов систем с открытой оболочкой возможно достаточно корректное однодетерминантное представление волновой функции.

Для систем с открытой оболочкой выражение для энергии имеет вид

$$E^{(O)} = 2\sum_{s} h_{s} + \sum_{s} \sum_{r} (2J_{sr} - K_{sr}) + f\left[2\sum_{m} h_{m} + f\sum_{m} \sum_{n} (2aJ_{mn} - bK_{mn})\right] + 2\sum_{s} \sum_{m} (2J_{sm} - K_{sm})^{(7.31)}$$

Здесь первая строка - энергия замкнутой оболочки остова, вторая - энергия внешней незамкнутой оболочки и третья - энергия взаимодействия внешней оболочки с остовом, интегралы определены равенствами (7.5) - (7.7). Парциальное число заполнения f незамкнутой оболочки равно отношению числа занятых спин-орбиталей к числу внешних спин-орбиталей (0 < f < 1), *а* и b - числовые параметры, значения которых зависят от электронной конфигурации и рассматриваемого состояния системы. Суммирование по *т* и n охватывает все внешние орбитали, частичное их заполнение учитывается при помощи параметра f. В общем случае процедура определения волновой функции состоит в нахождении связанного решения отдельных систем уравнений для закрытых и открытых оболочек. Трудности обусловлены выбором недиагональных множителей Лагранжа, которые связывают закрытую и открытую оболочки. Роль этих множителей заключается в том, что они делают орбитали открытых и закрытых оболочек взаимно ортогональными, но их наличие приводит к тому, что гамильтониан системы становится слишком сложным. Рутаном был сформулирован подход к решению этой задачи.

7.5. Волновая функция атома лития в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри-Фока

В качестве примера рассмотрим волновую функцию атома лития. Обычно электронную конфигурацию для основного состояния атома лития записывают в виде $1s^22s^1$, и для нее детерминантная волновая функция может быть представлена в форме

$$\Psi_{R} = \| \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2)\varphi_{2s}(3)\alpha(3) \| =$$

$$= \left[(6) \right]^{-1/2} \begin{cases} \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(1)\beta(1)\varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2)\varphi_{1s}(2)\beta(2)\varphi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{1s}(3)\alpha(3)\varphi_{1s}(3)\beta(3)\varphi_{2s}(3)\alpha(3)... \end{cases}$$
(7.32)

Эта функция удовлетворяет принципу Паули и является общей собственной функцией операторов квадрата орбитального момента L^2 , квадрата полного спинового момента S_z .

В случае неограниченного метода Хартри-Фока волновая функция должна быть записана в форме, в которой пространственная часть волновых функций атома лития разная для состояний с α и β спинами.

$$\Psi_U = \left\| \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s'}(2)\beta(2)\phi_{2s}(3)\alpha(3) \right\|$$
(7.33)

В соответствии с формулами (7.20)- (7.23), получаем, что функции ϕ_{1s} , $\phi_{1s'}$, ϕ_{2s} должны удовлетворять уравнениям

$$F^{\alpha}\phi_{ns} = \varepsilon_{ns} \phi_{ns}$$
 (n=1, 2) (7.34)

$$F^{\beta} \varphi_{1s'} = \varepsilon_{1s'} \varphi_{1s'}$$
(7.35)

$$F^{\alpha} = h + (J_{1s} - K_{1s}) + (J_{2s} - K_{2s}) + J_{1s}$$
(7.36)

$$F^{\beta} = h + (J_{1s'} - K_{1s'}) + J_{1s} + J_{2s}$$
(7.37)

Перепишем уравнения для ϕ_{1s} è $\phi_{1s'}$, сохранив в них только не равные нулю слагаемые

$$(h + J_{2s} - K_{2s} + J_{1s})\phi_{1s} = \varepsilon_{1s}\phi_{1s}$$
(7.38)

$$(h + J_{1s} + J_{2s})\phi_{1s'} = \varepsilon_{1s'}\phi_{1s'}$$
(7.39)

Теперь видно, что требованию $\phi_{1s} = \phi_{1s}$, можно удовлетворить, только, если отбросить не равный нулю член (- K_{2s}). С физической точки зрения естественнее считать, что $\phi_{1s} \neq \phi_{1s'}$, и в этом смысле говорят, что функция (7.33) соответствует *неограниченному* (НХФ, UHF), а функция (7.32) *ограниченному* (ОХФ, UHF) приближению Хартри-Фока.

7.6. Расширенный метод Хартри-Фока, или приближение НХФ с проекцией (НХФП)

Волновая функция, уравнений полученная при решении неограниченного метода Хартри-Фока (7.1), является собственной функцией спинового оператора S_z с собственным значением, равным [1/2 (p-q)], где р и q - число электронов с α- и β-спинами. В то же время эта волновая функция описывает смесь различных мультиплетов и не соответствует какому-либо определенному значению полного спина электронной системы, то есть не является собственной функцией оператора S². Для устранения этого недостатка Левдиным была предложена процедура, позволяющая выделить из волновой функции неограниченного метода Хартри-Фока Ψ^{UHF} компоненту мультиплетности нужной с помощью операторов проектирования О

$$\Psi_l = O_l \Psi^{UHF},$$

$$O_l = \prod_{k \neq l} \frac{S^2 - k(k+1)}{l(l+1) - k(k+1)}$$

где

Последующее варьирование орбиталей $\phi_{i\alpha}$ и $\phi_{i\beta}$, входящих в Ψ_1 , с целью минимизации энергии приводит к *расширенному методу Хартри-Фока* с *проекцией*.

8. Молекулярные орбитали. Уравнения Хартри-Фока-Рутана в методе самосогласованного поля

В основе наиболее широко используемых в настоящее время квантовохимических расчетных методов лежит *метод молекулярных орбиталей* (МО). МО это волновая функция *ψ* от координат одного (i-го) электрона, который движется в некотором усредненном потенциальном поле, создаваемом всеми остальными электронами и всеми ядрами молекулы. МО удобно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) φ_µ

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \quad \varphi_\mu \tag{8.1}$$

Детерминант Слетера строится на спин-орбиталях

$$\phi_i = \psi_i(r) \alpha$$
 и $\phi_i = \psi_i(r) \beta$ (8.2)

В соответствии с вариационным принципом энергия Е молекулы, рассчитанная с приближенной волновой функцией, будет всегда выше наименьшего собственного значения данного гамильтониана.

Применение вариационного принципа к функционалу энергии (7.26) при дополнительных условиях ортонормированности атомных орбиталей приводит к системе нелинейных относительно неизвестных коэффициентов *С*_{іµ} однородных уравнений вида

$$\sum_{\nu=1}^{n} c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \qquad \mu = 1, 2, \dots, n \qquad (8.3)$$

Здесь введены следующие обозначения для матричных элементов фокиана $F_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{j} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} \Big[2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma) \Big]$$
(8.4)

где $H_{\mu\nu}$ - матричные элементы на атомных орбиталях от оператора остова вида

$$H_k^{ocmos} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{k\alpha}}$$
(8.5)

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(1) H_1^{ocmos} \varphi_{\nu}(1) d\tau_1 \tag{8.6}$$

(по физическому смыслу этот интеграл представляет собой сумму кинетической энергии электрона **1** и потенциальной энергии его притяжения к ядру **α**)

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1)d\tau_{1}$$
 (8.7)

-матрица интегралов перекрывания между атомными орбиталями μ и ν .

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(1)\varphi_{\nu}(1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_{\lambda}(2)\varphi_{\sigma}(2)d\tau_{1}d\tau_{2}$$
(8.8)

-интегралы межэлектронного взаимодействия между электронами 1 и 2 Вводя общепринятое обозначение для элементов *матрицы порядков связей* между атомными орбиталями $φ_λ$ и $φ_σ$ (мера прочности химической связи)

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{3a \mu sm.} c_{j\lambda} c_{j\sigma} , \qquad (8.9)$$

фокиан перепишем в виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \Big[2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma) \Big]$$
(8.10)

Вычисление молекулярных орбиталей сводится в этом случае к поиску линейных комбинаций атомных орбиталей, соответствующих симметрии молекулы и минимальному (наиболее отрицательному) значению электронной энергии Е.

Нахождение корней векового уравнения (13) требует вычисления соответствующих элементов фокиана. Подчеркнем, что элементы матрицы $F_{\mu\nu}$ сами, в свою очередь, зависят от коэффициентов атомных орбиталей $c_{j\lambda}$, через матрицу порядков связей $P_{\lambda\sigma}$. Поэтому система уравнений (8.3) –

это система нелинейных относительно неизвестных коэффициентов однородных уравнений, в результате чего приходится вводить определенные предположения о начальной форме молекулярных орбиталей (приближение нулевого порядка). Систему уравнений (8.3) можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры *самосогласования*. На первой стадии расчета делается предположение о приближенном виде одноэлектронных функций и задаются начальные коэффициенты $c_{j\lambda}^{(0)}$, с помощью которых вычисляют $F_{\mu\nu}^{(0)}$. Считая, что на этом этапе $F_{\mu\nu}^{(0)}$ не зависит от $c_{j\lambda}$, получают систему уравнений

$$\sum_{\nu=1}^{n} c_{i\mu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - ES_{\mu\nu}) = 0, \qquad \mu=1, 2, \dots, n, \qquad (8.11)$$

которая является линейной и однородной. Эта система имеет нетривиальные решения при условии равенства нулю ее детерминанта

$$\left| F_{\mu\nu}^{(0)} - \mathbf{E}_{i} S_{\mu\nu} \right| = 0 \tag{8.12}$$

Решая это *вековое* уравнение, находят корни $E_i^{(0)}$. Подставляя $E_i^{(0)}$ в систему уравнений (8.11), вычисляют коэффициенты $C_{j\lambda}^{(1)}$. Затем найденные коэффициенты снова подставляют в $F_{\mu\nu}$, вычисляют $E_i^{(1)}$ и $C_{j\lambda}^{(2)}$ и т.д. Эта итеративная процедура, называемая *самосогласованием*, повторяется до тех пор, пока не будет достигнут какой-то определенный вид волновой функции, который не будет изменяться при последующих итерациях. Практически это осуществляется контролем изменения электронной энергии системы. Процесс самосогласования продолжается, пока полная энергия (или матрица порядков связей) для двух последовательных итераций не будет совпадать с заданной точностью, то есть

$$(E \ni \pi^{(q)} - E \ni \pi^{(q-1)}) \le \Delta_1$$
(8.13)

где $E_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}^{(q)}$ и $E_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}^{(q-1)}$ - значения электронных энергий, полученные на q-ом и (q-1) шагах итерационной процедуры, Δ_1 - некая наперед заданная достаточно малая величина, называемая точностью самосогласования.

Количество собственных значений E_i (энергии МО) и соответствующих им собственных функций ψ_i (молекулярных орбиталей) равно порядку определителя (5.6) то есть числу базисных функций в разложении МО ЛКАО (8.1). Описанный метод называется методом самосогласованного поля *(Self-Consistent Field (SCF)) Хартри-Фока-Рутана.*

Все электроны распределяют по МО с минимальным значением энергии по два электрона на каждую МО в соответствии с принципом Паули (один из электронов в состоянии со спином α, другой – в состоянии со спином β). Для систем с закрытыми оболочками (п электронов расположены попарно на n/2 спин-орбиталях) полная энергия молекулы будет иметь вид

$$E = 2\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i} - \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{p > q}^{n} \sum_{j}^{n} \frac{Z_{p}Z_{q}}{R_{pq}}$$
(8.14)

(R_{pq} –расстояние между ядрами р и q).

В этом выражении кулоновский интеграл J_{ij} представляет среднюю энергию электростатического отталкивания между двумя электронами, один из которых находится на молекулярной орбитали ψ_i , другой – на орбитали ψ_i

$$J_{ij} = e^2 \iint \psi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$
(8.15)

Обменный интеграл K_{ii} в формуле (8.14) имеет вид

$$K_{ij} = e^2 \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$
(8.16)

 K_{ij} также описывает электростатическое взаимодействие между электронами, однако его физическая интерпретация оказывается более сложной. Из-за ортогональности различных спиновых функций K_{ii} (по своей природе он имеет положительное значение) будет отличен от нуля только в том случае, если две входящие в него спиновые функции совпадают (то есть в случае триплетного состояния). Таким образом, обменный интеграл K_{ij} обусловливает различие в энергии между синглетным и триплетным состояниями системы. Взаимодействие между электронами с параллельными спинами, находящимися на разных МО, понижено за счет обменной корреляции в движении электронов с одинаковыми спинами. В результате триплетные состояния характеризуются более низкой энергией, что согласуется с правилами Гунда. Отметим, что электронная корреляция, обусловленная взаимным кулоновским отталкиванием пар электронов с противоположными спинами в одноэлектронном методе Хартри-Фока остается неучтенной.

Согласно теореме Купманса, энергия ε молекулярной орбитали, получаемая в ходе решения уравнений Хартри-Фока-Рутана, дает приближенное значение потенциала ионизации I электрона (с обратным знаком) I _k = - ε *i*. Эта теорема находит практическое применение при интерпретации фотоэлектронных спектров.

9. Открытые оболочки в методе самосогласованного поля

Хартри-Фока-Рутана

В молекулах с нечетным числом электронов невозможно разместить попарно все электроны на соответствующих МО. В этом случае система будет содержать неспаренные электроны. Подобное состояние молекулярной системы называют состоянием с открытой оболочкой. Очевидно, что подобные состояния могут возникнуть и в системах с четным числом электронов при возбуждении одного или нескольких электронов на виртуальные МО.

В общем случае системы с открытой оболочкой должны описываться

многодетерминантной волновой функцией (см. далее). Однако для некоторых с открытой оболочкоц возможно достаточно корректное типов систем однодетерминантное представление волновой функции. К таким системам частности, дублетные свободные радикалы, относятся, в а также Подобные наиболее низколежащие триплетные состояния. часто используемые подходы ССП подходы в общем случае можно разделить на два типа:

1) ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock - RHF), в котором предполагается, что все заполненные МО, за исключением верхних с неспаренными электронами, заняты двумя электронами с антипараллельными спинами;

2) неограниченный метод Хартри-Фока (UHF), в котором вариационная процедура проводится с отдельными спин-орбиталями, содержащими по одному электрону.

Метод RHF является прямым обобщением стандартной теории ССП, описанной выше, однако результирующие уравнения несколько сложнее обычных уравнений Хартри-Фока для закрытых оболочек. Волновые функции в этом методе, записанные в виде одного слейтеровского определителя, обладают существенным недостатком - спаренные электроны с разными спиновыми функциями α и β описываются одной и той же пространственной частью спин-орбитали (одной молекулярной орбиталью). Для пятиэлектронного дублетного состояния электронная конфигурация записывается в виде ($\psi_1 \alpha$)($\psi_1 \beta$)($\psi_2 \alpha$)($\psi_2 \beta$)($\psi_3 \alpha$), и этот случай изображен ниже на Рис. 2



Коэффициенты С_{іµ} находятся из уравнения (8.3), в деталях выражения чуть более сложные, поскольку получены для однократно и двукратно занятых орбиталей.

В приближении UHF для α и β спинов используются разные спинорбитали (Рис.3). Электронная конфигурация для пятиэлектронной системы может быть представлена в виде $(\psi^{\alpha}{}_{1}\alpha)(\psi^{\beta}{}_{1}\beta)(\psi^{\alpha}{}_{2}\alpha)(\psi^{\beta}{}_{2}\beta)(\psi^{\alpha}{}_{3}\alpha)$. Таким образом имеется две различные системы молекулярных орбиталей ψ_{i}^{α} и ψ_{i}^{β} , которые идентифицируются двумя системами коэффициентов

$$\Psi_i^{\ \alpha} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^{\ \alpha} \Phi_{\mu} \qquad \mu \qquad \Psi_i^{\ \beta} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^{\ \beta} \Phi_{\mu}$$
(9.1)

Эти коэффициенты изменяются независимо, и получаются путем решения уравнений

$$\sum_{\nu=1}^{n} c^{\alpha}{}_{i\mu} (F_{\mu\nu}{}^{\alpha} - E^{\alpha} S_{\mu\nu}) = 0, \qquad \mu=1, 2, \dots, n, \qquad (9.2)$$

$$\sum_{\nu=1}^{n} c^{\beta}{}_{i\mu} (F_{\mu\nu}{}^{\beta} - E^{\beta} S_{\mu\nu}) = 0, \qquad \mu=1, 2, \dots, n, \qquad (9.3)$$

Здесь элементы матрицы фокиана определяются следующим образом

$$F^{\alpha}{}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[(P^{\alpha}{}_{\lambda\sigma} + P^{\beta}{}_{\lambda\sigma})(\mu\nu | \lambda\sigma) - P^{\alpha}{}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda | \nu\sigma) \right] (9.4)$$

$$F^{\beta}{}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[(P^{\alpha}{}_{\lambda\sigma} + P^{\beta}{}_{\lambda\sigma})(\mu\nu | \lambda\sigma) - P^{\beta}{}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda | \nu\sigma) \right] (9.5)$$

Теперь матрица плотности разделяется также на две части

$$P^{\alpha}{}_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{3a\mu\etam.} c^{\alpha*}{}_{j\lambda}c^{\alpha}{}_{j\sigma}$$
(9.6)

$$P^{\beta}_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{3a\mu sm.} c^{\beta*}{}_{j\lambda} c^{\beta}{}_{j\sigma} , \qquad (9.7)$$

Значения интегралов $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ и ($\mu\nu!\lambda\sigma$) в уравнениях UHF те же самые, как процедуре Хартри-Фока для замкнутых оболочек.

Из выражений (31) и (32) можно найти спиновую матрицу плотности

$$P_{\lambda\sigma}^{spin} = P_{\lambda\sigma}^{\ \alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\ \beta}$$
(9.8)

Отличие уравнений Хартри-Фока для открытых оболочек от уравнений для закрытых оболочек заключается в том, что системы (9.2) и (9.3) содержат в два раза больше уравнений (2n), чем система (8.11). Однако принципиально уравнения Хартри-Фока для открытых оболочек ничем не отличаются от уравнений (8.11), и их решение проводится одинаковым итеративным путем.

10. Проблема учета электронной корреляции

10.1. Метод конфигурационного взаимодействия

Одноэлектронное приближение и однодетерминантное представление волновой функции не позволяет полностью учесть все эффекты электронэлектронного взаимодействия. Однодетерминантная теория обычно дает неплохие результаты, поскольку основное электронное состояние может на 90% состоять из одной-единственной конфигурации, так что отсутствие остальных конфигураций может быть не очень заметно. Однако в ряде случаев это может приводить к абсурдным результатам. Например, метод ССП МО ЛКАО в однодетерминантном приближении не может объяснить существование молекулы F_2 . Расчет неправильно предсказывает энергию состояний, в которые диссоциирует молекула H_2 .

В молекуле H_2 согласно методу Хартри-Фока оба электрона молекулы с противоположно направленными спинами занимают связывающую симметричную орбиталь σ_g типа. Молекулярная орбиталь, для такой электронной конфигурации, соответствующей равновесному расстоянию R_e между атомами водорода, имеет вид

$$\psi_{(R_e)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1) \sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$
(10.1)

Когда оба атома водорода удаляются друг от друга, такое описание продолжает трактовать движение электронов в молекулярной орбитали σ_g как некоррелированное. В рамках минимальной базисной системы форма этой молекулярной орбитали для случая, когда атомы в молекуле водорода удалены на бесконечно большое расстояние, становится

$$\psi_{\infty} = \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\phi(1s_A) + \phi(1s_B) \right]$$
(10.2)

где $1s_{A(B)}$ - атомные орбитали изолированных атомов водорода. Соответственно, в этом случае координатная часть волновой функции (35) будет иметь вид

$$\psi = \sigma_g(1)\sigma_g(2) = \frac{1}{2} \left[\phi_{1s_A}(1)\phi_{1s_A}(2) + \phi_{1s_A}(1)\phi_{1s_B}(2) + \phi_{1s_B}(1)\phi_{1s_B}(2) + \phi_{1s_B}(1)\phi_{1s_B}(2) \right]$$
(10.3)

Соответственно с этой волновой функцией два электрона проводят половину времени у одного атома (А или В) (и тогда атом оказывается заряженным) и половину времени у разных атомов (один у атома А, другой у атома В) даже

в том случае, если атомы удалены на бесконечно большое расстоянние друг от друга. Ясно, что такое описание некорректно, поскольку молекула должна диссоциировать на два *нейтральных* атома водорода. Фактически *правильная* волновая функция для синглетного состояния молекулы водорода в случае бесконечно большого расстояния между атомами водорода должна быть следующего вида

$$\psi = \frac{1}{2} \left[\phi_{1s_{A}}(1)\phi_{1s_{B}}(2) + \phi_{1s_{B}}(1)\phi_{1s_{A}}(2) \right] \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right]$$
(10.4)

Такого вида волновая функция не может быть описана с помощью одного детерминанта.

Метод Хартри-Фока в однодетерминантном приближении не учитывает корреляцию в движении электронов, связанную с взаимным отталкиванием пар электронов с противоположно направленными спинами. Физический смысл электронной корреляции состоит в действительности в том, что если электрон А находится на одном конце молекулы, электрон В предпочитает находиться на другом. Энергию корреляции ЕКОРР принято определять как разницу между точной нерелятивистской энергией Е^{ТОЧН} и вычисленной Хартри-Фока-Рутана энергией, ПО методу В однодетерминантном приближении $E^{X\Phi}$

$$E^{\text{KOPP}} = E^{\text{TOHH}} - E^{X\Phi}$$
(10.5)

Поскольку возможны различные варианты метода Хартри-Фока, которые могут приводить к различным величинам Е^{ХФ}, под последней условились понимать то низшее значение энергии, которое может быть получено при помощи однодетерминантного аналитического метода ССП в варианте, предложенном Рутаном.

Наиболее последовательным методом учета корреляции является представление волновой функции в виде линейной комбинации конечного

числа слейтеровских детерминантов. Такое смешивание однодетерминантных состояний принято называть *конфигурационным взаимодействием (KB) (Configuration Interaction - C.I.)*. Такое смешивание конфигураций позволяет электронам находиться в среднем на больших расстояниях друг от друга.

Ниже на диаграмме представлен эффект смешивания двух электронных конфигураций (σ и σ* - орбиталей).



В основном состоянии Σ σ -орбиталь заполнена двумя электронами, которые отталкивают друг друга (метод ССП несколько завышает электронное отталкивание). Однако, если один из электронов переходит на σ^* - орбиталь, что соответствует синглетному возбужденному состоянию Σ^* , межэлектронное отталкивание уменьшается, поскольку происходит частичное распаривание электронов. В результате смешивание состояний Σ и Σ^* приводит к уменьшению отталкивания электронов. Подобное смешивание не приводит к возникновению статической спиновой поляризации, поскольку конфигурация Σ^* может быть одинаковым образом получена путем переноса на σ^* -орбиталь как альфа, так и бета электронов.

Многодетерминантная запись волновых функций систем с открытыми оболочками связана с необходимостью описания определенных свойств симметрии данного состояния. Подобное представление уже выходит за рамки одноэлектронного приближения. Возможны два случая такого построения. В первом случае волновая функция ищется в полном пространстве всевозможных возбужденных конфигураций

$$\Phi = A_o \Psi_o + \sum_{S}^{M} A_S \Psi_S \tag{10.6}$$

Здесь суммирование производится по всем возможным возбужденным конфигурациям, а Ψ_0 - функция Хартри-Фока для невозбужденной конфигурации. Такой метод называется методом *полного конфигурационного взаимодействия*.

Ясно, что число детерминантов в этом случае будет равно числу возбужденных конфигураций, то есть составлять огромную величину уже для небольшой молекулы. Поэтому ограничиваются каким-то определенным, иногда сравнительно небольшим, числом конфигураций. Получение достаточно точных значений энергии в этом случае требует проведения дополнительных процедур, которые позволяют коспенсировать ограниченность рассматриваемого конфигурационного пространства. В своем общем виде такой подход получил название *многоконфигурационного* метода самосогласованного поля (МК ССП). Выражение для электронной энергии в этом методе минимизируется не только относительно формы одноэлектронных орбиталей Ψ_{κ} , из которых построены детерминанты, но и относительно величин коэффициентов А_к. Это требует решения двух связанных систем уравнений, одна из которых определяет коэффициенты А₅

$$\sum_{s} A_{is} (H_{st} - E_i \delta_{st}) = 0, \qquad t = 0, 1, 2, \dots$$
(10.7)

Здесь H_{st} -матричный элемент между конфигурациями

$$H_{st} = \int \dots \int \Psi_s H \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$
(10.8)

Наименьшее значение энергии Е в (41) представляет собой энергию основного электронного состояния. Поскольку детерминантные волновые функции Ψ_s взаимно ортогональны, интеграл перекрывания заменен дельтафункцией.

Решение второй системы уравнений дает набор коэффициентов С_і разложения МО как ЛКАО. Практически это приводит к необходимости

проведения двойного последовательного самосогласования : нахождение исходного набора $C_{i\mu}^{\ o}$, подстановки их в выражения для A_{κ} , определение на основании последних новых $C_{i\mu}^{-1}$ и т.д. до достижения самосогласования. Для такой процедуры характерна исключительно медленная сходимость итерационного процесса. Вместе с тем для ряда химически интересных случаев, к которым, в частности, относится исследование спектра электронных переходов молекул, возможно ограничиться лишь первым шагом метода МК ССП, без проведения дальнейшего самосогласования (метод ограниченного конфигурационного взаимодействия) (ОКВ). В этом методе решение двух упомянутых выше систем уравнений проводится независимо. Сначала решаются уравнения Рутана для молекулы с закрытой оболочкой (2n спаренных электронов). При этом наряду с занятыми в основном состоянии МО получается и набор незанятых (виртуальных) орбиталей. Эти орбитали и используются для построения детерминантов, возбужденным соответствующих конфигурациям молекулы, которые формально получаются заменой одной или нескольких занятых в основном состоянии МО на такое же количество виртуальных. Поскольку количество возможных конфигураций может быть очень велико, в расчетах обычно ограничиваются их каким-то определенным набором. Например, при расчете электронного спектра молекулы обычно учитывают только конфигурации, соответствующие переходу одного электрона с дважды заполненной МО на вакантную. При расчете некоторых термодинамических характеристик уже необходимо учитывать как минимум дважды возбужденные конфигурации, количество которых значительно больше, поэтому стараются выбирать наиболее "важные" из них. Ситуация, в которой учет энергии корреляции становится существенным при рассмотрении энергетики химической реакции, - это случай, когда в процессе реакции изменяется число электронных пар, рвутся старые и образуются новые электронные пары.

10.2. Расчет конфигурационного взаимодействия для молекулы водорода

В разделе 6 были получены различные электронные конфигурации для основного $\Psi_a \equiv \Psi_o$ и возбужденных (синглетных и триплетных) состояний молекулы водорода H₂. При вычислении матричных элементов H_{st} необходимо учитывать *теорему Бриллюэна*, согласно которой матричные элементы между конфигурациями Ψ_o и Ψ_s равны нулю, если Ψ_s описывает однократно возбужденную конфигурацию. Поэтому матричные элементы H_{au}, H_{ac}, H_{ad}, H_{ae} равны нулю. Учитывая различия в спиновой симметрии, все остальные недиагональные элементы, кроме H_{af}, также следует приравнять нулю.

В результате вековое уравнение будет иметь следующий вид

Четыре решения этого уравнения очевидны: E_i= H_{ii} (i=b,c,d,e). Два остальных можно найти путем решения векового уравнения

 $\begin{vmatrix} H_{aa}-E & H_{af} \\ & H_{af} & H_{ff}-E \end{vmatrix} = 0$

Здесь матричные элементы построены на детерминантных волновых функциях:

$$\begin{split} H_{aa} &= \int^{1} \Psi_{a} \mathrm{H}^{1} \Psi_{a} d\tau, \qquad \qquad H_{ff} = \int^{1} \Psi_{f} \mathrm{H}^{1} \Psi_{f} d\tau \\ H_{af} &= \int^{1} \Psi_{a} \mathrm{H}^{1} \Psi_{f} d\tau \end{split}$$

$$E_{f,a} = \frac{H_{aa} - H_{ff}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{aa} - H_{ff})^2}{2} + H_{af}^2}$$

Энергия E_a является энергией основного состояния молекулы водорода с учетом конфигурационного взаимодействия. В результате такого учета энергия диссоциации молекулы водорода понижается со значения 2.65 эВ до величины 3.23 эВ (экспериментальное значение равно 4.74.эВ). Кроме того расчет правильно предсказывает атомные состояния, в которые диссоциирует молекула H_2 при $R \rightarrow \infty$ ($H^* + H^*$).

10.3. Метод теории возмущений Меллера-Плессета

Основная идея теории Меллера-Плессета заключается в представлении решения многоэлектронной задачи в виде возмущения хартри=фоковского решения. Обобщенный гамильтониан H_{λ} (учитывающий энергию корреляции электронов), складывается из двух частей: хартри-фоковского гамильтониана H_0 и его возмущения λV

$$H_{\lambda} = H_0 + \lambda V$$
 $\lambda V = \lambda (H - H_0)$

Здесь *H* – многочастичная часть истинного электронного гамильтониана (с учетом корреляционной энергии), а *λ* - параметр возмущения.

Оператор H₀ такой, что матричные элементы *между конфигурациями*

$$H_{st} = \int \dots \int \Psi_s H \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

имеют диагональный вид.

Если λ равен нулю, то $H_{\lambda} = H_0$ и решением для гамильтониана H_{λ} является хартри-фоковская волновая функция. Если $\lambda = 1$, то обобщенный гамильтониан H_{λ} становится равным истинному гамильтониану H:

$$H_{\lambda} = H.$$

Искомая волновая функция и энергия разлагаются в ряд по степеням λ :

$$\Psi_{\lambda} = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$
$$E_{\lambda} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Подставляя эти выражения в уравнение Шредингера, имеем

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots) =$$

= $(E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots)$

Далее, как это принято в теории возмущений, приравнивая коэффициенты с каждой стороны уравнения при одинаковых степенях λ , получим соотношения, описывающие более высокие порядки возмущения:

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)}$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)}$$

В теории Меллера-Плессета гамильтониан нулевого порядка H_0 представляет собой сумму одноэлектронных операторов Хартри-Фока. В практических расчетах параметр λ принимается равным 1, а $\Psi^{(0)} = \Psi_0$, то есть $\Psi^{(0)}$ приравнивается хартри-фоковской волновой функции основного состояния. Считают также, что $E^{(0)} = \sum_i n_i \varepsilon_i$, где ε_i -

одноэлектронные уровни энергии, определяемые из соотношения

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

*n*_{*i*-}числа заполнения электронами указанных уровней:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi_0 H \Psi_0 dV$$

Таким образом, в методе теории возмущений Меллера-Плессета энергия в первом порядке по возмущению является хартри-фоковской энергией, вычисляемой согласно

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

Выражения $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, E^{(2)}$ можно получить через характеристики хартри-фоковских орбиталей. Они существенно усложняются с ростом порядка возмущения.

11. Полуэмпирические методы квантовой химии

11.1 Методы CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX

Характерными особенностями всех полуэмпирических методов являются следующие:

1.Не рассматриваются в явном виде некоторые группы электронов, в лучшем случае они учитываются по методу псевдопотенциала. Например, в методах CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX используется приближение валентных электронов, в простом методе Хюккеля учитываются только *π* - электроны.

2. Некоторые члены Гамильтониана не учитываются или выражаются через эмпирические параметры.

3. Ряд интегралов принимается равным нулю или выражается через другие известные интегралы или эмпирические параметры.

Вместе с тем приближения не могут быть произвольными и должны сохранять инвариантность результатов при ортогональных преобразованиях – при различных преобразованиях базисного набора и системы координат.

Полуэмпирические методы можно разделить на две большие группы:

- 1) Методы с учетом перекрывания (расширенный метод Хюккеля).
- 2) Методы нулевого дифференциального перекрывания (НДП) (Zero differential Overlap (ZDO)). К ним относятся методы CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1.

Под *дифференциальным перекрыванием* двух атомных функций ϕ_{μ} и ϕ_{ν} понимается вероятность нахождения электрона κ в элементе объема, общем для функций ϕ_{μ} и ϕ_{ν} , которая определяется выражением

$$\delta_{\mu\nu} = \varphi_{\mu}(k)\varphi_{\nu}(k) \tag{11.1}$$

В приближении НДП предполагается, что $\phi_{\mu}(k)\phi_{\nu}(k)$ отличается от нуля только в том случае, если $\mu=\nu$. Это означает, что орбитали $\phi_{\mu}(k)$ и $\phi_{\nu}(k)$ практически не перекрываются в пространстве. В результате все интегралы, включающие произведения типа $\phi_{\mu}(k)\phi_{\nu}(k)$, пренебрегаются, если $\mu \neq \nu$, что существенно сокращает количество интегралов межэлектронного взаимодействия, подлежащих расчету. В итоге приближение НДП уравнение $|F_{\mu\nu} - \mathbf{E}_i S_{\mu\nu}| = 0$

приводит к виду

$$\left|F_{\mu\nu} - \mathbf{E}_i \delta_{\mu\nu}\right| = 0 \tag{11.2}$$

Все известные варианты схемы НДП, предложенные для ССП МО ЛКАО расчетов в валентном приближении, в основном, укладываются в классификацию Попла с сотр., в соответствии с которой можно выделить три уровня приближений, сохраняющих инвариантность решений, по крайней мере, относительно вращения координатных осей.

1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (Complete Neglect of Differential Overlap - CNDO), когда все произведения $\phi_{\mu}(k)\phi_{\nu}(k)$ полагаются равными нулю, в том числе и пары, принадлежащие одному атому. Предполагается, что отталкивание между электронами, находящимися на орбиталях одного атома, зависит только от природы этого атома, но не зависит от типа орбиталей.

Все двухцентровые двухэлектронные интегралы между парами атомов равны между собой, то есть

$$\langle \mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B \rangle = \gamma_{AB}$$
 (11.3)

где γ_{AB} есть функция только атомов A и B и межатомного расстояния R_{AB}. Таким образом истинное кулоновское отталкивание между орбиталями заменяется усредненным отталкиванием между электронами атомов A и B и вычисляется со слейтеровскими s-функциями соответствующих атомов. При этом, чтобы удовлетворить условию пространственной инвариантности, все двухцентровые интегралы отталкивания между электронами рассматриваются таким образом, как будто они включают только сферически симметричные s - орбитали (p_x, p_y, p_z -орбитали заменяются сферически симметричными атомными орбиталями, у которых радиальная часть совпадает с радиальной частью p-орбиталей), в результате интеграл γ_{AB} вычисляется с использованием *s*- функциий соответствующих атомов

$$\gamma_{AB} = \langle s_A^2 | s_B^2 \rangle \tag{11.4}$$

Все интегралы взаимодействия электронов с остовом для данной пары атомов полагаются равными между собой

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = \delta (\mu \nu) V_{AB}$$
 (11.5)

то есть считается, что взаимодействие любого валентного электрона атома А с остовом атома В одинаково. При этом оператор остова имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \sum_B V_B, \qquad (11.6)$$

здесь V_B- потенциал, созданный ядром и внутренними электронами атома В.

Диагональные элементы Н_и, представляются в виде

$$H_{\mu\mu} = \langle \varphi_{\mu A} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A \left| \varphi_{\mu A} \right\rangle - \sum_{B \neq A} \langle \varphi_{\mu A} \left| V_B \right| \left| \varphi_{\mu A} \right\rangle = U_{\mu\mu}^{A} - \sum_{B \neq A} \langle \varphi_{\mu A} \left| V_B \right| \left| \varphi_{\mu A} \right\rangle,$$
(11.7)

Отличными от нуля оказываются интегралы типа

$$U_{\mu\mu} = \langle \phi_{\mu A} | - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \phi_{\mu A} \rangle, \quad \langle \phi_{\mu A} | V_B | \phi_{\mu A} \rangle$$
 (где V_A , V_B , -

потенциалы остовов атомов A и B, лишенных валентных электронов, $H_{\mu A\nu B}$), ($\mu A\mu A \mid \nu A\nu A$) = γ_{AA} и ($\mu A\mu A \mid \nu B\nu B$) = γ_{AB}

Принимается, что интегралы H_{µAvB} пропорциональны интегралу перекрывания S_{µv}

$$H_{\mu A\nu B} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \tag{11.8}$$

(здесь, в нарушение последовательности теории, не применяется приближение НДП).

Интегралы $U_{\mu\mu}$ в выражении (11.7) являются характеристикой орбитали μ атома A и представляют собой энергию электрона, находящегося на орбитали μ свободного атома. Их можно, с одной стороны, найти из выражения, описывающего энергетику потери электрона атомной орбиталью

$$I_{\mu} = E^{+} - E = -U^{A}_{\mu\mu} - (Z_{A} - 1)\gamma_{AA}, \qquad (11.9)$$

где E^+ - энергия катиона атома A, E - энергия нейтрального атома, Z_A - заряд остова атома A. В то же время в молекуле заведомо найдутся AO, которые обладают избыточной электронной плотностью по сравнению со свободным атомом. Поэтому для таких AO интеграл $U_{\mu\mu}$ можно оценить по формуле

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu}{}^{A} + Z_{A}\gamma_{AA} , \qquad (11.10)$$

где A_µ - сродство к электрону орбитали µ. Чтобы иметь возможность одновременно удовлетворительно описывать как потерю, так и приобретение орбиталями электронов, естественно усреднить оценки с той и другой стороны, то есть

$$-\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu}{}^{A} + (Z_{A} - \frac{1}{2})\gamma_{AA}$$
(11.11)
2. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglect of Differential Overlap - INDO). Метод СNDO, пренебрегая различием в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами, не может описать различие в спиновых состояниях систем с открытыми оболочками. Метод - INDO отличается от схемы СNDO ненулевыми одноцентровыми обменными интегралами межэлектронного взаимодействия (μΑνΑ | λΑσΑ).

3. Memod MINDO/3 (Modified INDO)

Группой Дьюара параметры метода **INDO** модифицированы с тем, чтобы получить правильные значения теплоты образования и геометрии молекул. С этой целью энергия отталкивания остовов аппроксимируется в виде выражения

$$E^{ocn} = \sum \sum Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \right]$$
(11.12)

где α - эмпирический параметр, характеризующий типы рассматриваемых атомов.

Форма выражения (11.12) определена тем, что при малых расстояниях энергия отталкивания остовов хорошо аппроксимируется взаимодействием точечных зарядов

$$E^{oct} = \sum_{A \langle B} \sum_{B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$
(11.13)

а при больших расстояниях R_{AB} - выражением

$$E^{oct} = \sum_{A \langle B} \sum_{B} Z_A Z_B \gamma_{AB}$$
(11.14)

Двухэлектронные кулоновские интегралы вычисляют по формуле

$$\gamma_{AB} = 1 / \left[R_{AB}^{2} + 0.25 \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^{2} \right]^{-1/2}$$
(11.15)

Резонансный интеграл рассчитывают в приближении Малликена с добавлением эмпирического безразмерного множителя G_{AB}, характеризующего типы рассматриваемых атомов (связь AB)

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu}) G_{AB}$$
(11.16)

4. Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием (Neglect of Diatomic Differential Overlap - NDDO), когда произведения $\varphi_{\mu}(k)\varphi_{\nu}(k)$ равны нулю только для АО, относящихся к разным атомам. В схеме NDDO сохраняются интегралы типа $U_{\mu A \nu A}$, $\langle \varphi_{\mu A} | V_B | \varphi_{\nu A} \rangle$ (A), $H_{\mu A \nu B}$, ($\mu A \nu A | \lambda A \sigma A$) и ($\mu A \nu A | \lambda B \sigma B$). В отличие от метода CNDO учитывается ориентация атомных р-орбиталей, кроме того учитываются трех- и четырехцентровые интегралы.

В рамках описанных выше приближений было предложено множество расчетных схем, отличающихся друг от друга только способом выбора параметров и, иногда, аппроксимацией интегралов типа (А), а также члена, учитывающего отталкивание остовов в выражении для полной энергии системы. Наиболее широко используемым в последнее время являются методы MNDO, AM1 и PM3.

На базе наиболее совершенного варианта НДП метода - метода NDDO был разработан метод **MNDO**.

5. Модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием (Modified Neglect of Diatomic Overlap - MNDO).

Почти все интегралы в выражении для энергии и в фокиане, в том числе орбитальные экспоненты и интегралы остова, трактуются как эмпирические параметры. Энергия отталкивания двух остовов V_{NN} аппроксимируется в виде функции от интеграла межэлектронного отталкивания

$$V_{NN} = \sum_{A \angle B} f(E_{AB}) \tag{11.17}$$

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle s_A s_A \, \big| \, s_B s_B \rangle \tag{11.18}$$

Эмпирическая подгонка интегралов - резонансного и отталкиваения между остовами проводится на основе чисто атомных интегралов, а не из рассмотрения атомных пар.

Метод MNDO хорошо описывает большой набор характеристик молекул, особенно, органических. Различные части фокиана определяются либо из экспериментальных данных, либо из полуэмпирических выражений, содержащих численные параметры, которые могут быть подобраны так, что воспроизводят экспериментальные данные. Метод хорошо хорошо воспроизводит геометрию, потенциалы ионизации, теплоты образования, дипольные моменты. Средняя ошибка теплоты образования не превышает 6.3 ккал/моль. Особенно хорошее согласие с экспериментом достигается для ароматических, азотсодержащих систем, молекул с тройными связями. Средняя абсолютная ошибка в длинах связи не превышает 0.014 А. Средняя абсолютная ошибка для первого потенциала ионизации не больше 0.48 эв, в дипольных моментах – 0.3 Д.

6. Memod AM1 (Austin Model 1, AM1).

В отличие от метода **MNDO** в методе AM1 с целью более корректного описания Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между удаленными атомами интеграл отталкивания между атомными остовами был модифицирован следующим образом

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle + + Z_A Z_B / R_{AB} \sum_{i=1}^{4} \{ a_i(A) \exp[-b_i(A)(R_{AB} - c_i(A))^2] + + a_i(B) \exp[-b_i(B)(R_{AB} - c_i(B))^2] \}$$
(11.19)

Здесь $a_i(A), b_i(A), c_i(A)$ - подгоночные параметры.

7. Параметрический метод РМЗ (Parametric method Number 3 - РМЗ).

Метод РМЗ это третья параметризация метода **MNDO** (вторая - это метод AM1). Методы AM1 и PM3 - это методы, в основе которых лежат приближения метода **NDDO**, только для интегралов отталкивания остова используется формула (ы). Все остальные параметры в фокиане такие же, как в методе **MNDO**. Метод PM3 отличается от метода AM1 тем, что метод AM1 рассматривает одноцентровые , двухэлектронные интегралы как чистые параметры, не взятые из атомной спектроскопии. В методе PM3 все величины, входящие в фокиан и выражение полной энергии трактуются как чистые параметры.

Успех полуэмпирических теорий в значительной степени определяется тем, что они правильно воспроизводят поведение одноцентровых компонент энергии с помощью таких значений одноцентровых параметров, которые определяются из атомных спектров и передают энергию спектроскопических или валентных состояний данного атома. Параметры выбираются так, чтобы, по возможности, наилучшим образом воспроизводились экспериментальные данные.

11.2. Детали вычисления конфигурационного взаимодействия

в программе МОРАС

В программе MOPAC вычисление многоконфигурационного взаимодействия задается ключевым словом MECI (Multi-electron Configuration Interaction).

Ключевые слова, сопутствующие операции МЕСІ следующие:

SINGLET	DOUBLET	EXCITED
TRIPLET	QUARTET	BIRADICAL
QUINTET	SEXTET	ESR
OPEN(n1,n2)	C.I.=n	MECI
ROOT=n		

Каждое из ключевых слов может по смыслу сочетать в себе и другие, например, TRIPLET подразумевает систему с открытой оболочкой,

следовательно, это означает, что OPEN(2, 2) и C.I.=2 тоже подразумеваются, если только пользователь специально это не уточняет.

Режим MECI ограничен приближением RHF, но при этом стартовая конфигурация может быть любой.

Система	Ключевое слово	Стартовая конфигурация
Methane	<none></none>	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00
Methyl Radical	<none></none>	2.00 2.00 2.00 2.00 1.00
Twisted Ethylene	TRIPLET	2.00 2.00 2.00 1.00 1.00
Twisted Ethylene	OPEN(2,2)	2.00 2.00 2.00 1.00 1.00
Twisted Ethylene Cation	OPEN(1,2)	2.00 2.00 2.00 0.50 0.50
Methane Cation	CHARGE=1 OPEN(5,3)	2.00 2.00 1.67 1.67 1.67

Примеры стартовых конфигураций

Выбор стартовых конфигураций важен. Например, если этилен в твист конформации и триплетном основном состоянии не опредялется ключевым словом TRIPLET или OPEN(2,2), тогда будет вычисляться структура в основном состоянии с закрытой оболочкой. Очевидно, такая конфигурация есть правильное (разумное) микросостояние, но исходя из симметрии системы лучшим выбором будет определить по одному электрону в каждой из двух формально вырожденных МО π типа. Начальное SCF вычисление не различает между OPEN(2,2) и TRIPLET, отсюда оба ключевых слова определяют одну и ту же стартовую конфигурацию.

Это можно проверить, если проследить сходимость, используя PL, для которого оба ключа дают одну и ту же SCF энергию.

Образование конфигураций отдельных микросостояний

Микросостояния представляют собой индивидуальные (отдельные)

(специфические) электронные конфигурации. Если имеется пять электронов на пяти уровнях, тогда различные микросостояния могут следующими:

Электронная конфигурация		Электронная коно	Электронная конфигурация		
Альфа Бета	M(s)	Альфа Бета	M(s)		
12345	12345	1234512345			

1	1,1,1,0,01,1,0,0,01/2	4	1,1,1,1,10,0,0,0,05/2
2	1,1,0,0,01,1,1,0,0-1/2	5	1,1,0,1,01,1,0,0,01/2
3	1,1,1,0,00,0,0,1,11/2	6	1,1,0,1,01,0,1,0,01/2

Для пяти электронов на пяти МО имеется 252 микросостояния

(10!/(5!*5!)), но поскольку состояния с различными спинами не смешиваются, мы можем использовать меньшее число конфигураций. Если нужны дублетные состояния, тогда необходимо 100 конфигураций учесть - (5!/(2!*3!)*(5!/3!*2!). Если интересуют квартетные состояния, тогда необходимо рассмотреть 25 состояний (5!/(1!*4!)*(5!/4!*1!). Если требуется секстетное состояние, тогда вычисляется только одно состояние.

В перечисленных выше микросостояниях состояние 1 - это конфигурация основного состояния, которую можно описать как (2,2,1,0,0). Эта запись означает, что М.О 1 и 2 заняты двумя электронами, третья М.О. заняты одним электроном - альфа

а MO's 4 и 5 - пустые. Микросостояние 1 имеет компоненту спина

1/2, и является чисто дублетным. Вследствие Крамерсова вырождения второе микросостояние также является дублетным, принадлежит спину S и обладает компонентой спина -1/2. Микросостояние 3, хотя имеет компоненту спина равную 1/2, не является чисто дублетным, а фактически является компонентой дублета, квартета и секстета. Например, секстетное

состояние входит с множителем $\frac{1}{\sqrt{5}}$.

Микросостояние 4 является чистым секстетом. Если все 100 микросостояний с компонентой спина, равной ¹/₂, было использовано в конфигурационном взаимодействии (С.І.), то результирующие состояния должны иметь ту же самую энергию, что и состояние, полученное из микросостояния 4.

Микросостояние 5 это возбужденный дублет, а микросостояние 6 это возбужденное состояние системы, но не чисто спиновое состояние

По умолчанию, если n MO включены в вычисление MECI, тогда будут использоваться все возможные микросостояния, которые дают вклад в компоненту спина, равную 0, для системы с четным числом электронов, или 1/2 для системы с нечетным числом электронов

	Размещение элек	Размещение электронов по молекулярным орбиталям				
(0,1) = 0	(2,4) = 1100	(3,5) = 11100	(2,5) = 11000			
	1010	11010	10100			
(1,1) = 1	1001	11001	10010			
	0110	10110	10001			
(0,2) = 0	0101	10101	01100			
	0011	10011	01010			
(1,2) = 10		01110	01001			
01	(1,4) = 1000	01101	00110			
	0100	01011	00101			
(1,3) = 100	0010	00111	00011			
010	0001					
001						
(2,3) = 110						
101						
011						
Наборы микросостояний для различных МЕСІ вычислений						
Нечетное число эл	ектронов Че	тное число электрон	0B			

ite ternoe meno siekrponob		ICINOC	ment	STERTPORT	
Альфа	Бета	№ конфиг.	Альфа	Бета	№ конфиг.
C.I.=1	(1,1) *	(0,1) = 1		(1,1)	* (1,1) = 1
2	(1,2) *	(0,2) = 2		(1,2)	* (1,2) = 4
3	(2,3) *	(1,3) = 9		(2,3)	* (2,3) = 9
4	(2,4) *	(1,4) = 24		(2,4)	* (2,4) = 36
5	(3,5) *	(2,5) = 100		(3,5)	* (3,5) = 100

Выбор состояний, которые следует оптимизировать

МЕСІ позволяет вычислять большое число состояний с разным полным спином. Имеется две схемы, которые позволяют отбирать разрешенные состояния. Первая - ROOT= n, когда отбирается состояние n, безотносительно полного спина. По умолчанию, n = 1. Если ROOT=n используется в сочетании с ключевыми словами SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET, QUINTET, или SEXTET, тогда будет использоваться n'-ый гооt того спинового состояния. Например,

ROOT=4 и SINGLET будет отбирать 4-е синглетное состояние. Если имеется два триплетных состояния ниже четвертого синглетного состояния, тогда это будет означать, что будет отбираться шестое состояние.

Вычисление неспаренной спиновой плотности

Стартуя с функциями состояний, выбранных в виде линейной комбинации конфигураций, для первых нескольких состояний будет вычисляться неспаренная спиновая плотность в виде разности между альфа - спиновой плотностью и бета - спиновой плотностью. Это вычисление проводится для диагональных членов, которые только и используются.

11.3. Теплота образования молекулы

По определению, *теплота атомизации* ЭТО энергия, которая расходуется на превращение молекулы в изолированные атомы. Для образования молекулярной определения теплоты системы В квантовохимической программе (пакет МОРАС) рассчитывается энергия энергии атомов, вычисленной атомизации, исходя ИЗ конкретным квантовохимическим методом и с учетом экспериментальных данных теплоты атомизации элементов в стандартном состоянии при температуре 298.15 К и давлении 1 атм.

Для примера рассчитаем теплоту образования молекулы метилена CH_2 , исходя из результатов расчетов с применением метода MNDO. Значение полной (суммы электронной и ядерной энергии) энергии молекулы метилена, рассчитанное методом MNDO, составляет **-151.586368** эв. В приближении MNDO энергия атома углерода E(C) = -120.500606, а атома водорода E(H) = -11.906276 эв (полная и электронная энергия для атомов одинаковы). Таким образом энергия атомизации составляет:

Далее для вычисления теплоты образования ∆Н метилена используются экспериментальные значения теплот образования элементов в стандартном состоянии – для углерода (графит) 170.89 ккал/моль и водорода 52.102 ккал/моль. Таким образом,

 $\Delta H (CH_2) = \Delta H (C) + 2 \Delta H (H) - E (атомизации) =$

=170.89 +104,20 - 167.72 = 107.37 (ккал/моль)

11.4. Термохимия в программе МОРАС

Следует заметить, что МО параметры методов MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3 оптимизированы таким образом, чтобы воспроизводились экспериментальные значения теплот образования (то есть стандартные величины энтальпии образования или изменение энтальпии при образовании моля соединения при 25 $^{\circ}$ C из элементов в их стандартном состоянии), так же как и наблюдаемые геометрии (в основном при 25 $^{\circ}$ C),

а не воспроизводилась энергия E tot и равновесная геометрия при 0 К.

$$E$$
 tot = E elec+ E nucl

Здесь E tot - полная энергия изолированной (в вакууме) молекулы, которая является суммой электронной энергии E elec и энергии отталкивания между ядрами E nucl (без учета колебаний).

В этом смысле значения E (scf) (определенная как теплота образования), силовые константы, частоты нормальных колебаний и т.п. - связаны с величинами при 25 ° C, а не при 0 К !! Поэтому значения E (в нуле), вычисленные в режиме FORCE не являются истинными E (в нуле). Отсюда E (scf) есть стандартная энтальпия образования (при 25 ° C), E (scf) = [E tot + E (в нуле) + E vib($0 \rightarrow 298.15$) + E rot + E tra + pV] + [-электронная энергия атома + Δ H].

$$\Delta H = E (scf) + (HT - H298).$$

Здесь E (scf) это теплота образования (при 25 ° C), получаемая на выходе, а HT и H298 это энтальпийные вклады за счет повышения температуры от 0 K до T и 298.15, соответственно. Другими словами, энтальпия образования, корректируется на разность температур от 298.15 K до T.

12. Анализ заселенностей по Малликену,

электростатические потенциалы

Вероятность электронного распределения в молекуле определяется функцией ρ (r), причем нормировка требует, чтобы $\int \rho(r) dr = n$, где **n** - полное число электронов. Для однодетерминантной волновой функции, в которой молекулярные орбитали представлены в виде линейной комбинации N базисных функций ϕ_{μ} , функция плотности вероятности дается выражением

$$\rho(r) = \sum_{\mu}^{N} \sum_{\nu}^{N} P_{\mu\nu} \phi_{\mu} \phi_{\nu} , \qquad (12.1)$$

где Рµv -элементы матрицы плотности. Полезно ввести понятие о распределении электронной плотности на атомах в молекуле. Согласно Малликену, анализ заселенности можно произвести путем интегрирования выражения (12.1), что ведет к формуле

$$\int \rho(r) dr = \sum_{\mu}^{N} \sum_{\nu}^{N} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = n, \qquad (12.2)$$

где Sµv -матрица интегралов перекрывания на базисных функциях, которые являются нормированными, то есть Sµµ = 1. Диагональные члены Pµµ характеризуют полную заселенность орбитали ϕ_{μ} (*net population*). Сумма Qµv недиагональных компонент выражения (12.2), PµvSµv и PvµSvµ, равных по величине, называется заселенностью перекрывания (*overlap population*)

$$Q_{\mu\nu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} \qquad (\mu \neq \nu) \tag{12.3}$$

Заметим, что заселенность перекрывания связана с двумя базисными функциями ϕ_{μ} и ϕ_{ν} , которые могут быть как на одном и том же атоме, так и на двух различных атомах. Теперь полный электронный заряд можно представить в виде суммы двух частей, одна из которых связана с раздельными базисными функциями, а другая - с парой базисных функций

$$\sum_{\mu}^{N} P_{\mu\mu} + \sum_{\mu \langle v}^{N} \sum_{\nu}^{N} Q_{\mu\mu} = n \qquad (12.4)$$

Такое представление электронного распределения не всегда удобно, иногда желательно разделить полный электронный заряд на вклады, относящиеся к индивидуальным базисным функциям. При этом заселенность перекрывания $Q\mu\nu$ делится поровну между функциями ϕ_{μ} и ϕ_{ν} (эта схема разделения произвольная и не единственная) и добавляется к каждой Р $\mu\mu$ и Р $\nu\nu$. В итоге можно говорить о заселенности атомной орбитали ϕ_{μ}

$$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu}$$
(12.5)

В итоге полная электронная плотность на атоме А дается выражением

$$q_A = \sum_{\mu}^{A} \left(P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \right)$$
(12.6)

Здесь суммирование производится по всем функциям ϕ_{μ} на атоме А. Наконец, полный электронный заряд на атоме А определяется разностью $(Z_A - q_A)$, где Z_A - номер атома в таблице Менделеева.

Полная заселенность перекрывания между атомами А и В определяется выражением

$$q_{AB} = \sum_{\mu} \sum_{\mu} \sum_{\mu} Q_{\mu\nu}$$
(12.7)

Здесь суммирование проводится по всем атомным орбиталям μ на атоме A и всем орбиталям ν на атоме B. Положительное значение величины **q**_{AB} указывает на значительную электронную заселенность в области между атомами A и B. Это указывает на сильное связывание. И наоборот, отрицательное значение **q**_{AB} указывает на отток электронной плотности из этой области и на разрыхляющий характер взаимодействий.

Другой (косвенный) метод получения информации об атомных зарядах основан на вычислении электростатических потенциалов, обусловленных

реальным электронным распределением в молекуле. В этом приближении после того, как получена квантовомеханическая волновая функция, предпринимаются следующие шаги:

- (1) Строится сетка точек вокруг молекулы. Обычно размеры сетки ограничиваются поверхностью потенциальной энергии, обусловленной вандерваальсовыми взаимодействиями.
- В каждой из этих точек вычисляется электростатический потенциал по формуле

$$V_{p} = \sum_{A}^{nuclei} \frac{Z_{A}}{R_{Ap}} - \sum_{\mu}^{N} \sum_{\nu}^{N} P_{\mu\nu} \int \frac{\phi_{\mu}^{*}(1)\phi_{\nu}(1)}{r_{1p}} dx_{1} dy_{1} dz_{1}$$

Первое суммирование производится по ядрам А, где Z_A - положение атома в таблице Менделеева, а R_{Ap} - расстояние до предполагаемого (test) заряда. Второе суммирование производится по атомным базисным функциям μ и v, где $P_{\mu\nu}$ - элементы матрицы плотности, а интегралы представляют собой кулоновские взаимодействия между (test) зарядом и электронным распределением молекулы.

(3) Далее вычисленный потенциал подгоняется к потенциалу, обусловленному атомными зарядами (они трактуются как переменные), при этом наложено ограничение – предполагается, что сумма атомных зарядов равна полному заряду молекулы.

По сравнению с процедурой Малликена такая подгонка зарядов к электростатическим потенциалам более трудоемкая в вычислительном плане, Однако преимуществом является то, что результаты показывают сходимость при усложнении базисного набора в неэмпирических расчетах.

13. Канонические и локализованные молекулярные орбитали. Критерии локализации

Молекулярные орбитали многоатомных молекул, получаемые в результате приближенных решений уравнения Шредингера, являются в общем случае многоцентровыми функциями (это делокализованные орбитали, представляющие собой линейные комбинации атомных орбиталей, относящихся к разным атомным центрам). Такие делокализованные орбитали, которые называют *каноническими* (*КМО*) можно преобразовать к другому виду - молекулярным орбиталям, локализованным на определенных связях или фрагментах молекулы. Такие МО называют *локализованными молекулярными орбиталями* (*ЛМО*).

Полная волновая функция молекулы была ранее записана в виде детерминанта Слейтера, построенного на спин-орбиталях

$$\phi_i(k)$$
 i = $\phi_i(k) \alpha$

Согласно Фоку в определителе в качестве волновых функций можно использовать не только молекулярные орбитали $\phi_i(k)$. Значение полной волновой функции Ψ не изменится если КМО φ_i подвергнуть линейному ортогональному (унитарному) преобразованию

$$\lambda_i = \sum_j U_{ij} \varphi_j,$$

где λ_i - новые МО, которые являются таким же строгим решением уравнений ССП и описывают ту же полную электронную волновую функцию, что и КМО. В общем случае набор самосогласованных канонических орбиталей возможно трансформировать в эквивалентные орбитали, которые могут рассматриваться как локализованные в том смысле, что их наибольшие коэффициенты соответствуют орбиталям, центрированным на двух химически связанных атомах (связывающие орбитали) или на одном атоме (неподеленная электронная пара). При этом орбитали, соответствующие химически эквивалентным связям, будут

отличаться одна от другой направлением. Самосогласованный эффективный гамильтониан, непосредственно используемый для нахождения таких орбиталей, не является диагональным, но его матричные элементы в отношении базиса эквивалентных квазилокализованных орбиталей почти трансферабельны для любых двух связей в близких по строению молекулах.

Для того, чтобы среди множества унитарных преобразований отобрать такие, которые позволят осуществить идею локализации канонических МО, сосредоточения их на химических связях или отдельных участках молекулы, необходимо наложить определенные дополнительные требования (помимо требования минимизации энергии) - условия максимальной локализации МО определенных участках пространства.

Среди критериев локализации наиболее широко употребительные - это пространственный критерий Бойса и энергетический критерий Рюденберга. В критерии Бойса хорошо локализованными считают две электрона на двух различных орбиталях, находящихся на возможно большем расстоянии друг от друга. В данном случае критерием локализации является требование максимального пространственного разделения центров тяжести распределения электронной плотности в отдельных i-ых молекулярных орбиталях

$$\int \varphi_i(\mu)\varphi_i(\nu)|r(\mu,\nu)||\varphi_i(\mu)\varphi_i(\nu)d\tau_{\mu}d\tau_{\nu} \equiv \langle ii|r_{\mu\nu}|ii\rangle,$$

что в итоге ведет к максимизации величины

$$\sum_{i} \langle i | r_{\mu} | i \rangle \langle i | r_{\nu} | i \rangle$$

Критерием максимальной локализации по Рюденбергу является условие минимального взаимодействия всех электронных пар в молекуле. Для двух электронов на орбиталях φ_i и φ_i это взаимодействие

определится как
$$J_{ii} = \int \varphi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

При этом считается, что МО локализованы, если максимальное значение принимает величина $L = \sum_{i=1}^{N} J_{ii}$,

где
$$J_{ii} = \int \varphi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i^2(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Локализованные орбитали занимают наименьший объем в пространстве, следовательно, взаимодействие двух электронов, находящихся на одной и той же ЛМО, максимально.

Для молекул, не содержащих сопряженных кратных связей процесс локализации приведет к однозначно определенному набору ЛМО. Для ненасыщенных систем возможно несколько наборов ЛМО, соответствующих различным резонансным структурам.

В заключение следует подчеркнуть, что если представление о делокализованных КМО удобно при рассмотрении, скажем, процессов ионизации или возбуждения, то представление локализации удобно применять при обсуждении химических проблем или решении модельных задач.

14. Выбор базисных функций в квантовохимических расчетах неэмпирическими методами квантовой химии

14.1.Базис минимальный и расширенный

В основе большинства квантовохимических методов лежит идея разложения молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации базисных функций

$$\psi_i = c_{i1} \varphi_1 + c_{i2} \varphi_2 + \dots + c_{in} \varphi_n, \tag{14.1}$$

где ψ_i - молекулярная орбиталь, а φ_i - функции некоторого *базисного набора* (*базис*). Кажется вполне естественным, что в качестве базисных функций φ_i выбираются волновые функции атомных орбиталей атомов, составляющих молекулу. Коэффициенты разложения c_{i1}, c_{i2},...., c_{in} для i= 1, 2, n, (n -

число функций базисного набора) – это - вариационные параметры, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля. В простейшем случае в разложении (14.1) Ф; представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Например, для атомов второго периода таблицы Менделеева минимальным базисным набором будет совокупность атомных орбиталей 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$ и 2р₇. Базис называется *расширенным*, если он включает дополнительно атомные орбитали, не занятые в основном состоянии атома. Очевидно, что в качестве атомных орбиталей удобно взять функции в аналитическом виде (а не в численном виде, как это имеет место при решении уравнений Хартри). Было предложено несколько типов приближенных аналитических базисных функций, параметры которых оптимизированы аппроксимаций путем решения вариационной задачи для атомов и молекул. Наиболее широкую известность получили два типа базисных функций - атомные орбитали слейтеровского типа (Slater type orbital - STO)) и функции гауссова типа (Gaussian functions - GF).

14.2. Атомные орбитали Слейтера

Слейтеровские атомные орбитали (Slater type orbital - STO) имеют следующий вид

$$\phi_{\zeta,n^*,l,m}(r_A, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{(2n^*)!}} (2\zeta)^{n^*+1/2} r_A^{n^*-1} e^{-\zeta r_A}$$
(14.2)

Здесь r_A , ϑ , φ , φ - полярные координаты электрона относительно начала координатной системы в точке A, а ζ -произвольное положительное число, величина которого зависит от некоторого эффективного главного квантового числа n^* и постоянной экранирования S, определяющей степень экранирования заряда ядра Z электронами

$$\zeta = (Z-S)/n^*$$
. (14.3)

Таким образом, величина (Z-S) определяет эффективный заряд атома. Вид предложенной Слейтером функции (14.2) тесно связан с волновыми функциями атомных орбиталей водородоподобного атома, для которого оператор потенциальной энергии в этом случае приближенно представлен в

форме
$$V(r) = -e^2 \frac{(Z-S)}{r}$$
(14.4)

Энергия водородоподобного атома с таким потенциалом будет равна

$$E = -\frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{h^2} \frac{(Z-S)^2}{(n^*)^2} = -13.6 \frac{(Z-S)^2}{(n^*)^2}$$
(9B) (14.5)

Слейтером были предложены следующие правила для определения n^{*} и S.

1. Значение эффективного главного квантового числа n^{*} связано с главным квантовым числом n следующим образом:

n 1 2 3 4 5 6 n* 1 2 3 3,7 4 4,2

2. Для нахождения постоянной экранирования все электроны делят на группы, каждая из которых имеет свою константу экранирования, а именно:

(1s); (2s,2p); (3s,3p); (3d); (4s,4p); (4d); (4f); (5s,5p) и т.д. Иными словами, s-орбитали и p-орбитали одной и той же оболочки группируются вместе, a d и f орбитали - отдельно. Предполагается, что оболочки в атоме следуют в указанном выше порядке.

3. Постоянная экранирования S состоит из суммы следующих вкладов:

a) 0,35 от каждого электрона в рассматриваемой группе (за исключением 0,30 в случае 1s-группы);

б) 0,85 от каждого электрона ближайшей внутренней оболочки, если рассматривается s- или p-оболочка, и 1,00 от каждого электрона последующих внутренних оболочек; 1,00 от каждого электрона всех внутренних оболочек, если рассматривается d- или f-оболочка;

 в) Оболочки, расположенные вне рассматриваемой оболочки, не вносят никакого вклада.

Эти правила оказались удовлетворительны даже в тех случаях, когда некоторые внутренние электроны отсутствуют, (например, при расчете рентгеновских спектров). Однако для орбиталей с главным квантовым числом 4 или больше их надо применять с осторожностью.

Рассмотрим ряд примеров.

Атом углерода с атомным номером 6 имеет два 1s-электрона и четыре (2s, 2p) - электрона, и поэтому эффективные ядерные заряды равны

для 1s : S = 0,30;
$$\zeta$$
 = 6 - 0,30=5,70

для 2s, 2p: S =3 × 0,35 + 2 × 0,85 = 2,75; $\zeta = (6 - 3 \times 0,35 - 2 \times 0,85)/2 = 1.625$

Атом фосфора с атомным номером 15 имеет два 1s -электрона, восемь (2s, 2p) электронов и пять (3s, 3p) электронов. Эффективные ядерные заряды будут следующими:

для 1s: S = 0,30 = 14,7; $\zeta = 15-0,30 = 14,7$ для 2s, $S = 7 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 4.15;$ $\zeta = (15 - 4.15) / 2 = 5.425$ для 3s, 3p: $S = 4 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 1 = 10.2;$

 $\zeta = (15 - 10.2) / 3 = 4.8/3 = 1.6$

Используя формулу (14.5) и правила Слейтера, вычислим первый потенциал ионизации атома калия. Потенциалом ионизации называют минимальное значение энергии, необходимой для удаления электрона из атома. Обычно потенциал ионизации рассчитывается как разность энергий положительного иона и нейтральной молекулы. Электронные конфигурации атома калия и катиона будут следующими

K
$$(1s^2) (2s^2, 2p^6) (3s^2, 3p^6) (4s)$$

K+ $(1s^2) (2s^2, 2p^6) (3s^2, 3p^6)$

Определим постоянную экранирования S для 4s-электрона.

 $S(4s) = 8 \times 0.85 + 8 \times 1 + 2 \times 1 = 16.8$

Эффективный заряд ядра равен (Z-S)= 19 - 16,8 = 2,2. Эффективное главное квантовое число равно 3,7. Первый потенциал ионизации в итоге будет равен

I (4s) =13,6
$$\frac{(2,2^2)}{3,7^2} = 13,6\frac{4,8}{13,69} = 4,808$$
 (Эв)

Экспериментальное значение равно 4,33 Эв.

Приведем для примера несколько функций слейтеровского типа в атомных единицах.

$$\phi_{1s} = \left(\frac{\zeta_1^3}{\pi}\right)^{1/2} \exp(-\zeta_1 r), \qquad \phi_{2s} = \left(\frac{\zeta_2^5}{96\pi}\right)^{1/2} r \exp(-\zeta_2 r/2),$$

$$\phi_{2p_x} = \left(\frac{\zeta_2^5}{32\pi}\right)^{1/2} x \exp(-\zeta_2 r/2)$$
(14.6)

Для более точного описания поведения АО на небольших расстояниях от ядра каждая атомная орбиталь аппроксимируется двумя функциями Слейтера с разными орбитальными экспонентами. Такой базис называется *дабл-зета* - базис (double seta (DZ)).

14.3 Базисные функции гауссова типа

Функции гауссова типа (ГФ) были предложены Бойсом. Их преимущество по сравнению с STO состоит в том, что благодаря квадратичной зависимости от расстояния г электрона от ядра атома в показателе экспоненты, все интегралы с использованием ГФ могут быть вычислены в аналитическом виде, без обращения к численному интегрированию. Ниже приведены несколько ГФ, которые используются для аппроксимации атомных орбиталей s-, p_x -, d_{xx} - и d_{xv} - симметрии.

$$g_{s}(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^{2}),$$

$$g_{x}(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^{5}}{\pi^{3}}\right)^{1/4} x \exp(-\alpha r^{2}),$$

$$g_{xx}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^{7}}{9\pi^{3}}\right)^{1/4} x^{2} \exp(-\alpha r^{2}),$$

$$g_{xy}(\alpha, r) = \left(\frac{2048\alpha^{7}}{\pi^{3}}\right)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^{2})$$
(14.7)

Постоянная α определяет радиальную протяженность функции.

Обычно в качестве базиса используются линейные комбинации нескольких гауссовых функций. Например, слейтеровская атомная орбиталь 8 -типа раскладывается в виде линейной комбинации нескольких гауссовых функций s -типа

$$\varphi_{\mu} = \sum_{s} d_{\mu s} g_{s} \,. \tag{14.8}$$

Здесь коэффициенты $d_{\mu S}$ фиксированы. Базисные функции такого типа называются контрактированные, функции g_S называются примитивные гауссовские функции.

Наиболее простой ТИП базисных наборов, включенных В существующие неэмпирические квантовохимические программы, это наборы STO-nG (атомная орбиталь слейтеровского типа аппроксимируется n функциями гауссова типа). Это означает, что каждая атомная орбиталь состоит из суммы n функций гауссова типа, при этом коэффициенты гауссовых функций подобраны таким образом, чтобы их линейные комбинации приближенно описывали поведение орбиталей слейтеровского типа. Широкое распространение получил *минимальный базисный набор* STO - 3G. Обычно оптимальные значения слейтеровских экспонент ζ для каждого элемента находят путем минимизации полной энергии атомов в основном состоянии с последующей корректировкой по результатам расчетов малых молекул. Базис STO - 3G включает одну атомную орбиталь (1s) на атоме водорода, пять функций на атомах второго периода от Li до Ne (1s, 2s, $2p_X$, $2p_y$, $2p_z$) и девять - на атомах третьего периода от Na до Ar (1s, 2s, $2p_X$, $2p_y$, $2p_z$, 3s, $3p_X$, $3p_y$, $3p_z$).

14.4. Расщепленные базисные наборы, учет поляризации, диффузные функции

Как уже отмечалось, значение слейтеровской экспоненты ζ определяет размер орбитали. Высокое значение экспоненты указывает на компактность орбитали и ее близость к ядру. Недостатком любого минимального базиса отсутствие возможности изменения размеров орбиталей является В зависимости от строения молекулы. Рассмотрим, к примеру, р-орбиталь в молекуле воды и в плоском катионе Н₃O⁺. В молекуле воды р-орбиталь, перпендикулярная плоскости молекулы, заполнена двумя электронами, которые испытывают отталкивание восьми электронов и притяжение десяти ядерных зарядов. В то же время в плоском катионе гидроксония H₃O⁺ пара электронов, заполняющая эту же р-орбиталь, испытывает отталкивание четырех электронных пар и притяжение одиннадцати ядерных зарядов. В результате р-орбиталь в катионе Н₃O⁺ должна быть более сжата, что может понизить ее энергию по сравнению с энергией р-орбитали в молекуле воды. Однако при расчете в минимальном базисе не учитываются подобные эффекты, поскольку значение орбитальной экспоненты фиксировано. Такая же картина наблюдается и при расчетах сильно анизотропных молекул. Например, в молекуле воды орбиталь неподеленной пары должна быть более диффузной, чем орбитали связей О-Н.

Увеличение гибкости АО достигается использованием *валентнорасщепленных* базисных наборов, в которых валентные АО составлены из двух частей - внутренней, более компактной, и внешней, более диффузной. Коэффициенты каждой из орбиталей этих двух типов можно варьировать независимо. Этой же цели служат и биэкспоненциальные (дабл-зета) базисы, в которых составленными из двух частей (расщепленными) с разными экспонентами являются как валентные, так и внутренние орбитали остова. Среди валентно-расщепленных базисов широкое распространение получил базис 4-31G. Аббревиатура 4-31 G означает, что орбитали остова (невалентных электронов) составлены из четырех гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на компактную часть, состоящую из трех гауссовых функций, и диффузную часть, которая представлена одной гауссовой функцией.

Следующим шагом в улучшении качества базисного набора является добавление d-орбиталей для всех атомов, кроме атома водорода. В обычных органических молекулах эти орбитали имеют иное значение, чем валентные d-орбитали в соединениях переходных элементов. В органических молекулах d-орбитали выполняют роль *поляризационных функций*. Формальное смешивание p-орбитали с d-орбиталью позволяет учесть поляризацию электронного облака и скорректировать изменение атомной p-орбитали в соединениях, содержащих электроотрицательные элементы третьего периода, а также малые циклы. Учет поляризации обозначается звездочкой *. Широкое распространение получил поляризационный базисный набор гауссовых функций 6-31G*. В нем для описания орбиталей остова используются шесть примитивных гауссовых функций, для валентных s- и p-орбиталей используются три и одна функции, а также набор из d-функций.

Дальнейшим шагом в улучшении гибкости базиса может быть добавление p-функций на всех атомах водорода, которое обозначается второй звездочкой в обозначении базисного набора. Например, в базисе 6-31 G ** pорбитали выполняют ту же функцию для валентных s-орбиталей водорода, что и d-орбитали для валентных p-орбиталей.

Наконец, следует упомянуть об использовании *базисов, дополненных диффузными функциями*, со значениями экспонент от 0,1 до 0,01.

Включение в базис дополнительных диффузных функций обозначается символом + . Они позволяют лучше описать поведение электронов на больших расстояниях от ядра, что делает их необходимыми в расчетах анионов и при изучении сродства к протону, где требуется хорошее описание несвязывающих электронов.

14.5. Методы вычисления интегралов на гауссовых функциях

При вычислении интегралов на гауссовых функциях удобно ввести дополнительный вектор **P** (см. ниже), в результате чего интеграл, определенных на двух центрах, сводится к интегралу на одном центре.



Рис. 4. Система координат (начало отсчета взято в произвольном центре О молекулы), иллюстрирующая способ сведения двухцентрового интеграла (на атомах A, B) к интегралу на одном центре. А – радиус-вектор от начала отсчета к атому A, B – радиус-вектор от начала отсчета O к атому B, электрон находится в точке K, r – радиус-вектор от начала отсчета до электрона K. **P** – дополнительный вектор, который вводится специально.

Этот дополнительный вектор Р равен

$$P = \frac{aA + bB}{a + b}$$

$$P_{x} = \frac{aA_{x} + bB_{x}}{a + b}; \quad P_{y} = \frac{aA_{y} + bB_{y}}{a + b}; \quad P_{z} = \frac{aA_{z} + bB_{z}}{a + b}.$$
(14.9)

Обозначим примитивную гауссову функцию в виде $< aA \models \exp(-ar_A^2) = \exp[-a(r-A)^2],$

соответственно,

$$\langle bB \mid = \exp(-br_A^2) = \exp\left[-b(r-B)^2\right]$$

Произведение двух примитивных гауссовых функций можно свести к произведению двух новых экспоненциальных функций (прибавив и отняв под знаком экспоненты величину $P^2(a+b)$), одну из которых можно вынести за знак интеграла

$$\exp\left[-a(r-A)^{2}\right]\exp\left[-b(r-B)^{2}\right] =$$
$$=\exp\left[-\frac{ab(A-B)^{2}}{a+b}\right]\exp\left[-(a+b)(r-P)^{2}\right]$$

Тогда интеграл перекрывания на элементарных (примитивных) гауссовых функциях нетрудно рассчитать, введя замену переменных и используя

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2}$$

В результате величина интеграла перекрывания между двумя гауссовыми функциями будет иметь следующий вид:

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ar_{A}^{2}) \exp(-br_{B}^{2}) dr = \exp(-\frac{ab(A-B)^{2}}{(a+b)}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+b)(r-P)^{2}\right] dr = = \exp(-\frac{ab(A-B)^{2}}{(a+b)}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+b)\left[(x-P_{x})^{2} + (y-P_{y})^{2} + (z-P_{z})^{2}\right]\right] dx dy dz = = \exp(-\frac{ab(A-B)^{2}}{(a+b)}) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+b)(x-P_{x})^{2}\right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+b)(y-P_{y})^{2}\right] dy \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-(a+b)(z-P_{z})^{2}\right] dz = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{3/2} \exp(-\frac{ab(A-B)^{2}}{(a+b)})$$

Интегралы на двух центрах нетрудно решать с использованием сфероидальных (эллиптических координат) даже для функций слейтеровского типа.

Сфероидальные координаты представлены на Рис. 5.



Рис. 5

- $\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \qquad \mu = \frac{r_a r_b}{R} \qquad dV = \frac{R^3}{8} (\lambda^2 \mu^2) d\lambda d\mu d\phi$

 $1 \le \lambda \le \infty \qquad -1 \le \mu \le +1 \qquad 0 \le \phi \le 2\pi$

 $r_a = \frac{R}{2}(\lambda + \mu)$ $r_b = \frac{R}{2}(\lambda - \mu)$

$$\cos \theta_a = \frac{1 + \lambda \mu}{\lambda + \mu} \qquad \qquad \cos \theta_b = \frac{1 - \lambda \mu}{\lambda - \mu}$$

$$\sin \theta_a = \frac{\left[(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \right]^{1/2}}{(\lambda + \mu)} \qquad \sin \theta_b = \frac{\left[(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2) \right]^{1/2}}{(\lambda - \mu)}$$

В результате использования этих координат переменные разделяются, и рассчитываемые двухцентровые (а также трехцентровые) интегралы сводятся к произведению интегралов вида

14.6. Электростатическая интерпретация кулоновского интеграла

При квантовохимических расчетах методом МО ЛКАО энергии и волновой функции молекулы водорода (а также молекулярного иона H_2^+) появляется интеграл, в котором атомная волновая функция φ_a центрирована на ядре *a*, а расстояние до электрона от ядра в равно $r_{\rm B}$

$$I = \int \varphi_a^2 \frac{1}{r_b} dV = \int \exp(-2r_a) \frac{1}{r_b} dV$$

В силу сферической симметрии экспоненциальной волновой функции с центром на атоме A этот интеграл можно отождествить с электростатическим потенциалом, создаваемым в точке B сферически симметричным распределением заряда с плотностью $\rho = \exp(-2r_a)$. Этот интеграл можно разбить на два интеграла I₁ и I₂.

I₁ – представляет собой потенциал в точке, где расположено ядро В, заряда, сконцентрированного *внутри сферы* радиуса R. В соответствии с законами электростатики, при рассмотрении действия такого заряда на области, *внешние* по отношению к шару радиуса R, можно считать, что весь заряд сосредоточен в центре сферы (как известно, потенциал поля точечного заряда

равен
$$\int \frac{\rho}{R} dV$$
).

 I_2 – представляет действие на ядро В заряда, который распределен в сферических оболочках, внешних по отношению к ядру В (то есть $r_a > R$). Такая сферическая оболочка создает потенциал, постоянный во всех внутренних точках и равный потенциалу на поверхности сферы радиуса r_A . Таким образом, интеграл I можно записать в виде

$$I = \int \varphi_a^2 \frac{1}{r_b} dV = \frac{4\pi}{R} \int_0^R e^{-2r} r^2 dr + 4\pi \int_R^\infty e^{-2r} \frac{1}{r} r^2 dr =$$

$$= -e^{-2R} - \frac{1}{R}e^{-2R} + \frac{1}{R} = \frac{1}{R}(1 - e^{-2R}(1 + R))$$

15. Список ключевых слов, управляющих вычислительным процессом в программе МОРАС

означает ввод в действие следующей линии ключевых слов.
 " &" на линии 1 означает, что должна быть прочитана следующая линия ключевых слов. Если

" &" находится на первой линии, это означает, что ключевые слова на первой линии не воспринимаются.

+ - добавляет другую линию ключевых слов. "+" на первой линии должно означать, что должна быть прочитана первая и следующая линия ключевых слов.

OSCF - чтение файла с данными, печать вводимой информации, декартовых координат и межатомных расстояний. Никакие расчеты не производятся.

 1ELECTRON
 - печать конечной одноэлектронной матрицы.

 1SCF
 - выполняется один SCF расчет.

AIDER - чтение производных из АВ INITIO расчета с последующей оптимизацией геометрии

AIGIN - геометрия воспринимается в формате GAUSSIAN

AIGOUT - в архивном файле (.ARC) выдается также геометрия в формате GAUSSIAN

ANALYT- использование аналитических производных от энергии по отношению к геометрии молекулы

АМ1 - использование АМ1 гамильтониана

BAR=n.n -задается шаг, на величину которого изменяется расстояние между двумя геометриями в SADDLE расчете

BIRADICAL - система имеет два неспаренных электрона

BFGS - все внутренние координаты должны быть оптимизированы, при этом ограничения, связанные с симметрией, должны быть исключены. BONDS - печать конечной матрицы порядков связей

С.І. - учет конфигурационного взаимодействия

CHARGE=N - заряд системы равен N

СОМРFG- печать теплоты образования, вычисленной в режиме COMPFG

DEBUG - обращение к опции DEBUG, позволяющей распечатывать большие массивы в ходе вычислений

DENOUT- в конце вычислений формируется матрица плотности в формате, приспособленном для ввода в другое задание. При автоматическом прерывании из-за недостатка времени матрица плотности формируется автоматически (см. RESTART).

DENSITY - печать конечной матрицы плотности

DEPVAR=n - вектор трансляции (в полимерах), кратный длине связи

DFORCE - задается вычисление FORCE, печатается FORCE матрица

DFP - использование метода Давидона-Флетчера-Поуэлла для оптимизации геометрии. (По умолчанию выполняется оптимизация методом Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шанно).

DIPOLE, DIPX, DIPY, DIPZ - подгонка электростатического потенциала к величине дипольного момента и к его компонентам, соответственно

DMAX - максимальный размер шага в режиме EF

DOUBLET - задается расчет дублетного состояния

DRC - расчет динамической координаты реакции

DUMP=nn - каждые nn секунд записываются RESTART файлы

ЕСНО - вызывает все входные данные для печати, прежде чем начнется вычисление

ЕF - использование режима EF для поиска минимума

EIGS - печать всех собственных значений в ходе итерационного процесса

ENPART - разбиение энергии на одно- и двухэлектронные, однои двухцентровые вклады

ESP - расчет электростатического потенциала

ESPRST - расчет электростатического потенциала в режиме RESTART

ESR - вычисление неспаренной спиновой плотности

ЕХСІТЕD - оптимизация первого возбужденного синглетного состояния

EXTERNAL - чтение параметров с диска

FILL=n - в методе RHF с открытыми и замкнутыми оболочками n -я MO делается заполненной

 FLEPO
 - печать деталей оптимизации геометрии в каждом цикле

 оптимизации по методу
 Дэвидона-Флетчера-Пауэлла

 FMAT
 - печать деталей при конструировании Гессиана для

 вычисления силовых постоянниых

FOCK - печать последнего фокиана

FORCE - вычисление в режиме FORCE

GEO-OK - отмена режима проверки межатомных расстояний

GNORM=n.n - конец пробега, когда значение нормы градиента стало ниже n.n

GRADIENTS - печать всех градиентов

GRAPH - генерирует файл для графики

HCORE - печатает детали остовной части фокиана

HESS=N - опции для вычисления гессиана в режиме EF

H-PRIO - в режиме DRC результаты будут выдаваться на печать всякий раз, когда теплота образования изменяется на 0.1 ккал/моль

HYPERFINE - рассчитываются константы сверхтонкого взаимодействия

IRC - расчет внутренней координаты реакции

ISOTOPE- матрица силовых постоянных записывается на диск

ITRY=N - устанавливается максимальное число SCF итераций, равное N

K=(N,N) - вычисляется структура зоны Бриллюэна

LINMIN - печать деталей линейной минимизации

LARGE - печать выходного файла в расширенном виде

LET - отмена некоторых проверочных установок

LOCALIZE - печать локализованных орбиталей

МАХ - печать мксимального размера сетки (23*23)

МЕСІ - печать деталей МЕСІ вычисления

MICROS - использование специфических микросостояний в С.І.

MINDO/3 - использование гамильтониана в приближении MINDO/3

ММОК - поправка метода молекулярной механики для групп CONH

MODE=N - в режиме EF расчет гессиана вдоль моды с номером = N

MS=N - задается магнитная компонента спина в режиме MECI

MULLIК - печать результатов анализа заселенностей по Малликену

NLLSQ - оптимизация нормы градиента методом Бартелла NOANCI - не используются аналитические С.І. производные

NODIIS - не используется режим DIIS для оптимизации геометрии

NOINTER - не печатаются межатомные расстояния

NOMM - не используется поправка метода молекулярной механики для групп CONH

NSURF=n - задает число поверхностных слоев в ESP вычислении

NOXYZ - не печатает декартовы координаты

OLDENS - читает начальную матрицу плотности с диска

OLDGEO- используется геометрия предыдущего расчета в многозадачном пробеге

OPEN - задается RHF вычисление системы с открытой оболочкой

PI - разложение матрицы плотности на сигма- и пи- связи

PL - режим мониторинга сходимости матрицы плотности в процессе итерации

РМЗ - использование гамильтониана в приближении РМЗ

POINT=N - число точек на пути реакции

POINT1=N

POINT2=N - число точек в первом (POINT1) и втором (POINT2) из двух направлений, соответственно, при расчете пути реакции в случае задания двух переменных

POLAR - расчеты поляризуемостей первого, второго и третьего порядка

POTWRT- в режиме ESP выписывает электростатический потенциал

POWSQ - печать геометрии в каждом цикле оптимизации Мак-Ивера и Каморницкого

PRECISE - увеличение критерия точности при всех оптимизациях в 100 раз

PULAY - при самосогласовании используется метод PULAY

QUARTET - вычисление квартетного состояния (с компонентой спина =1/2 и спином =3/2)

QUINTET - вычисление квинтетного состояния (с компонентой спина = 0 и спином = 2)

RECALC=N - в режиме EF пересчитывается гессиан каждые N шагов

RESTART - вычисление в режиме RESTART

ROOT=n - ROOT n TO BE OPTIMIZED IN A C.I. CALCULATION

ROT=n - вводится число n, указывающее на определенный тип симметрии молекулы при расчете вращательных вкладов в термодинамические характеристики

SADDLE - оптимизация переходного состояния

SCALE - масштабирующий множитель для Ван-дерВаальсовых радиусов для начального поверхностного слоя в ESP вычислении

SCFCRT=n - задается критерий SCF расчета

SCINCR - задается инкремент между слоями в расчете ESP

SETUP - чтение SETUP файла

SEXTET - рассчитывается состояние SEXTET

SHIFT=n - фактор, вводимый с целью уменьшения амплитуды осцилляций, которые затрудняют процесс достижения самосогласования

 SIGMA
 - оптимизация нормы градиента методом Мак-Ивера и

 Каморницкого. Работает быстрее, чем NLLSQ, но менее надежен.
 SINGLET

 - расчет для SINGLET состояния
 - расчет для SINGLET

SPIN - печать конечной спиновой матрицы в рамках метода UHF

STEP - размер шага координаты реакции

STEP1=n - размер шага n для первой из двух координат реакции в вычислении координаты реакции по двум параметрам

STEP2=n - размер шага n для второй из двух координат реакции в вычислении координаты реакции по двум параметрам

STO-3G - преобразование ортогонализованных полуэмпирических орбиталей к атомному STO-3G базису при расчете электростатического потенциала (ESP)

SYMMETRY - вводятся информация, учитывающая симметрию молекулы

T=N или T=NM - задание максимального времени счета. первый вариант - в секундах, второй - в минутах. Стандартное значение - 1 час (для NLLSQ-460 мин.)

ТНЕRМО - выполняется расчет термодинамических параметров

TIMES - печатается время счета различных стадий пробега (самосогласование, расчет градиента и т.д.).

TRANS - используется при расчете термодинамических характеристик переходного состояния

TRIPLET - расчет триплетного состояния (число альфа электронов больше числа бета-электронов на 2)

TS - используется режим EF для поиска переходного состояния

UHF - расчет в рамках неограниченного метода Хартри-Фока

VECTORS - печать собственных векторов

VELOCITY - задается начальная скорость вектора в режиме DRC

XYZ - оптимизация проводится для декартовых координат, независимо от того, какие координаты вводились

Литература

- 1. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. Теория строения молекул. Изд."Феникс". Ростов-на-Дону. 1997. 558 с.
- 2. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. Квантовая химия органических соединений (механизмы реакций). М. Химия. 1986. 246 с.
- Г.М.Жидомиров, А.А.Багатурьянц, И.А.Абронин. Прикладная квантовая химия (расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций). М. Изд. "Химия". 1979. 295 с.
- 4. Т.Кларк. Компьютерная химия. М. Мир. 1990, 384 с.

5. Локализация и делокализация в квантовой химии (атомы и молекулы в основном состоянии). М. Мир. 1978. 411 с.