

# Основы квантовой химии

**Преподаватель – Терехова Екатерина  
Олеговна**

**[Katerin.terekhova@gmail.com](mailto:Katerin.terekhova@gmail.com)**

**[terekhova.e.o@muctr.ru](mailto:terekhova.e.o@muctr.ru)**

**[https://vk.com/terekhova\\_kate](https://vk.com/terekhova_kate)**

**8-906-758-54-10 (Telegram, What's app)**

**Каб. 523 5 этаж**

**Наш курс предполагает использование раздаточных материалов (конспектов) в процессе изучения материалов. Вы можете делать в них пометки во время лекции и т.д.**

**Конспекты лекций размещены на сайте (\*.pdf):**

**<http://quant.hostronavt.ru/>**

**Внимание!**

**На экзамене/зачете можно пользоваться распечатками конспектов лекций, своими конспектами**

**По согласованию с преподавателем можно**

**использовать планшет**

## **Учебные пособия:**

1. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. «Многоэлектронный атом».
2. Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».
3. Цирельсон В.Г. «Химическая связь и межмолекулярное взаимодействие».
4. Венер М.В.  
«Строение молекул и основы квантовой химии».

## **Книга:**

**Цирельсон В.Г. «Квантовая химия»**

# **Организационные моменты**

**Рейтинговая система.**

**Максимальное количество баллов:**

**весь курс – 100.**

**экзамен или зачет – 40**

**работа в семестре – 60 (минимум 30)**

**60 баллов включают в себя:**

**2 домашние к/р на 15 баллов**

**2 лабораторные работы на 15 баллов, из них 5  
баллов за выполнение/отчет, 10 баллов за защиту**

# **Часть 1. Что такое квантовая химия и в чем ее особенности?**

Физика, немного математики и капелька химии.

# Зачем изучать квантовую химию?

Квантовая химия — наука, использующая методы квантовой механики для описания химических явлений.

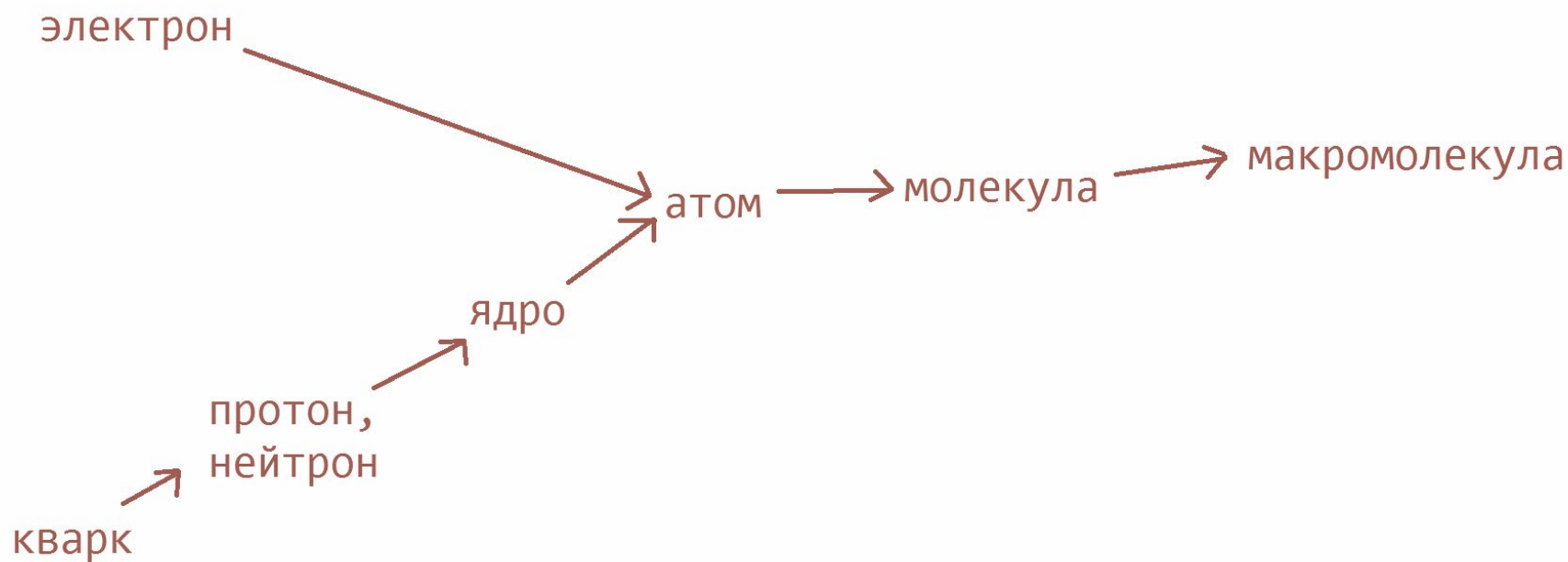
Корректное теоретическое описание строения вещества, его спектральных свойств и химического поведения невозможно без привлечения квантовой химии.

# Что такое химический элемент?

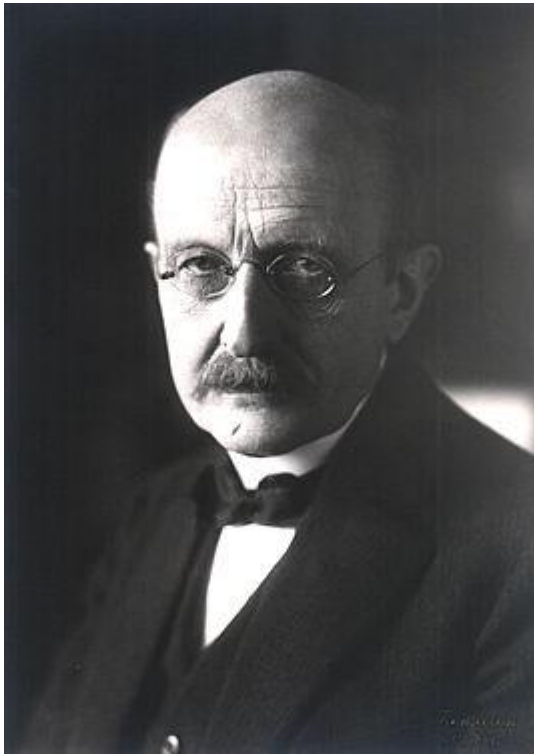
- совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра и числом протонов, совпадающим с порядковым номером в таблице Менделеева.
- **Атом** - частица вещества микроскопических размеров и массы, наименьшая часть химического элемента, являющаяся носителем его свойств.
- **Электрон**-отрицательно заряженная частица.
- **Протон**- положительно заряженная частица.
- **Нейтрон**-нейтральная частица
- **Ядро**-центральная часть атома, в которой сосредоточена основная его масса.
- **Кварк**-фундаментальная частица, обладающая зарядом  $e/3$



# Иерархия элементов химической системы



# квантово-волновой дуализм материальных объектов природы



*Макс Планк*

М. Планк вывел формулу для энергии излучения абсолютно черного тела:  $E=h\nu$ . Данная формула была выведена теоретически и впоследствии было показано, что она работает только в том случае, если энергия излучается и поглощается не непрерывно, а некоторыми целочисленными порциями, называемыми квантами.

**ЭНЕРГИЯ\*ВРЕМЯ=ДЕЙСТВИЕ**

Планк показал ограниченность применения законов классической физики. Именно он стал основоположником квантовой физики.



*Луи Де Бройль*

В свое время, Де Бройль высказал идею о двойственной природе всех объектов природы.

Так, при явлениях дифракции, дисперсии и интерференции мы трактуем свет как волны (Э/М колебания с определенной длиной волны).

Однако, при изучении явления фотоэффекта свет ведет себя не как волны, а как частицы, обладающие определенной скоростью, массой и импульсом.

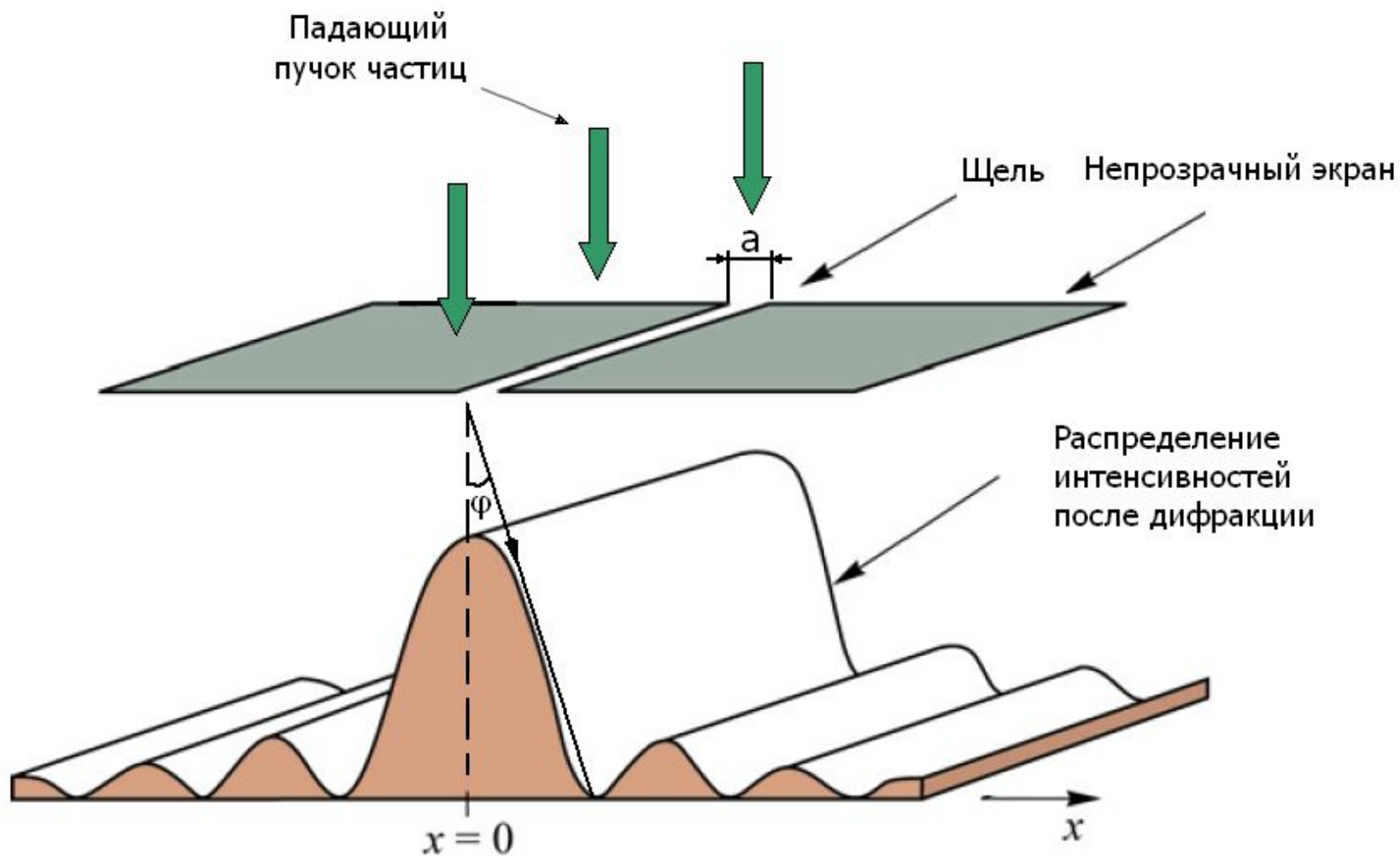
**Формула де Бройля:**

$$\lambda = h/mv$$

**НО ЭТО ПРИМЕНИМО ЛИШЬ ДЛЯ МИКРОЧАСТИЦ!!! ДЛЯ МАКРОМИРА НЕВОЗМОЖНО ПОДОБРАТЬ ПОДХОДЯЩУЮ ДИФРАКЦИОННУЮ РЕШЕТКУ, КОТОРАЯ ПОЗВОЛИЛА БЫ ИХ ОБНАРУЖИТЬ!**

# Волновая природа микрочастиц

(прохождение пучка электронов через экран со щелью)



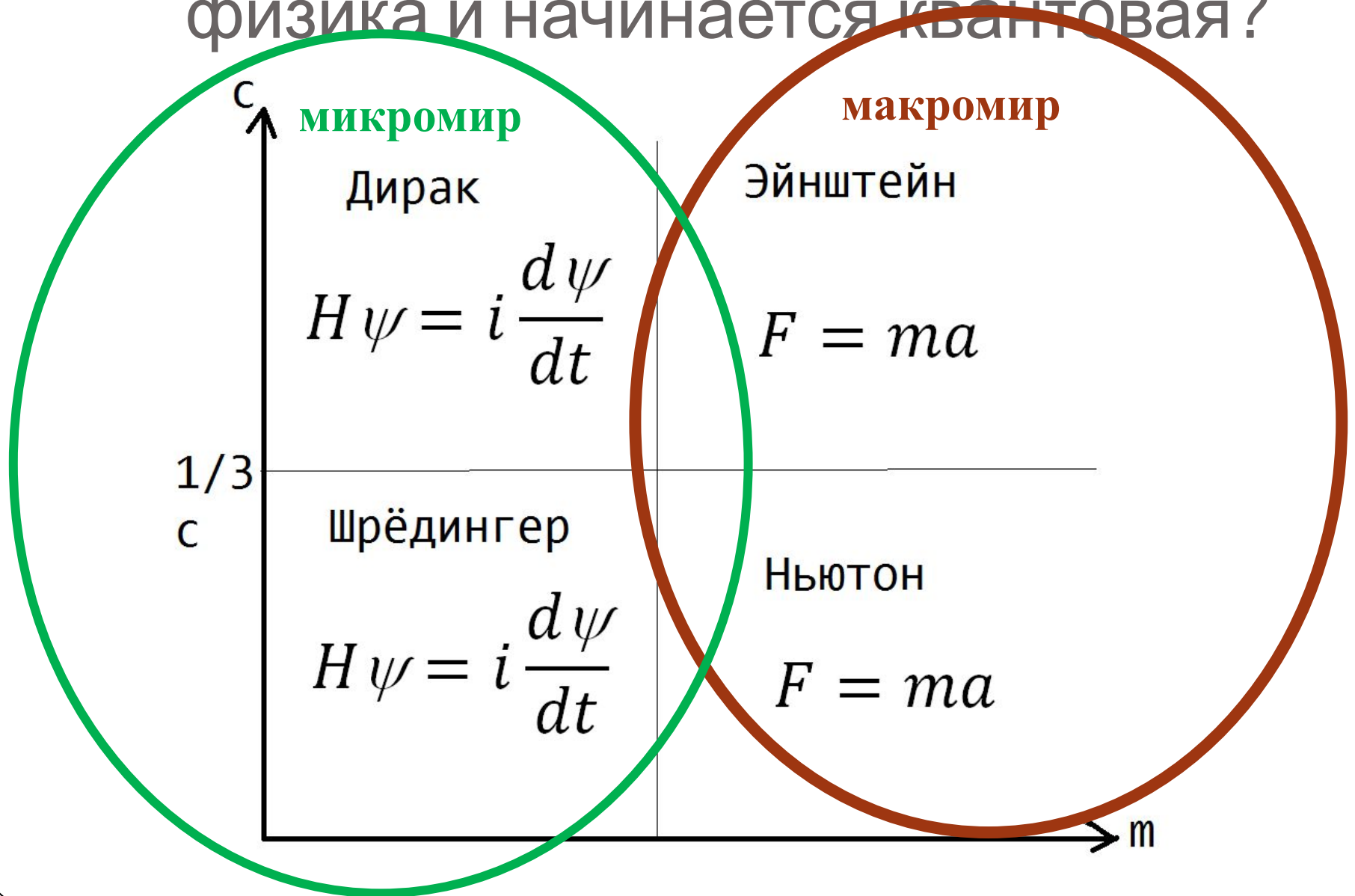
## **Макромир**

Координаты частиц, их скорости и законы их изменения полностью определяет всю эволюцию системы.

## **Микромир**

Малые расстояния  $\Rightarrow$  микрочастица не м.б. описана как точка из-за ее волновых свойств. Привычное нам описание невозможно, что отражается в принципе неопределенности Гейзенберга (1927). Траектории движения частиц теряют смысл.

# Где заканчивается классическая физика и начинается квантовая?



Принцип неопределенности Гейзенберга гласит, что невозможно одновременно точно определить импульс ( $p$ ) и положение ( $x$ ) частицы атомного масштаба в пространстве. Математически этот принцип записывается следующим образом:

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar / 2$$

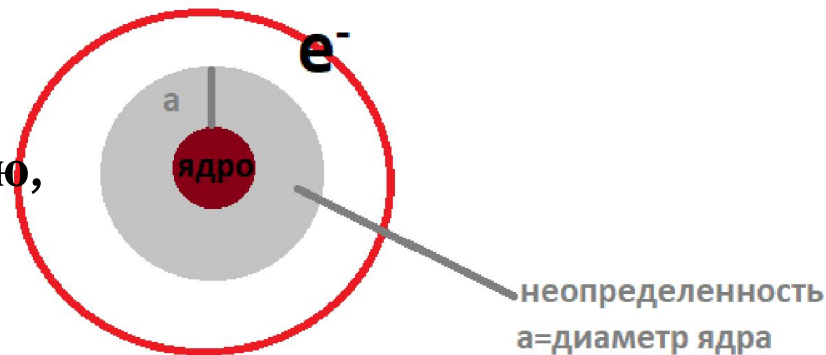
(где  $\hbar = h/2\pi$  — приведенная постоянная Планка,  $h$  — постоянная Планка)

Руководствуясь этим принципом можно провести следующие рассуждения:

при падении электрона на ядро его положение будет известно с точностью, соответствующей размеру ядра.

Тогда неопределенность в импульсе возросла бы

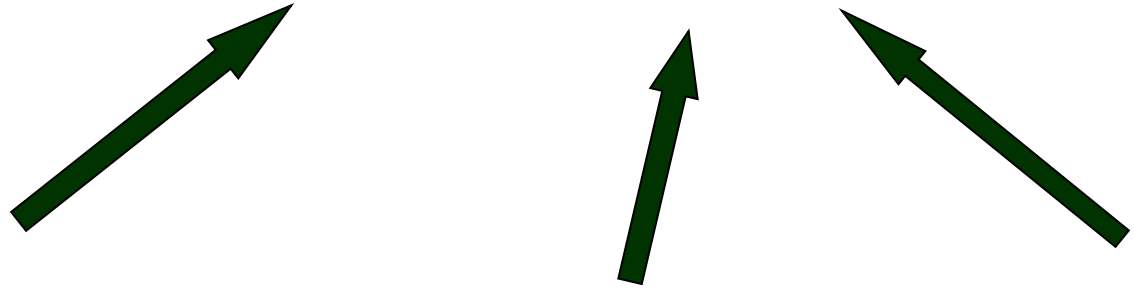
настолько, что увеличение кинетической энергии  $E = p^2/(2me)$  составило бы порядка  $10^{10}$  раз (!) и просто разрушило бы ядро.



# Траектории $\Rightarrow$ вероятность

Уравнение Шредингера (УШ):

$$H\Psi = E\Psi$$



оператор  
Гамильтона  
(гамильтониан)  
Оператор полной  
энергии системы

полная  
энергия  
системы

волновая  
функция  
(ВФ)



# Основные постулаты квантовой механики

1. Каждое состояние системы  $n$  частиц полностью описывается функцией координат частиц  $x_i$  и времени  $t$  - *волновой функцией*

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \equiv \Psi(\{x\}, t).$$

**$\Psi$  непрерывна, конечна, однозначна, интегрируема и существует во всем интервале изменения переменных.**

# Волновая функция (ВФ)

ВФ – функция координат всех частиц системы и времени:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n, t) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Если временной зависимости

нет:

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Psi(\mathbf{r})$$

**В курсе будут рассматриваться независящие от времени (стационарные) волновые функции  $\Psi(\mathbf{r})$ .**

# Требования к «идеальной» ВФ

- Непрерывна - электрон всегда существует и не может вдруг исчезнуть, затем вдруг появиться
- Однозначна - электрон не может быть в двух местах одновременно — условие однозначности;
- Конечна - при бесконечном удалении от ядра вероятность встретить электрон стремится к
- нулю — условие конечности функции.
- Нормирована на 1 — скалярное произведение ВФ равно 1 — отсюда следует физ. смысл ВФ

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^*(r) \Psi(r) dr = 1$$

Скобки Дирака:

$$\Psi = |\Psi\rangle, \quad \Psi^* = \langle \Psi|$$

Требования определяются физическим смыслом и видом операторов.

# Физический смысл ВФ

$|\Psi(\mathbf{r})|^2 dV$       **вероятность** найти частицу в объеме  $dV$  вблизи точки  $\mathbf{r}$ .

$|\Psi(\mathbf{r})|^2$       **плотность вероятности** найти частицу вблизи точки  $\mathbf{r}$ .

Физически наблюдаемая величина не  $\Psi(\mathbf{r})$ , а квадрат её модуля  $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ . Поэтому ВФ может быть комплексной (чтобы вероятность была действительной, используют не квадрат ВФ, а квадрат её модуля).

2. Каждой доступной измерению величине  $A$  в любом из возможных состояний соответствует линейный эрмитов оператор  $A$ .

*Оператор - символ, обозначающий математическую операцию (правило), с помощью которой из одной функции получается другая.*

*Оператор обозначают полужирным шрифтом или «крышкой»*

# Что такое оператор?

- В квантовой механике и квантовой химии, оператор — это линейное отображение (математическое правило), которое, действуя на функцию, преобразует ее в другую.
- Оператор действует на функцию, которая стоит справа от него:

$$A\Psi = a\Psi$$

- Оператор — это аналог наблюдаемой величины в классической физике
- Оператор, действуя на функцию, переводит систему в другое состояние

- В квантовой механике все операторы линейные, чтобы не нарушался принцип суперпозиции состояний (чтобы не было такого, что система находится **одновременно** в двух состояниях)
- У каждого оператора есть **набор собственных значений** — это те значения, которые может принимать данная физическая величина. Так, для оператора Гамильтона любое его собственное значение — это энергия системы. Совокупность всех собственных значений оператора Гамильтона — это **энергетический спектр**.
- Все операторы в квантовой химии — **эрмитовы**.

# Что это за эрмитовы операторы?

- Такие операторы еще называют самосопряженными. Т.е. выполняется равенство:

$$\hat{F}^+ = \hat{F}$$

- Выражение вы , что действие такого оператора на правую и левую функцию **одинаковы.**

$$\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dV = \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* dV = \int \Psi_2 \hat{F}^* \Psi_1^* dV$$

вещественные числа!



# Эрмитовы операторы

- 1. Представляют собой квадратную матрицу — т.е. число строк всегда совпадает с числом столбцов
- 2. Элементы главной диагонали — действительные числа. Остальные элементы — комплексные числа

$$\begin{pmatrix} 2 & ai+b \\ ai-b & 4 \end{pmatrix}$$

$$i = \sqrt{-1} \quad i^2 = -1 \quad i = \pm 1$$

# Эрмитово сопряжение

- Ранее было сказано, что для всех эрмитовых операторов выполняется равенство:

$$\hat{F}^+ = \hat{F}$$

- $+$  в данном случае обозначает операцию, которая называется «эрмитово сопряжение».
- Когда выполняется такая операция, происходит 2 действия:
- а) у оператора меняются местами строки и столбцы
- б) знак мнимой единицы  $i$  меняется на противоположный

# Что это за скобки дирака?

- В квантовой механике и в квантовой химии свой, достаточно специфичный математический аппарат.
- В общем случае, этот раздел математики называется «теория представлений».
- **Квантовая химия использует координатное представление** - это такое представление операторов квантовой механики, в котором операторы и волновая функция зависят от пространственных координат.

$$\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dV = \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* dV = \int \Psi_2 \hat{F}^* \Psi_1^* dV$$

# Еще немного математики

- Скобки дирака носят названия «бра» и «кет», от английского слова **bracket** – скобка.
- Кет-вектор – вектор столбец

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{21} \\ \alpha_{31} \end{pmatrix} = \vec{a}$$

- Бра-вектор – вектор-строка

$$\langle a| = (\alpha_{11}^* \ \alpha_{12}^* \ \alpha_{13}^*) = \vec{a}^*$$

# Скалярное произведение векторов

$$\langle a | \cdot | b \rangle = (\alpha_{11}^* \ \alpha_{12}^* \ \alpha_{13}^*) \cdot \begin{pmatrix} \beta_{11} \\ \beta_{21} \\ \beta_{31} \end{pmatrix} = \langle a | b \rangle$$

$$1. \langle a + b | c \rangle = \langle a | c \rangle + \langle b | c \rangle$$

$$2. \langle a | b + c \rangle = \langle a | b \rangle + \langle a | c \rangle$$

$$3. \langle \lambda a | b \rangle = \lambda^* \langle a | b \rangle$$

$$4. \langle a | \mu b \rangle = \mu \langle a | b \rangle$$

$$5. \langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle^*$$

3. Независящая от времени волновая функция  $\Psi$  удовлетворяет *стационарному уравнению Шредингера*:

$$\mathbf{H}\Psi = \mathbf{E}\Psi$$

$\mathbf{H}=\mathbf{T}+\mathbf{V}$  - эрмитов оператор полной энергии системы (гамильтониан)

$\mathbf{T}$  - оператор кинетической энергии всех частиц (электронов, ядер) системы,  $\mathbf{V}$  – оператор потенциальной энергии всех частиц систем.

$\mathbf{E}$  - полная энергия системы.

# Оператор кинетической энергии частицы

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

кинетическая энергия  
в классической механике

$$T = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

оператор кинетической энергии  
в квантовой механике

$$\hat{p} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x} \hat{n}_x + \frac{\partial}{\partial y} \hat{n}_y + \frac{\partial}{\partial z} \hat{n}_z \right) = -i\hbar \nabla$$

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

# Оператор потенциальной энергии взаимодействия заряженных частиц

Учитываем только кулоновское взаимодействие (между ядром  $\alpha$  и электроном  $i$ )

$$V_{eN} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze}{R_\alpha - r_i}$$

радиус-вектор ядра  $\alpha$

радиус-вектор электрона  $i$

заряды



4. Все одинаковые частицы  
тождественны.

Именно поэтому можно говорить о  
неразличимости электронов: замена  
одного из них другим не может быть  
обнаружена экспериментально.

5. Значения величины  $A$ , которые могут быть измерены, являются собственными значениями  $a_i$  уравнения на собственные значения

$$A\Psi_i = a_i\Psi_i,$$

Собственные функции  $\Psi_i$  есть волновые функции, описывающие возможные состояния системы, в которых проводятся измерения.

Иначе: решение уравнения Шредингера есть не что иное, как решение задачи на собственные значения для оператора полной энергии системы **H**. Набор (спектр) *собственных значений*  $E_i$  и набор *собственных функций*  $\Psi_i$  гамильтониана полностью характеризуют систему

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i \Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n$$

6. Среднее значение величины  $A$  для системы, находящейся в состоянии  $i$ , определяется выражением

$$\langle a_i \rangle = \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) A \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

(предполагается, что волновые функции ортонормированы). Если же за время измерения система успевает побывать в нескольких состояниях, то справедлив *принцип суперпозиции состояний*:

$$\langle a \rangle = \sum_i w_i \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{A} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

где  $w_i$  - вероятность пребывания системы в состоянии  $i$ ,

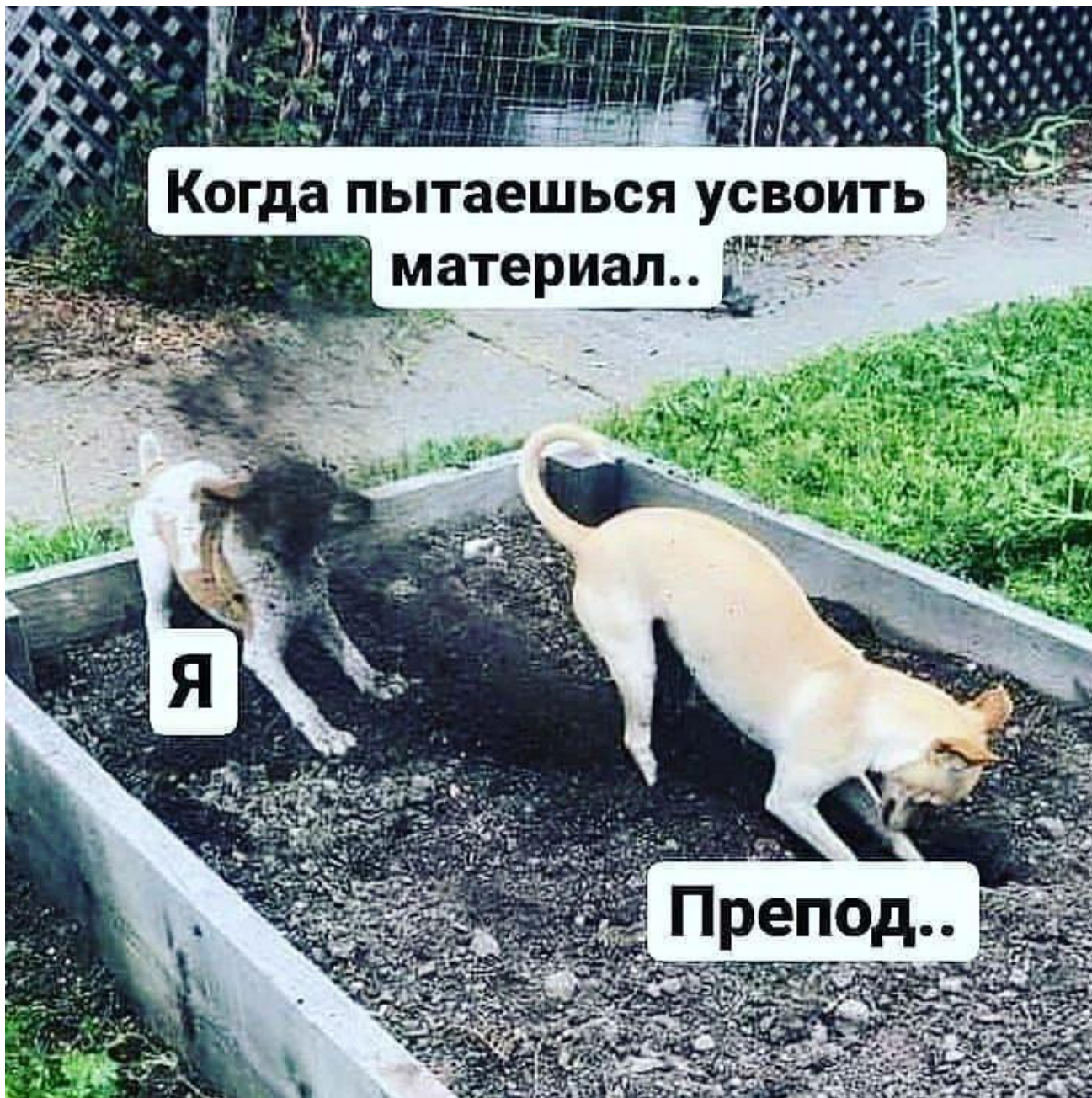
$$\sum_i w_i = 1$$

Принцип суперпозиции состояний дает рецепт определения измеряемых характеристик системы с помощью волновых функций.

**Когда пытаешься усвоить  
материал..**

**Я**

**Препода..**



# Часть 2. Атом водорода

Уже больше химии с капелькой математики и физики.





*Эрвин Шредингер*

## Уравнение Шредингера

$$H \psi = E \psi$$

Волновая функция зависит от координат электрона. Она не имеет физического смысла

Физический смысл имеет лишь квадрат модуля волновой функции — это вероятность обнаружения электрона в определенной точке пространства. Волновая функция является решением уравнения Шредингера для рассматриваемой системы и содержит полную информацию о системе, позволяя определить пространственное расположение частиц, их импульсы, кинетическую энергию и т.д.



- Глобально, в квантовой химии все методы и задачи направлены на решение одной глобальной проблемы — решить уравнение Шредингера.
- Решим уравнение — получим всю необходимую информацию о системе.
- Естественно, задача нетривиальная, особенно, если мы имеем дело с системой, которая даже немного сложнее, чем атом водорода или гармонический осциллятор.
- Поэтому, для решения данной проблемы были разработаны различные методы решения.
- Один из самых «ранних» методов — вариационный принцип.

## Вариационный принцип

Как решить уравнение Шредингера для всех возможных электронных состояний ?



**Любая система стремится занять состояние с минимальной энергией**

**(всякая система хочет быть стабильной)**



Чтобы решить уравнение Шредингера, *нужно минимизировать выражение для энергии*, т.е. подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна.



**Вариационный принцип - среднее значение энергии  $E_i$  любого из возможных  $i$  состояний системы, вычисленное с приближенной волновой функцией, не может быть меньше нижнего собственного значения  $E_0$  оператора  $H$ .**

**Перевод: в ходе расчетов по вариационному принципу, мы не можем получить энергию  $E$  ниже, чем реальная энергия системы. Завысить – можем, а занижить – нет.**

Док-во:

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$$

Среднее значение оператора  $\mathbf{H}$  для приближенной волновой функции  $\Psi$ , нормированной на 1 :

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1$$

Разложим  $\Psi$  по собственным функциям оператора  $\mathbf{H}$ :

$$\Psi = \sum_i^n c_i \Psi_i$$

Функции  $\Psi_i$  составляют полную ортонормированную систему, т.е.

$$\int \Psi^*(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n c_i^* c_i \underbrace{\int \Psi_i^* \Psi_i d\mathbf{x}}_{=1} = 1 \quad \longrightarrow \quad \sum_i^n c_i^* c_i = \sum_i^n |c_i|^2 = 1$$

$$E = \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_i^n |c_i|^2 \underbrace{\int \Psi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}}_{=1} = \sum_i^n |c_i|^2 E_i \quad \begin{array}{l} E_i - \text{энергия} \\ i\text{-го состояния} \end{array}$$

Заменим все  $E_i$  на  $E_0$  :  $E = \sum_i^n |c_i|^2 E_i \geq E_0 \underbrace{\sum_i^n |c_i|^2}_{=1} = E_0$

$E_0$  - нижнее (наименьшее)  
собственное значение оператора  $\mathbf{H}$  -  
**Энергия основного состояния**

На языке вариационного исчисления условие минимума эквивалентно требованию обращения в нуль первой вариации среднего значения **H**:

$$\delta \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0$$

*При минимизации с учетом ортонормированности функций используют метод неопределенных множителей Лагранжа.*

Введем такой множитель **E**:

$$\begin{aligned} & \delta \left[ \int \Psi^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \Psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E \left( \sum_i \sum_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - 1 \right) \right] = \\ & = \delta \left[ \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - E(S_{ij} - 1) \right] = 0 \end{aligned}$$

*Теперь все параметры  $c_i$  можно считать независимыми.*

Матричные уравнения для определения параметров  $c_i$  :

$$\sum_i^n \delta \tilde{n}_i^* \sum_j^n \tilde{n}_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad \sum_j^n \delta \tilde{n}_j \sum_i^n \tilde{n}_i^* [H_{ij} - ES_{ij}]^* = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$H_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}) \mathbf{H} \varphi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$  - матричные элементы оператора  $\mathbf{H}$  в базисе функций  $\varphi_i(\mathbf{x})$

$S_{ij}$  - элементы матрицы интегралов перекрывания,  
вычисленной с набором функций  $\varphi_i(\mathbf{x})$

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix} \quad \mathbf{S} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \dots & S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n2} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix}$$

Матричные уравнения справедливы, если коэффициенты при вариациях  $\delta \tilde{n}_j$  равны нулю:

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$\sum_j^n c_j^* [H_{ij} - ES_{ij}]^* = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

*Каждое матричное уравнение получается из другого операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно рассматривать только одно из них.*

Приравняем нулю определитель (детерминант) из коэффициентов при  $c_i$  :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

или

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad \text{-вековое или секулярное уравнение}$$

При разложении определителя получается многочлен  $n$ -ой степени по  $E$ , т.е. вековое уравнение имеет  $n$  корней –  $n$  различных значений  $E$ . Подставляя их в секулярное уравнение, находим набор параметров  $c_i$ .

**Величины  $E_i$  играют роль энергий состояний системы.**

Волновая функция системы

$$\Psi = \sum_i^n c_i \varphi_i$$

Уравнение Шредингера  $H\Psi = E\Psi$



Выбор типа и числа частиц, вида потенциала  $V$  и граничных условий



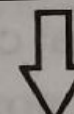
Уравнение Шредингера для конкретной задачи



Приближенное решение (вариационный метод)



Собственные функции и собственные значения разрешенных состояний



Энергия и средние значения величин

## Уравнение Шредингера для атома водорода

$$H\Psi_n = E_n \Psi_n$$

**Гамильтониан атома Н: движение электрона  
в поле протона**

$$H = T_e + V_{ep}$$

**Состояние атома водорода полностью определяется  
волновой функцией, зависящей только от  
координат электрона.**



# Операторы $T$ и $V$ : разные системы координат.

Электрон в атоме Н – пример центрального поля, сила действия которого зависит от расстояния до ядра  $r$ . При этом используется **сферическая система координат**. Отметим, что переход из декартовой к сферической систему координат упрощает вид  $V$ :

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

и делает выражение для  $T$  более громоздким:

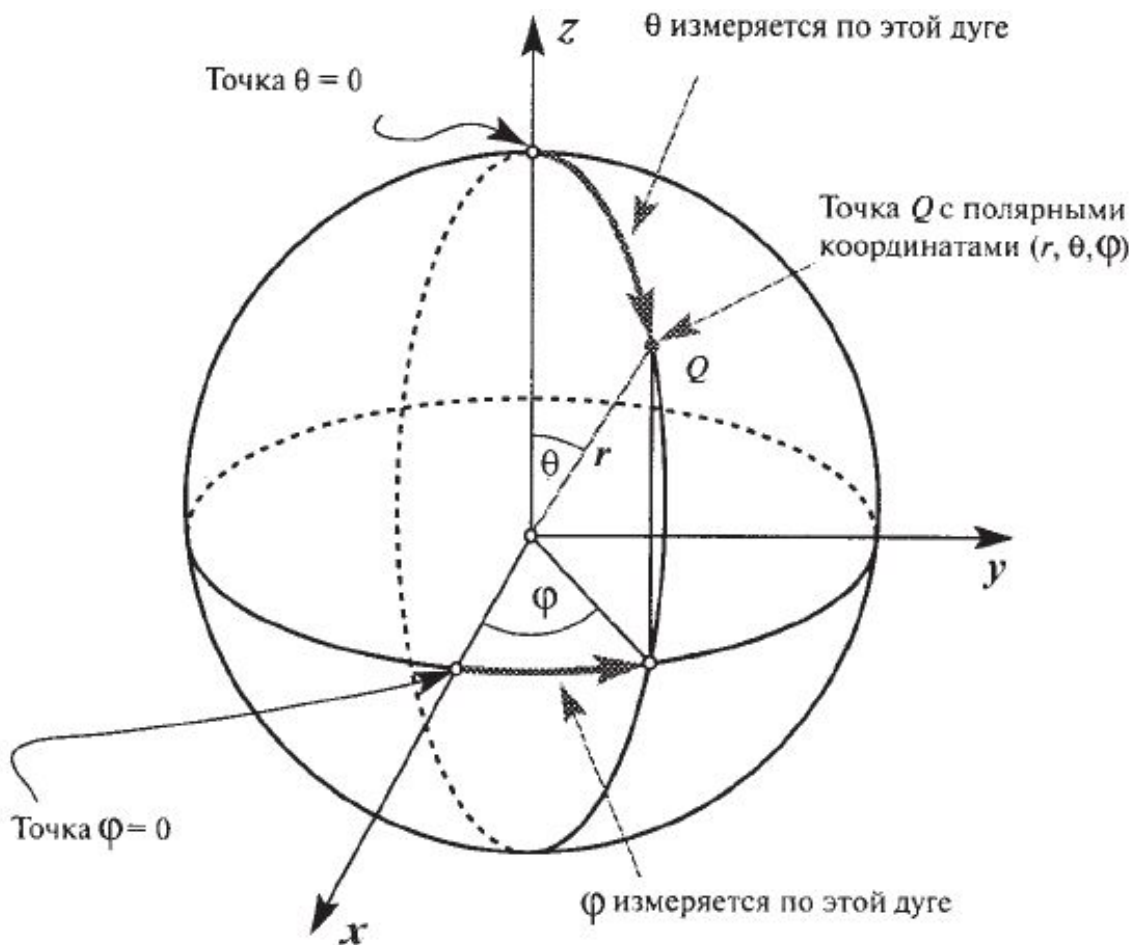
$$\tilde{T} = -\frac{h^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\nabla_{\theta,\phi}^2}{r^2} \right\}$$

Оператор  $T$  действует на угловые переменные.

Таким образом, в сферической системе координат оператор  $T$  представляется в виде суммы двух членов, один из которых зависит от  $r$  (радиальная часть), а второй – от угловых переменных  $\theta$  и  $\phi$ .

# Сферические координаты

Учет сферической симметрии задачи — переход к сферической системе координат:



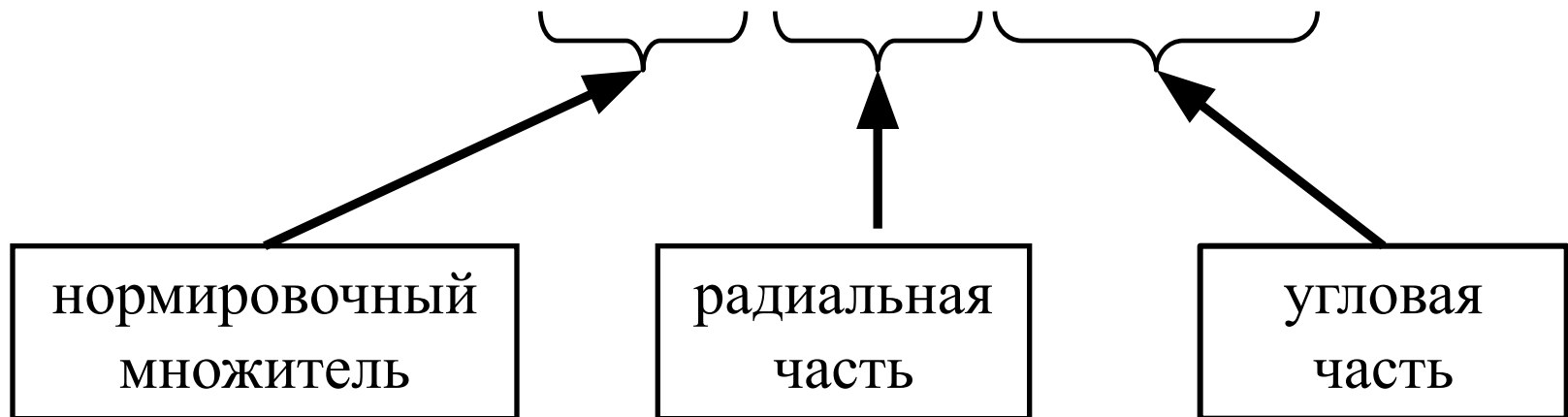
$r, \theta, \varphi$

В сферических координатах переменные в УШ разделяются (радиальное и угловое уравнения).

Задача решается **точно**.

ВФ атома водорода (электронные ВФ, *атомные орбитали*) имеют вид:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N(n, l) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$



# Радиальная часть ВФ водородоподобных атомов

$$R_{nl}(r) = -N_{Znl} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)$$

$N$  – нормировочный множитель,

$L$  – присоединенные полиномы Лягерра,

$Z$  – отношение заряда ядра атома к заряду электрона ( $Z = 1$  для атома водорода),

$a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$  м – радиус Бора (единица длины в системе Хартри)

# Угловые функции

Угловые функции  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  описывают в сферических координатах  $(\theta, \phi)$  **угловую зависимость** вероятностного распределения электрона. Это комплексные ортонормированные функции - сферические гармоники.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[ \frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \underbrace{P_l^{|m|}(\cos \theta)}_{\text{присоединенные полиномы Лежандра}} e^{im\phi}$$

**присоединенные  
полиномы  
Лежандра**

**$n$  – главное,  $l$  – орбитальное,  $m$  – магнитное  
квантовые числа.**

**Уравнение Шредингера с гамильтонианом имеет  
два разных решения:**

(1)  $E > 0$  электрон не задерживается вблизи ядра  
**(непрерывный спектр);**

(2)  $E < 0$  электрона не уходит далеко от ядра  
**(дискретные значения  $E_n$ ):**

$$E_n = -\frac{e^4 \mu}{2h^2} \frac{1}{n^2} \quad \text{при } n = 1, 2, 3 \dots$$

# Квантовые числа

Три квантовых числа согласно УШ определяют состояние атома водорода:

1.  $n = 1, 2, 3 \dots$  — главное
2.  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$  — орбитальное
3.  $m = -l, -l+1, \dots, +l$  — магнитное
4.  $(s = -1/2, +1/2$  — спиновое)

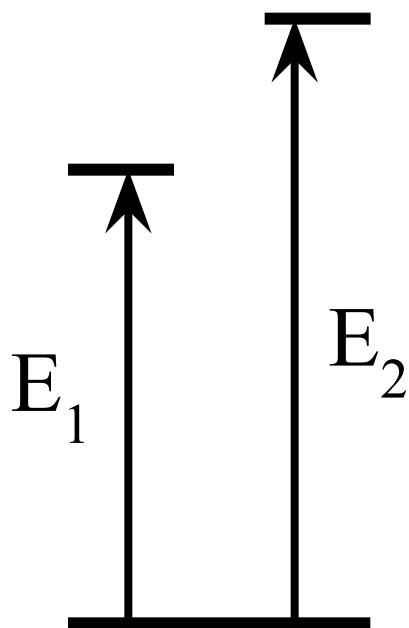
У атома Н энергии состояний зависят только от числа  $n$ .

ВФ, с одинаковыми  $n$ , но различными  $l$  и  $m$  (и  $s$ ) вырождены.

- $n$  — главное квантовое число, характеризующее полную энергию электрона на  $n$  оболочке, определяет размер орбитали
- $L$ -определяет момент импульса и номер подоболочки, побочное квантовое число(еще его называют орбитальное), которое определяет форму атомной орбитали
- $m_l$  — магнитное квантовое число, определяет проекция момента импульса на внешнее магнитное поле(ориентацию орбитали в пространстве)
- $m_s$  — спиновое квантовое число, задает проекцию спина электрона на внешнее магнитное поле

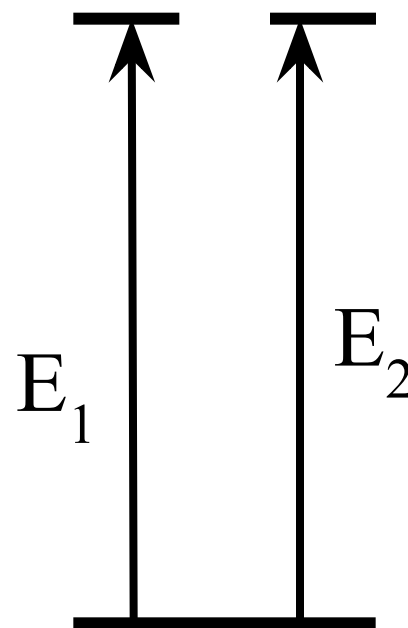


# Вырождение энергетических уровней



$$E_1 \neq E_2$$

Уровни невырождены.



$$E_1 = E_2$$

Уровни вырождены.

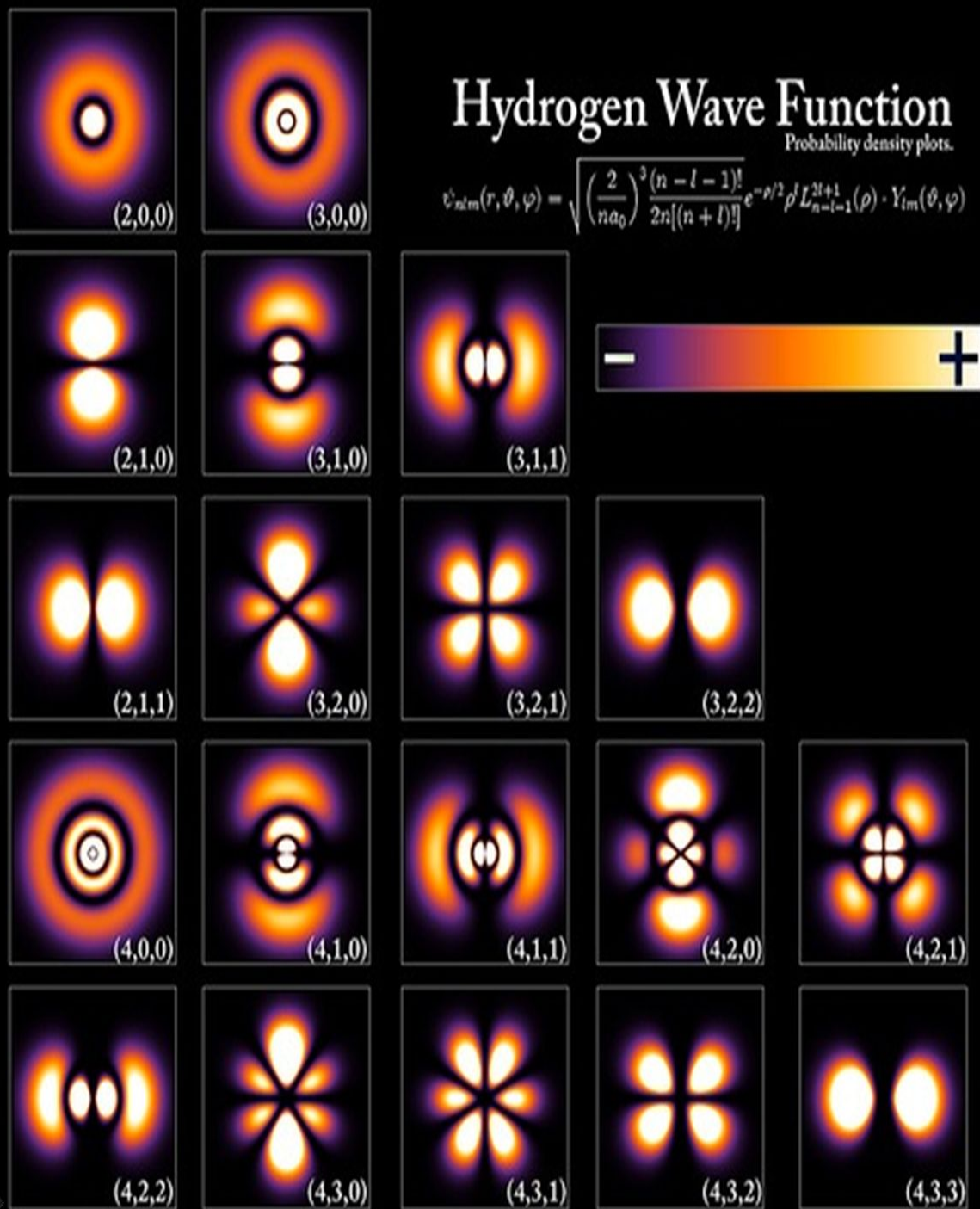
# Атом водорода – простая реальная система

- В результате решения уравнения Шредингера для атома водорода возникают квантовые числа
- А при переходе из декартовой системы координат к сферической получаются привычные нам изображения атомных орбиталей

# Hydrogen Wave Function

Probability density plots.

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$



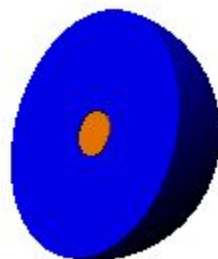
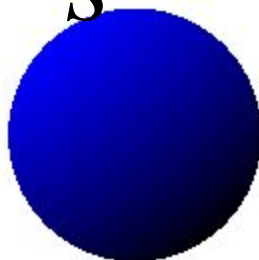
# **s- АО не так просты, как кажутся**

$1s$



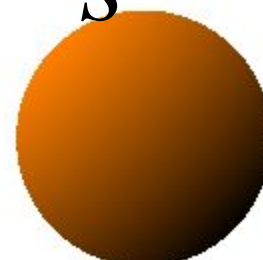
2

$s$



3

$s$



# Спектральные линии

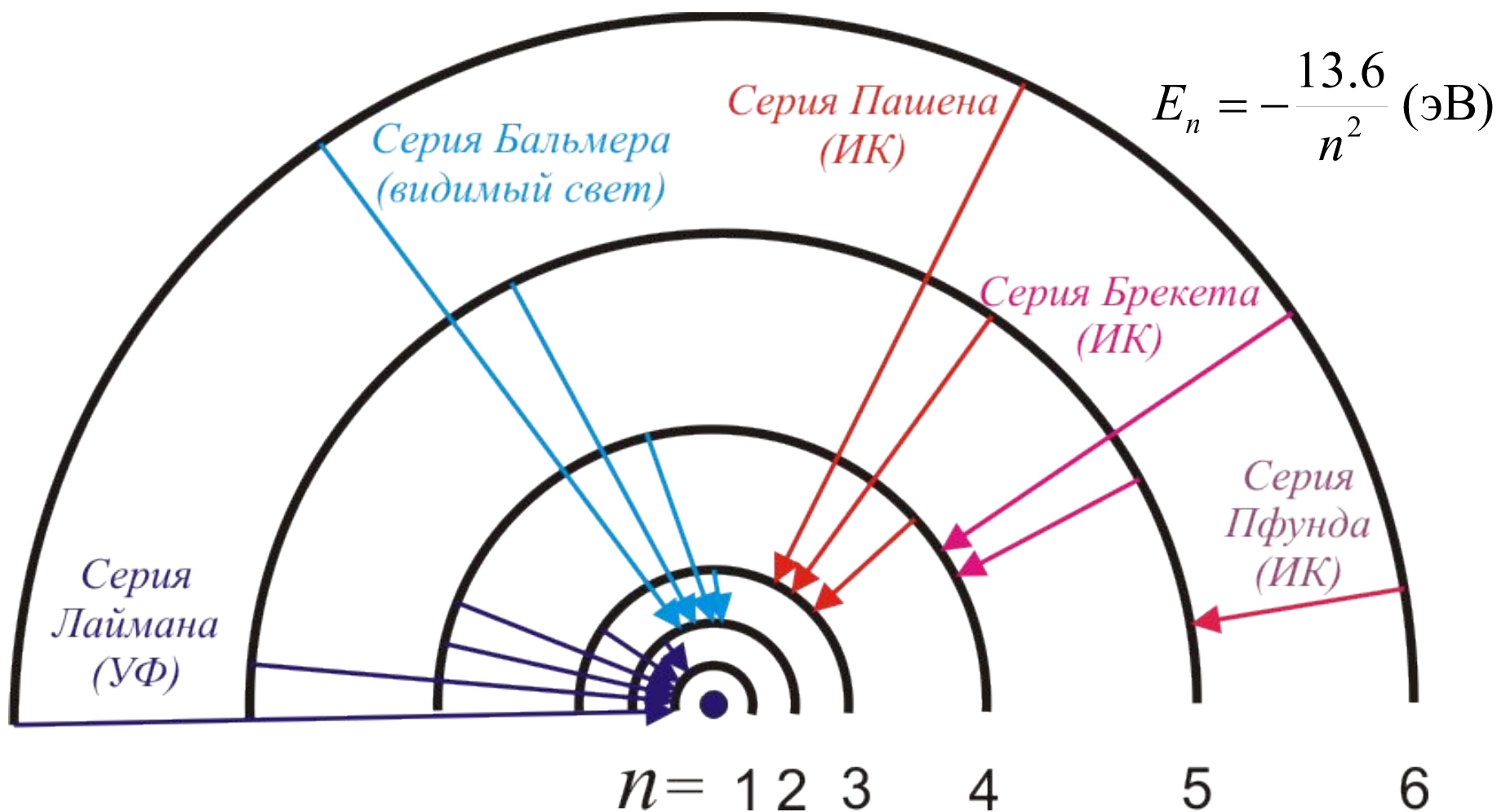
Спектр поглощения водорода

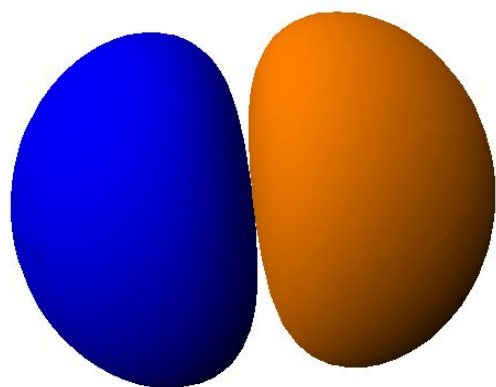


Спектр испускания водорода



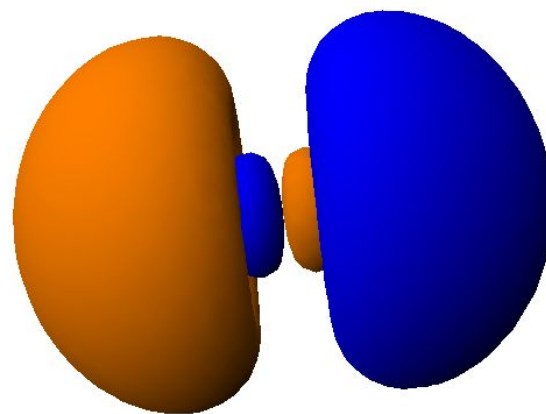
# Спектральные линии атома Н



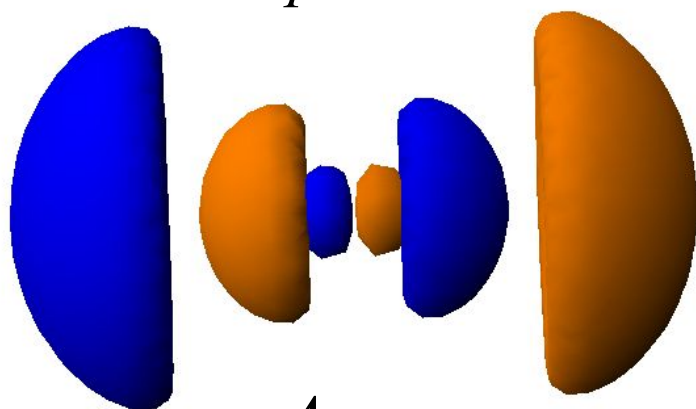


2

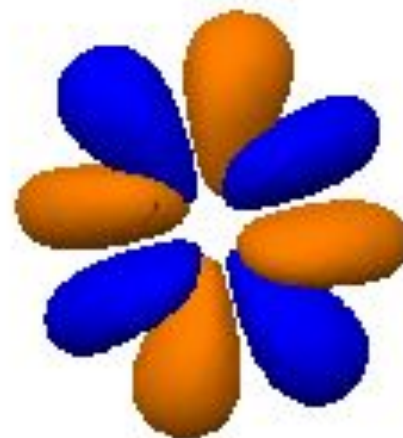
$p$



3



$4p$



$5g$

## Система СИ

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ep}}$$

## Система Хартри

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_e^2 - \frac{1}{r_{ep}}$$



# Часть 3. Радиальная и угловая ВФ

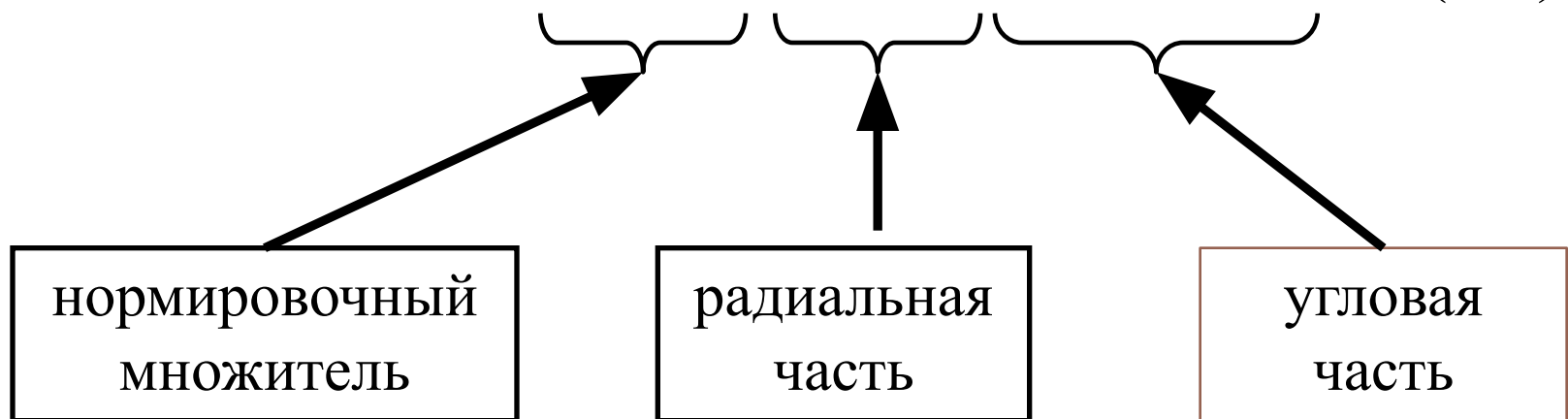
Расчетные задания и примеры

В сферических координатах переменные в УШ разделяются (радиальное и угловое уравнения).

Задача решается **точно**.

ВФ атома водорода (электронные ВФ, *атомные орбитали*) имеют вид:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N(n, l) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.7)$$



# Радиальная часть ВФ водородоподобных атомов

$$R_{nl}(r) = -N_{Znl} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left( \frac{2Zr}{na_0} \right)$$

$N$  – нормировочный множитель,

$L$  – присоединенные полиномы Лягерра,

$Z$  – отношение заряда ядра атома к заряду электрона ( $Z = 1$  для атома водорода),

$a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$  м – радиус Бора (единица длины в системе Хартри)

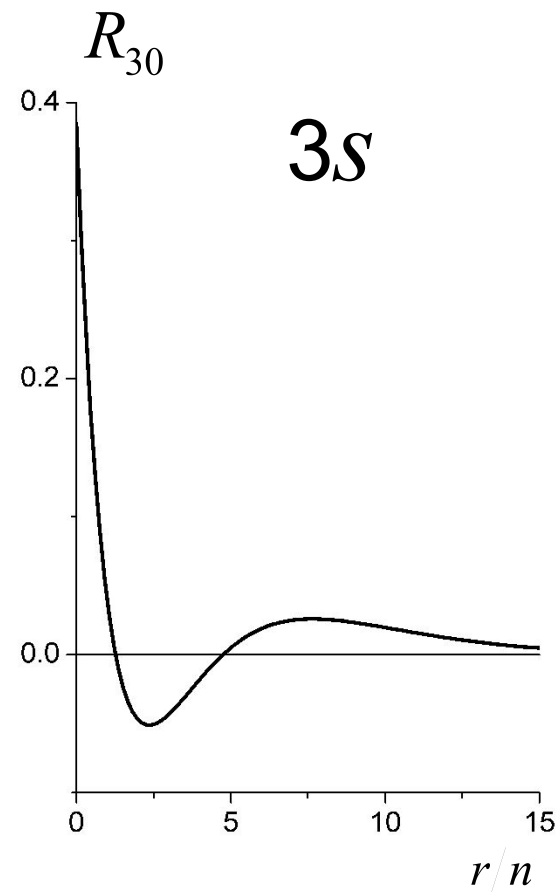
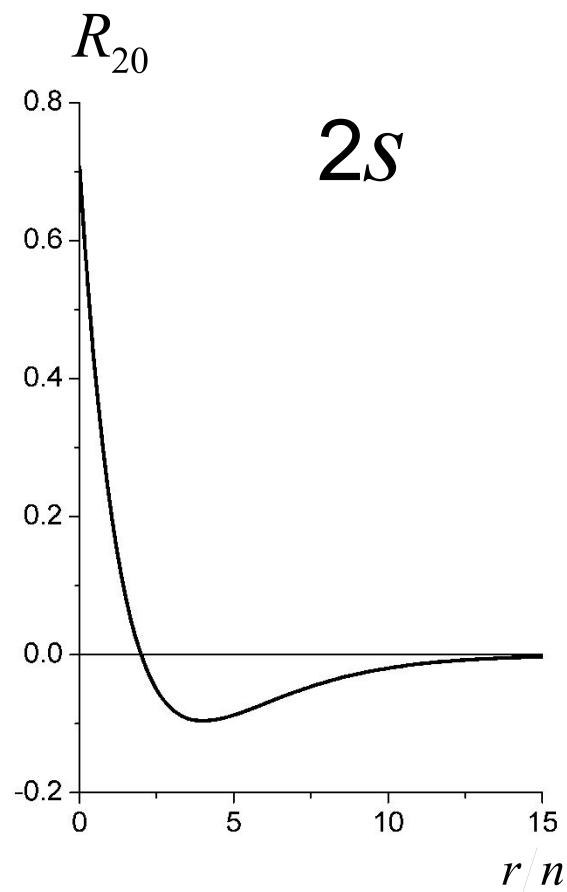
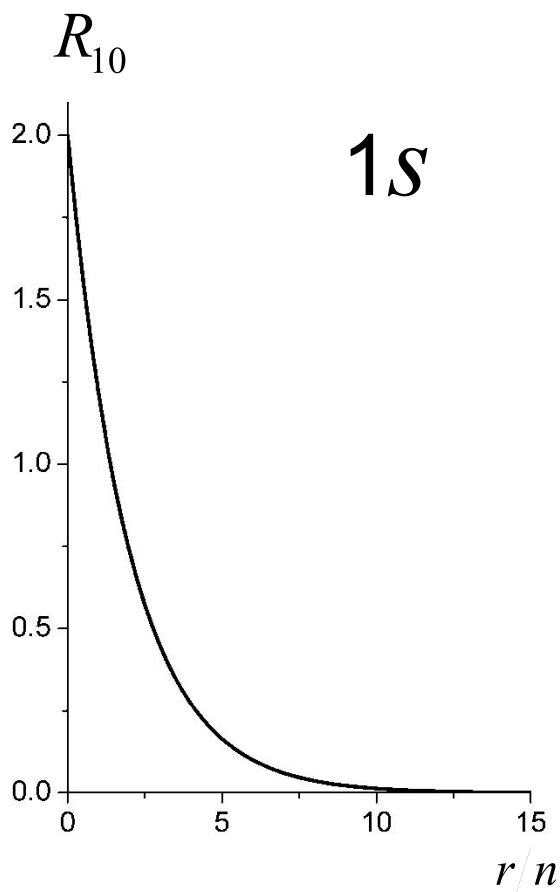
Нормированные радиальные функции атома водорода  $R_{nl}$  ( $Z = 1$ , система СИ)

$$R_{10}(r) = \frac{2}{(a_0)^{3/2}} \exp(-r / a_0)$$

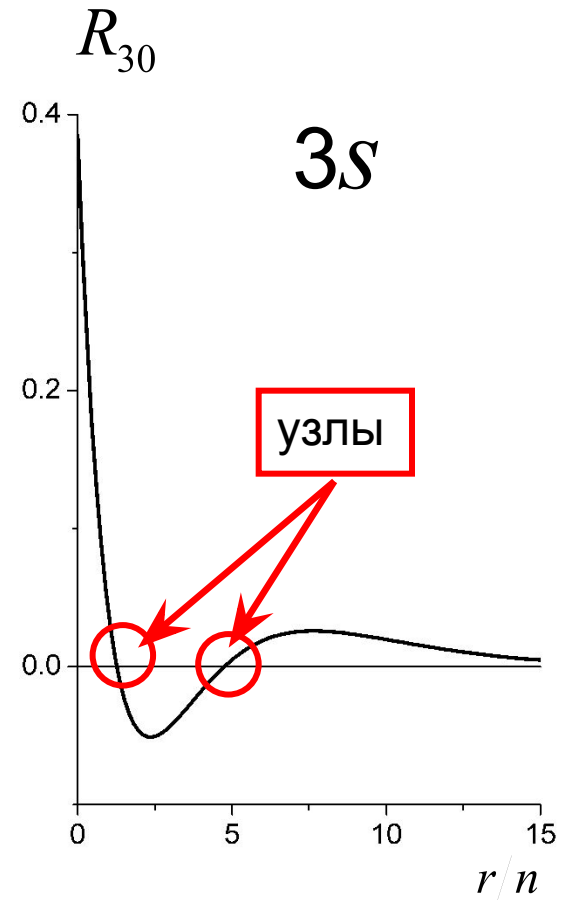
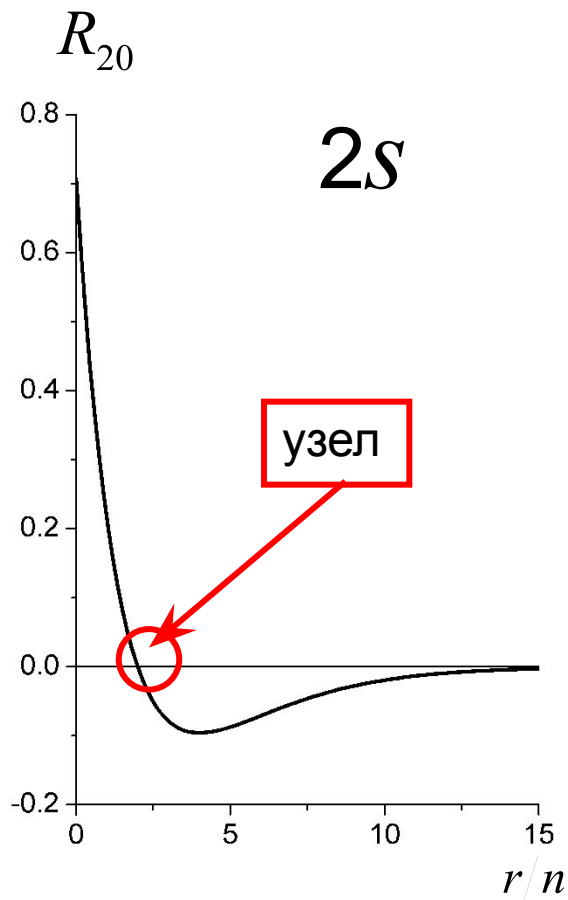
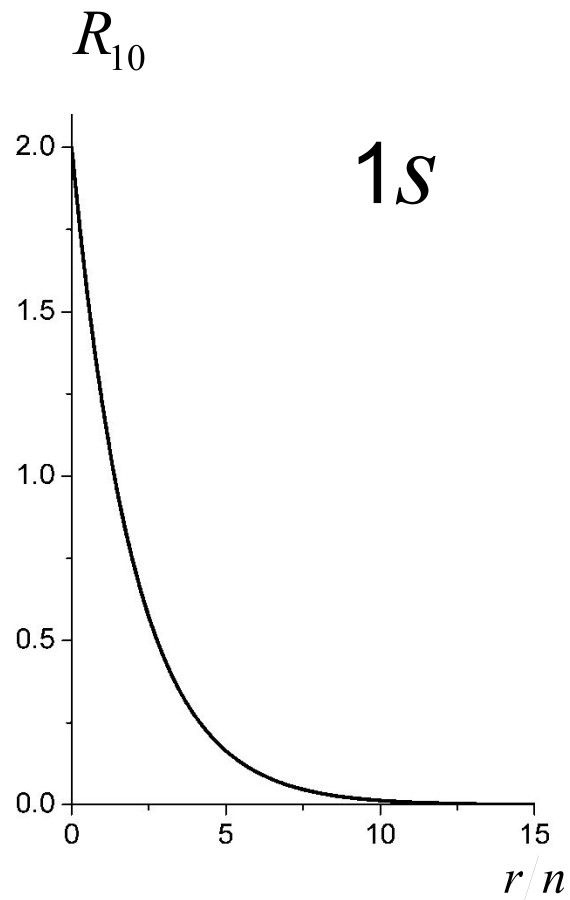
$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}(a_0)^{3/2}} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) \exp(-r / 2a_0)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}(a_0)^{5/2}} r \exp(-r / 2a_0)$$

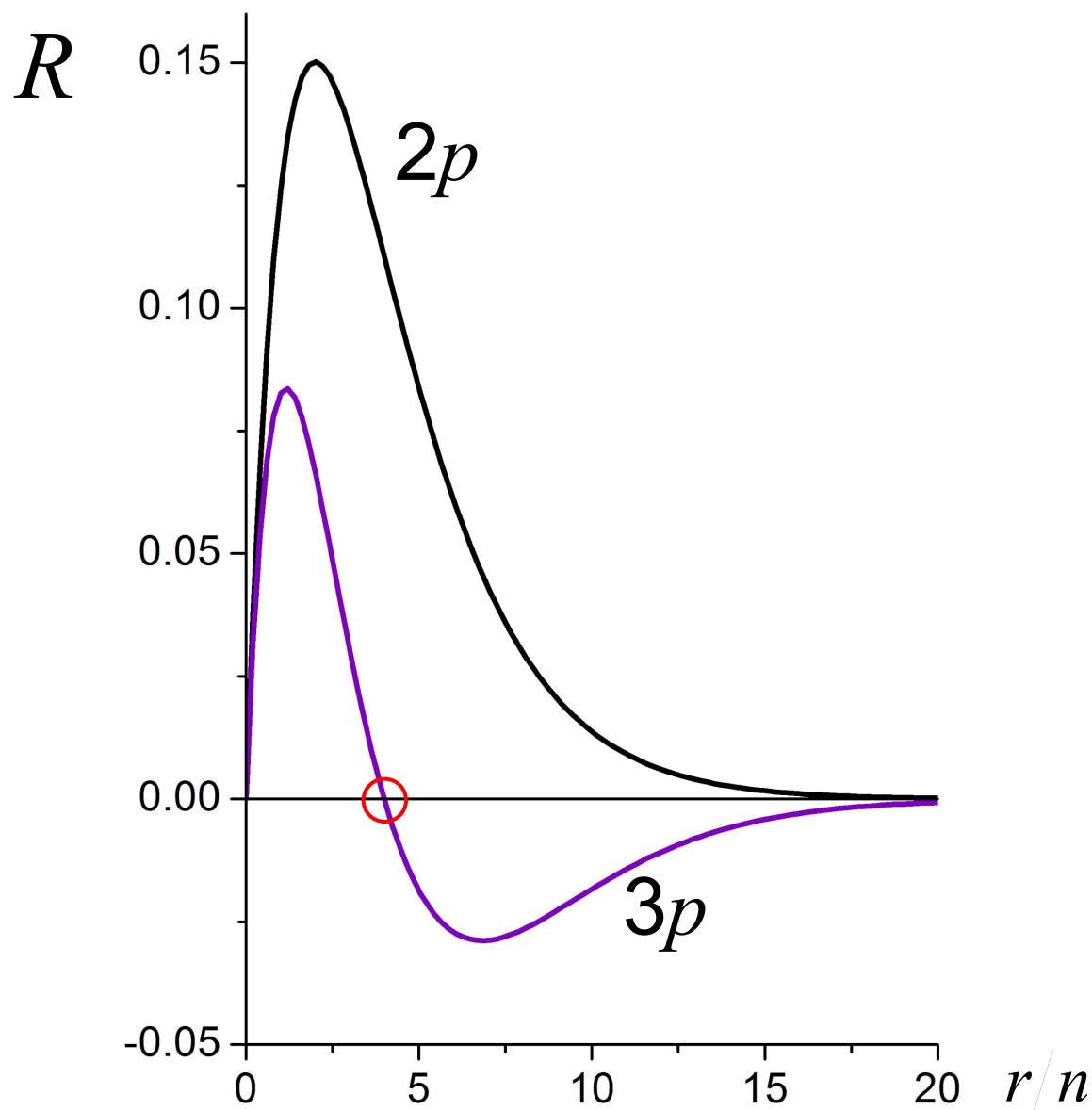
# Радиальные ВФ орбиталей $s$ -типа



# Узлы радиальных ВФ



# Радиальные ВФ орбиталей $p$ -типа



Сколько узлов у радиальной части  
ВФ?

$$\text{Число узлов} = n - l - 1$$

Откуда узлы появляются в s-орбиталях, это же сфера?

Вспомним картинку из предыдущей части.



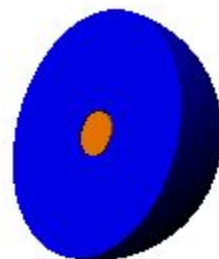
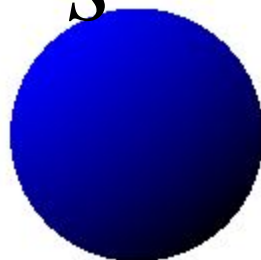
s- АО не так просты, как кажутся

$1s$



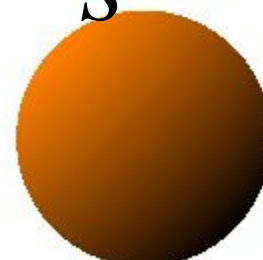
2

$s$



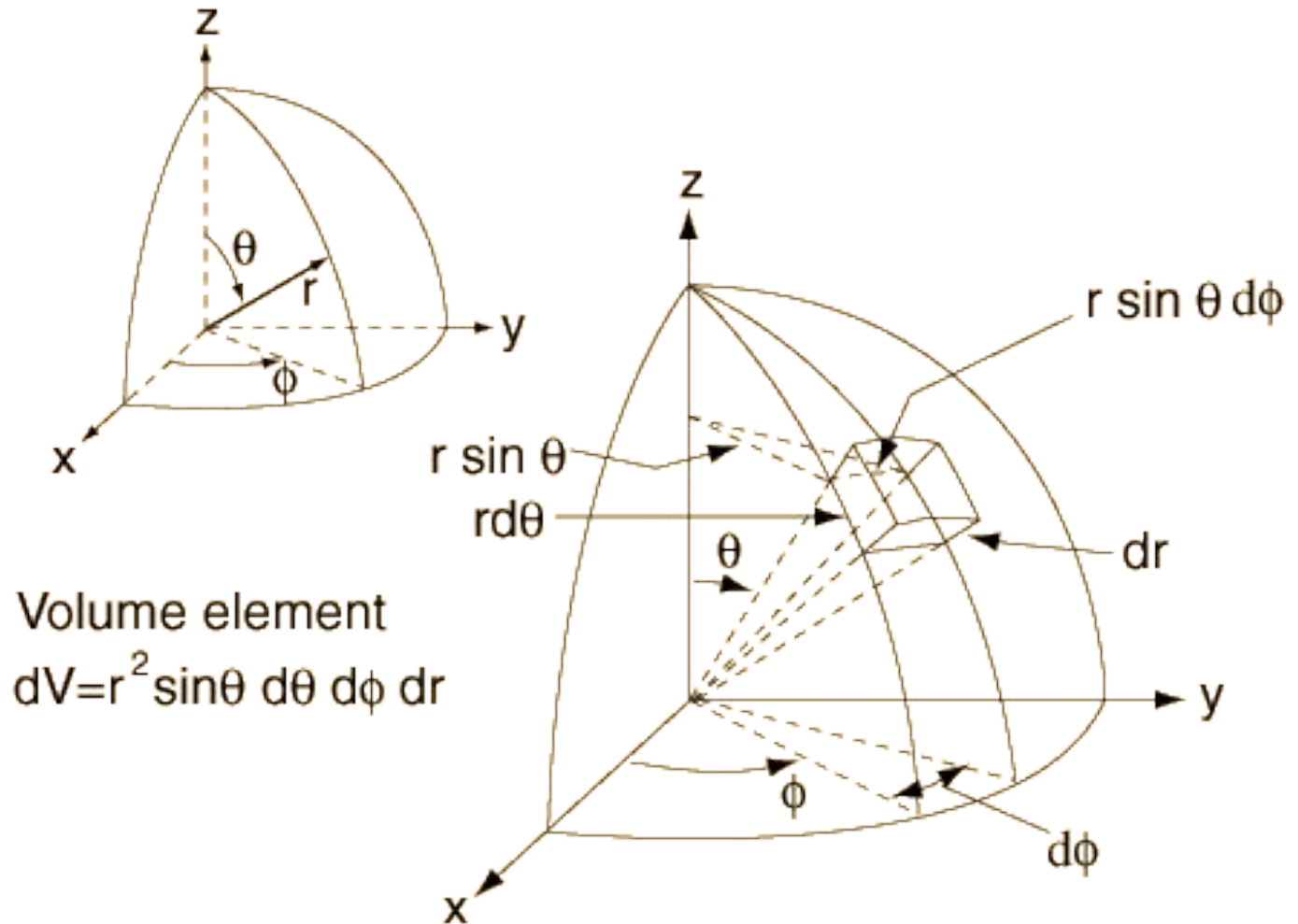
3

$s$



# Кое что об объеме

Элемент объема в декартовой системе координат  $dV = dx dy dz$ . А в сферической?



# Радиальная функция распределения $P(r)$

Её можно получить, проинтегрировав по угловым переменным  $\theta$  и  $\phi$ .

$$\left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left| Y_{lm}(\theta, \varphi) \right|^2 \sin \theta d\theta d\varphi =$$

$$\left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr$$

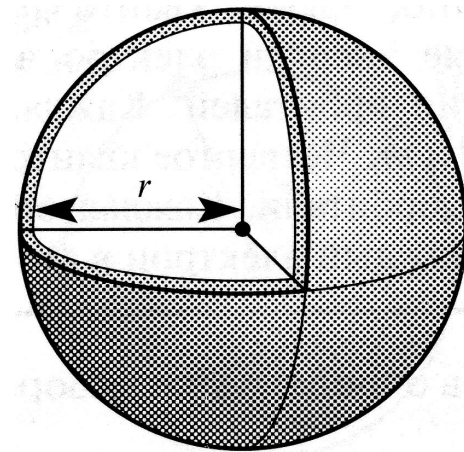
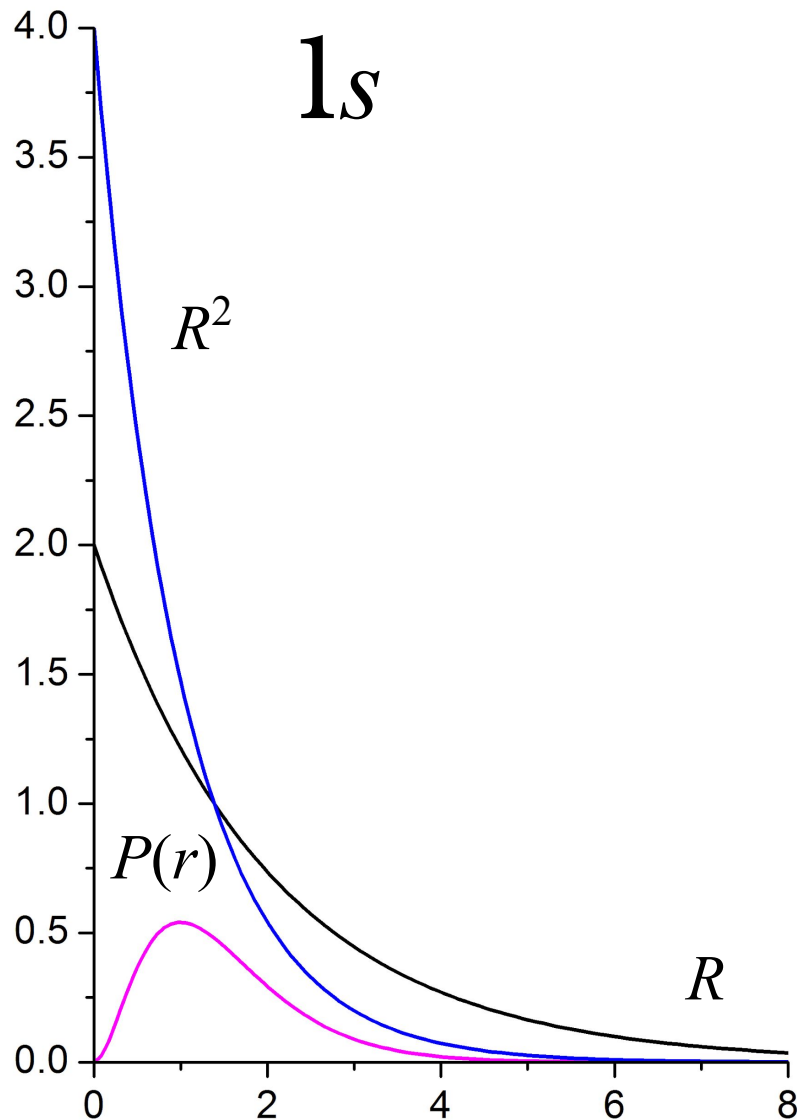
Отметим, что интегрируется нормированная функция  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Например,

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = 1 / \sqrt{4\pi}$$

# Радиальная функция распределения $P(r)$

Вероятность нахождения  
электрона в пространствен-  
ном слое между значениями  
 $r$  и  $r+dr$ :

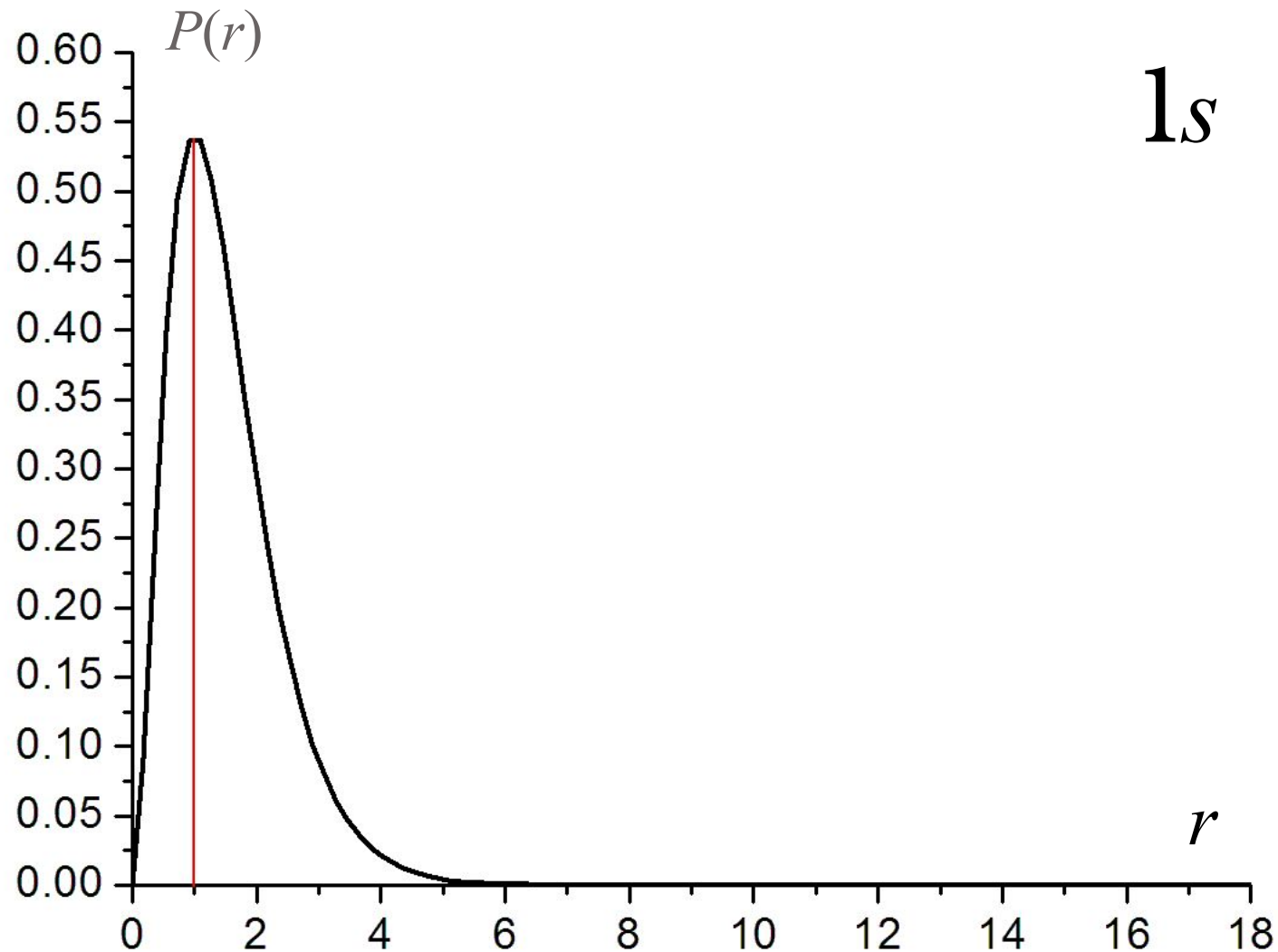
$$P(r) = |R(r)|^2 r^2 dr$$



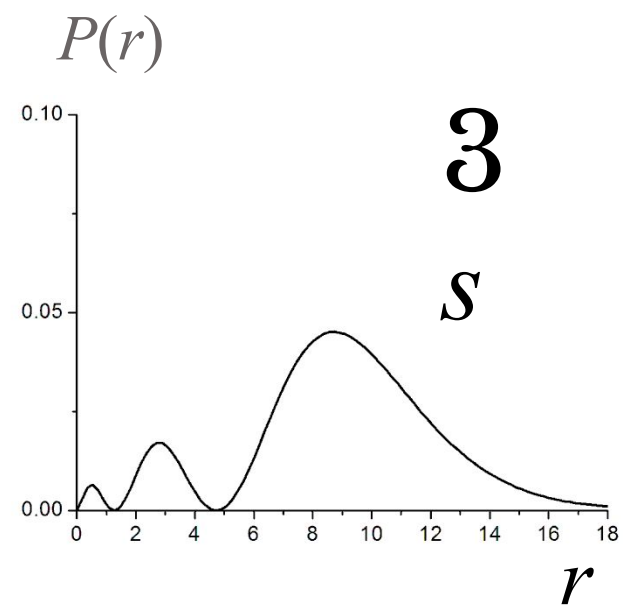
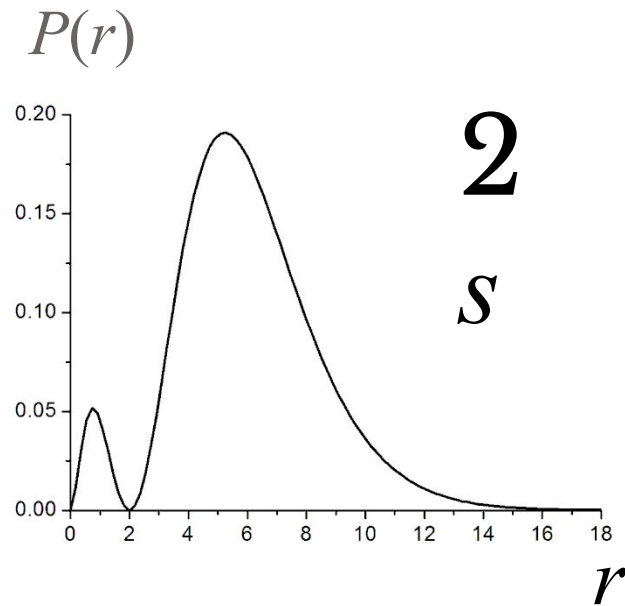
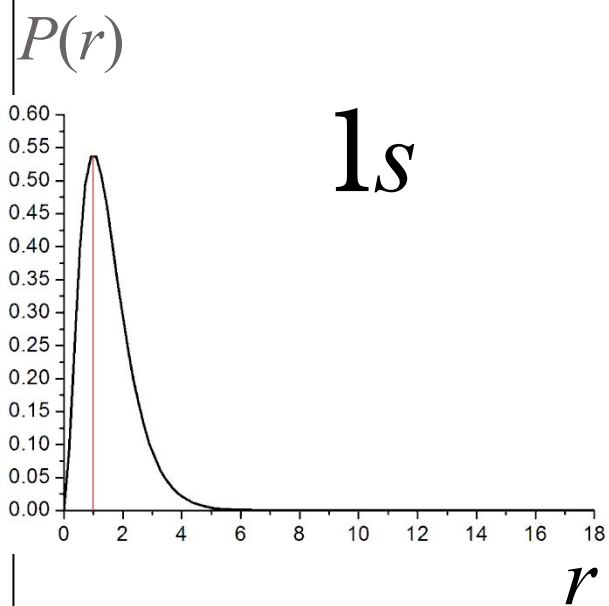
## Наиболее вероятное положение электрона на орбитали

Приравнивая нулю производную  $P_{n/}$  по  $r$ , можно найти наиболее вероятное положение электрона на соответствующей орбитали. Для основного состояния атома водорода это расстояние равно радиусу Бора  $a_0$ .

# Радиальная функция распределения $P(r)$



# Радиальная функция распределения $P(r)$



# Угловые функции

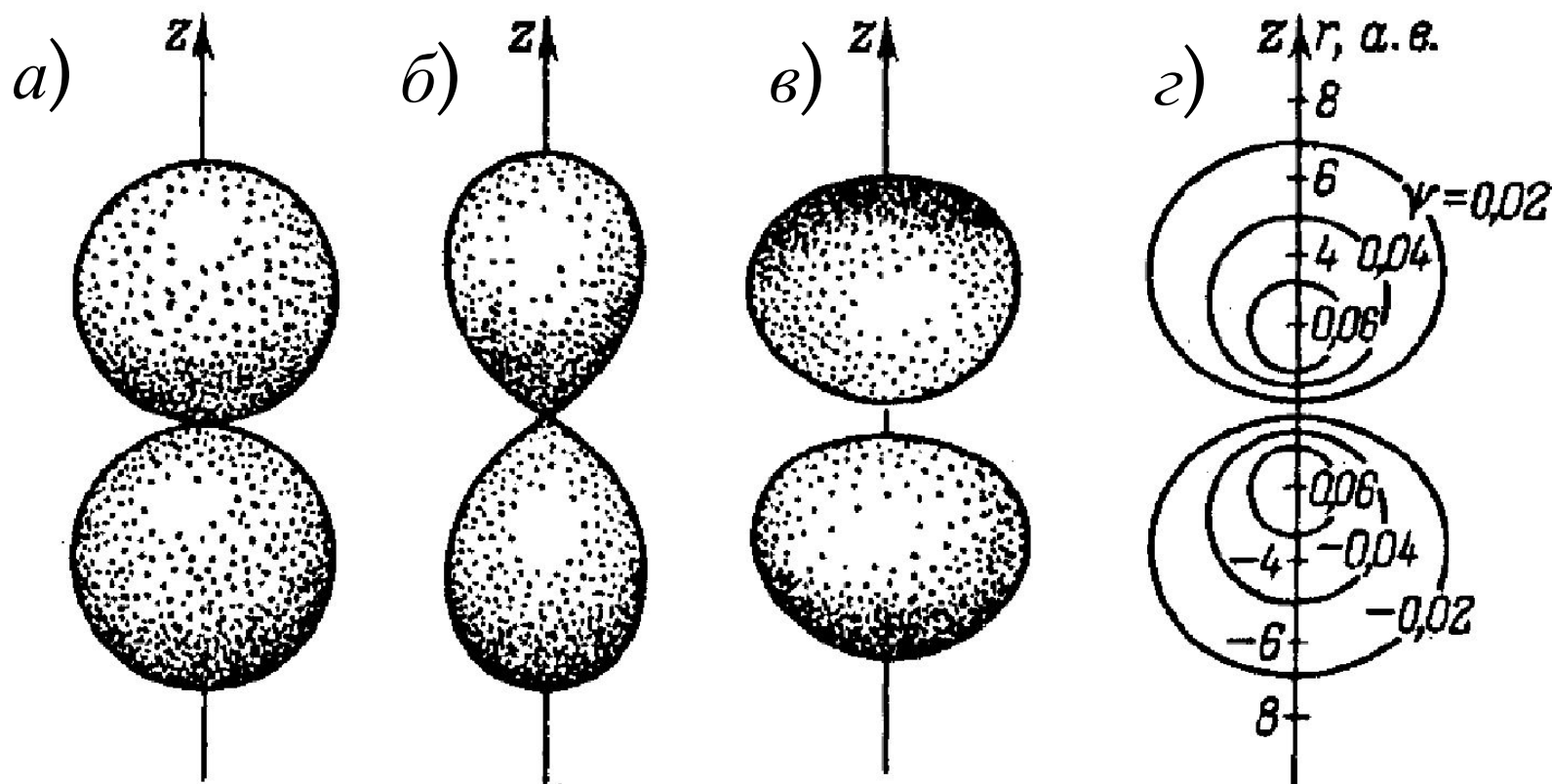
Угловые функции  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  описывают в сферических координатах  $(\theta, \phi)$  **угловую зависимость** вероятностного распределения электрона. Это комплексные ортонормированные функции - сферические гармоники.

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[ \frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} \underbrace{P_l^{|m|}(\cos \theta)}_{\text{присоединенные полиномы Лежандра}} e^{im\phi}$$

**присоединенные  
полиномы  
Лежандра**

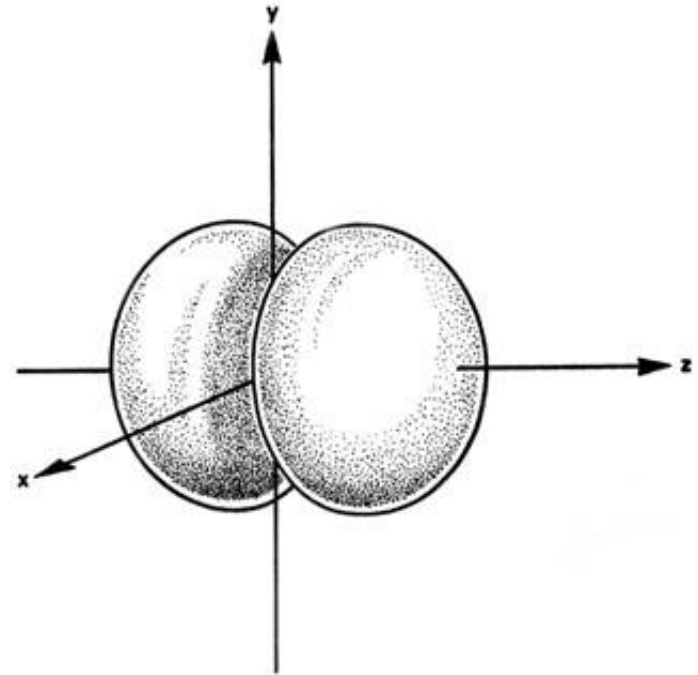
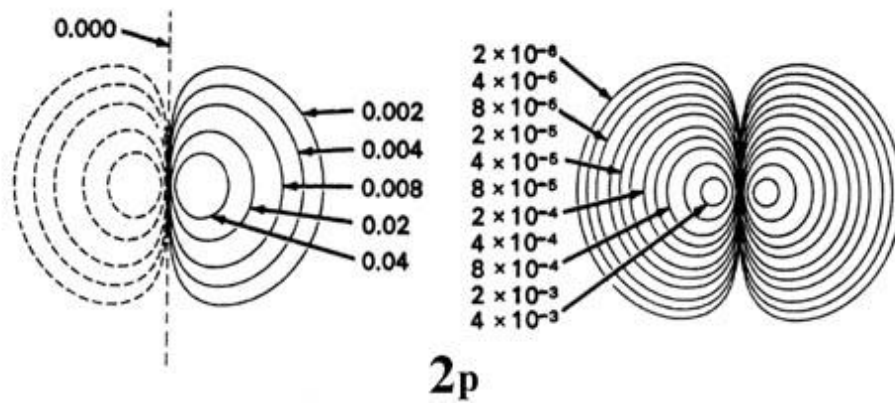


# Изображения $2p_z$ -орбитали



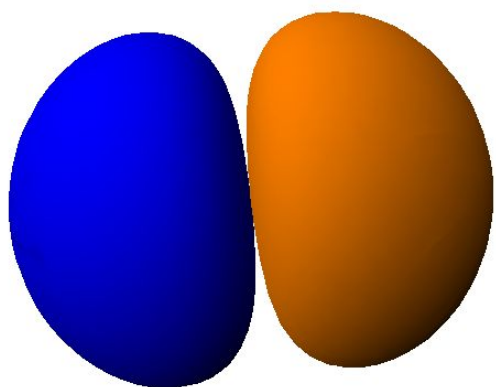
*a* — полярная диаграмма  $Y_{ml}$ ; *б* — полярная диаграмма  $|Y_{ml}|^2$ ; *в* — граничная поверхность; *з* — контурная диаграмма в системе Хартри

# Графическое представление $2p_z$ АО



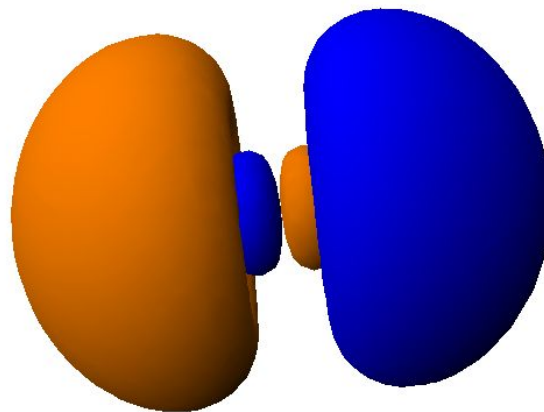
Число узловых поверхностей у угловой составляющей ВФ

Число узловых поверхностей = *l*

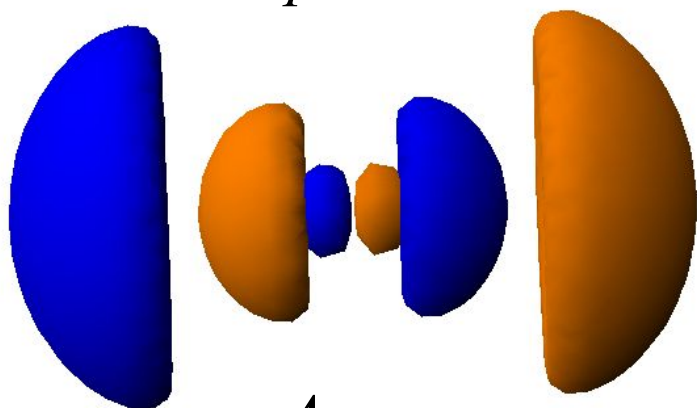


2

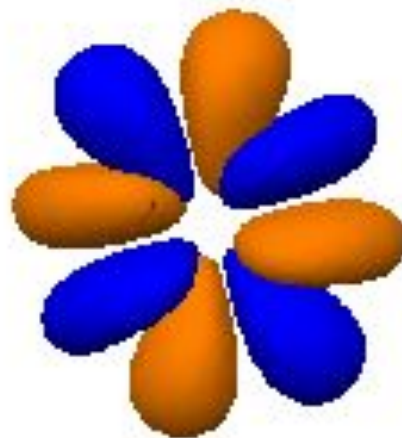
$p$



3



$4p$



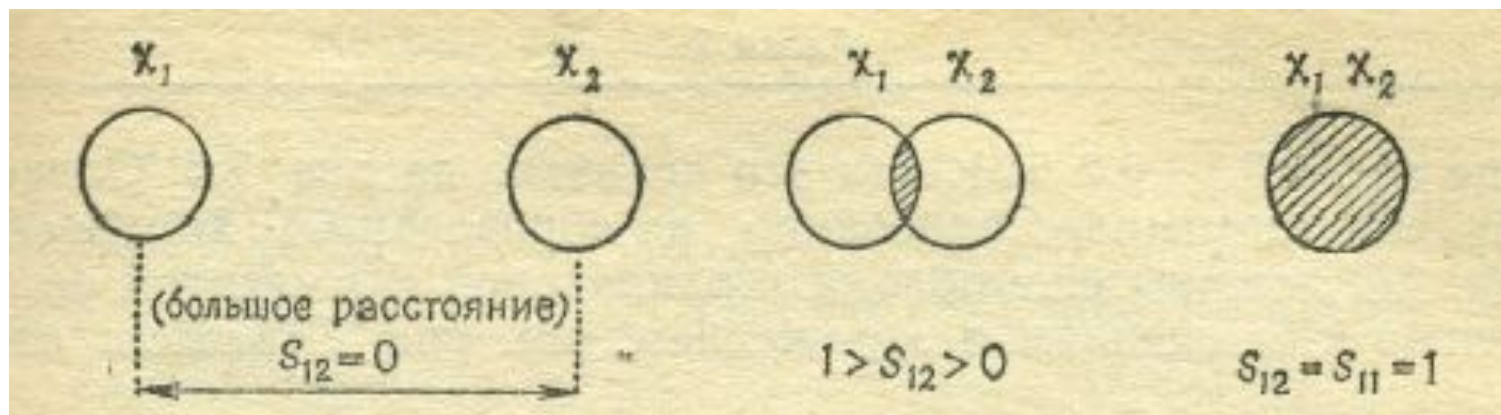
$5g$

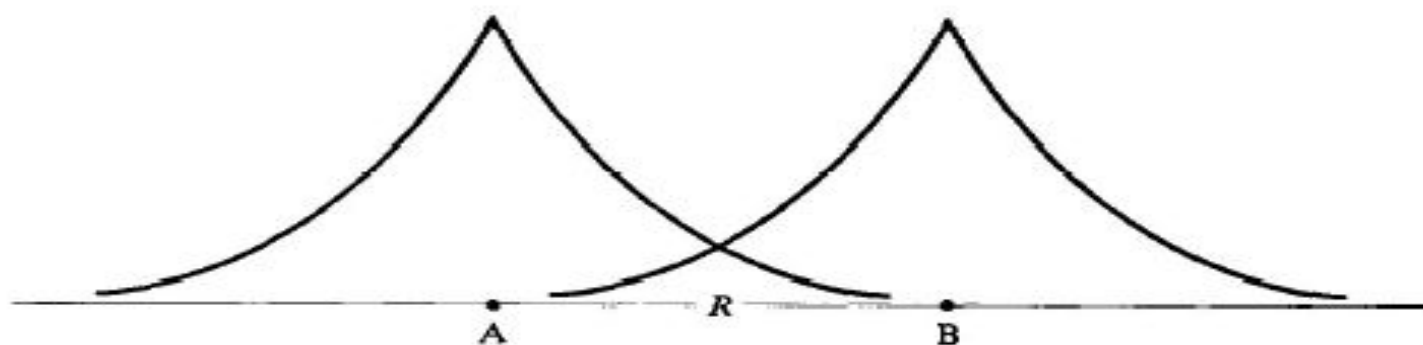
# Интеграл перекрывания

- Впервые появляется при изучении решения УШ по вариационному принципу

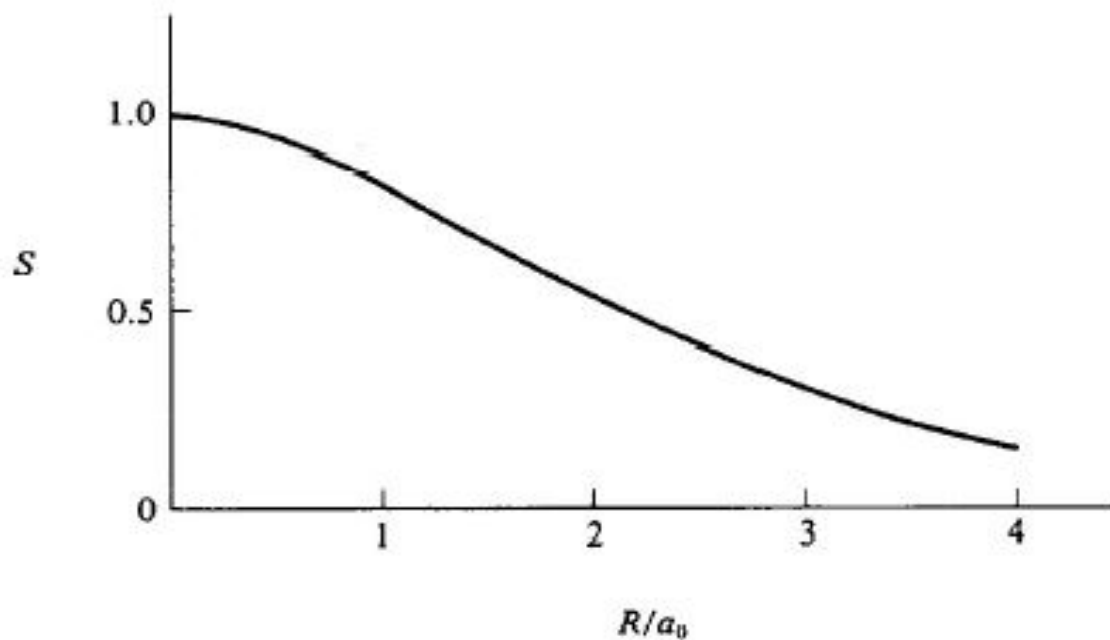
- $$S_{12} = \int \chi_1 \chi_2 d\tau$$

спин-орбитали  $\chi$  центрированы на атомах 1 и 2 (А и В).



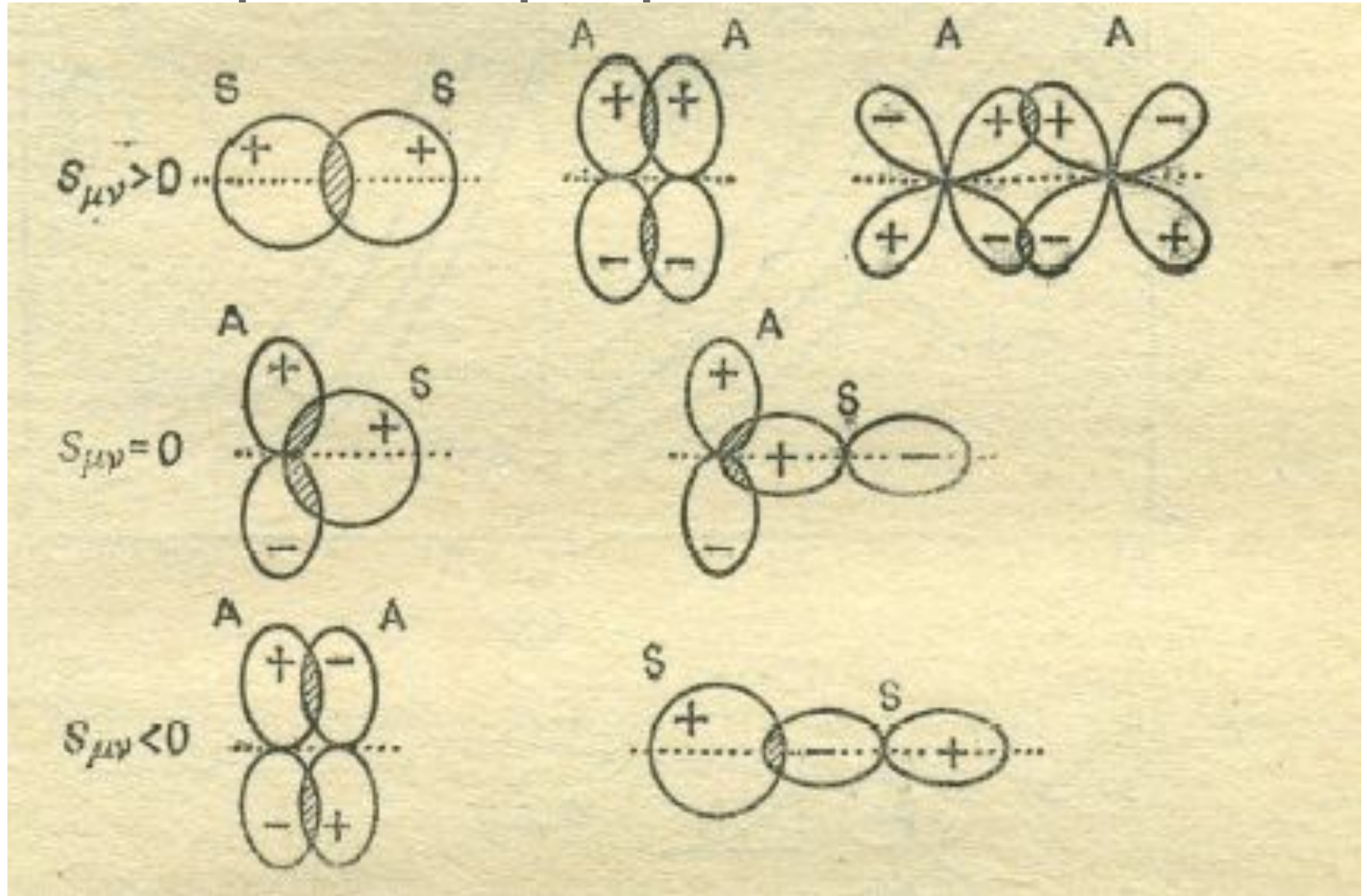


**Figure 9-2.** The overlap of 1s orbitals centered on hydrogen nuclei located at *A* and *B*.

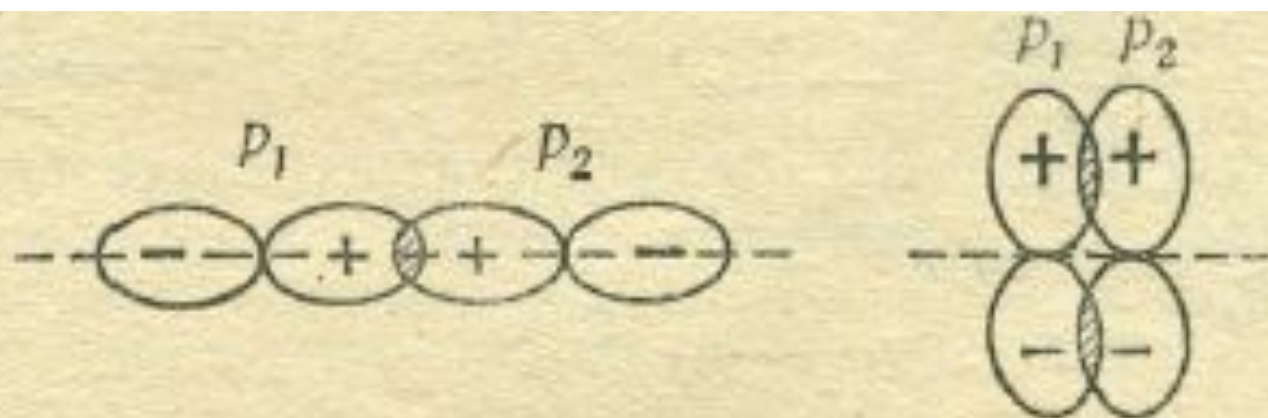


**Figure 9-3.** The overlap integral  $S$  for two hydrogen atom 1s orbitals plotted versus the internuclear separation in atomic units.

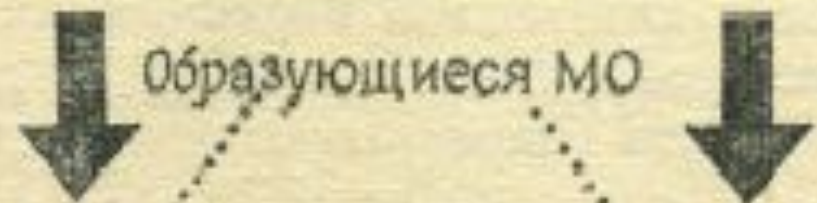
# Схемы перекрывания и знаки интеграла перекрывания







$\sigma$  ..... Перекрывание...  $\pi$

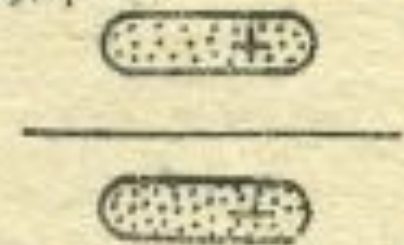


Образующиеся МО

СИММ.(S)

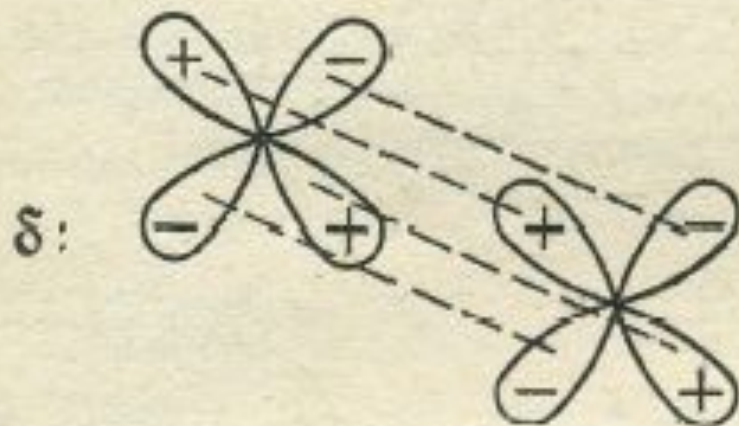
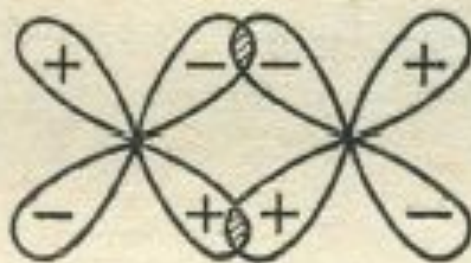
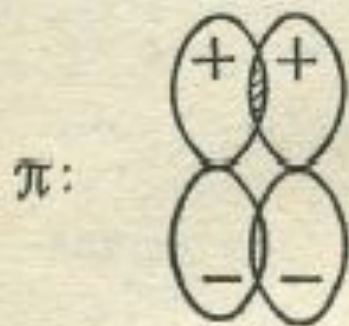
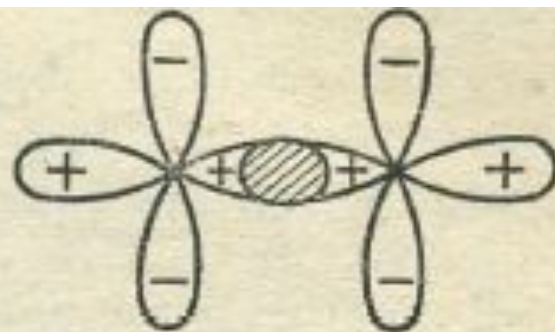
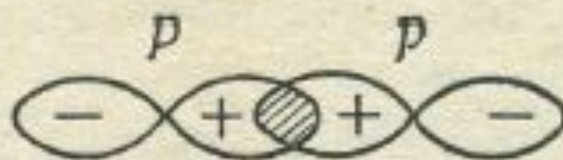
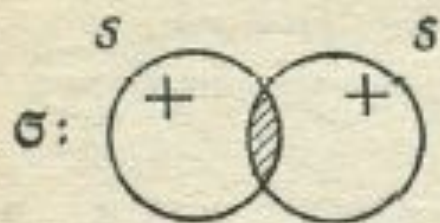
АНТИСИММ.(A)

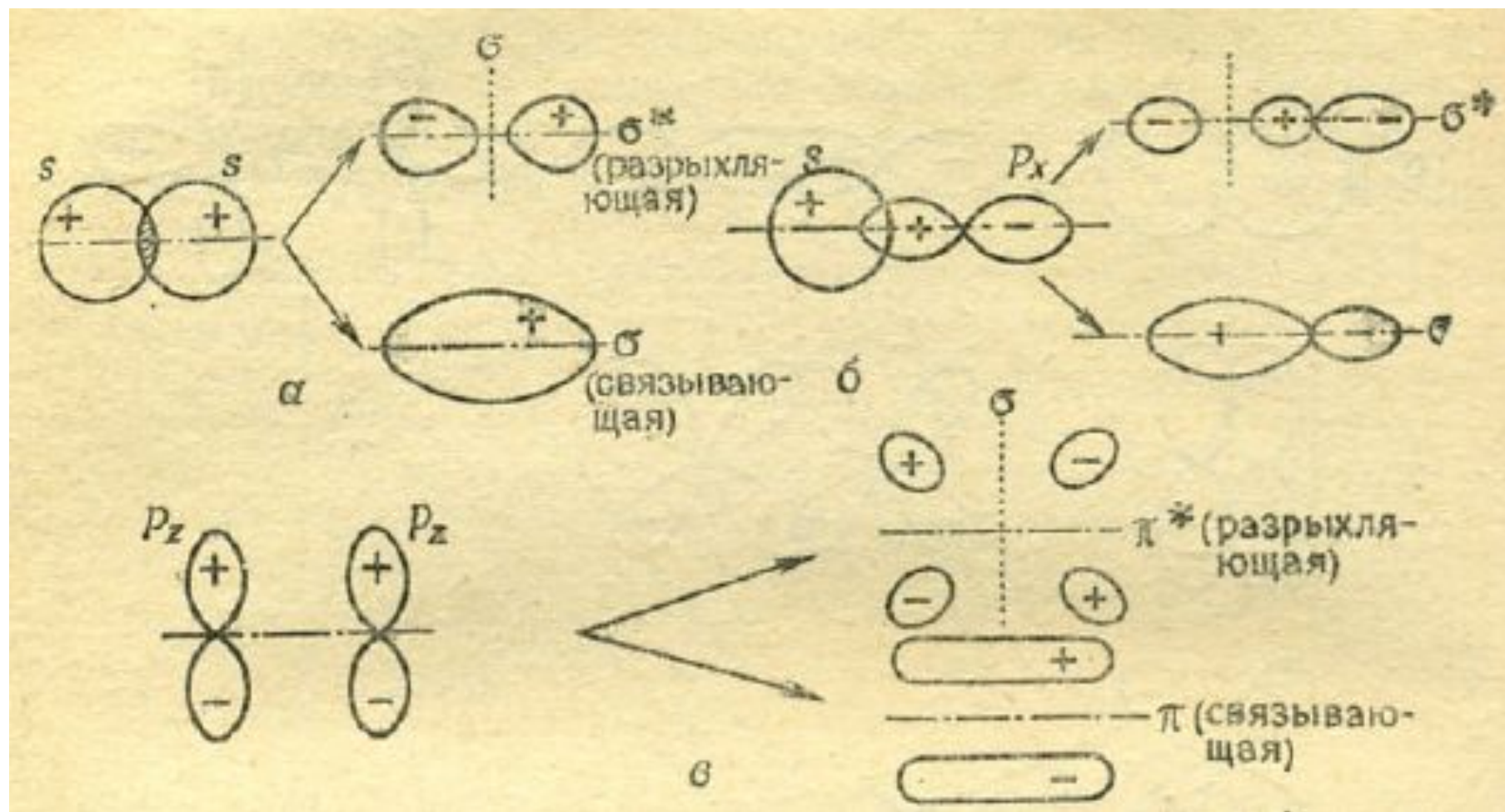
Относительно межъядерной  
оси



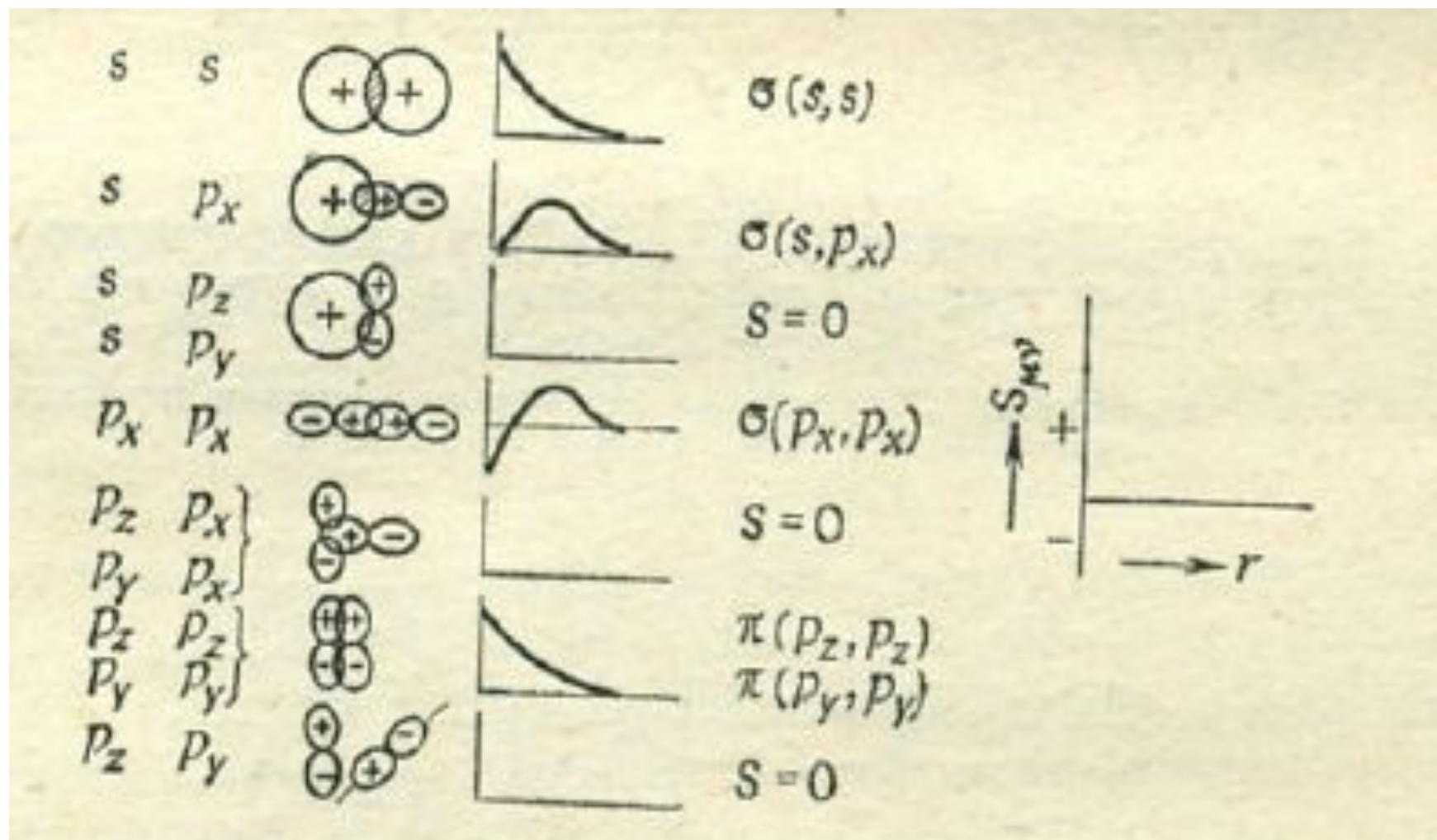
Перекрывание  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа между орбиталями  $p_1$  и  $p_2$ .







# Зависимость интеграла перекрывания некоторых типов связи от межъядерного расстояния



# **Часть 4. Неэмпирические методы расчета. Основные приближения**

Кратко

# Вариационный принцип

- Приближенный метод решения УШ
- Минимизация энергии
- «Основа» для дальнейших методов решения УШ



Уравнение Шредингера  $H\Psi = E\Psi$



Выбор типа и числа частиц, вида потенциала  $V$  и граничных условий



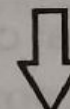
Уравнение Шредингера для конкретной задачи



Приближенное решение (вариационный метод)



Собственные функции и собственные значения разрешенных состояний



Энергия и средние значения величин

# Одноэлектронное приближение (приближение независимых частиц)

- Электроны неразличимы

Электрон  $i$  имеет энергию  $\epsilon_i$  и его состояние описывается ВФ  $\psi_i(\mathbf{r}_i)$  – одноэлектронной ВФ или орбиталью (АО)

- Решения УШ для каждого электрона
- Одноэлектронный оператор Гамильтона

$$\mathbf{h}_i^{\text{ССП}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j^N \left\langle \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j ,$$

Для того, чтобы провести усреднение  $\langle \dots \rangle$ , надо **уже знать** функции, описывающие электроны  $j \neq i$ ! Как это сделать?

Задаются некоторым набором  $N$  одноэлектронных функций  $\chi_j^0(\mathbf{r}_j)$ , максимально близких к правильным  $\chi_j^f(\mathbf{r}_j)$ .

С их помощью вычисляют интеграл

$$\left\langle \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{v}_j$$



и строят оператор  $(\mathbf{h}_i^0)^{\text{ССП}}$ . Затем решают набор одноэлектронных уравнений Хартри. Полученные решения  $\chi_j^1(\mathbf{r}_j)$  используют, чтобы построить "исправленный" оператор  $(\mathbf{h}_i^1)^{\text{ССП}}$ , вновь решают систему уравнений, но теперь – с  $(\mathbf{h}_i^1)^{\text{ССП}}$  и т.д.

Этот процесс называется самосогласованием, а результирующее поле – **самосогласованным полем**.

# ССП (метод Хартри)

- Межэлектронным отталкиванием не пренебрегают, но действие на каждый электрон всех остальных электронов заменяют **средним полем**, создаваемым ядром и остальными электронами.
- Вводят эффективный электронный потенциал.  
Это сохраняет одноэлектронное приближение.



ЦП

- Поправка на атом водорода
- «Форма» того самого поля

# Детерминант Слейтера

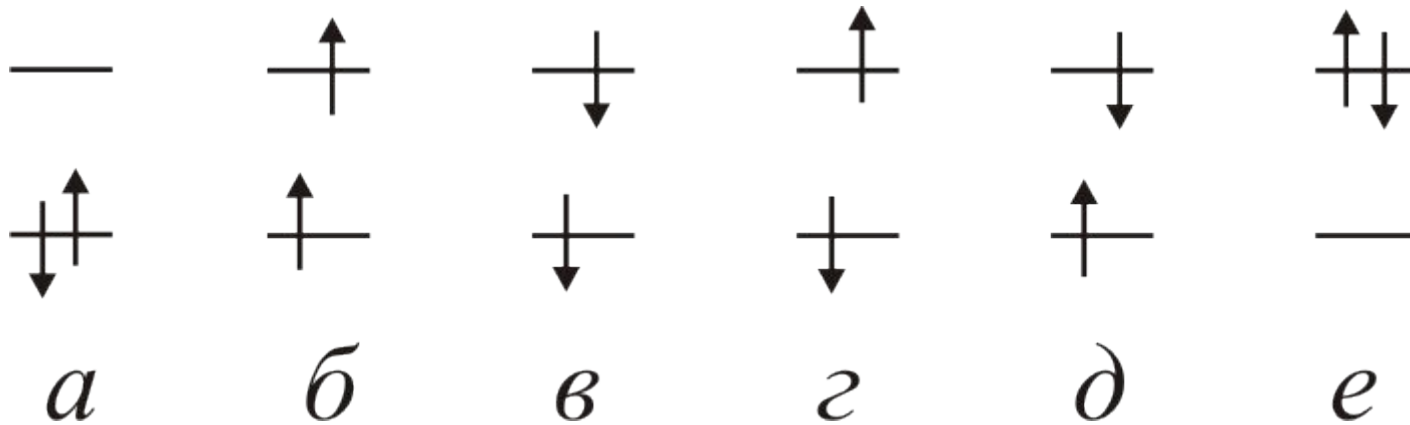
- Электроны обладают собственным моментом количества движения (спином), который в единицах  $\hbar$  равен  $\pm \frac{1}{2}$ . Чтобы учесть наличие спина, в аргумент одноэлектронных функций вводят спиновую переменную  $s$ , а функцию  $\chi_i(\mathbf{x}_i)$  называют *спин-орбиталью* ( $\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i | s_i$ ).
- Наличие спина приводит к специальным ограничениям на электронную волновую функцию, известным как *принцип Паули*.

- Заполнение электронами состояний любого атома происходит в порядке возрастания их энергий согласно *принципа Паули* и каждое состояние может быть занято либо одним, либо двумя электронами. В последнем случае электроны обязательно имеют противоположные спины и называются **спаренными**.
- Электронная волновая функция системы из нескольких электронов должна быть антисимметричной (менять знак) относительно обмена положениями и спинами пары из любых двух электронов  $i$  и  $j$ :

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots)$$

- Никакие два электрона не могут быть в одном и том же квантовом состоянии (принцип исключения).

# Пример: основное состояние атома гелия



Здесь ***a*** схематично описывает основное электронное состояние гелия. Полный спин системы равен нулю, это состояние принято называть ***синглетным***.

Состояния и соответствующие им АО с одинаковыми квантовыми числами  $n$  и  $l$  заполняются так, чтобы суммарный спин электронов был максимален (*правило Хунда*); сначала заполняется максимальное число АО с разными  $m$ .

**Последовательность заполнения АО для нейтральных атомов в основном состоянии:**

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d$$

Порядок заполнения атомных орбиталей обусловлен не отношением их энергий, а *требованием минимума полной энергии атома*, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий.

**Пример:** атом гелия (2 электрона). Две эквивалентных волновых функции Хартри для этой системы имеют вид:

$$\Psi_1 = \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2)$$

$$\Psi_2 = \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)$$

Ни одна из них не является антисимметричной. Однако связанная с ними

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\overset{\text{функция}}{\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2)} - \chi_1(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_1)]$$



антисимметрична ( $\frac{1}{\sqrt{2}}$  – нормировочный коэффициент). Если мы попытаемся поместить электроны 1 и 2 на одну и ту же спин-орбиталь  $\chi_i$ , то получим:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_2(\mathbf{x}_2) \cdot \chi_1(\mathbf{x}_1)] = 0$$

Значит, волновая функция в этом виде удовлетворяет принципу исключения Паули.

С математической точки зрения волновая функция есть детерминант из спин-орбиталей  $\chi_i(\mathbf{x})$ :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

Важным свойством детерминанта является то, что он меняет знак при перестановке двух любых его столбцов или строк; величина его при этом остается неизменной.

Принцип Паули диктует, что две спин-орбитали с одинаковыми пространственными частями (т.е. с одинаковыми  $n, l, m$ )

отличаются только спиновыми компонентами. Каждую спин-орбиталь  $\chi_i(\mathbf{x})$  можно представить в виде произведения пространственной орбитали  $\chi_i(\mathbf{r})$  и спиновой функции  $\eta(s)$ :

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \chi_i(\mathbf{r})\eta(s)$$

## Волновая функция основного состояния атома He:

$$\begin{aligned}\Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1)\alpha(1) & \chi_1(r_2)\alpha(2) \\ \chi_1(r_1)\beta(1) & \chi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi(r_1)\chi(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix}\end{aligned}$$

где функция  $\chi_1(r_1) = \chi(1s)$ .

Функция  $\Psi_a$  имеет симметричную пространственную часть и антисимметричную спиновую.

# Антисимметричная полная ВФ – детерминант Слэтера

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \equiv \Psi(1, 2, \dots, N)$$

Спин-орбитали



$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\eta_1(1) & \varphi_2(1)\eta_2(1) & \dots & \varphi_N(1)\eta_N(1) \\ \varphi_1(2)\eta_1(2) & \varphi_2(2)\eta_2(2) & \dots & \varphi_N(2)\eta_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(N)\eta_1(N) & \varphi_2(N)\eta_2(N) & \dots & \varphi_N(N)\eta_N(N) \end{vmatrix}$$

↓ электроны

Детерминант Слейтера - единственная функция, обеспечивающая антисимметричность волновой функции, записанной через орбитали (орбитальное приближение). Следовательно, он дает только одно решение соответствующих одноэлектронных уравнений. Каждый электрон описывается "своей" волновой функцией.

Системы, в которых все электроны занимают орбитали попарно, называются системами с закрытыми (замкнутыми) электронными оболочками. Для таких систем детерминант Слейтера состоит из дважды занятых электронами орбиталей, число которых равно половине числа электронов.

Большинство органических молекул не заряжены и имеют чётное число электронов, т.е. суммарный спин всех электронов  $S = 0$ . Это т.н. **основное синглетное состояние**.

**Мультиплетность молекулы:  $2S + 1$ .**

# Приближение Борна-

## Оппенгеймера

- Решение стационарного уравнения Шредингера для многоатомных молекул – очень сложная задача. Поэтому в квантовой химии широко применяется приближение Борна-Оппенгеймера или адиабатическое приближение. В его основе лежит предположение о том, что зависимость электронной волновой функции  $\Psi_{\text{эл}}$  от координат ядер  $R$  – *параметрическая*. Тогда молекулярная волновая функция может быть записана:

$$\Psi(r,R)=\Psi_{\text{эл}}(r,R)\Psi_{\text{яд}}(R)$$

- Это позволяет заменить стационарное уравнение Шредингера (УШ) двумя другими уравнениями, которые решаются последовательно.



Это позволяет заменить стационарное уравнение Шредингера (УШ) двумя другими уравнениями, которые решаются последовательно.

На первом этапе решают *электронное УШ*:

$$H_{\text{э}} \Psi_{\text{эл}}(r, R) = U(R) \Psi_{\text{эл}}(r, R),$$

$$\text{где } H_{\text{э}} = T_{\text{эл}} + V_{\text{яя}} + V_{\text{яэ}} + V_{\text{ээ}}$$

От молекулярного гамильтониана (4.2)  $H_{\text{э}}$  отличается отсутствием кинетической энергии ядер  $T_{\text{я}}$ .

Электронная энергия  $U(R)$  в (4.4) зависит от координат ядер, как от *параметров*.

На втором этапе решают *ядерное УШ*:

$$[T_{\text{я}} + U(R)]\Psi_{\text{яд}}(R) = E\Psi_{\text{яд}}(R)$$

$T_{\text{я}}$  - кинетическая энергия ядер. Электронная энергия  $U(R)$  называется *адиабатическим потенциалом*: она играет роль потенциальной энергии.

Полученная в результате решения полная энергия  $E$  представляет собой весьма хорошее приближение к энергии, получаемой при решении стационарного уравнения Шредингера.

# Метод Хартри-Фока

- Вместо привычного нам оператора гамильтона  $H$  появляется оператор Фока  $F$  (фокиан). Фокиан — это  $H$  с учетом ССП.
- именно тут вводится атомная система единиц Хартри для простоты записи
- уравнения Хартри-Фока (см стр 109-112 и раздатки)
- Важно: метод учитывает обменную корреляцию, но не учитывает Кулоновскую (из-за ПНЧ). Важно понимать, что корреляция имеет несколько составляющих, поэтому говорить, что метод ХФ не учитывает корреляцию вообще будет неправильно.

# Недостатки метода Хартри-Фока-(Рутана)

- Взаимодействие между электронами рассчитывается приближенно (вводится эффективный потенциал). Электроны движутся **независимо** друг от друга. Т.е. не учитывается электронная корреляция (та, что есть на малых расстояниях от ядра. Но учитываем ХФ-корреляцию, т.к. есть детерминант Слейтера)

$$E = E_{HF} + E_{corr}$$

$E_{HF}$  обычно составляет  $\approx 99\%$  от  $E$ .

- Релятивистский характер движения электронов не учитывается (важно для **быстрых** электронов внутренних оболочек тяжелых атомов).

# Метод Хартри-Фока для молекул

- Приближение Борна-Оппенгеймера  $\Rightarrow$  ядерная геометрия фиксирована
- Волновая функция — детерминант Слэтера, составленный из занятых МО ( $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ )
- Уравнения Хартри-Фока:

$$F\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

## Метод Хартри-Фока-Рутана.

- Базисные функции, обычно центрированы на атомах (Атомные Орбитали).
- АО «образуют» *базис* для представления МО.
- Из МО (а значит, из АО) строится полная электронная ВФ.
- Все уравнения записываются с помощью базисных функций.

# Приближение МО ЛКАО

- Молекулярная Орбиталь –  
Линейная Комбинация Атомных Орбиталей:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu}(r)$$

$M$  атомных орбиталей (АО)  $\chi_{\mu}$  называются базисным набором (базисом),

$c_{\mu i}$  – коэффициент при АО  $\chi_{\mu}$  в  $i$ -й МО

# Часть 5. Базисные наборы и базисные функции

Что это такое, зачем это нужно, как считать, а также, почему нельзя обойтись без них

- Мы много говорили об орбиталях и ВФ, которые их описывают. Возникает вопрос: а как выглядят эти самые функции?
- Их вид НЕ ЗАДАЕТСЯ «по умолчанию», он не определен методом и т.д.
- Вид функций, по сути, определяем мы сами перед началом расчета, выбирая, т.н. БАЗИС
- БАЗИС – некоторый набор функций, линейная комбинация которых между собой позволяет нам в полной мере описать исследуемую систему

Что же это все значит?

Как понять, какой базис взять?



# Выбор базисных АО $\chi$

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(r)$$

- Должны давать хорошее приближение к истинной ВФ (например, возле ядер и на больших расстояниях от них);
- Должны допускать аналитическое вычисление интегралов;
- Полное число базисных функций не должно быть слишком большим.

- АО состоит из угловой и радиальной частей.
- В качестве угловой части используются сферические гармоники  $Y_{lm}$  — они одинаковы для каждого типа АО.
- Поэтому задание базиса АО — задание радиальных частей АО.

**Традиционно используются 2 типа базисных наборов АО:**  
**ОСТ (STO) — орбитали слейтеровского типа**  
**ОГТ (GTO) — орбитали гауссова типа**

# ОСТ (STO) – орбитали Слейтеровского типа

Функции STO – точные решения для радиальных частей орбиталей водородоподобного атома.

$$\chi \sim e^{-\alpha r}$$

ОГТ (GTO) – орбитали Гауссова типа

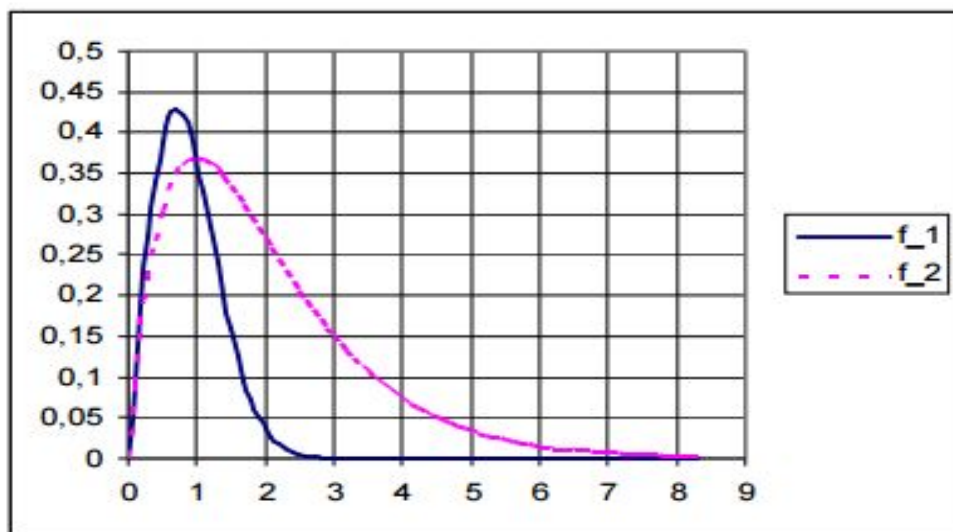
Имеют «правильное» поведение как приближения, так и на больших расстояниях от него. Но не подходят для быстрого вычисления двухцентровых интегралов.

$$\chi \sim e^{-\alpha r^2}$$

- Допускают быстрое вычисление интегралов (более удобны в вычислениях).
- Не имеют физического смысла.
- Неправильные асимптотики ( $r \rightarrow 0$  и  $r \rightarrow \infty$ ).

# ИТОГО

- Более физичные и «правильные» STO мало пригодны для вычислений.
- Нефизичные с неправильной асимптотикой GTO более удобны для расчетов. Поэтому требуется больше гауссиан (или примитивных ГО), чем STO для описания ВФ с одинаковым качеством
- В целом, сейчас используют именно GTO



GTO:

$$f_1(r) = re^{-r^2}$$

STO:

$$f_2(r) = re^{-r}$$

# Номенклатура базисных наборов

## STO-nG

Пытаемся с помощью GTO описать STO.  
Отсюда обозначения STO-nG.

n – число гауссиан (примитивов) в разложении  
(экспоненты одинаковы для функций с одним и тем же  
главным квантовым числом, т.е. для 2s и 2p)

Базисные наборы строим из линейных комбинаций  
(т.е. из *контрактированных*) GTO

$$g_i = \sum a_{ij} G_j$$

Пытаемся с помощью GTO описать STO.  
Отсюда обозначения STO-nG.

# Если вы запутались, что это за функции, орбитали и примитивы

МО – состоит из АО, т.е. из нескольких базисных

Мы с вами на этом уровне. Считаем руками именно базисные функции

Базисная функция – описывает АО

$g$  (примитив)



# Минимальный базисный набор

Тут все просто - одна функция на пару электронов  
остова и одна функцию на каждую валентную АО в  
ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ.

H - 1s 1 AO/a<sub>TO</sub>MLi-Ne - 1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> 5 AO/aTOM

## Синоним – одноэкспонентный (SZ)

Такое же количество функций будет в любой базе типа STO-ng и GTO-ng.

Не важно, что стоит вместо  $n$ , потому что  $n$  определяет число примитивов, а мы с вами определяем число базисных функций

# наборы

Используя две, три и т.д. функций на одну АО: можно добиться лучшего описания МО.

Соответственно, различают двух- (DZ), трехэкспоненциальный (TZ) и т.д. базисы.

Простое удвоение/утроение от минимального базисного набора для любого атома

- **Валентно-расщепленные базисные наборы**
- **Добавление поляризационных и диффузных функций**
- **Корреляционно-согласованные базисные наборы**
- **Плосковолновые базисные наборы**