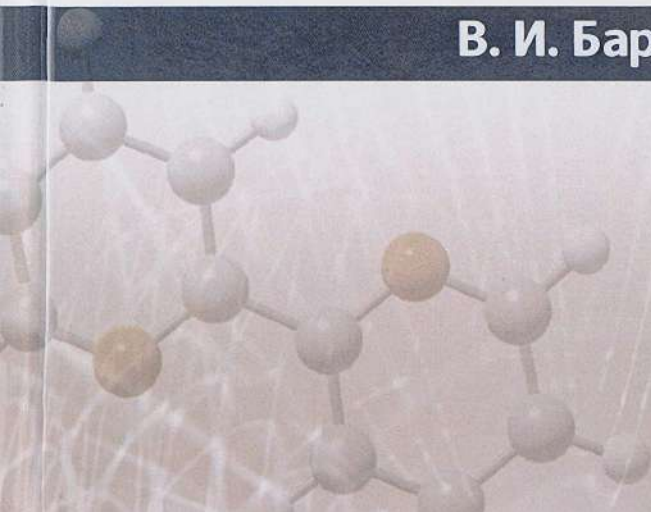


КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

В. И. Барановский



В. И. БАРАНОВСКИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издание третье, стереотипное



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2019 •

ББК 24.5я73

Б 24

Барановский В. И.

Б 24 Квантовая механика и квантовая химия: Учебное пособие. — 3-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 428 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3961-4

Изложены современные методы расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем, их электронных и колебательных спектров, механизмов реакций. Рассмотрены элементы теории процессов, сопровождающих электронное возбуждение молекул (фотохимические процессы, электронные и эмиссионные спектры, безызлучательные переходы), с учетом сложившихся тенденций в экспериментальных исследованиях.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГС «Химия», «Химические технологии». Может быть полезно аспирантам и научным работникам.

ББК 24.5я73

Рецензенты:

Н. Ф. СТЕПАНОВ — доктор физико-математических наук, профессор химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова;

А. И. ПАНИН — ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института химии Санкт-Петербургского государственного университета.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© В. И. Барановский, 2019

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Структура и отбор материала для этого издания определяются, с одной стороны, местом, которое занимает современная квантовая химия в химической науке, а с другой — состоянием самой квантовой химии.

Еще в конце 1980 гг. учебники по квантовой химии могли одновременно служить своего рода обзорами имеющегося литературного материала. Сейчас это невозможно: ежегодно публикуются три-четыре тысячи статей, посвященных неэмпирическим расчетам молекул. Это ясно указывает на ту роль, которую играют квантово-химические расчеты в современной практике исследований. Из области занятий относительно небольшого числа теоретиков квантовая химия превратилась в инструмент исследований широкого круга химиков-специалистов практически во всех областях химии — органической, неорганической, молекулярной спектроскопии, биохимии, электрохимии. Широкое распространение получили программные комплексы, работа с которыми благодаря повсеместному распространению персональных компьютеров стала возможной практически во всех научно-исследовательских центрах. Кроме того, существенно расширился арсенал вычислительных методов квантовой химии, что делает недостаточным общее знакомство с основными методами и понятиями этой области знаний. Необходимо четкое представление о тех задачах, для решения которых предназначены те или иные методики, и умение выбрать те из них, которые необходимы и достаточны для решения поставленных задач. Поэтому была поставлена задача описания основных методов и приемов вычислительной квантовой химии, в том числе тех, которые выходят за рамки обычного метода Хартри — Фока и позволяют учесть эффекты электронной корреляции.

Материал распределен по трем разделам. Первый — изложение основ квантовой механики в том объеме, который необходим для понимания методов и подходов, используемых в квантовой химии. Форма представления материала является традиционной, восходящей к использованной в руководствах Блохинцева, Ландау

и Лифшица. Особо следует упомянуть курс «Квантовая механика для химиков» Мелешинной, который, с точки зрения автора, в части, касающейся собственно квантовой механики, несколько не устарел и является вполне современным. Второй раздел содержит описание современных методов вычислительной квантовой химии. Детально изложен метод Хартри — Фока — основа любых вычислительных методов, с которого начинается любой расчет. Большое внимание уделяется описанию базисных наборов, используемых в неэмпирических расчетах, а далее — методам учета эффектов электронной корреляции. Именно разработка методов, описывающих электронную корреляцию, сделала возможным надежный расчет термохимических характеристик химических процессов, расчет потенциальных поверхностей, а следовательно, и описание механизмов химических реакций.

Третий раздел содержит описание особенностей подхода к движению ядерной подсистемы, т. е. собственно химическим реакциям. Особенно важно учитывать эффекты, связанные с различными пересечениями потенциальных поверхностей для описания поведения молекул в возбужденных состояниях, т. е. фотохимических реакций. Существенная роль этого явления была установлена экспериментально лишь в последнее десятилетие. Кроме того, в третьем разделе изложены основы метода волновых пакетов в применении как к исследованию фотохимических процессов (что дает возможность оценить временные масштабы этих процессов), так и в применении к электронной спектроскопии (поглощению и эмиссии света).

Приложения дополнены материалами по современным квантово-химическим расчетам повышенной точности. Этот раздел в основном ориентирован на читателя, интересующегося будущим вычислительной квантовой химии и ее потенциальными возможностями.

Я считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность А. Н. Мурину, который стоял у истоков создания кафедры квантовой химии СПбГУ и инициировал мой переход на эту кафедру, В. Ф. Братцеву, который в первые годы существования кафедры помог мне, радиохимику по образованию, постичь азы прикладной квантовой химии, Н. Ф. Степанову, А. И. Панину, А. В. Бандуре,

которые не только внимательно прочитали рукопись, но и помогли исправить многие ошибки и прояснить ряд вопросов. Я также хотел бы поблагодарить В. В. Сизова за полезные консультации по расчетам термохимических величин.

Раздел I

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Глава 1

К ИСТОРИИ СТАНОВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

На рубеже XIX и XX вв. в физике началось интенсивное исследование поведения и свойств микрочастиц (в качестве которых выступали на этом этапе атомы, электроны и световые кванты). Как известно, теория атомарного строения материи была сформирована в середине XIX в., а в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном был открыт электрон. К этому же периоду относятся теория излучения абсолютно черного тела и эксперименты по спектрам газов и звезд. Первое направление привело М. Планка (1900) к представлению о том, что свет испускается и поглощается дискретными «порциями» — квантами, которое было положено А. Эйнштейном (1905) в основу теории фотоэффекта. Второе же привело к обнаружению определенных закономерностей в энергиях (длинах волн) излучения (поглощения) атомарного водорода (И. Бальмер, 1885). К этому же времени относится открытие П. Зееманом (1896) расщепления спектральных линий в магнитном поле. В начале XX в. Э. Резерфордом (1911) на основе опытов по рассеянию α -частиц была предложена «планетарная» модель атома.

Перечисленные эксперименты и привлекаемые для их объяснения теоретические представления позволили сделать следующие выводы относительно особенностей поведения объектов микромира.

1. Природа излучения двойственна — свет в одних случаях проявляет себя как волновое движение (явления дифракции и интерференции), а в других ведет себя подобно частицам (фотоэффект).

2. Энергетические состояния атомов дискретны, так что при изменении состояния атома поглощается или излучается свет с длиной волны (или энергией), определяемой разностью энергий этих состояний (Н. Бор, 1912).

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул гипотезу, согласно которой микрочастицы (имелся в виду прежде всего электрон) могут проявлять свойства, характерные для волнового движения, в частности им можно приписать длину волны λ , которая определяется их импульсом

$$\lambda = h/mv,$$

где m — масса частицы, v — скорость частицы, h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Этот вывод был подтвержден экспериментально Кл. Дэвиссоном и Л. Джермером (1927) в опытах по дифракции электронов на поверхности кристалла, а в дальнейшем — и в опытах по рассеянию более тяжелых частиц (атомов, нейтронов). Такое поведение микрочастиц противоречило сложившимся классическим теориям движения частиц и волн, согласно которым объект может быть или волной, или частицей, но не тем и другим одновременно (хотя необходимо сразу же оговорить, что электрон проявляет свою корпускулярную или волновую природу в разных, а не в одном и том же экспериментах, в зависимости от созданных экспериментатором условий проведения опыта). Но дело было не только в ломке качественных представлений о природе микрочастиц. Оказалось, что теории, в которых делалась попытка количественного описания их движения, приводят к неприемлемым результатам. Нагляднее всего это видно из теории атома водорода, разработанной Н. Бором.

Согласно Н. Бору, в атоме водорода электрон движется по замкнутым круговым орбитам, но разрешены только такие орбиты, радиус r которых определяется из требования, чтобы момент количества движения электрона удовлетворял соотношению

$$mvr = \frac{nh}{2\pi},$$

где m — масса электрона, v — его скорость, h — постоянная Планка, а n — целое число ($n = 1, 2, 3 \dots$). Н. Бор постулировал, что при движении по такой орбите электрон не излучает электромагнитной энергии.

Очевидно, что для стабильного движения по такой орбите необходимо, чтобы сила притяжения электрона к ядру уравновесила бы центробежную силу:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r},$$

где e — заряд электрона. Отсюда получаем выражение для радиусов разрешенных орбит:

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}.$$

Таким образом, электрон может двигаться по таким орбитам, радиусы которых относятся как квадраты целых чисел. При этом радиус первой орбиты равен

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Так как потенциальная энергия равна $V = -e^2/r$, а кинетическая энергия — $T = mv^2/2 = e^2/2r$, то полная энергия равна

$$E = T + V = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$

При переходе с более удаленной орбиты на более близкую к ядру ($n_2 < n_1$) электрон излучает световой квант с энергией

$$h\nu = E_1 - E_2 = -\frac{e^2}{2r} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

где ν — частота испускаемого излучения, равная

$$\nu = A \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

а A — постоянная, рассчитываемая по формуле

$$A = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}.$$

Вместо частоты излучения можно рассчитать длину волны, точнее, обратную ей величину, которая называется волновым числом и вычисляется по формуле

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

где R — постоянная Ридберга, равная

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3}.$$

При $n_2 = 2$ получаем формулу Бальмера для частот спектральной серии, предложенную им ранее. Так, при $n_1 = 6$ получаем $1/\lambda = 24\,378 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda = 410,2 \text{ нм}$; действительно,

такое излучение присутствует в спектре испускания атомарного водорода. Таким образом, расчет очень хорошо согласуется с экспериментом, более того, получено теоретическое выражение для постоянной Ридберга. Эти достижения обусловили большую популярность теории атома водорода Бора, несмотря на целый ряд ее недостатков.

Начнем с того, что теория была основана на постулате о движении электрона вокруг ядра без потерь энергии на излучение — что само по себе, в принципе, нуждается в объяснении. Далее, с течением времени выяснилось, что несмотря на проведенную Зоммерфельдом детализацию теории Бора (введение эллиптических орбит), эта теория оказалась неспособной описать целый ряд физических явлений, таких как спектры многоатомных атомов (уверенный расчет которых стал возможным лишь в последние десятилетия) и химическая связь. Так, попытки В. Паули и Ниссена произвести расчет устойчивой одноэлектронной системы — молекулярного иона водорода — привели к тому, что в рамках теории Бора эта система оказалась нестабильной. Не увенчались успехом ввиду непреодолимых трудностей и расчеты молекулы водорода. Причина заключается главным образом в том, что теория Бора оставалась по своей сути классической механикой, искусственным образом дополненной некоторыми постулатами и использующей модели движения, свойственные объектам гораздо больших масштабов (движение электрона по орбитам как аналог движения планет вокруг Солнца). Таким образом, во весь рост встала задача построения совершенно новой механики, учитывающей особенности микромира, такой, чтобы все результаты, полученные, например, для атома водорода, следовали бы из основных посылок теории, без использования дополнительных соображений, привлеченных специально для решения данной задачи. Проблема создания новой механики была решена в удивительно короткий срок.

Установленные экспериментально свойства объектов микромира (прежде всего дискретность энергетических уровней) позволяют выбрать тот математический аппарат, который наиболее адекватен для построения новой механики. Очевидно, что физическим величинам, принимающим дискретный ряд значений, должны соответствовать

математические объекты, которые имеют такие же свойства. Такие структуры хорошо известны — это операторы. Кстати, в истории физики неоднократно обнаруживалось, что когда появлялась нужда в новом подходе, то соответствующий математический аппарат оказывался уже разработанным математиками — часто в связи с решением совершенно других задач.

Создание квантовой механики связано с именами В. Гейзенберга (1925) и Э. Шредингера (1926). В основе аппарата квантовой механики Гейзенберга лежала техника операций с матрицами, в то время как Шредингер работал с волновым уравнением — дифференциальным уравнением, носящим его имя. Некоторое время эти две механики существовали параллельно, однако достаточно быстро выяснилось, что за этими разными по форме *представлениями* лежит одна и та же физическая теория. Более того, было показано, каким образом возможен переход от одного представления к другому. В настоящее время существует единая квантовая механика.

К середине 1920-х гг. было обнаружено еще одно фундаментальное свойство электрона как элементарной частицы. В 1925 г. Дж. Уленбеком и Гаудсмитом была выдвинута гипотеза о существовании у электрона собственного момента количества движения — спина. Эта гипотеза была основана на анализе тонкой структуры спектров многоэлектронных атомов. Подтверждением этой теории послужили проведенные ранее опыты О. Штерна и В. Герлаха (1922), в которых пучок атомов серебра при прохождении через неоднородное магнитное поле расщепляется на два пучка. Этот факт становится понятным, если принять, что электрон обладает взаимодействующим с полем магнитным моментом, имеющим две проекции на выделенную ось. В свою очередь, магнитный момент связан с собственным моментом количества движения, внутренне присущим электрону и не связанному с движением вокруг какого-либо центра. Этот собственный момент импульса электрона был назван *спином*. Для описания состояния электрона нужно указывать значение его проекции. Это достигается путем введения в волновую функцию в дополнении к трем пространственным координатам четвертой — спиновой — координаты.

Основными достижениями периода конца 1920-х — начала 1950-х гг. прошлого века можно считать разработку основных концепций и качественных подходов к анализу и объяснению природы химических связей. Отметим формирование таких понятий, как молекулярные орбитали, гибридизация, резонанс, электроотрицательность, одни из которых послужили основой современных вычислительных методов, а другие до сих пор активно используются при обсуждении как экспериментальных данных, так и результатов расчетов.

Квантовая химия наших дней — это преимущественно вычислительная квантовая химия. Это означает, что подавляющая часть работ, которые можно отнести к этой области знания, посвящена расчетам свойств молекулярных систем, геометрической структуры молекул, их спектров и термохимических характеристик, потенциальных поверхностей как основного, так и возбужденных состояний, что позволяет на теоретическом уровне обратиться к основной задаче химической науки — изучению превращений химических соединений, энергетики этих процессов и их механизмов. Это не означает, что качественные концепции становятся ненужными — они по-прежнему служат в качестве ориентиров в море фактов, помогают планированию расчетов и позволяют более глубоко понять, что собственно и почему получается в расчетах. Во многих случаях новые расчетные схемы позволяют по-новому взглянуть на традиционные химические концепции, придать им большую строгость и количественную интерпретацию (см. главу 18, посвященную методу функционала плотности).

Вычислительные методы квантовой химии можно разделить на три большие класса — неэмпирические, полуэмпирические и метод функционала плотности. Неэмпирические методы часто обозначают термином *ab initio* — что означает «с самого начала». В таких расчетах не используются никакие параметры, извлеченные из экспериментальных данных. В полуэмпирических методах в уравнения включены параметры, или прямо заимствованные из эксперимента, или подобранные таким образом, чтобы расчет некоторого набора реперных соединений наилучшим образом воспроизводил эксперименталь-

ные данные по свойствам этих соединений. Метод функционала плотности занимает промежуточное положение, так как использует ряд параметров, аппроксимирующих результаты теоретических расчетов свойств электронного газа.

Если считать, что рождение квантовой химии следует отнести к появлению работы В. Гайтлера и Ф. Лондона, посвященной расчету молекулы водорода, то эта наука с самого начала исходила из неэмпирического подхода. Однако практическим расчетным методом долгое время — почти тридцать лет — был метод Хюккеля, разработанный для изучения сопряженных органических молекул. Практическое применение неэмпирических методов относится к началу 1950-х гг., времени появления метода Рутана. Среди пионеров применения этого метода следует отметить С. Ф. Бойса, Б. Рэнзила и Р. Малликена, под руководством которого исследователями чикагской группы была начата разработка программ для неэмпирических расчетов и выполнены массовые расчеты относительно простых систем (в частности, линейных молекул). К концу 1960-х гг. относится начало работы группы Э. Клементи, автора весьма мощных для того времени программ. Особую известность получил цикл его работ, в которых впервые методами *ab initio* были выполнены исследования гидратации ионов металлов.

Середина 1960-х гг. ознаменована появлением серии полуэмпирических методов, разработанных под руководством Дж. Попла. Эти методы приобрели большую популярность, они впервые позволили на полуколичественном уровне исследовать электронную структуру и свойства молекул различных типов, в основном построенных из легких атомов. Благодаря появлению достаточно доступных программ, реализующих эти методы, квантово-химические расчеты впервые стали доступны для широкого круга исследователей, работающих в разных областях химии. Эти методы, а точнее результаты эволюции этой ветви квантовой химии, широко используются до сих пор (в частности, в квантовой биохимии).

В начале 1970-х гг. появились первые версии программного комплекса GAUSSIAN, ориентированного на то, что им будут пользоваться не только химики-

теоретики, но и экспериментаторы. Обращение с программой существенно облегчала структура файлов с входными данными, где требовалось лишь символически обозначить желаемый метод расчета (и, конечно, данные о геометрической структуре молекулы). Этот программный комплекс систематически расширялся за счет включения новых, все более рафинированных, расчетных схем. В настоящее время функционирует версия GAUSSIAN 09. Значение работы, проведенной создателями этой программы, для внедрения квантово-химических методов в практику химических исследований трудно переоценить. Неслучайно Дж. Попл, который с самого начала своей научной деятельности стремился к тому, чтобы сделать квантовую химию работающим инструментом химических исследований, в 1998 г. был удостоен Нобелевской премии.

В России широкое применение неэмпирических методов совпадает с началом 1990-х гг., со времени появления программного комплекса GAMESS. Этот программный комплекс также содержит основные методы неэмпирической квантовой химии, но, в отличие от GAUSSIAN, предоставляется пользователям бесплатно.

В заключение назовем некоторых исследователей, которые внесли заметный вклад в развитие и внедрение квантовой химии и в практику химических исследований: Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, И. Б. Берсукер, В. М. Базилевский, А. А. Левин, Г. М. Жидомиров, О. П. Чаркин, О. В. Сизова, Дж. Попл, В. Кон, Р. Парр, Г. Ф. Шефер, Э. Клементи, Р. Бартлетт, Дж. Палдус, П. Пулаи, Б. Рус, П. Зигбан, А. Вейар, Н. Хэнди, С. Ф. Бойс, Е. Берендс, П. фон Шлейер, М. Дюпюи, К. Морокума, В. Годдард, Я. Алмлеф, Э. Дэвидсон.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

2.1. ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

В основе квантовой механики лежит несколько постулатов. В данном разделе они будут кратко сформулированы, в дальнейшем содержащиеся в них понятия (выделенные курсивом) будут разъяснены подробнее.

1. Состояние квантово-механической системы полностью описывается функцией $\Psi(\vec{R}, t)$ от координат частиц, входящих в систему, и времени, называемой *волновой функцией*.

2. Изменение волновой функции во времени описывается *уравнением Шредингера*:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\vec{R}, t), \quad (2.1)$$

где \hat{H} — *оператор Гамильтона*, $\hbar = h/(2\pi) = 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

3. Каждой наблюдаемой физической величине классической механики в квантовой механике сопоставляется линейный эрмитов (самосопряженный) *оператор*.

4. При измерении физической величины F , с которой ассоциирован оператор \hat{F} , будут наблюдаться только такие значения, которые совпадают с *собственными значениями* f оператора \hat{F} , удовлетворяющими уравнению

$$\hat{F} \Psi(\vec{R}, t) = f \Psi(\vec{R}, t).$$

5. Математическое ожидание (среднее значение) \bar{F} величины F для системы, находящейся в состоянии, описываемом волновой функцией Ψ , определяется следующим образом:

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx.$$

2.2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ

Одним из основных понятий квантовой механики является волновая функция. Волновая функция описывает состояние системы в том смысле, что, зная волновую функцию, можно определить все физические величины,

характеризующие состояние системы. Естественно, имеет смысл говорить лишь о тех характеристиках системы, которые могут быть определены экспериментально при заданных условиях. В квантовой химии рассматриваются системы, состоящие из атомных ядер и электронов. Поэтому, в принципе, волновая функция должна зависеть от координат как атомных ядер, так и электронов. Для нас наибольший интерес представляет *электронная волновая функция*, с которой мы и начнем рассмотрение. Волновая функция, описывающая ядерное движение, будет введена в дальнейшем. С самого начала мы будем различать волновые функции, характеризующие состояния одного электрона (одноэлектронные волновые функции), и многоэлектронные волновые функции.

Волновая функция одноэлектронной системы. **Волновая функция электрона** обычно обозначается строчной буквой ψ .

Эта функция зависит от координат рассматриваемого электрона: трех пространственных, спиновой, под которой понимают проекцию спина данного электрона (см. главу 1) на ось z , и от времени. Мы будем обозначать *спиновую переменную*, которая может принимать два значения — $+1/2$ и $-1/2$, буквой σ . Таким образом, одноэлектронная функция записывается как $\psi(x, y, z, \sigma, t)$. Физический смысл имеет не сама волновая функция, а квадрат ее модуля (в общем случае волновая функция — комплексная величина):

$$dw = |\psi(x, y, z, \sigma, t)|^2 dv.$$

Эта запись расшифровывается следующим образом: dw — это вероятность нахождения электрона с проекцией спина σ в момент времени t в элементарном объеме dv , расположенном вблизи точки с координатами x, y, z . Сам квадрат модуля волновой функции представляет собой плотность вероятности, т. е. вероятность, отнесенную к единице объема. Очевидно, что выбор системы координат (чаще всего используют декартову или сферическую системы координат) не имеет принципиального значения и обусловлен решаемой задачей.

Такая вероятностная трактовка волновой функции имеет ряд следствий. Так как вероятность не может быть

больше единицы, то волновая функция должна принимать лишь конечные значения. Далее, волновая функция должна быть *однозначной* — для электрона не может быть одновременно двух разных вероятностей нахождения в некотором объеме. Наконец, волновая функция должна быть *непрерывной* (т. е. у функции должна существовать по крайней мере первая производная).

Просуммировав вероятности нахождения электрона во всех элементарных объемах, охватывающих все пространство, мы получим вероятность найти электрон где-то в пространстве. Если электрон существует, то эта вероятность равна единице:

$$\int \psi^*(x, y, z, \sigma) \psi(x, y, z, \sigma) d\tau = 1. \quad (2.2)$$

Символ $d\tau$ введен здесь и будет использован в дальнейшем для того, чтобы показать, что интегрирование производится как по пространственным, так и по спиновым переменным. В последнем случае интегрирование фактически заменяется суммированием (см. подробнее главу 7).

Интеграл в (2.2) будет иметь конечное значение лишь в том случае, если волновая функция на бесконечности обращается в ноль, что соответствует *финитному* движению электрона. Для квантовой химии это достаточно очевидное условие, так как электрон в атоме или молекуле находится в ограниченной области пространства вблизи от ядерного остова системы. В случае свободного движения электрона необходимо использовать другие условия нормировки.

Как мы увидим далее, во все формулы для расчета физических величин волновая функция, как и в формуле (2.2), входит квадратично. Поэтому в принципе волновая функция всегда определена с точностью до знака (точнее, с точностью до произвольного фазового множителя $e^{i\delta}$).

Волновая функция многоэлектронной системы. Волновая функция многоэлектронной системы зависит от координат и спинов всех N электронов системы и от времени:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t).$$

В литературе часто используют сокращенную запись $\Psi(1, 2, 3 \dots N)$, в которой под каждым числом подразумеваются четыре координаты соответствующего электрона.

В случае многоэлектронной системы вероятностная трактовка волновой функции формулируется следующим образом:

$$dW = |\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t)|^2 \times \\ \times dv_1 dv_2 \dots dv_N.$$

Величина dW представляет собой вероятность того, что в момент времени t электрон номер 1 с проекцией спина σ_1 находится в элементарном объеме dv_1 вблизи точки с координатами x_1, y_1, z_1 , а электрон номер 2 с проекцией спина σ_2 находится в элементарном объеме dv_2 вблизи точки с координатами x_2, y_2, z_2, \dots , а электрон номер N с проекцией спина σ_N находится в элементарном объеме dv_N вблизи точки с координатами x_N, y_N, z_N . В отличие от случая одноэлектронной системы, эта вероятность является условной, так как вероятность найти электрон в какой-то конкретной точке пространства не существует сама по себе, а зависит от того, где в данный момент времени расположены остальные электроны. Говорят, что движение электронов скоррелировано, а связанные с этим эффекты называются корреляционными эффектами. Эти эффекты будут подробно рассмотрены в главе 17.

2.3. ОПЕРАТОРЫ

В квантовой механике каждой физической величине сопоставляется некоторый оператор. Оператор — это правило или закон, по которому устанавливается соответствие между двумя числовыми последовательностями. Мы начнем с того случая, когда эти числовые последовательности сплошные, более конкретно — когда они являются некоторыми функциями, ψ и ϕ . На практике оператор рассматривается как некоторое действие или указание на то, какие действия соответствуют данному оператору. Если выполняется равенство $\psi = \hat{F}\phi$, то говорят, что функция ψ есть результат действия оператора \hat{F} на функцию ϕ или что оператор \hat{F} переводит функцию ϕ в функцию ψ . Для того чтобы полностью охарактеризовать оператор, необходимо указать его *область определения*, то есть то множество (класс) функций, на которые он действует.

Приведем некоторые примеры.

Если функция $\psi(x) = \hat{A}\varphi(x) = a\varphi(x)$, то оператор \hat{A} — это оператор умножения на число. Если $\psi(x) = \hat{A}\varphi(x) = x\varphi(x)$, то действие оператора \hat{A} сводится к умножению функции на аргумент ($A = x$). Производная $\varphi'(x)$ есть результат действия оператора дифференцирования на функцию $\varphi(x)$:

$$\hat{A} = \frac{d}{dx}.$$

Оператор может также представлять последовательность нескольких действий (например, математических операций). Так, действие оператора

$$\hat{A} = x \frac{d}{dx}$$

на функцию заключается в том, что сначала берется производная этой функции и результат действия умножается на x . Этот оператор можно рассматривать как пример *произведения операторов*.

Действие произведения двух операторов $\hat{A}\hat{B}$ на функцию φ выполняется следующим образом: сначала на функцию действует тот оператор, который стоит справа, то есть оператор \hat{B} , результатом действия которого является новая функция ψ ($\psi = \hat{B}\varphi$). После этого на новую функцию ψ действует оператор \hat{A} : $\hat{A}\psi = \hat{A}\hat{B}\varphi$. Действие произведения большего числа операторов $\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{F}$ определяется аналогичным образом, т. е. сначала действует оператор, который стоит в правом конце цепочки, затем стоящий на одну позицию левее и т. д.

Произведение n одинаковых операторов записывается сокращенно как \hat{A}^n (так, $(\hat{A}\hat{A} = \hat{A}^2)$).

Определим сумму и разность операторов следующим образом:

$$(\hat{A} \pm \hat{B})\varphi(x) = \hat{A}\varphi(x) \pm \hat{B}\varphi(x).$$

Операторное равенство $\hat{A} = \hat{B}$ означает, что эти операторы имеют общую область определения и результат их действия на одну и ту же функцию одинаков:

$$\hat{A}(\varphi) = \hat{B}(\varphi) = \psi.$$

При этом вид операторов может быть совершенно различным, равенство $\hat{A} = \hat{B}$ лишь отражает *одинаковый результат* их действия.

Часто операторное равенство $\hat{A} = \hat{B}$ записывают в виде $(\hat{A} - \hat{B}) = 0$. Эту запись нужно понимать так: результат действия на некоторую функцию φ разности равных операторов \hat{A} и \hat{B} такой же, как результат умножения этой функции на ноль $((A - B)\varphi = 0\varphi)$.

Результат действия произведения операторов зависит от их порядка в произведении. Так, если оператор $\hat{A} = x$, а оператор

$$\hat{B} = \frac{d}{dx},$$

то результатом действия оператора

$$\hat{A}\hat{B} = x \frac{d}{dx}$$

на функцию φ будет

$$x \cdot \frac{d\varphi}{dx},$$

а результатом действия оператора

$$\frac{d}{dx} x$$

будет

$$\frac{d}{dx} x\varphi = \frac{d}{dx} (x\varphi) = \varphi + x \frac{d\varphi}{dx}.$$

Таким образом,

$$\left(\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} \right) \varphi = \varphi + x \frac{d\varphi}{dx} - x \frac{d\varphi}{dx} = \varphi$$

и результат действия оператора

$$\left(\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} \right)$$

таков же, как результат умножения на единицу:

$$\left(\frac{d}{dx} x - x \frac{d}{dx} \right) = 1.$$

Оператор вида $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ называется *коммутатором* операторов \hat{A} и \hat{B} и сокращенно записывается как $[\hat{A}, \hat{B}]$. Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, то говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} *коммутируют*, если же $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, то операторы не коммутируют. Как видно, операторы x и $\frac{d}{dx}$ не коммутируют.

Если $\hat{A}\phi = \phi = 1 \cdot \phi$, то оператор называют *единичным*, мы будем обозначать его буквой \hat{I} . Если произведение операторов \hat{A} и \hat{B} равно \hat{I} , то оператор \hat{B} является *обратным* по отношению к оператору \hat{A} : $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$. При этом $\hat{A} \cdot \hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1} \cdot \hat{A} = \hat{I}$. Существует интегральная запись единичного оператора

$$\int_{\alpha}^{\beta} E(x, t) a(t) dt = a(x).$$

Единичное ядро $E(x, t)$ записывается в виде $\delta(x - t) = \delta(t - x)$. Дельта-функция $\delta(x - t)$ равна нулю везде, кроме точки $x = t$, где дельта-функция становится бесконечной и притом такой, что

$$\int_{\alpha}^{\beta} \delta(x - t) dt = 1.$$

Часто эту функцию называют *дельта-функцией Дирака*.

Операторы могут иметь векторный характер (векторные операторы). Примером может служить оператор ∇ (набла), который определяется следующим образом:

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z},$$

где $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль осей координат. Действие оператора ∇ на функцию $f(x, y, z)$ записывается как

$$\nabla f = \mathbf{i} \frac{\partial f}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial f}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Произведение двух векторных операторов определяется как скалярное произведение векторов, например

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

где Δ — оператор Лапласа.

В квантовой механике особое место занимают операторы, относящиеся к классу *линейных самосопряженных* операторов. Оператор \hat{F} является линейным, если выполняется равенство $\hat{F}(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) = c_1\hat{F}\varphi_1 + c_2\hat{F}\varphi_2$.

Легко показать, что оператор дифференцирования является линейным, а операторы возведения в степень и извлечения корня — нелинейными. В дальнейшем, если не имеется особых оговорок, мы будем полагать, что рассматриваемые операторы линейны.

Определение. Оператор \hat{L} называется *самосопряженным* или *эрмитовым*, если выполняются следующие интегральные равенства:

$$\begin{aligned} \int \Psi_i^*(x) \hat{L} \Psi_k(x) dx &= \int \Psi_k(x) \hat{L}^* \Psi_i^*(x) dx = \\ &= \int \Psi_k(x) (\hat{L} \Psi_i(x))^* dx = \left(\int \Psi_k^*(x) \hat{L} \Psi_i(x) dx \right)^*. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь под x понимается вся совокупность независимых переменных, от которых зависят функции $\Psi_m(x)$, а интегрирование ведется по всей области изменения этих переменных. Оператор \hat{L}^* , комплексно сопряженный оператору \hat{L} , определяется следующим образом: если в операторе \hat{L} имеется мнимая единица, то перед ней меняется знак, а вещественные операторы остаются без изменений.

Проверим, будут ли выполняться эти равенства для оператора $\frac{d}{dx}$. Будем полагать, что функции $\Psi_m(x)$, входящие в интеграл, нормированы к единице, следовательно, равны нулю при $x \rightarrow \pm\infty$. Интегрируя по частям, получим

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_k(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) \frac{d\Psi_k(x)}{dx} dx = \\ &= \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = - \left(\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* \frac{d}{dx} \Psi_i(x) dx \right)^*. \end{aligned}$$

Таким образом, равенство (2.3) не выполняется. Изменим теперь оператор, введя в него мнимую единицу:

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) i \frac{d}{dx} \Psi_k(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) i \frac{d\Psi_k(x)}{dx} dx = \\
 &= i \cdot \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) i \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) (-i \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx}) dx = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k \left(i \frac{d}{dx} \Psi_i(x) \right)^* dx = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^* i \frac{d}{dx} \Psi_i(x) dx \right)^*.
 \end{aligned}$$

В данном случае равенство (2.3) выполняется, т. е. оператор $i \frac{d}{dx}$ эрмитов. Таким образом, является ли оператор комплексным или вещественным, может существенным образом повлиять на его свойства самосопряженности.

2.4. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПЕРАТОРОВ

Если при действии оператора F на функцию $\varphi(x)$ получается та же функция, умноженная на некоторый множитель:

$$\hat{F}\varphi(x) = f\varphi(x), \quad (2.4)$$

то говорят, что функция $\varphi(x)$ является *собственной функцией* оператора \hat{F} , принадлежащей *собственному значению* (или *собственному числу*) f . Если собственному значению f соответствует больше одной собственной функции, то собственное значение f называется вырожденным, а число g линейно независимых собственных функций $\varphi_i(x)$ ($i = 1, \dots, g$) называется кратностью вырождения.

Совокупность собственных значений f определяет спектр оператора. Если набор величин f образует непрерывный ряд, то спектр будет непрерывным (сплошным), в случае же если набор f дискретен, то и спектр будет дискретным. Может быть и смешанный случай, т. е. в некоторой области спектр дискретен, а в другой — непрерывен.

Равенство (2.4) можно рассматривать как уравнение на нахождение собственных функций и собственных значений оператора \hat{F} . Например, решениями уравнения

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = a^2 \varphi(x)$$

являются функции e^{ax} и e^{-ax} (считая, что a положительно). Однако при решении физических задач часто необходимо принять во внимание наличие некоторых дополнительных условий (граничных, начальных или каких-либо других, отражающих специфику данной задачи). Так, если в уравнении под функцией $\varphi(x)$ имеется в виду волновая функция некоторой системы, то необходимо учесть требование конечности волновой функции. Это приводит к тому, что для области $x \geq 0$ приемлемым решением является e^{-ax} (e^{ax} неограниченно возрастает при увеличении x).

Рассмотрим еще один пример. Найдем собственные функции и собственные значения оператора $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ (как

будет показано в дальнейшем, это оператор проекции момента импульса на ось z). Здесь φ — угловая переменная сферической системы координат, которая может изменяться в пределах от 0 до 2π . При этом, очевидно, значения $\varphi = 0$ и $\varphi = 2\pi$ соответствуют одной и той же точке. Потребовав, чтобы решения уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi = a\psi \quad (2.5)$$

были однозначными, мы получим следующие граничные условия: $\psi(0) = \psi(2\pi)$.

Решением уравнения является функция $e^{ia\varphi/\hbar}$. Учитывая граничные условия, получим $e^{ia \cdot 0/\hbar} = 1 = e^{ia \cdot 2\pi/\hbar}$, что возможно лишь в том случае, если a/\hbar — целое число. Обозначив это число буквой m , запишем решения уравнения (2.5) в виде $\psi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Собственные значения оператора $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$ равны $m\hbar$, т. е. спектр дискретен, число же собственных значений бесконечно. Индекс m при собственных функциях $\psi_m(\varphi)$ введен для удоб-

ства, чтобы можно было различать функции, принадлежащие разным собственным значениям. Эти индексы называют *квантовыми числами*. В данном случае квантовые числа фактически нумеруют собственные функции, однако они играют и другую роль: поскольку квантовые числа m связаны с собственными значениями равенством $a = m\hbar$, то по заданному значению квантового числа можно определить (вычислить), чему равны собственные значения оператора.

Число собственных значений и собственных функций зависит от природы оператора и может быть конечным (например, у оператора проекции спина одного электрона на ось z равно двум) или бесконечно большим.

В квантовой механике встречаются конструкции, в которых оператор стоит в показателе степени. Как действуют такие операторы, можно пояснить на примере оператора $e^{a\hat{A}}$. Произведем разложение $e^{a\hat{A}}$ в ряд, используя формулу для экспоненты

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

В результате мы получим ряд, в котором оператор \hat{A} и операторы \hat{A}^n будут действовать на функцию обычным образом:

$$e^{a\hat{A}}\varphi(x) = I\varphi(x) + a\hat{A}\varphi(x) + \frac{a^2\hat{A}^2}{2!}\varphi(x) + \frac{a^3\hat{A}^3}{3!}\varphi(x) + \dots$$

Если функция $\varphi(x)$ — собственная функция оператора \hat{A} , $\hat{A}\varphi(x) = \alpha\varphi(x)$, то результат действия оператора $e^{a\hat{A}}$ можно свернуть, записав его снова в виде экспоненты

$$\begin{aligned} e^{a\hat{A}}\varphi(x) &= I\varphi(x) + a\hat{A}\varphi(x) + \frac{a^2\hat{A}^2}{2!}\varphi(x) + \frac{a^3\hat{A}^3}{3!}\varphi(x) + \dots = \\ &= \varphi(x) + a\alpha\varphi(x) + \frac{a^2\alpha^2}{2!}\varphi(x) + \frac{a^3\alpha^3}{3!}\varphi(x) + \dots = \\ &= (1 + a\alpha + \frac{a^2\alpha^2}{2!} + \frac{a^3\alpha^3}{3!} + \dots)\varphi(x) = e^{a\alpha}\varphi(x). \end{aligned}$$

Формально решение уравнения Шредингера может быть записано в виде

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}\psi(0).$$

Таким образом, изменение состояния системы может рассматриваться как действие на волновую функцию оператора $e^{-iHt/\hbar}$, который называют *оператором эволюции* или *пропагатором*.

2.5. ТЕОРЕМЫ О СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ И СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЯХ ЭРМИТОВЫХ ОПЕРАТОРОВ

Собственные значения и собственные функции эрмитовых операторов имеют ряд важных свойств.

Собственные значения эрмитовых операторов вещественны.

Пусть $\Psi_n(x)$ — собственная функция оператора \hat{F} , принадлежащая его собственному значению f_n . Тогда

$$\int \Psi_n^*(x) \hat{F} \Psi_n(x) dx = f_n \int \Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx = f_n.$$

С другой стороны, этот интеграл равен своей комплексно-сопряженной величине

$$\int \Psi_n^*(x) \hat{F} \Psi_n(x) dx = \left(\int \Psi_n^*(x) \hat{F} \Psi_n(x) dx \right)^* = (f_n)^*.$$

Таким образом $f_n = (f_n)^*$, что и требовалось доказать.

Собственные функции эрмитовых операторов ортогональны, т. е.

$$\int \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) dx = 0,$$

если $i \neq k$. Докажем сначала это свойство для случая, если функции принадлежат разным собственным значениям:

$$\hat{F} \Psi_i(x) = f_i \Psi_i(x), \quad \hat{F} \Psi_k(x) = f_k \Psi_k(x)$$

или

$$(\hat{F} \Psi_k(x))^* = f_k^* \Psi_k^*(x), \quad f_i \neq f_k.$$

Поскольку оператор \hat{F} эрмитов, то должны выполняться следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \int \Psi_k^*(x) \hat{F} \Psi_i(x) dx &= f_i \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx, \\ \int \Psi_i(x) (\hat{F} \Psi_k(x))^* dx &= f_k^* \int \Psi_i(x) \Psi_k^*(x) dx = \\ &= \int \Psi_k^*(x) \hat{F} \Psi_i(x) dx = f_k \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx. \end{aligned}$$

Вычитая нижнее равенство из верхнего, получаем

$$(f_i - f_k) \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx = 0. \quad (2.6)$$

Но так как $f_i \neq f_k$, то должен быть равен нулю интеграл $\int \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) dx$, что и завершает доказательство теоремы.

Очевидно, что в том случае, если обе функции принадлежат одному и тому же собственному значению, приведенное доказательство не имеет силы, так как равенство (2.6) выполняется независимо от того, чему равен стоящий в левой части равенства интеграл. Поэтому, вообще говоря, в случае вырождения собственные функции \hat{F} оператора могут оказаться и неортогональными. Однако эти функции обладают следующим важным свойством: произвольная линейная комбинация этих функций также является собственной функцией оператора \hat{F} , принадлежащей тому же собственному значению. Действительно, пусть собственному значению оператора \hat{F} , равному f_i , принадлежит n собственных функций ψ_{ik} : $\hat{F}\psi_{ik} = f_i\psi_{ik}$ ($k = 1, 2, \dots, n$). Построим из этих функций новую функцию:

$$\Psi = \sum_{k=1}^n c_k \psi_{ik}.$$

Поддействуем на эту функцию оператором \hat{F} (учитывая при этом его линейность)

$$\hat{F}\Psi = \sum_{k=1}^n c_k \hat{F}\psi_{ik} = \sum_{k=1}^n c_k f_i \psi_{ik} = f_i \sum_{k=1}^n c_k \psi_{ik} = f_i \Psi.$$

Таким образом, функция Ψ действительно является собственной функцией оператора \hat{F} . Поэтому из собственных функций ψ_{ik} можно построить n новых линейно независимых функций $\Psi_{\mu i}$ ($\mu = 1, 2, \dots, n$) введя дополнительное требование их ортогональности. Существует ряд методов *ортогонализации* функций; остановимся на двух из них.

Ортогонализация по Шмидту. Имеется набор неортогональных нормированных функций φ_i , для которых в качестве меры их неортогональности вводятся *интегралы перекрывания*

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau.$$

Будем строить новый набор функций ψ_μ , руководствуясь следующим алгоритмом. В качестве функции ψ_1 возьмем функцию φ_1 . Функцию ψ_2 представим в виде линейной комбинации φ_1 и φ_2 : $\psi_2 = \varphi_2 - S_{12}\varphi_1$. Функции ψ_1 и ψ_2 ортогональны:

$$\begin{aligned}\int \psi_1^* \psi_2 d\tau &= \int \varphi_1^* (\varphi_2 - S_{12}\varphi_1) d\tau = \\ &= \int \varphi_1^* \varphi_2 d\tau - S_{12} \int \varphi_1^* \varphi_1 d\tau = S_{12} - S_{12} = 0.\end{aligned}$$

Функцию ψ_3 строим в виде линейной комбинации функций φ_1 , φ_2 и φ_3 вида $\varphi_3 - c_1\varphi_1 - c_2\varphi_2$, потребовав, чтобы ψ_3 была бы ортогональна как к ψ_1 , так и к ψ_2 . Это требование позволяет определить коэффициенты c_1 и c_2 :

$$\psi_3 = \varphi_3 + \frac{S_{12}S_{23} - S_{13}}{1 - S_{12}^2} \varphi_1 + \frac{S_{12}S_{13} - S_{23}}{1 - S_{12}^2} \varphi_2.$$

Продолжая это построение, можно получить все n новых ортогональных функций. Недостатком этого метода является то, что полученные функции в некотором смысле неравноправны: первые из них имеют достаточно простую структуру, которая для последующих функций становится очень сложной. Этого недостатка лишен метод симметричной ортогонализации (*ортогонализация по Лёвдину*).

Ортогонализация по Лёвдину. Вернемся к набору неортогональных нормированных функций φ_i и рассмотрим матрицу S , образованную интегралами $S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau$. Как видно, $S_{ji}^* = S_{ij}$. Введем матрицу $S^{-1/2}$, определенную через соотношение $S^{-1/2} S^{-1/2} = S^{-1}$, где S^{-1} — матрица, обратная матрице S . Для матрицы S^{-1} также выполняется равенство $(S^{-1/2})_{ji}^* = (S^{-1/2})_{ij}$. Можно ввести также матрицу $S^{+1/2}$, такую, что $S^{+1/2} S^{+1/2} = S$. Легко показать, что $S^{+1/2} S^{-1/2} = S^{-1/2} S^{+1/2} = E$ (где E — единичная матрица). Построим те-

перь набор функций λ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, n$): $\lambda_\mu = \sum_{k=1}^n (S^{-1/2})_{\mu k} \varphi_k$.

В матричной форме эта запись выглядит как $\lambda = \varphi S^{-1/2}$. Покажем, что функции λ_μ образуют ортонормированный набор. Предварительно запишем выражение для λ_μ^* :

$$\lambda_{\mu}^* = \sum_k \varphi_k^* (S^{-1/2})_{k\mu}^* = \sum_k (S^{-1/2})_{\mu k} \varphi_k^*.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int \lambda_{\mu}^* \lambda_{\nu} d\tau &= \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} \left(\int \varphi_k^* \varphi_l d\tau \right) (S^{-1/2})_{l\nu} = \\ &= \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} S_{kl} (S^{-1/2})_{l\nu}. \end{aligned}$$

Запишем матричный элемент S_{kl} в виде

$$S_{kl} = \sum_m (S^{+1/2})_{km} (S^{+1/2})_{ml}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \int \lambda_{\mu}^* \lambda_{\nu} d\tau &= \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} \sum_m (S^{+1/2})_{km} (S^{+1/2})_{ml} (S^{-1/2})_{l\nu} = \\ &= \sum_m \left(\sum_k (S^{-1/2})_{\mu k} (S^{+1/2})_{km} \right) \left(\sum_l (S^{+1/2})_{ml} (S^{-1/2})_{l\nu} \right) = \\ &= \sum_m \delta_{\mu m} \delta_{m\nu} = \delta_{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Полученные таким образом функции λ очень похожи на исходные функции φ , отличаясь от них небольшими «хвостами», расположенными в области соседних атомов. Продемонстрируем это на примере молекулы водорода.

В молекуле водорода равновесное расстояние равно 0,074 нм, а интеграл перекрывания S между $1s$ атомными функциями равен 0,654. Матрица $S^{-1/2}$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1,238 & -0,465 \\ -0,465 & 1,238 \end{pmatrix}.$$

Таким образом

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1,238 \, 1s(H_1) - 0,465 \, 1s(H_2); \\ \lambda_2 &= 1,238 \, 1s(H_2) - 0,465 \, 1s(H_1). \end{aligned}$$

Вид функций λ_1 и $1s(H_1)$ вдоль линии связи H_1-H_2 изображен на рисунке 2.1. Как видно, эти функции очень близки в области вблизи атома H_1 , а в области вблизи атома H_2 функция λ_1 имеет небольшой отрицательный вклад атомной функции $1s(H_2)$.

Таким образом, можно без ограничения общности считать, что собственные функции эрмитового оператора

ортогональны. Кроме того, мы всегда будем предполагать, что эти функции также и нормированы к единице, т. е. образуют ортонормированный набор.

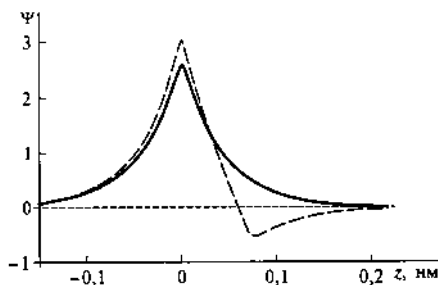


Рис. 2.1

1s функция водорода (сплошная линия) и ортогонализованная по Левдину 1s функция в молекуле водорода

В заключение приведем теорему полноты.

Теорема полноты. Собственные функции эрмитового оператора образуют полный базис, т. е. любая функция от тех же переменных, подчиняющаяся тем же граничным условиям, может быть представлена в виде разложения по этим собственным функциям.

Рассмотрим разложение функции $\Psi(x)$ по собственным функциям некоторого эрмитова оператора \hat{F} , $\phi_k(x)$:

$$\Psi(x) = \sum_{k=1}^n a_k \phi_k(x) + R_n(x), \quad (2.7)$$

где $R_n(x)$ — остаточный член, интеграл от квадрата модуля которого может служить мерой ошибки в разложении $\Psi(x)$ по $\phi_k(x)$:

$$\begin{aligned} |R_n(x)|^2 = & \left| \Psi(x) - \sum_k a_k \phi_k(x) \right|^2 = \Psi^*(x) \Psi(x) - \Psi^*(x) \sum_k a_k \phi_k(x) - \\ & - \Psi(x) \sum_k a_k^* \phi_k^*(x) + \sum_k \sum_l a_k^* a_l \phi_k^*(x) \phi_l(x), \end{aligned}$$

и учитывая ортонормировку собственных функций $\phi_k(x)$:

$$\begin{aligned} \int |R_n(x)|^2 dx = & \int \Psi^*(x) \Psi(x) dx - \sum_k a_k \int \Psi^*(x) \phi_k(x) dx - \\ & - \sum_k a_k^* \int \phi_k^*(x) \Psi(x) dx + \sum_k a_k^* a_k. \end{aligned}$$

Для нахождения оптимальных коэффициентов $a_k(x)$, минимизирующих ошибку в разложении, продифференцируем правую часть равенства (2.7) по $a_m^*(x)$, умножим обе части равенства слева на ϕ_m^*x , проинтегрируем и приравняем полученное выражение нулю (легко показать, что дифференцирование по $a_k(x)$ приводит к выражению, комплексно сопряженному полученному при первом дифференцировании):

$$-\int \phi_m^*(x)\Psi(x)dx + a_m = 0,$$

откуда

$$a_m = \int \phi_m^*(x)\Psi(x)dx.$$

Если при $n \rightarrow \infty$ $\int |R_n(x)|^2 dx \rightarrow 0$, то разложение (2.7) является точным. Существует доказательство того, что это условие (стремление $\int |R_n(x)|^2 dx \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$) выполняется для всех эрмитовых операторов.

Рассмотрим теперь две теоремы о собственных функциях коммутирующих операторов.

Если два оператора имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют.

Если два оператора \hat{L} и \hat{M} имеют общую полную систему собственных функций, то это означает, что любая собственная функция ψ_n оператора \hat{L} является одновременно и собственной функцией оператора \hat{M} : $\hat{L}\psi_n = l_n\psi_n$, $\hat{M}\psi_n = m_n\psi_n$. Подействуем на первое равенство оператором \hat{M} , а на второе — оператором \hat{L} :

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = \hat{M}(\hat{L}\psi_n) = \hat{M}(l_n\psi_n) = l_n(\hat{M}\psi_n) = l_n m_n \psi_n,$$

$$\hat{L}\hat{M}\psi_n = \hat{L}(\hat{M}\psi_n) = \hat{L}(m_n\psi_n) = m_n(\hat{L}\psi_n) = l_n m_n \psi_n.$$

Из этих равенств следует, что $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0$. Подействуем теперь коммутатором $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})$ на произвольную функцию Ψ . Как было показано выше, любая функция может быть представлена в виде ряда

$$\Psi = \sum_n a_n \psi_n,$$

поэтому (используя свойство линейности операторов)

$$(\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\Psi = \sum_n a_n (\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\psi_n = 0$$

или

$$(\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\Psi = 0,$$

что и завершает доказательство теоремы.

Докажем следующую теорему: если два оператора коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций.

Рассмотрим сначала случай отсутствия вырождения. Пусть ψ_n — собственная функция оператора \hat{L} : $\hat{L}\psi_n = l_n\psi_n$. Подействуем на обе части этого равенства оператором \hat{M} :

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = \hat{M}(\hat{L}\psi_n) = l_n(\hat{M}\psi_n) = \hat{L}\hat{M}\psi_n = \hat{L}(\hat{M}\psi_n).$$

Как видно, при действии оператора \hat{L} на функцию, получающуюся при действии оператора \hat{M} на ψ_n , получается эта новая функция, умноженная на l_n , т. е. $\hat{M}\psi_n$ является собственной функцией \hat{L} . Но так как в случае отсутствия вырождения собственному значению l_n принадлежит лишь одна функция ψ_n , то функция $\hat{M}\psi_n$ должна совпадать с ней с точностью до постоянного множителя, или $\hat{M}\psi_n = m_n\psi_n$. Следовательно, ψ_n — собственная функция обоих операторов.

Рассмотрим случай, когда собственное значение l_n вырождено, т. е. ему принадлежит f функций φ_v ($v = 1, 2, \dots, f$). Построим из этих функций n новых линейно независимых функций ψ , которые, как было показано выше, также являются собственными функциями оператора \hat{L} . Покажем, как построить такие функции ψ , которые являлись бы одновременно и собственными функциями оператора \hat{M} , $\hat{M}\psi = m\psi$ или

$$\hat{M}\psi = \sum_{v=1}^f c_v \hat{M}\varphi_v = m \sum_{v=1}^f c_v \varphi_v.$$

Умножим обе части этого равенства на φ_μ^* и проинтегрируем:

$$\sum_{v=1}^f c_v \int \varphi_\mu^* \hat{M}\varphi_v d\tau = m \sum_{v=1}^f c_v \int \varphi_\mu^* \varphi_v = m \delta_{\mu v}.$$

Здесь учтена ортонормированность функций φ_v . Обозначив интегралы $\int \varphi_\mu^* \hat{M} \varphi_v d\tau$ как $M_{\mu v}$ и меняя индекс μ в пределах от 1 до f , мы получим систему f линейных однородных уравнений

$$\sum_{v=1}^f (M_{\mu v} - m \delta_{\mu v}) c_v = 0,$$

или в более подробной записи:

$$\begin{aligned} (M_{11} - m)c_1 + M_{12}c_2 + \dots + M_{1f}c_f &= 0 \\ M_{21}c_1 + (M_{22} - m)c_2 + \dots + M_{2f}c_f &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ M_{f1}c_1 + M_{f2}c_2 + \dots + (M_{ff} - m)c_f &= 0. \end{aligned}$$

Как известно, такие уравнения имеют нетривиальные решения при условии, если равен нулю определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных (т. е. при c_v). Так как в этот определитель входят неизвестные величины m , то равенство его нулю служит одновременно для нахождения возможных значений собственных чисел m . Отметим, что f полученных таким образом функций — собственных функций оператора M — ψ_v ($v = 1, 2, \dots, f$) будут ортогональны друг другу. При этом, вообще говоря, собственные значения m_v не будут вырожденными или будут вырожденными лишь частично.

Глава 3

ОПЕРАТОРЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

3.1. ОПЕРАТОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

В квантовой механике каждой физической величине F сопоставляется эрмитов оператор \hat{F} по следующему правилу:

$$\bar{F} = \int \Psi^*(x) \hat{F} \Psi(x) dx, \quad (3.1)$$

где \bar{F} — среднее значение (математическое ожидание) величины F для системы, находящейся в состоянии с волновой функцией Ψ .

В классической механике состояние системы частиц определяется их положением (координатами x_i, y_i, z_i), скоростями или импульсами \vec{p}_i с компонентами (проекциями на оси координат) p_{xi}, p_{yi}, p_{zi} . Таким образом, прежде всего необходимо определить вид операторов, соответствующих динамическим переменным — координатам и импульсу. Вид этих операторов может быть определен, в частности, путем анализа поведения физических величин при преобразованиях пространства и времени и учета требований законов сохранения физических величин. Прежде всего определим *одночастичные* операторы, т. е. операторы, описывающие поведение одной частицы (или, формально, зависящие от координат одной частицы).

Одночастичные операторы.

Оператор координаты $x \rightarrow \hat{x} = x$.

Составляющая импульса $p_x \rightarrow \hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$.

Вектор импульса $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} = -i\hbar \nabla = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \right)$.

Если физическая величина может быть записана в виде функции f от координат и импульса, то

$$\begin{aligned} f(x, y, z, \vec{p}) &= f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \rightarrow f(x, y, z, \hat{p}) = \\ &= f(x, y, z, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z), \end{aligned} \quad (3.2)$$

т. е. в функции f импульс заменен на оператор \hat{p} . Так, оператор кинетической энергии можно построить, исходя из классической формулы $T = \frac{p^2}{2m}$:

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

Вообще говоря, между операторами во многих случаях сохраняются те же соотношения, что и между физическими величинами в классической механике. Пользуясь этим принципом соответствия, можно построить все необходимые операторы физических величин.

Оператор Гамильтона \hat{H} для частицы с массой m строится по аналогии с функцией Гамильтона H :

$$H = T + U(x, y, z, t) = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z, t).$$

Здесь T — кинетическая энергия частицы, а $U(x, y, z, t)$ — потенциальная функция. Если последняя не зависит от времени, то функция Гамильтона соответствует полной энергии частицы.

Запишем оператор Гамильтона, пользуясь правилом (3.2):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + U(x, y, z, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z, t) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Если $U(x, y, z, t)$ не зависит от времени, то оператор Гамильтона будет оператором полной энергии. Формула (3.3) не содержит спина электрона, однако в случае необходимости в оператор Гамильтона может быть введен оператор спина, который будет рассмотрен в главе 7.

В случае взаимодействия частицы с электромагнитным полем в функцию Гамильтона входят скалярный $\varphi(x, y, z, t)$ и векторный $\vec{A}(x, y, z, t)$ потенциалы

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\varphi(x, y, z, t).$$

Здесь e — заряд частицы, а c — скорость света. Напомним, что эти потенциалы связаны с напряженностями электрического и магнитного полей соотношениями:

$$\vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{H} = \text{rot} \vec{A}.$$

Таким образом, с учетом взаимодействия с электромагнитным полем оператор Гамильтона имеет следующий вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \hat{A}(x, y, z, t) \right)^2 + \varphi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t). \quad (3.4)$$

Оператор Гамильтона для системы частиц. Для системы из N частиц с массами M_i оператор кинетической энергии равен сумме операторов кинетической энергии частиц

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_i \right) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \right].$$

В потенциальной функции можно выделить две компоненты. Одна из них описывает взаимодействие частиц между собой. В квантовой химии такие взаимодействия являются парными и зависят от расстояний r_{ij} между частицами — электронами и атомными ядрами. Этот член потенциальной функции можно записать в виде

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij}(r_{ij}) \quad (i \neq j).$$

Множитель $1/2$ введен для того, чтобы исключить двойной учет одинаковых вкладов $U_{i\neq j}(r_{ij}) = U_{j\neq i}(r_{ji})$. Этой же цели можно достичь, используя другую форму записи

$$\sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}),$$

в которой каждая пара индексов встречается только один раз.

Вторая компонента потенциальной функции описывает взаимодействие частиц с внешними полями. Эти взаимодействия аддитивны, так как поле действует на каждую частицу независимо

$$\sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t).$$

Таким образом, гамильтониан системы частиц записывается в виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \right] + \sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}) +$$

$$+\sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t).$$

Взаимодействие с электромагнитным полем вводится на одночастичном уровне по аналогии с формулой (3.4).

3.2. ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ОПЕРАТОРОВ ПО ВРЕМЕНИ

Определение производной от оператора по времени тесно связано с правилом сопоставления оператора физической величине (3.1):

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$$

через среднее значение этой величины. Будем рассматривать производную \dot{F} от физической величины F как такую величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения \bar{F} :

$$\dot{\bar{F}} = \dot{\bar{F}}.$$

Это позволяет получить выражение для оператора \hat{F} производной по времени физической величины F :

$$\dot{\bar{F}} = \dot{\bar{F}} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau.$$

Выражения для производных $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ получаем из уравнения Шредингера (3.1). Подставляя их в соответствующие интегралы и учитывая эрмитовость оператора Гамильтона, получим

$$\begin{aligned} \dot{\bar{F}} &= \int \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{i}{\hbar} \left(\int (\hat{H}^* \Psi^*) \hat{F} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{F} (\hat{H} \Psi) d\tau \right) = \\ &= \int \Psi^* \left(\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{F} - \frac{i}{\hbar} \hat{F} \hat{H} \right) \Psi d\tau. \end{aligned}$$

По смыслу определения среднего значения оператора тот оператор, который стоит в интеграле в скобках, и должен быть оператором производной величины F по времени

$$\hat{F} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{F} - \hat{F} \hat{H}). \quad (3.5)$$

Здесь учтено, что оператор \hat{F} может зависеть от времени явно. Если же этой явной зависимости нет, то производная определяется коммутатором \hat{F} с гамильтонианом. Очевидно, что если оператор \hat{F} коммутирует с гамильтонианом, то среднее значение величины F будет оставаться с течением времени постоянным, т. е. величина F будет *сохраняющейся*.

Глава 4

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

4.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Уравнение Шредингера — основное уравнение квантовой механики, которое связывает изменение состояния системы во времени с взаимодействиями, имеющимися в системе. В координатном представлении уравнение Шредингера имеет вид (см. формулу (2.1)):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(x, t).$$

Здесь $\Psi(x, t)$ — волновая функция системы, x — совокупность всех координат, от которых зависит функция Ψ , t — время, а \hat{H} — оператор Гамильтона. При решении этого уравнения необходимо задать начальные условия, т. е. функцию $\Psi(x, t = 0)$. Начальное значение в конечном счете определяет, каким будет состояние системы в любой последующий момент времени, что является проявлением принципа причинности в квантовой механике.

Рассмотрим стационарные состояния системы. Пусть оператор Гамильтона не зависит от времени. Более конкретно, не зависят от времени внешние поля, действующие на систему. В этом случае при решении уравнения Шредингера (2.1) используем метод разделения переменных и запишем волновую функцию в виде $\Psi(x, t) = \varphi(x)f(t)$. Подставляя это выражение в уравнение (2.1), получим

$$i\hbar \varphi(x) \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \hat{H} \varphi(x) f(t),$$

Разделим обе части равенства на $\varphi(x)f(t)$ и учтем, что правая и левая части полученного равенства зависят от разных переменных:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{\hat{H} \varphi(x)}{\varphi(x)} = E.$$

таким образом, получаем два уравнения:

$$i\hbar \frac{\partial f(t)}{\partial t} = E f(t) \quad (4.1)$$

$$\hat{H} \varphi(x) = E \varphi(x).$$

Решение первого уравнения имеет вид

$$f(t) = \text{const} \cdot e^{-iEt/\hbar}.$$

Второе из полученных уравнений имеет вид уравнения на собственные значения оператора Гамильтона, который в данном случае — в отсутствие зависимости от времени — является оператором полной энергии. Следовательно, E — это полная энергия системы.

Если спектр оператора Гамильтона дискретен и состоянию с энергией E_n принадлежит собственная функция $\varphi_n(x)$, то полная функция $\Psi_n(x, t) = \varphi_n(x)f(t)$ приобретает вид

$$\Psi_n(x, t) = \varphi_n(x) \cdot e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Рассмотрим оператор физической величины F , не зависящий от времени. Тогда и среднее значение этой физической величины для состояния $\Psi_n(x, t)$ также не зависит от времени:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \Psi_n^*(x, t) \hat{F} \Psi_n(x, t) dx = \int \varphi_n^*(x) e^{iE_n t/\hbar} \hat{F} \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} dx = \\ &= \int \varphi_n^*(x) \hat{F} \varphi_n(x) dx. \end{aligned}$$

Если под частицей понимать электрон (в атоме или молекуле), то для стационарных состояний распределение электронной плотности

$$dw = \Psi_n^*(x, t) \Psi_n(x, t) dv = \varphi_n^*(x) e^{iE_n t/\hbar} \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} dv$$

также не зависит от времени.

Общим решением уравнения Шредингера в случае стационарного состояния является произвольная линейная комбинация собственных функций гамильтониана, $\sum_n c_n \Psi_n(x, t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n \Psi_n(x, t) &= i\hbar \sum_n c_n \varphi_n(x) \frac{\partial}{\partial t} e^{-iE_n t/\hbar} = \\ &= i\hbar \sum_n c_n \varphi_n(x) (-iE_n/\hbar) e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_n c_n E_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \end{aligned}$$

С другой стороны, правая часть уравнения равна

$$\begin{aligned}\hat{H} \sum_n c_n \Psi_n(x, t) &= \sum_n c_n \hat{H} \Psi_n(x, t) = \sum_n c_n \hat{H} \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \\ &= \sum_n c_n E_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar},\end{aligned}$$

что и завершает доказательство сделанного утверждения.

4.2. НЕРАВЕНСТВО ГЕЙЗЕНБЕРГА

Мерой разброса значений физической величины, обнаруживаемой в ходе измерений, может служить квадрат отклонений от среднего значения (дисперсия)

$$\Delta A^2 = (A - \bar{A})^2 = \int \Psi^* (\hat{A} - \bar{A})^2 \Psi d\tau.$$

Если взять вместо оператора \hat{A} оператор $\hat{A} - \bar{A}$, то для него среднеквадратичные отклонения от нуля будут точно такими же, как и для исходного оператора \hat{A} от \bar{A} , сохранятся и все коммутационные соотношения. Поэтому в последующем выводе будет подразумеваться, что все операторы записаны в форме $\hat{A} - \bar{A}$.

Рассмотрим интеграл

$$\int (\hat{A}^* \Psi^* - i\lambda \hat{B}^* \Psi^*) (\hat{A} \Psi + i\lambda \hat{B} \Psi) d\tau = \int \Psi^* |\hat{A} + i\lambda \hat{B}|^2 \Psi d\tau \geq 0 \quad (4.2)$$

Раскрывая левую часть равенства (4.2) и учитывая свойства эрмитовых операторов \hat{A} и \hat{B} , получаем

$$\int \Psi^* \hat{A}^2 \Psi d\tau + i\lambda \int \Psi^* (\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}) \Psi d\tau + \lambda^2 \int \Psi^* \hat{B}^2 \Psi d\tau.$$

Введем новый оператор $\hat{C} = i(\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A})$. Тогда получаем следующее неравенство:

$$\Delta A^2 + \lambda \bar{C} + \lambda^2 \Delta B^2 \geq 0.$$

Это соотношение при произвольном вещественном λ выполняется лишь в том случае, если

$$4\Delta A^2 \cdot \Delta B^2 \geq \bar{C}^2. \quad (4.3)$$

Это неравенство называется *неравенством Гейзенберга*. Таким образом, разбросы значений двух физических величин связаны между собой. Если операторы \hat{A} и \hat{B} не коммутируют, ни при каких условиях разбросы их значений не могут быть одновременно равными нулю (или,

иначе говоря, сколь угодно малыми). Если мы уменьшаем разброс для одной из величин, то для другой величины разброс увеличивается, что создает неустранимую неопределенность при измерении соответствующей физической величины. Если же операторы коммутируют, то никаких ограничений нет: обе величины могут быть измерены с любой желаемой точностью. Это легко понять, если вспомнить теоремы, связывающие коммутационные свойства операторов с наличием общих собственных функций. Действительно, нулевой разброс для одной из коммутирующих величин означает, что система находится в состоянии, описываемом одной из собственных функций соответствующего оператора. Но эта функция одновременно является и собственной функцией оператора другой физической величины, поэтому и для последней разброс также оказывается нулевым. Сказанное не означает, что в любых состояниях разбросы для величин A и B равны нулю; действительно, знак неравенства означает, что в левой части может стоять любая положительная величина, но не обязательно ноль.

Наиболее известным является соотношение (4.3) для координат и импульса частицы. В этом случае

$$\hat{C} = i(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x) = -\hbar \text{ и } \bar{x}^2 \cdot \bar{p}_x^2 \geq \hbar^2 / 4.$$

При измерении положения (координат) частицы увеличения точности можно добиться лишь путем уменьшения длины волны излучения, которым мы «освещаем» частицу. Но при этом увеличивается энергия, а следовательно, и импульс падающего кванта, что приводит к изменению импульса частицы (как по величине, так и по направлению).

Рассмотрим теперь коммутационное соотношение для операторов t и $\hat{p}_t = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$:

$$t\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f\right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(tf) = i\hbar(tf' - f - tf') = i\hbar f,$$

т. е.

$$t\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right) - \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\right)t = i\hbar.$$

Подставляя операторы t и $\hat{p}_t = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ в уравнение (3.1), получаем

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* t^2 \Psi d\tau + i\lambda \int \Psi^* (t \cdot \hat{p}_t - \hat{p}_t \cdot t - i\hbar) \Psi d\tau + \lambda^2 \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau = \\ & = \int \Psi^* t^2 \Psi d\tau + \lambda \int \Psi^* i \cdot (t \cdot \hat{p}_t - \hat{p}_t \cdot t) \Psi d\tau + \lambda \hbar \int \Psi^* \Psi d\tau + \\ & + \lambda^2 \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau. \end{aligned}$$

Оператор \hat{p}_t — неэрмитов, однако

$$\begin{aligned} & \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau = \int (\hat{p}_t \Psi)^* \Phi d\tau = i\hbar \left(\int \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Phi) d\tau - \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Phi d\tau \right) = \\ & = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int (\Psi^* \Phi) d\tau - \int \Psi^* \hat{p} \Phi d\tau = - \int \Psi^* \hat{p} \Phi d\tau = \int \Psi^* \hat{p}^2 \Psi d\tau. \end{aligned}$$

Здесь $\Phi = (\hat{p}_t \Psi)$ и учтено, что интеграл от произведения функций — постоянная величина.

Из уравнения Шредингера следует, что $\hat{p}_t \Psi = \hat{H} \Psi$. Заменим теперь оператор t на $t - t_0$, а \hat{H} на $\hat{H} - E_0$, где E_0 — среднее значение энергии для системы в состоянии Ψ . Принимая во внимание, что математическое ожидание оператора $\hat{C} = i(t \cdot \hat{p}_t - \hat{p}_t \cdot t)$ равно \hbar , получаем

$$(\Delta t)^2 + \lambda^2 (\Delta H)^2 + 2\hbar \geq 0,$$

откуда

$$(\Delta t)^2 \cdot (\Delta E)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4},$$

что можно рассматривать как соотношение неопределенности для энергии и времени. Этому неравенству можно придать следующий смысл. Пусть измерение энергии производится в течение промежутка времени Δt . Если Δt мало, то это означает, что дисперсия энергии велика, причиной чего является изменение оператора Гамильтона в ходе процесса измерения, т. е. состояние системы перестает быть стационарным. Фактически наблюдатель имеет дело не одним энергетическим состоянием, а с набором таких состояний, которые сливаются в полосу, имеющую конечную ширину. Другая трактовка заключается в том, что время жизни состояния системы зависит от ширины энергетической полосы.

Глава 5

ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

В данной главе будет рассмотрен ряд задач для случая одномерного движения. Будет проанализировано движение в некоторых потенциалах, обеспечивающих финитное движение частиц. Эти задачи представляют собой модели реальных химических систем и процессов в них и позволяют выявить некоторые общие закономерности, полезные для понимания структуры волновых функций, колебаний в молекулах, динамики ядерной подсистемы.

Частица в прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками. Рассмотрим движение частицы в прямоугольной яме шириной a с бесконечно высокими стенками (рис. 5.1).

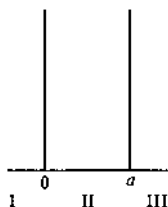


Рис. 5.1

Потенциальная яма с бесконечно высокими стенками

Это означает, что при $0 < x < a$ (область II) $U(x) = 0$, а для всех остальных значений x (области I, III) $U(x) = \infty$. Поэтому движение может происходить только на ограниченном точками $0, a$ отрезке, что приводит к следующим граничным условиям в этих точках: $\psi(0) = 0, \psi(a) = 0$. Отметим, что в этих точках волновая функция испытывает излом, поэтому требование непрерывности производной не выполняется. Для области II стационарное уравнение Шредингера выглядит следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} = E \psi(x).$$

Введя обозначение

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2},$$

приведем уравнение к виду

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} = -k^2 \psi(x).$$

Общий вид решения этого уравнения хорошо известен:

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta).$$

Из граничного условия $\psi(0) = 0$ следует, что $\delta = 0$. Используем теперь второе граничное условие $\psi(a) = A \sin(ka) = 0$. Из этого условия следует, что $ka = n\pi$, где n — целое число. Сразу же исключим случай $n = 0$, так как при этом волновая функция тождественно обращается в ноль. Также не имеет смысла рассматривать отрицательные значения n ; действительно, $\sin(-n\pi x/a) = -\sin(n\pi x/a)$, и такое решение не является самостоятельным, так как волновая функция определена с точностью до знака. Таким образом $n = 1, 2, 3, \dots$. Это сразу позволяет определить возможные значения энергии:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.1)$$

Следовательно, энергия может принимать лишь дискретные значения, определяемые равенством (5.1). *Квантовые числа* n одновременно и нумеруют собственные значения оператора Гамильтона, и позволяют вычислить эти значения по указанной формуле.

Значение нормировочного множителя A определяем из уравнения

$$A^2 \int_0^a \sin^2 \left(\frac{n\pi x}{a} \right) dx = 1.$$

Интеграл в уравнении является табличным и равен $2/a$; таким образом $A^2 = a/2$ и в окончательном виде решение уравнения Шредингера имеет вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(\frac{n\pi}{a} x \right).$$

На рисунке 5.2 изображена схема энергетических уровней и вид соответствующих волновых функций для частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме. Каждая функция «привязана» к своему собственному значению:

горизонтальная линия, изображающая уровень энергии, одновременно является линией $\psi_n(x) = 0$ для n -ой собственной функции. Таким образом, каждая функция изображена в своей собственной «системе координат», привязанной к ее энергетическому уровню. Из этого рисунка и формул видны следующие закономерности.

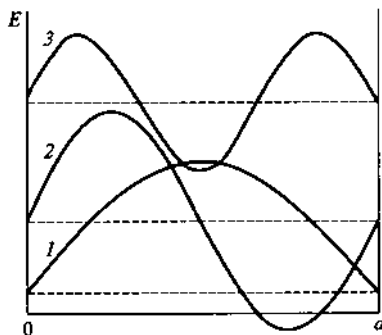


Рис. 5.2

Энергетические уровни и функции для потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками

Уровни энергии дискретны, а интервалы между ними возрастают по закону $E_n - E_{n-1} = E_1(2n - 1)$. Энергии всех состояний положительны, так как в данном случае полная энергия совпадает с кинетической энергией. Энергия самого низшего состояния не равна нулю, что означает, что частица никогда не покоится, а все время совершает движение, ограниченное непроницаемыми стенками потенциальной ямы. Число энергетических уровней бесконечно.

На границах стенок волновые функции в соответствии с заданными граничными условиями равны нулю. Внутри потенциальной ямы в каждой точке, в которой функция обращается в ноль, одновременно происходит изменение знака (такие точки называют *узлами*) $(n - 1)$ раз. Волновая функция основного состояния не имеет узлов, а для остальных функций число узлов монотонно увеличивается с возрастанием энергии. Это правило является общим и часто используется при построении качественных схем энергетических уровней.

Плотность вероятности нахождения частицы в точке x определяется квадратом модуля волновой функции. Для основного состояния область, где вероятность найти частицу максимальна, находится в середине потенциальной ямы ($x/a = \pi/2$). Для функции $\psi_2(x)$ таких областей две, вблизи точек $x = \pi a/2$ и $x = 3\pi a/2$, в центре же ямы $x = \pi a$ и вероятность найти частицу в этой точке равна нулю. Продолжая движение вверх по энергетической шкале, можно увидеть, что те функции, для которых функция в центре не равна нулю, симметричны относительно вертикальной линии, проведенной через центр ямы (четные функции); те же, которые в этой точке имеют узел, антисимметричны относительно указанной линии (нечетные функции). Это свойство функций обусловлено тем, что потенциал симметричен относительно точки $x = a/2$.

Наконец, легко проверить ортогональность функций, принадлежащих разным уровням энергии (т. е. разным собственным значениям оператора Гамильтона).

Частица в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины. Очевидно, что моделью, которая ближе к реальным условиям движения частиц, является случай симметричной прямоугольной потенциальной ямы конечной глубины (рис. 5.3), $U(x) = 0$ при $-a < x < a$ (область II) и $U(x) = U_0$ при $x \leq -a$ (область I) при $x \geq a$ (область III). Таким образом, ширина потенциальной ямы равна $2a$, а потенциал симметричен относительно точки $x = 0$. Поэтому, основываясь на опыте, полученном при рассмотрении волновых функций предыдущей задачи, мы с самого начала будем искать как четные, так и нечетные решения для уравнения Шредингера для потенциальной ямы конечной глубины. Это значит, что достаточно рассмотреть решения лишь для правой половины потенциальной ямы, а поведение функций в левой половине будет определяться их четностью или нечетностью. Прежде всего рассмотрим случай дискретного спектра (или, иначе говоря, случай финитного движения).

В области II уравнение Шредингера выглядит следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} = E \psi(x).$$

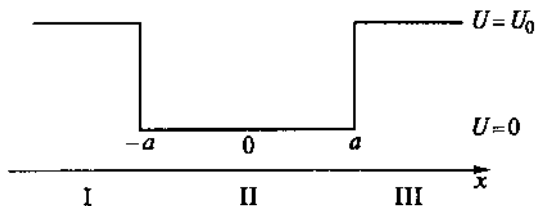


Рис. 5.3

Прямоугольная потенциальная яма конечной глубины

Введя, как и ранее, обозначение

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2},$$

приведем уравнение к виду

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} = -k^2 \psi(x).$$

Четные решения имеют вид $\psi_{II}(x) = A \cos(kx)$, а нечетные — $\psi_{II}(x) = B \sin(kx)$.

В уравнение Шредингера области III

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} + U_0 \psi(x) = E \psi(x)$$

делаем подстановку

$$\gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) = v^2 - k^2,$$

после чего это уравнение приводится к виду

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial^2 x} = \gamma^2 \psi(x),$$

а его решение записывается как $e^{\pm \gamma x}$. Так как решение $e^{+\gamma x}$ при увеличении x возрастает неограниченно, мы принимаем в качестве решения функцию $\psi_{III}(x) = C e^{-\gamma x}$. Для области I решение, очевидно, имеет вид $\psi_I(x) = \pm C e^{\gamma x}$, где знак «+» при коэффициенте C соответствует четным, а знак «-» — нечетным решениям.

Теперь необходимо «сшить» решения, полученные для областей II и III. В данном случае граничными условиями является равенство в точке $x = a$ функций $\psi_{II}(x)$ и $\psi_{III}(x)$ и их производных. Несколько удобнее воспользоваться

требованием равенства *логарифмических производных* этих функций:

$$\frac{\psi'_{\text{II}}(a)}{\psi_{\text{II}}(a)} = \frac{\psi'_{\text{III}}(a)}{\psi_{\text{III}}(a)}.$$

Учитывая приведенный выше вид функций $\psi_{\text{II}}(x)$ и $\psi_{\text{III}}(x)$, получаем следующие уравнения для четных и нечетных решений:

$$\begin{aligned} k \operatorname{tg}(ka) &= \gamma \text{ (четные решения),} \\ k \operatorname{ctg}(ka) &= -\gamma \text{ (нечетные решения).} \end{aligned}$$

Так как $\gamma^2 = v^2 - k^2$, то

$$k \operatorname{tg}(ka) = \sqrt{v^2 - k^2} \text{ и } -k \operatorname{ctg}(ka) = \sqrt{v^2 - k^2}. \quad (5.2)$$

Уравнения (5.2) — трансцендентные и их анализ удобнее всего провести графически. Искомые решения находят как точки пересечения дуги окружности радиуса v с положительными ветвями функций $y = k \operatorname{tg}(ka)$, $y = -k \operatorname{ctg}(ka)$. Собственно значения энергии равны

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2,$$

где n — номер уровня энергии (основное состояние имеет номер 1). Таким образом, собственные значения оператора гамильтониана образуют дискретный ряд собственных значений $E_1 < E_2 < E_3 < \dots$. Число уровней в потенциальной яме конечно, но при этом всегда имеется по крайней мере один уровень. Основному состоянию соответствует четная собственная функция, при увеличении энергии состояний четные и нечетные решения чередуются. Функция основного состояния не имеет узлов, при увеличении энергии состояния число узлов увеличивается. Эти закономерности уже отмечались при анализе задачи о яме с бесконечно высокими стенками. Главное отличие между двумя рассматриваемыми случаями — то, что для потенциальной ямы конечной глубины для частицы существует возможность выйти за пределы потенциальной ямы, что описывается ненулевыми решениями для областей I и III. Чем глубже потенциальная яма и чем ниже лежит уровень энергии, тем быстрее уменьшается вероятность найти частицу на некотором удалении от стенок ямы. В предельном

случае бесконечно глубокой ямы вероятность проникновения частицы в области I и III равна нулю.

Как и в случае бесконечно глубокой потенциальной ямы, собственные функции и собственные значения гамильтониана нумеруются квантовыми числами n , однако, в данном случае эти числа не связаны какой-либо функциональной зависимостью со значениями энергий этих состояний.

В качестве примера рассмотрим движение электрона в потенциальной яме шириной 1 ат. ед. и глубиной 36 ат. ед. (определение атомных единиц см. главу 8). На рисунке 5.4 показано графическое решение задачи.

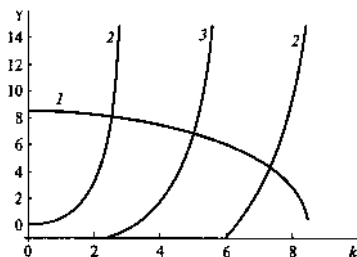


Рис. 5.4

К численному решению уравнения Шредингера для прямоугольной ямы конечной глубины. Зависимость $\sqrt{v^2 - k^2}$ (1), $k \cdot \operatorname{tg}(ka)$ (2) и $-k \cdot \operatorname{ctg}(ka)$ (3) от параметра k

Кривая $\sqrt{v^2 - k^2}$ пересекается с кривыми $k \cdot \operatorname{tg}(ka)$ и $-k \cdot \operatorname{ctg}(ka)$ в трех точках, при $k = 2,53$, $5,02$ и $7,33$. Таким образом, имеются три уровня с энергиями $E_1 = 3,20$, $E_2 = 5,5$ и $E_3 = 26,3$ ат. ед. Волновые функции для этих состояний приведены на рисунке 5.5. Хорошо видна их узловая структура. При увеличении энергии вероятность найти частицу вне пределов потенциальной ямы (т. е. при $|x| \geq a/2$) увеличивается.

Гармонический осциллятор. Одномерный гармонический осциллятор — это система, для которой оператор потенциальной энергии имеет вид $U(x) = m\omega^2 x^2/2$. Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

путем замены переменных

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \varepsilon = \frac{2}{\omega\hbar} E$$

приводится к виду

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\varepsilon - \xi^2)\psi(\xi) = 0. \quad (5.3)$$

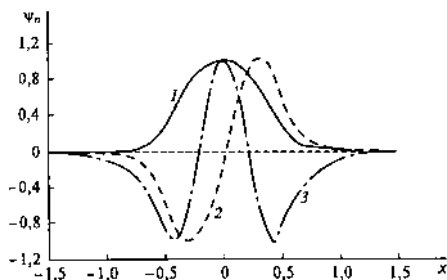


Рис. 5.5

Волновые функции для потенциальной ямы шириной $a = 1$ ат. ед.

Функции нормированы таким образом, что их максимальные значения равны единице

Отметим, что ξ и ε — безразмерные величины. При очень больших значениях ξ величина ε будет малой по сравнению с ξ^2 и ею можно пренебречь. Поэтому асимптотическим решением при $\xi \rightarrow \infty$ будет $\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}$. Ищем теперь полное решение уравнения (5.3) в виде $\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} F(\xi)$. Уравнение для функции $F(\xi)$:

$$\frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF(\xi)}{d\xi} + (\varepsilon - 1)F(\xi) = 0$$

имеет решения, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к волновым функциям, при целочисленных значениях $(\varepsilon - 1)$. Если положить $\varepsilon - 1 = 2n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), то эти решения представляют собой полиномы Эрмита $H_n(\xi)$. Таким образом, решения уравнения (5.3) имеют вид

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

где A_n — нормировочный множитель. Приведем вид волновых функций гармонического осциллятора для нескольких значений квантового числа n :

$$\begin{aligned}\psi_0(\xi) &= \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}; \\ \psi_1(\xi) &= \pi^{-1/4} \sqrt{2} e^{-\xi^2/2} \xi; \\ \psi_2(\xi) &= \pi^{-1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\xi^2/2} (2\xi^2 - 1); \\ \psi_3(\xi) &= \pi^{-1/4} \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-\xi^2/2} (2\xi^3 - 3\xi).\end{aligned}$$

Приведенные функции нормированы к единице и ортогональны. Их узловые свойства те же, что в рассмотренных ранее случаях прямоугольной потенциальной ямы.

Учитывая, что $\varepsilon - 1 = 2n$ и $E = \frac{\varepsilon \omega \hbar}{2}$, получаем следующую формулу для вычисления собственных значений оператора Гамильтона гармонического осциллятора:

$$E_n = \omega \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Напомним, что *круговая частота* ω равна $2\pi\nu$, где ν — «обычная» частота. Уровни энергии образуют *эквидистантный* ряд, а наименьшее из возможных значений энергии $E_0 = \omega \hbar / 2$. Это нулевая энергия или *энергия нулевых колебаний*, всегда большая нуля.

Потенциал Морзе. Потенциальные кривые двухатомных молекул в хорошем приближении могут быть представлены в аналитическом виде *потенциалом Морзе* (рис. 5.6)

$$V(x) = A(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}),$$

где $x = R - R_e$. Параметр A определяет глубину потенциальной ямы.

Важной чертой этого потенциала является учет *ангармонизма*, т. е. отклонений от идеализированного потенциала гармонического осциллятора. Потенциал Морзе имеет минимум при $x = 0$ (при этом $V(0) = -A$), при $x \rightarrow \infty$ потенциал стремится к нулю, оставаясь в области отрицательных значений. Для уравнения Шредингера с потенциалом Морзе имеется аналитическое решение:

$$\begin{aligned}E_n &= -A \cdot \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2, \\ \psi_n(\xi) &= e^{-\xi/2} \xi^n \omega(\xi).\end{aligned}$$

Здесь

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} e^{-\alpha x}, \quad 0 \leq \xi < \infty, \quad s = \frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha\hbar}, \quad n = \frac{\sqrt{2mA}}{\alpha\hbar} - (s + \frac{1}{2}),$$

m — приведенная масса молекулы, а функция $\omega(\xi) \equiv F(-n, 2s + 1, \xi)$ при целых значениях n является полиномом

$$F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha z}{\gamma 1!} + \frac{\alpha(\alpha+1) z^2}{\gamma(\gamma+1) 2!} + \dots$$

На рисунке 5.6 показаны потенциальная кривая для молекулы водорода и три волновые функции (в произвольном масштабе) для состояний с $n = 0, 1$ и 2 .

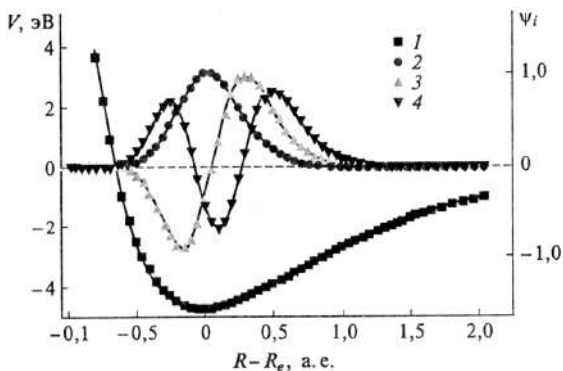


Рис. 5.6

Потенциал Морзе и волновые функции трех низших колебательных состояний молекулы водорода. Для большей наглядности при сравнении волновые функции не нормированы:

$$A = -4,747, E_0 = -4,475, E_1 = -3,954, E_2 = -3,466 \text{ эВ}, E_0 - A = 2104,7, \\ E_1 - E_0 = 4195,0, E_2 - E_1 = 3935,9 \text{ см}^{-1}.$$

Отсчет энергии идет от величины $-A$: во втором члене величина $\alpha\sqrt{\frac{2A}{m}}$ имеет размерность частоты. Поэтому этот член описывает систему эквидистантных уровней энергии гармонического осциллятора. Третий член приносит поправки к этим энергетическим уровням, несколько понижая их энергию, причем эти сдвиги тем больше, чем больше квантовое число n . Поэтому с ростом энергии уровни энергии сближаются.

На рисунке 5.7 показаны энергии колебательных состояний молекулы H_2 , полученные в расчете с потенциалом Морзе. Число колебательных состояний конечно, состояние с максимальной энергией ($-0,054$ эВ) соответствует $n = 17$. Как видно, разности энергий соседних уровней постоянно убывают, сгущаясь по мере роста n .

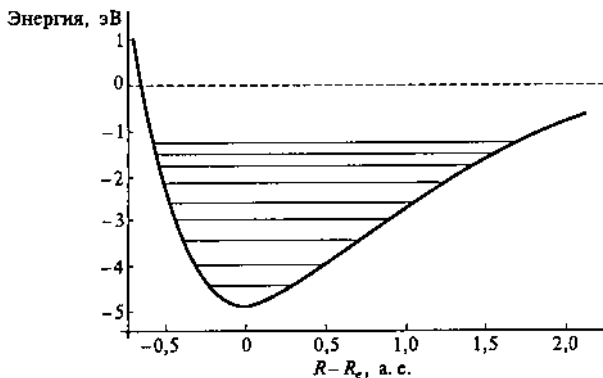


Рис. 5.7

*Энергетические уровни колебательных состояний молекулы H_2
(расчет по формуле (5.4))*

На рисунке 5.8 показаны (ненормированные) колебательные волновые функции системы, у которой в потенциальной яме «помещаются» всего три уровня. Для состояния с $n = 2$ энергия равна всего $-0,0005$ эВ. Как видно, для этого возбужденного колебательного состояния вероятнее всего найти атомы на расстоянии около 6 ат. ед. (приблизительно $3,2 \text{ \AA}$), но вероятность найти систему с расстоянием между атомами, равному нескольким десяткам ангстрем, также весьма велика.

Вблизи равновесного расстояния потенциал Морзе очень близок к потенциалу гармонического осциллятора, однако при увеличении межатомного расстояния все сильнее сказываются эффекты ангармоничности (т. е. отклонение от потенциала гармонического осциллятора). Эти эффекты могут играть важную роль при протекании разного рода процессов, связанных с динамикой молекулярных систем (например, при перераспределении энергии между отдельными колебаниями в электронно или

колебательно возбужденных молекулах). Потенциал Морзе хорошо описывает изменение энергии молекулы при растяжении отдельных межатомных связей в многоатомных молекулах, что позволяет аппроксимировать потенциальные поверхности таких молекул суммой двухчастичных потенциалов Морзе.

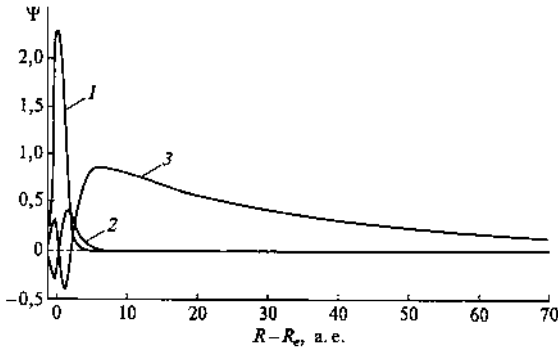


Рис. 5.8

Волновые функции (ненормированные, масштаб условный) молекулы с малой глубиной потенциала Морзе для состояний $n = 0$ (1), $n = 1$ (2) и $n = 2$ (3)

Движение свободной частицы: волновые пакеты. Концепция волновых пакетов сформировалась в самом начале развития квантовой механики для того, чтобы перекинуть мостик между двумя моделями — волновой и корпускулярной — свободно движущихся частиц. Состояние таких частиц описывается волновой функцией, которая, согласно вероятностной трактовке квантовой механики, дает картину частицы, делокализованной по всему пространству, что противоречит самому понятию частицы.

Рассмотрим уравнение Шредингера для свободной частицы ($V(x) = 0$), одномерное движение которой с заданным импульсом p_x описывается уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (5.4)$$

Решение этого уравнения можно записать в виде

$$\Psi_k(x, t) = e^{-iEt/\hbar} \cdot e^{ikx},$$

где

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

а k — волновой вектор, связанный с импульсом соотношением $k = p_x/\hbar$. Поскольку импульс, а тем самым также и энергия частицы заданы, то положение частицы в пространстве полностью неопределенно. Локализовать частицу в пространстве можно, взяв суперпозицию состояний с различными импульсами. Такую структуру называют волновым пакетом и определяют через интеграл

$$\Psi_{wp}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) \Psi_k(x, t) dk = \int_{-\infty}^{\infty} dk C(k) e^{ikx} e^{ikh^2 t/2m}. \quad (5.5)$$

Коэффициенты разложения $C(k)$ определяют вклад состояний с импульсом $p_x = k\hbar$ в волновой пакет. Если движение происходит с постоянной скоростью, то естественно считать, что существует некоторое значение импульса p_{x0} , вклад которого максимален. Это означает, что функция $C(k)$ имеет максимум при $k = k_0$. Такая функция может быть записана в виде *функции гауссового типа*:

$$C(k) = \sqrt{\frac{a}{2\pi^{3/2}}} \exp\left(\frac{-a^2(k-k_0)^2}{2}\right).$$

Подстановка этой функции в интеграл (5.5) дает явный вид для волнового пакета:

$$\begin{aligned} \Psi_{wp}(x, t) = & \frac{1}{\pi^{1/4}} \left[a \left(1 + \frac{i\hbar t}{ma^2} \right) \right]^{-1/2} \times \\ & \times \exp \left[-\frac{(x - \hbar k_0 t/m)^2}{2a^2 \left(1 + \frac{i\hbar t}{ma^2} \right)} + ik_0 x - \frac{i\hbar t}{2ma^2} \right]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Квадрат модуля функции (5.6) равен (рис. 5.9)

$$\begin{aligned} |\Psi_{wp}(x, t)|^2 = & \frac{1}{a\pi^{1/2}} \left[1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right]^{-1/2} \times \\ & \times \exp \left[-\frac{(x - \hbar k_0 t/m)^2}{a^2 \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right)} \right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Положение максимума $x = \hbar k_0 t / m$ функции (5.7) линейно зависит от времени. Это означает, что максимум волнового пакета движется со скоростью $v = x/t = \hbar k_0 / m$. Ширина волнового пакета постоянно увеличивается. Действительно, полуширина Δ функции (5.7) на половине высоты равна

$$\Delta = a \left[(\ln 2) \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right) \right]^{1/2}.$$

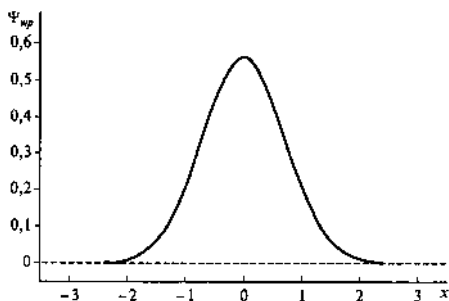


Рис. 5.9

Волновой пакет для свободно движущейся частицы.

С течением времени волновой пакет «расплывается». Расплывание пакета связано с тем, что импульс частицы не имеет определенного значения. Этим уширением можно пренебречь, если $t \ll m a^2 / \hbar$. К этому времени волновой пакет пройдет расстояние, равное $vt = k_0 a^2$.

Волновая функция (5.6) является решением уравнения Шредингера (5.4). Можно, в частности, вычислить ожидаемое значение оператора Гамильтона:

$$\bar{H} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Первый член просто равен кинетической энергии частицы, которая движется по законам классической механики с импульсом $\hbar^2 k_0^2$. Если импульс велик, как и размер пакета (равный по порядку величины a), то эта энергия заметно больше, чем второй член, которым в этом случае можно пренебречь, и волновой пакет описывает классическое движение частицы с определенными импульсом и энергией. Хотя плотность вероятности для волнового

пакета не сосредоточена в одной точке $x = vt$, вероятность того, что эта плотность отлична от нуля, резко падает при удалении от упомянутой точки. Таким образом, волновой пакет представляет собой структуру, достаточно локализованную в некоторой области пространства.

Подведем некоторые итоги. В этом разделе был описан ряд модельных задач на одномерное движение. Спектр операторов Гамильтона для финитного движения во всех случаях дискретен, но закономерности изменения интервалов между последовательными уровнями энергии различны. Узловая структура волновых функций во всех случаях подчиняется одной и той же закономерности: функция основного состояния узлов не имеет, с ростом энергии число узлов монотонно увеличивается.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ОПЕРАТОРОВ В МАТРИЧНОЙ ФОРМЕ

Рассмотрим некоторую функцию $\Psi(x)$, где x — вся совокупность переменных, от которых зависит данная функция. Представим эту функцию в виде разложения в ряд по собственным функциям эрмитова оператора \hat{L} , $\varphi_i(x)$:

$$\Psi(x) = \sum_i a_i \varphi_i(x). \quad (6.1)$$

Как уже отмечалось ранее, число собственных значений и собственных функций зависит от природы оператора, поэтому мы не уточняем границы суммирования. Такое разложение будет точным, если суммирование производится по всему набору собственных функций оператора \hat{L} , а коэффициенты a_i вычисляются по формуле

$$a_i = \int \varphi_i^*(x) \Psi(x) dx.$$

Рассмотрим функцию $\Phi(x)$, которая является результатом действия оператора \hat{F} на $\Psi(x)$: $\Phi(x) = \hat{F}\Psi(x)$. Запишем обе функции в виде разложения по φ_i :

$$\Phi(x) = \sum_i b_i \varphi_i(x) = \sum_i a_i \hat{F} \varphi_i(x).$$

Коэффициенты разложения b_i можно найти, применяя прием, который уже использовался ранее: поочередно умножим обе части равенства на $\varphi_k^*(x)$ ($k = 1, 2, \dots$) и проинтегрируем. В результате получаем формулы для определения коэффициентов b_i :

$$b_k = \sum_i a_i \int \varphi_k^*(x) \hat{F} \varphi_i(x) dx \equiv \sum_i F_{ki} a_i \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (6.2)$$

Вернемся к равенству

$$\Psi(x) = \sum_i a_i \varphi_i(x).$$

Допустим, что собственные функции $\varphi_i(x)$ оператора \hat{L} известны. Тогда, зная значения коэффициентов a_i , можно вычислить значение функции $\Psi(x)$ для любых значений

переменных $\{x\}$, т. е. набор величин $\{a_i\}$ воспроизводит ту же информацию, которая содержится в исходной функции $\Psi(x)$. Поэтому набор $\{a_i\}$ можно рассматривать как некоторую новую форму или *представление* функции $\Psi(x)$. В данном случае говорят об L -представлении, имея в виду, что функция представлена в виде разложения по собственным функциям оператора \hat{L} , которые образуют ортонормированный *базис* этого разложения. Точно так же совокупность коэффициентов $\{b_i\}$ определяет функцию $\Phi(x)$ в том же L -представлении. Функции $\Psi(x)$, $\Phi(x)$ и оператор \hat{F} , записанные в виде функций от координат и их производных, можно рассматривать как заданные в *координатном представлении* или x -представлении.

Запишем наборы коэффициентов a_i и b_i в виде столбцовых матриц:

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix},$$

а матричные элементы оператора \hat{F} , $F_{ik} \equiv \int \varphi_i^*(x) \hat{F} \varphi_k(x) dx$, в виде квадратной матрицы:

$$F = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Тогда равенство (6.2)

$$b_k = \sum_i a_i \int \varphi_k^*(x) F \varphi_i(x) dx \equiv \sum_i F_{ki} a_i \quad (k=1, 2, \dots)$$

или

$$b_k = \sum_i F_{ki} a_i \quad (k=1, 2, \dots)$$

можно рассматривать как запись результата умножения матриц

$$\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{A}.$$

Видно, что матрица \mathbf{B} (функция $\Phi(x)$ в L -представлении) определяется как элементами матрицы \mathbf{A} (функция $\Psi(x)$ в L -представлении), так и матричными элементами оператора \hat{F} (матрицей \mathbf{F}), что дает возможность рассматривать матрицу \mathbf{F} как оператор \hat{F} в L -представлении. Таким образом, равенства

$$\text{операторное } \Phi(x) = \hat{F}\Psi(x);$$

$$\text{матричное } \mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{A}$$

эквивалентны и оба показывают действие оператора \hat{F} на функцию $\Psi(x)$.

Матрица \mathbf{F}^* с элементами $(F^*)_{ij} = F_{ij}^*$ называется *комплексно-сопряженной* матрицей \mathbf{F} . Транспонированной называется матрица, получающаяся из \mathbf{F} путем замены строк и столбцов: $\tilde{F}_{ij} = F_{ji}$. Матрица \mathbf{F}^\dagger с матричными элементами $(F^\dagger)_{ij} = (F_{ji})^*$ называется матрицей, *сопряженной* матрице \mathbf{F} . Если $(F^\dagger)_{ij} = F_{ij}$, то матрица \mathbf{F} будет *самосопряженной*, или *эрмитовой*. Очевидно, что такое определение эрмитовой матрицы полностью согласуется со свойствами эрмитова оператора (5.1).

В матричной форме единичный оператор представлен диагональной матрицей, у которой на диагонали стоят единицы. Обычно элементы этой матрицы записывают в виде символа Кронекера $\delta_{ik} = \delta_{ki}$: $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

Оператор в своем собственном представлении. Рассмотрим оператор \hat{L} в его собственном представлении. Матричные элементы L_{ik} в этом случае содержат собственные функции этого оператора и имеют вид

$$\begin{aligned} L_{ik} &= \int \varphi_i^*(x) \hat{L} \varphi_k(x) dx = \int \varphi_i^*(x) (l_k \varphi_k(x)) dx = \\ &= l_k \int \varphi_i^*(x) \varphi_k(x) dx = l_k \cdot \delta_{ik}. \end{aligned}$$

Таким образом, матрица оператора \hat{L} в его собственном представлении диагональна.

Среднее значение (математическое ожидание) физической величины \mathbf{F} . Ранее было введено равенство, на основе которого устанавливалось соответствие между физической величиной F и оператором \hat{F} :

$$\bar{F} = \int \Psi^*(x) \hat{F} \Psi(x) dx, \quad (6.3)$$

где \bar{F} — среднее значение (математическое ожидание) величины F для системы, находящейся в состоянии с волновой функцией Ψ . В матричной записи для функции в L -представлении формула (6.3) выглядит следующим образом:

$$\bar{F} = \sum_i \sum_j a_i^* a_j \int \varphi_i^*(x) \hat{F} \varphi_j(x) dx = \sum_i \sum_j a_i^* F_{ij} a_j$$

или в виде произведения матриц — строчной, квадратной и столбцовой:

$$\bar{F} = A^\dagger F A = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots) \begin{pmatrix} F_{11} F_{12} F_{13} \dots \\ F_{21} F_{22} F_{23} \dots \\ F_{31} F_{32} F_{33} \dots \\ \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \dots \end{pmatrix}.$$

Эта форма записи полностью эквивалентна представленной формулой (6.4). Для самого оператора \hat{L} в силу диагональности его матрицы в L -представлении среднее значение равно

$$\bar{L} = \sum_i \sum_j a_i^* L_{ij} a_j = \sum_i l_i |a_i|^2.$$

Обратимся теперь к условию нормировки волновой функции $\Psi(x)$, $\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1$. Подставив в интеграл функцию, записанную в виде (6.1), и учитывая ортогональность функций $\varphi_i(x)$, получим

$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \sum_i \sum_j a_i^* a_j \int \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \sum_i |a_i|^2 = 1. \quad (6.4)$$

При записи функции в матричной форме это условие выглядит следующим образом:

$$\mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} = 1.$$

Здесь \mathbf{A}^\dagger — матрица, сопряженная матрице \mathbf{A} . Поскольку матрица \mathbf{A} — столбцовая, то матрица \mathbf{A}^\dagger должна быть строчной с элементами a_i^* :

$$\mathbf{A}^\dagger = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots).$$

Тогда произведение строчной и столбцовой матриц

$$\mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}$$

приведет к результату, который содержится в формуле (6.4):

$$\sum_i |a_i|^2 = 1.$$

Как было показано выше, среднее значение величины F , вычисленное в базисе ее собственных функций, равно

$$\bar{F} = \sum_i |a_i|^2 \cdot f_i,$$

где f_i — собственные значения оператора \hat{F} . Так как согласно постулатам квантовой механики результаты измерений должны давать величины, совпадающие с f_i , то очевидно квадраты модулей коэффициентов a_i представляют собой вероятности появления величин f_i в ходе процесса измерения.

Это равенство является основой для вероятностной трактовки волновой функции в матричной форме. Напомним, что в случае координатного представления квадрат модуля одноэлектронной волновой функции рассматривается как плотность вероятности нахождения системы вблизи некоторой точки в пространстве. По аналогии будем считать, что квадрат модуля коэффициента a_i представляет собой вероятность нахождения системы в состоянии, для которого собственное значение оператора \hat{F} равно f_i . Сумма таких вероятностей равна единице, так как если физическая величина для рассматриваемой системы имеет смысл, то вероятность найти систему в одном из таких состояний равна вероятности достоверного события.

В предыдущих рассуждениях размер матриц не оговорен. Однако на практике работа ведется с матрицами конечного размера, что будет принято во внимание в дальнейшем.

В литературе часто используется форма записи волновой функции и матричных элементов операторов, предложенная Дираком. Волновая функция записывается в виде «скобки» $|\rangle$, внутри которой приводятся все необходимые характеристики функции. Функция, сопряженная приведенной, также записывается в виде «скобки», но «направленной» в противоположную сторону: $\langle|$. Эти скобки носят названия «бра» и «кэт» (вместе это дает английское слово bracket, что и означает «скобка»). Конструкция $\langle| \rangle$ означает интеграл

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle \equiv \int \psi_i^* \psi_j d\tau.$$

Матричный элемент оператора записывается следующим образом:

$$\langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \equiv \int \psi_i^* \hat{V} \psi_j d\tau.$$

Линейные преобразования. Рассмотрим следующую задачу. Пусть оператор \hat{F} , как и ранее, записан в L -представлении, т. е. его матричные элементы рассчитаны в базисе собственных функций ϕ_μ оператора \hat{L} . Перейдем к новому ортонормированному базису, состоящему из функций ψ_i , связанных со старым базисом следующим образом:

$$\psi_i = \sum_{\mu} \phi_{\mu} U_{\mu i}.$$

Выясним, какими свойствами должна обладать матрица U , чтобы функции ψ_i были ортогональны и нормированы:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \psi_j dx &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} (U_{\mu i})^* U_{\nu j} \int \phi_{\mu}^* \phi_{\nu} dx = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} (U^{\dagger})_{i\mu} \delta_{\mu\nu} U_{\nu j} = \sum_{\mu} (U^{\dagger})_{i\mu} U_{\mu j} = \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Здесь U^{\dagger} — матрица, сопряженная матрице U : $(U^{\dagger})_{i\mu} = U_{\mu i}^*$.

Приведем этот же вывод в матричной форме:

$$\begin{aligned} \psi &= \phi U, \\ \psi^{\dagger} \psi &= U^{\dagger} \phi^{\dagger} \phi U = U^{\dagger} I U = U^{\dagger} U = I, \end{aligned} \quad (6.6)$$

где I — единичная матрица, элементы которой $I_{ij} = \delta_{ij}$. Из формул (6.5)–(6.6) следует, что U^{\dagger} — матрица, обратная

матрице U : $U^\dagger = U^{-1}$. Такие матрицы, называемые *унитарными* (а в случае, если элементы этих матриц вещественны, — ортогональными), определяют такой переход от одного ортонормированного базиса к другому, при котором свойство ортонормированности сохраняется.

Запишем матричные элементы оператора \hat{F} в базисе функций ψ_i .

$$\begin{aligned} F_{ij}^{(\psi)} &= \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j dx = \sum_{\mu} \sum_{\nu} (U)_{\mu i}^* U_{\nu j} \int \phi_{\mu}^* \hat{F} \phi_{\nu} dx = \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} (U^\dagger)_{i\mu} F_{\mu\nu}^{(\phi)} U_{\nu j} = (U^\dagger F^{(\phi)} U)_{ij} \end{aligned}$$

или

$$F^{(\psi)} = U^\dagger F^{(\phi)} U. \quad (6.7)$$

Переход от одного ортонормированного базиса к другому с помощью унитарной матрицы называют *унитарным преобразованием*. Очевидно, что если новые функции будут собственными функциями оператора \hat{F} , то матрица $F^{(\psi)}$ будет диагональной, а диагональные элементы будут совпадать с собственными значениями оператора \hat{F} : $F_{ij}^{(\psi)} = f_i \delta_{ij}$. В таком случае говорят, что произведена *диагонализация* матрицы F .

При преобразовании (6.7) сохраняется величина, называемая *следом* матрицы, равная сумме диагональных элементов

$$Sp F = \sum_{i=1}^M F_{ii}.$$

Действительно, используя свойства унитарных матриц, можно показать, что

$$\begin{aligned} Sp F^{(\psi)} &= \sum_{i=1}^M F_{ii}^{(\psi)} = \sum_{i=1}^M \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M (U^\dagger)_{i\mu} F_{\mu\nu}^{(\phi)} U_{\nu i} = \\ &= \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu}^{(\phi)} \sum_{i=1}^M U_{\nu i} (U^\dagger)_{i\mu} = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu}^{(\phi)} I_{\mu\nu} = \\ &= \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu}^{(\phi)} \delta_{\mu\nu} = \sum_{\mu=1}^M F_{\mu\mu}^{(\phi)} = Sp F^{(\phi)}. \end{aligned}$$

Гармонический осциллятор в матричном представлении. Напомним, что оператор Гамильтона для гармонического осциллятора выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2. \quad (6.8)$$

Уровни энергии осциллятора можно получить как диагональные матричные элементы этого оператора в базисе его собственных функций $E_n = H_{nn}$. При этом будем нумеровать стационарные состояния в порядке возрастания их энергии, но прежде приведем формулу (6.8) к другому виду, записав оператор импульса через оператор скорости $\hat{v} = \hat{x} : \hat{p}_x = m\hat{x}$ (здесь точка означает производную по времени). Тогда выражение для энергии можно будет построить из матричных элементов операторов координаты и ее производной по времени.

Запишем в операторной форме формулу классической механики $F = \dot{p} = -\nabla V : m\dot{v} = m\dot{x} = -\nabla V$. В рассматриваемой задаче

$$V = \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

и таким образом мы получаем уравнение движения в виде

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0$$

или в матричной форме:

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2 x_{mn} = 0. \quad (6.9)$$

Согласно формуле (3.5) оператор производной координаты по времени равен

$$\hat{x} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}x - x\hat{H}).$$

Это позволяет вычислить матричные элементы этого оператора в базисе собственных функций гамильтониана (6.8):

$$\begin{aligned} (\dot{x})_{mn} &= \frac{i}{\hbar} \sum_k (H_{mk} x_{kn} - x_{mk} H_{kn}) = \frac{i}{\hbar} (E_m x_{mn} - x_{mn} E_n) = \\ &= \frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) x_{mn} = i\omega_{mn} x_{mn}. \end{aligned}$$

Матричные элементы второй производной координаты по времени равны $(\ddot{x})_{mn} = i\omega_{mn}(\dot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Таким образом, уравнение (6.9) приобретает вид

$$(\omega^2 - \omega_{mn}^2)x_{mn} = 0.$$

Отсюда следует, что матричные элементы x_{mn} могут быть отличными от нуля только в том случае, если $\omega_{mn}^2 = \omega^2$ или, иными словами, если разность энергий состояний m и n по абсолютной величине равна $\omega\hbar$. Если числа m и n отличаются на единицу, то величина $\omega\hbar$ представляет собой разность энергий между соседними уровнями. Таким образом, все соседние уровни отстоят друг от друга на одну и ту же величину. Тогда разности энергий состояний, номера которых отличаются больше чем на единицу, будут равны $\pm 2\omega\hbar$, $\pm 3\omega\hbar$, $\pm 4\omega\hbar$ и т. д., т. е. для таких состояний равенство $(\omega^2 - \omega_{mn}^2) = 0$ не выполняется, и отличными от нуля могут быть только $x_{n,n\pm 1}$. Будем считать собственные функции оператора Гамильтона вещественными. Так как координата x — величина вещественная, а соответствующий оператор эрмитов, то матрица x_{mn} симметрична, $x_{mn} = x_{nm}$.

Теперь вычислим значения ненулевых матричных элементов $x_{n,n\pm 1}$. Для этого воспользуемся условиями коммутации операторов координаты и импульса, записав последний через оператор скорости

$$\dot{x} \cdot x - x \cdot \dot{x} = -i \frac{\hbar}{m}.$$

Запишем диагональный матричный элемент этого равенства, учитывая, что $\omega_{mn} = -\omega_{nm}$:

$$i \sum_k (\omega_{nk} x_{nk} x_{kn} - x_{nk} \omega_{kn} x_{kn}) = 2i \sum_k \omega_{nk} x_{nk}^2 = -i \frac{\hbar}{m}.$$

Оставив в сумме только ненулевые члены, получим

$$(x_{n+1,n})^2 - (x_{n,n-1})^2 = \frac{\hbar}{2m\omega},$$

откуда следует, что квадраты матричных элементов образуют неограниченную сверху арифметическую прогрессию:

$$(x_{n+1,n})^2 = (x_{n,n-1})^2 + \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Прогрессия ограничена снизу, так как содержит лишь положительные члены. Выберем теперь значение n , соответствующее нижнему уровню энергии. Так как речь идет не о значениях энергии, а только о нумерации, мы можем положить это значение n равным нулю. Тогда матричный элемент $x_{0,-1}$ должен быть тождественно равен нулю, и отсчет начинается с члена

$$(x_{1,0})^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Произвольный член прогрессии, следовательно, равен

$$(x_{n,n-1})^2 = \frac{n\hbar}{2m\omega}$$

и

$$x_{n,n-1} = x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \quad (6.10)$$

Теперь мы можем вычислить значения энергий стационарных состояний гармонического осциллятора с оператором Гамильтона:

$$\hat{H} = \frac{m}{2}((\hat{x})^2 + \omega^2 x^2)$$

как диагональные матричные элементы этого оператора. Используя полученные значения матричных элементов (6.10) и опуская несложные промежуточные преобразования, получим

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega\hbar,$$

что совпадает с результатом, полученным в главе 5.

МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

7.1. ОПЕРАТОР МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Орбитальный момент количества движения для одной частицы в классической механике определяется как векторное произведение радиуса-вектора на импульс: $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$. В декартовых координатах проекции момента импульса на оси координат равны:

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x.$$

Соответствующие операторы имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (7.1)$$

Совокупность трех операторов проекций на оси координат и определяет оператор момента количества движения.

Приведем выражения для операторов проекций момента импульса на оси координат в сферических координатах:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= -i\hbar \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta \cdot \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right); \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta \cdot \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right); \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Оператор квадрата момента количества движения \hat{l}^2 определяется, как и в классической механике, как сумма квадратов его проекций на оси координат:

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

В сферической системе координат

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right). \quad (7.3)$$

Рассмотрим коммутационные соотношения между введенными операторами, учитывая известные соотношения для координат и компонент импульса, $(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x) = i\hbar$. Проверим, коммутируют ли операторы \hat{l}_x, \hat{l}_y :

$$\begin{aligned}\hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) = \\ &= y\hat{p}_x(\hat{p}_z z) - z^2 \hat{p}_x \hat{p}_y - xy\hat{p}_z^2 + x\hat{p}_y(z\hat{p}_z) - \\ &\quad - y\hat{p}_x(z\hat{p}_z) + xy\hat{p}_z^2 + z^2 \hat{p}_x \hat{p}_y - x\hat{p}_y(\hat{p}_z z) = \\ &= x\hat{p}_y(z\hat{p}_z - \hat{p}_z z) - y\hat{p}_x(z\hat{p}_z - \hat{p}_z z) = i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar \hat{l}_z.\end{aligned}$$

Таким образом, операторы \hat{l}_x, \hat{l}_y не коммутируют. Аналогичным образом можно показать, что это справедливо и для других пар операторов проекций момента импульса. Приведем соответствующие коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z; \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y; \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x.\end{aligned}\tag{7.4}$$

Покажем теперь, что операторы проекций момента импульса коммутируют с операторов квадрата момента импульса. При этом мы будем использовать коммутационные соотношения (7.4):

$$\begin{aligned}\hat{l}_x(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2) - (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)\hat{l}_x &= \hat{l}_x \hat{l}_y \hat{l}_y + \hat{l}_x \hat{l}_z \hat{l}_z - \hat{l}_y \hat{l}_y \hat{l}_x - \hat{l}_z \hat{l}_z \hat{l}_x = \\ &= (i\hbar \hat{l}_z + \hat{l}_y \hat{l}_x) \hat{l}_y - \hat{l}_y (\hat{l}_x \hat{l}_y - i\hbar \hat{l}_z) + (\hat{l}_z \hat{l}_x - i\hbar \hat{l}_y) \hat{l}_z - \hat{l}_z (i\hbar \hat{l}_y + \hat{l}_x \hat{l}_z) = \\ &= i\hbar(\hat{l}_z \hat{l}_y + \hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_z) = 0.\end{aligned}$$

Точно так же можно показать, что две другие компоненты, \hat{l}_y и \hat{l}_z , также коммутируют с оператором \hat{l}^2 . Таким образом,

$$\begin{aligned}[\hat{l}^2, \hat{l}_x] &= 0; \\ [\hat{l}^2, \hat{l}_y] &= 0; \\ [\hat{l}^2, \hat{l}_z] &= 0.\end{aligned}\tag{7.5}$$

Полученные коммутационные соотношения показывают, что если квадрат момента импульса и одна из его компонент имеют определенные значения, то две другие проекции определенного значения не имеют. Обычно предполагают, что та компонента, значение которой определено —

это проекция на ось z , или, иначе говоря, направление оси z выбирают вдоль этой компоненты момента количества движения.

7.2. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПЕРАТОРА МОМЕНТА ИМПУЛЬСА

Как было показано, операторы \hat{l}^2 и \hat{l}_z коммутируют, поэтому они должны иметь общую систему собственных функций. Собственные функции и собственные значения оператора \hat{l}_z были найдены ранее (гл. 2):

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}.$$

Будем искать собственные функции оператора \hat{l}^2 в виде

$$\psi(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi).$$

Подставляя это выражение в уравнение

$$\begin{aligned} \hat{l}^2\psi(\theta, \varphi) &= -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi(\theta, \varphi)}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi(\theta, \varphi)}{\partial\varphi^2} \right) = \\ &= L\hbar^2\psi(\theta, \varphi), \end{aligned}$$

где символом $L\hbar^2$ обозначены собственные значения оператора \hat{l}^2 (множитель \hbar^2 введен из соображений размерности), получаем уравнение для нахождения функций $\Theta(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(L - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) = 0. \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) имеет решения, удовлетворяющее условию конечности и однозначности, если $L = l(l+1)$, а l — целые положительные числа $l \geq |m|$. С учетом условия нормировки эти решения имеют вид

$$\Theta_{lm}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos(\theta)), \quad (7.7)$$

где $P_l^{|m|}(\cos(\theta))$ — присоединенные полиномы Лежандра:

$$P_l^{|m|}(\cos(\theta)) = \frac{1}{2^l l!} \sin^{|m|}\theta \frac{d^{l+|m|}}{(d\cos\theta)^{l+|m|}} (\cos^2\theta - 1)^l.$$

Записанные в форме (7.7) собственные функции оператора \hat{l}^2 называются *шаровыми функциями* (или сферическими гармониками):

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) = \begin{cases} 1 & \text{для } m \geq 0 \\ (-1)^m & \text{для } m < 0 \end{cases} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos(\theta)) e^{im\varphi}. \quad (7.8)$$

Шаровые функции нормированы на единицу. Включенный в формулу (7.8) фазовый множитель $(-1)^m$ для отрицательных m является вопросом соглашения; в литературе встречается разный выбор фазового множителя. Это не приводит к разногласиям в конечных результатах вычислений, однако, сделав определенный выбор, нужно последовательно придерживаться его.

Приведем выражения для сферических функций с $l = 0, 1$ и 2 :

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, \\ Y_{1\pm 1} &= \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{20} &= \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1), \\ Y_{2\pm 1} &= \pm \sqrt{\frac{5}{24\pi}} 3\sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}, \\ Y_{2\pm 2} &= \sqrt{\frac{5}{96\pi}} 3\sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Шаровые функции (7.9) записаны в комплексной форме. При проведении квантово-химических расчетов, как правило, переходят к вещественным функциям, выраженным через декартовы координаты. Эти функции могут быть представлены как линейные комбинации шаровых функций (7.9). Для этого надо использовать соотношения, описывающие переход от сферических координат к декартовым:

$$\begin{aligned} x &= r \sin\theta \cos\varphi, \\ y &= r \sin\theta \sin\varphi, \\ z &= r \cos\theta, \end{aligned}$$

и известное равенство

$$e^{\pm im\varphi} = \cos(m\varphi) \pm i \cdot \sin(m\varphi).$$

Наиболее употребительные сферические гармоники, выраженные через декартовы координаты (с точностью до общего для функций с одинаковым l нормировочным множителем), приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1

Угловые части атомных орбиталей в декартовых координатах

Функции	Угловые части				
s	1				
p	p_x		p_y	p_z	
	x		y	z	
d	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$	$\sqrt{3}xy$	$\sqrt{3}xz$	$\sqrt{3}yz$

7.3. СПИН ЭЛЕКТРОНА

Помимо орбитального момента, обусловленного движением вокруг некоторого центра, электрон обладает еще собственным моментом количества движения — *спином*. Оператор спина для одного электрона будем обозначать \hat{s} . Естественнo, существуют также операторы $\hat{s}^2, \hat{s}_x, \hat{s}_y, \hat{s}_z$. Коммутационные соотношения для этих операторов такие же, как и для операторов орбитального момента. Собственное значение оператора \hat{s}^2 равно $s(s+1)\hbar^2$, где $s = 1/2$, а собственные значения оператора \hat{s}_z — $m_s\hbar = \pm\frac{1}{2}\hbar$. Обозначим собственные функции оператора \hat{s}_z как $\chi_{m_s}(\sigma)$, где σ — спиновая переменная, принимающая всего два значения — $\pm\frac{1}{2}$. Значения этих функций удобно записать в виде таблицы:

$\chi_{1/2}(1/2) = 1$	$\chi_{1/2}(-1/2) = 0$
$\chi_{-1/2}(1/2) = 0$	$\chi_{-1/2}(-1/2) = 1$

Для более краткого написания функции $\chi_{1/2}(1/2)$ и $\chi_{-1/2}(-1/2)$ обозначают символами α и β с указанием номера электрона. Поскольку спиновая переменная

принимает дискретный ряд значений, то интегрирование по этой переменной заменяется суммированием. Используем этот прием, чтобы показать ортогональность спиновых функций α и β :

$$\begin{aligned} \int \alpha\beta \cdot d\sigma &\rightarrow \sum_{\sigma=-1/2}^{\sigma=1/2} \chi_{1/2}(\sigma)\chi_{-1/2}(\sigma) = \\ &= \chi_{1/2}(-1/2) \cdot \chi_{-1/2}(-1/2) + \chi_{1/2}(1/2) \cdot \chi_{-1/2}(1/2) = 0, \end{aligned}$$

так как в каждом произведении одна из функций равна нулю. Компактное обозначение собственных функций оператора \hat{s}_z , соответствующих квантовым числам m_s , равным $+1/2$ и $-1/2$, буквами α и β в настоящее время общепринято.

7.4. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

Ранее был рассмотрен момент импульса одной частицы, совершающей движение вокруг некоторого выделенного центра. Выражения для оператора орбитального момента были получены, исходя из записи операторов координаты и импульса, и были найдены собственные функции и собственные значения операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z . К величинам, имеющим смысл и размерность момента импульса, относятся также оператор спина электрона, полного момента импульса электрона, равного сумме его орбитального и спинowego моментов, а также орбитальный и полный моменты системы частиц (например, электронов в атоме). Поэтому желательно построить общую квантовую теорию момента количества движения, которая охватила бы все перечисленные случаи. При построении такой теории исходным пунктом являются коммутационные соотношения типа тех, которые были получены для орбитального момента электрона, а все рассмотрение проводится в базе собственных функций операторов квадрата момента и его проекции на ось z . Конкретный вид этих функций обычно не задается, предполагается лишь, что они существуют. Такой обобщенный момент импульса будем обозначать буквой j . Формулы для частных случаев, например для оператора спина, будут получаться из обобщенных путем замены соответствующих символов (например, \hat{s}^2 вместо \hat{j}^2).

Выпишем исходные коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= i\hbar \hat{j}_z; \\ [\hat{j}_z, \hat{j}_x] &= i\hbar \hat{j}_y; \\ [\hat{j}_y, \hat{j}_z] &= i\hbar \hat{j}_x. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Поскольку такие коммутационные соотношения были использованы при доказательстве того, что операторы проекций момента коммутируют с оператором \hat{l}^2 , то ясно, что полученный результат справедлив и в самом общем случае:

$$\begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_x] &= 0; \\ [\hat{j}^2, \hat{j}_y] &= 0; \\ [\hat{j}^2, \hat{j}_z] &= 0. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Введем два новых оператора $\hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y$ и $\hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y$. Для этих операторов получим коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} [\hat{j}_+, \hat{j}_z] &= [\hat{j}_x, \hat{j}_z] + i[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = -i\hbar \hat{j}_y + i(i\hbar \hat{j}_x) = -\hbar(\hat{j}_x + i\hat{j}_y) = -\hbar \hat{j}_+, \\ [\hat{j}_-, \hat{j}_z] &= [\hat{j}_x, \hat{j}_z] - i[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = -i\hbar \hat{j}_y - i(i\hbar \hat{j}_x) = \hbar(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) = \hbar \hat{j}_-, \\ [\hat{j}_+, \hat{j}_-] &= (\hat{j}_x + i\hat{j}_y)(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) - (\hat{j}_x - i\hat{j}_y)(\hat{j}_x + i\hat{j}_y) = \\ &= 2i(\hat{j}_y \hat{j}_x - \hat{j}_x \hat{j}_y) = 2\hbar \hat{j}_z. \end{aligned}$$

Очевидно, что операторы \hat{j}_+ и \hat{j}_- коммутируют с оператором \hat{j}^2 .

Введем теперь собственные функции оператора \hat{j}_z . Будем обозначать их ψ_m и полагать, что они соответствуют разным проекциям *одного и того же* вектора \mathbf{j} :

$$\hat{j}_z \psi_m = m \psi_m$$

(здесь используется система единиц, в которой $\hbar = 1$).

Подействуем на функцию ψ_m коммутатором $[\hat{j}_+, \hat{j}_z] = -i\hat{j}_+$:

$$[\hat{j}_+, \hat{j}_z] \psi_m = \hat{j}_+ \hat{j}_z \psi_m - \hat{j}_z \hat{j}_+ \psi_m = -\hat{j}_+ \psi_m.$$

Подействовав на функцию $-(j_+ \psi_m)$ оператором \hat{j}_z и перегруппировав члены, получим

$$\hat{j}_z(\hat{j}_+\psi_m) = (m+1)(\hat{j}_+\psi_m),$$

откуда следует, что функция, полученная в результате действия оператора \hat{j}_+ на ψ_m , является собственной функцией оператора \hat{j}_z , принадлежащей собственному значению $(m+1)$, и может отличаться от ψ_{m+1} лишь на некоторый множитель, который мы обозначим a_m :

$$\hat{j}_+\psi_m = a_m\psi_{m+1}. \quad (7.12)$$

Таким образом, действие оператора \hat{j}_+ на собственную функцию ψ_m заключается в том, что он как бы поворачивает вектор момента импульса, увеличивая (повышая) его проекцию на единицу. Этот оператор называют *оператором повышения*. Действуя аналогичным образом, можно показать, что оператор *понижения* \hat{j}_- , действуя на функцию ψ_m , переводит ее в функцию ψ_{m-1} :

$$\hat{j}_-\psi_m = b_m\psi_{m-1}. \quad (7.13)$$

Произведение операторов $\hat{j}_+\hat{j}_-$ равно

$$\begin{aligned} \hat{j}_+\hat{j}_- &= (\hat{j}_x + i\hat{j}_y)(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + i(\hat{j}_y\hat{j}_x - \hat{j}_x\hat{j}_y) = \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 - i(i\hat{j}_z) = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z, \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_+\hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2.$$

Легко проверить, что

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_-\hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2.$$

Приведенные формулы очень удобны при определении результатов действия оператора квадрата момента на многоэлектронные волновые функции.

Операторы повышения и понижения — неэрмитовы. В этом легко убедиться, рассмотрев интеграл

$$\begin{aligned} \int \psi_{m'}^* \hat{j}_+ \psi_m d\tau &= \int \psi_{m'}^* (\hat{j}_x + i\hat{j}_y) \psi_m d\tau = \\ &= \left(\int \psi_{m'}^* \hat{j}_x \psi_m d\tau \right)^* + i \left(\int \psi_{m'}^* \hat{j}_y \psi_m d\tau \right)^* = \\ &= \left(\int \psi_m^* \hat{j}_x \psi_{m'} d\tau - i \int \psi_m^* \hat{j}_y \psi_{m'} d\tau \right)^* = \left(\int \psi_m^* \hat{j}_- \psi_{m'} d\tau \right)^*. \end{aligned}$$

Полагая $m' = m+1$, получаем

$$\int \psi_{m+1}^* \hat{j}_+ \psi_m d\tau = a_m = \left(\int \psi_m^* \hat{j}_- \psi_{m+1} d\tau \right)^* = b_{m+1}^*.$$

Таким образом, устанавливается связь между коэффициентами a_m и b_m . В дальнейшем мы будем считать эти коэффициенты вещественными.

Длина вектора \vec{j} , очевидно, является конечной величиной. Обозначим максимальное значение проекции этого вектора на ось z как j и, подействовав оператором \hat{j}^2 на функцию ψ_j , получим

$$\hat{j}^2 \psi_j = (\hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2) \psi_j = (j + j^2) \psi_j = j(j+1) \psi_j,$$

и снова вводя в явном виде постоянную Планка

$$\hat{j}^2 \psi_j = j(j+1) \hbar^2 \psi_j.$$

Здесь учтено, что при действии оператора повышения на функцию с максимальной проекцией получается ноль.

Возьмем теперь диагональный матричный элемент оператора \hat{j}^2 :

$$\begin{aligned} (\hat{j}^2)_{m,m} &= j(j+1) = (\hat{j}_- \hat{j}_+)_{m,m} + (\hat{j}_z)_{m,m} + (\hat{j}_z^2)_{m,m} = \\ &= \sum_{m'} (\hat{j}_-)_{m,m'} (\hat{j}_+)_{m',m} + m + m^2 = b_{m+1} a_m + m + m^2. \end{aligned}$$

Так как $b_{m+1} = a_m$, мы получаем выражение для квадрата коэффициента a_m

$$a_m^2 = j(j+1) - m - m^2 = (j-m)(j+m+1)$$

или

$$a_m = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}.$$

Аналогичная формула для коэффициентов b_m имеет вид

$$b_m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}.$$

Из этих формул видно, что результат действия операторов повышения и понижения на функции, соответствующие максимальной ($m = j$) и минимальной ($m = -j$) проекциям момента импульса на ось z , автоматически получается равным нулю.

7.5. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ

Сложение моментов в квантовой механике производится следующим образом. Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих подсистем. Пусть каждой из

подсистем соответствует свой оператор \hat{j}_i^2 ($i = 1, 2, \dots, N$) с собственными значениями $j_1(j_1 + 1)$, $j_2(j_2 + 1)$, ..., $j_N(j_N + 1)$. Будем считать, что для каждой подсистемы сохраняется момент импульса. Тогда можно построить оператор полного момента импульса для всей системы:

$$\hat{J} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 + \dots + \hat{j}_N$$

и операторы проекций полного момента на оси координат, например на ось z :

$$\hat{J}_z = \hat{j}_{z1} + \hat{j}_{z2} + \dots + \hat{j}_{zN}.$$

Обозначим собственные значения введенных операторов $J(J + 1)$ и M . Тогда проблему сложения моментов можно свести к решению следующих задач:

1) найти значения, которые могут принимать квантовые числа J и M при заданных $j_1, j_2, \dots, j_N, m_1, m_2, \dots, m_N$.

2) построить собственные функции оператора \hat{J}^2 если известны собственные функции операторов \hat{j}_i^2 .

Эти задачи сильно отличаются по уровню сложности. Так как проекция суммы векторов есть просто сумма их проекций, то

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N.$$

Для решения остальных задач мы используем следующий прием. Сумму векторов можно получить, складывая последовательно каждый раз только два вектора, сначала первый со вторым, затем полученный вектор с третьим и т. д. Поэтому достаточно рассмотреть задачу о сложении *двух* моментов.

Будем характеризовать собственные функции \hat{J}^2 четырьмя числами: J, M, j_1, j_2 . Квантовые числа j_1, j_2 необходимы только для того, чтобы указать, для каких состояний производится сложение моментов. Кратность вырождения по квантовому числу M равна $2J + 1$. Из собственных функций операторов \hat{j}_1^2 и \hat{j}_2^2 всего можно построить $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ базисных функций, которые для краткости будем называть микросостояниями и которые отличаются значениями пар чисел m_1, m_2 . Из этих $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций путем унитарного преобразования можно получить столько же новых функций, которые уже будут собственными функциями \hat{J}^2 , принадлежащими допустимым собственным значениям этого оператора.

Определим возможные наборы квантовых чисел m_1 , m_2 , дающие в сумме соответствующие значения M (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Наборы квантовых чисел m_1 , m_2 , дающие в сумме значения M

m_1	m_2	M	Число микросостояний
j_1	j_2	$j_1 + j_2$	1
j_1	$j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1$	2
$j_1 - 1$	j_2		
$j_1 - 1$	$j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 2$	3
j_1	$j_2 - 2$		
$j_1 - 2$	j_2		
...			

Прежде чем приступить к рассмотрению таблицы 7.2, сделаем следующее замечание. Чтобы можно было говорить о существовании состояния, характеризуемого некоторым квантовым числом J , необходимо, чтобы существовало $(2J + 1)$ функций, соответствующих всем $(2J + 1)$ возможным проекциям момента на ось z . Из таблицы видно, что существует всего одно микросостояние с $M = j_1 + j_2$, что соответствует максимально возможной проекции полного момента, а следовательно, максимально возможному значению J . Для $M = j_1 + j_2 - 1$ существуют два микросостояния, из которых одно, в соответствии со сказанным выше принадлежит $J = j_1 + j_2$, тогда как второе относится к $J = j_1 + j_2 - 1$. При движении вниз по таблице с уменьшением проекции M на единицу число состояний также будет увеличиваться на единицу, но это, очевидно, будет продолжаться до тех пор, пока появление новых значений J станет невозможным. Определить наименьшее возможное значение квантового числа J можно, например, следующим простым способом. Из замечания, приведенного в начале параграфа, следует, что полное число микросостояний должно быть равно

$$\sum_{J(\min)}^{J(\max)} (2J + 1) = (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - J(\min)(J(\min) - 1) + (j_1 + j_2 - J(\min) + 1).$$

Но, с другой стороны, это число равно $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, что позволяет сразу же получить решение: $J(\min) = |j_1 - j_2|$. Физический смысл этого результата очевиден: при сложении двух векторов длина результирующего вектора будет наименьшей, если векторы направлены в противоположные стороны. Таким образом, мы приходим к следующему правилу: при сложении двух моментов, которые характеризуются квантовыми числами j_1, j_2 , квантовое число J пробегает следующий ряд значений

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (7.14)$$

7.6. ПОСТРОЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ОПЕРАТОРА \hat{J}^2

Обратимся теперь к задаче о построении собственных функций квадрата полного момента системы, которая строится из двух подсистем, каждая из которых характеризуется своим собственным оператором \hat{j}_i^2 ($i = 1, 2$). Обозначим собственные функции этих операторов как $\varphi_{j_1 m_1}$ и $\varphi_{j_2 m_2}$ ($m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1$; $m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2$). Из этих функций можно построить $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций-произведений $\varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2}$, каждое из которых является собственной функцией оператора \hat{J}_z :

$$\begin{aligned} \hat{J}_z \varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2} &= (\hat{j}_1 + \hat{j}_2) \varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2} = (\hat{j}_{z1} \varphi_{j_1 m_1}) \varphi_{j_2 m_2} + \varphi_{j_1 m_1} (\hat{j}_{z2} \varphi_{j_2 m_2}) = \\ &= (m_1 + m_2) \varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2}. \end{aligned}$$

Набор функций $\{\varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2}\}$ ортонормирован. Путем унитарного преобразования можно перейти к новому набору $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций, которые будут собственными функциями оператора \hat{J}^2 :

$$\Phi_{JM} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} (j_1 j_2 m_1 m_2 | JM) \varphi_{j_1 m_1} \varphi_{j_2 m_2}.$$

Коэффициенты $(j_1 j_2 m_1 m_2 | JM)$ называются *коэффициентами Клебша — Гордона*. Коэффициенты Клебша — Гордона строго равны нулю, если не выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} M &= m_1 + m_2, \\ |j_1 - j_2| &\leq J \leq j_1 + j_2. \end{aligned}$$

7.7. СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ. ДИАГРАММА ВЕТВЛЕНИЯ

В этом разделе мы будем следовать так называемой диаграмме ветвления, наглядно представляющей последовательное сложение спинов электронов (рис. 7.1).

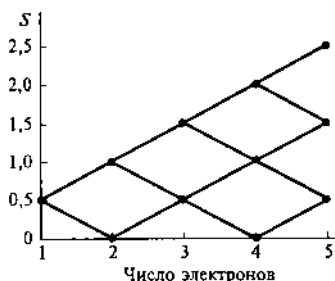


Рис. 7.1

Диаграмма ветвления

Диаграмма построена следующим образом. Начнем рассмотрение со спиновых функций одного электрона, которые были определены ранее. Напомним, что спиновые функции, соответствующие состоянию электрона с проекцией спина $m_s = 1/2$ и $-1/2$ обозначаются соответственно как α и β . Для одного электрона квантовое число $s = 1/2$, что изображается крайней левой точкой на диаграмме.

Для двух электронов, согласно (7.14), квантовое число S может принимать значения 0 и 1, что изображается двумя точками на диаграмме. Спиновые свойства двух-электронных систем играют чрезвычайно важную роль в теории химической связи, поэтому мы остановимся на них подробнее.

Построим прежде всего возможные произведения $\Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}$, которые в данном случае имеют вид:

$$\begin{aligned} \alpha(1)\alpha(2) (M_s = +1), \\ \alpha(1)\beta(2) (M_s = 0), \\ \beta(1)\alpha(2) (M_s = 0), \\ \beta(1)\beta(2) (M_s = -1). \end{aligned} \quad (7.15)$$

Следовательно, должно быть всего четыре функции, которые будут собственными функциями оператора \hat{S}^2 . Начать построение этих функций проще всего с состояния

с $M_s = +1$, для которого имеется единственный вариант (см. табл. 7.2)

$$\Theta_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2). \quad (7.16)$$

Здесь в скобках приведены номера электронов, от координат которых зависят соответствующие одноэлектронные спиновые функции. Подействовав на $\Theta_{1,1}(1, 2)$ оператором понижения $S_- = s_{1-} + s_{2-}$, получим функцию

$$\begin{aligned} S_- \Theta_{1,1}(1, 2) &= S_- \alpha(1)\alpha(2) = (s_{1-} + s_{2-})\alpha(1)\alpha(2) = \\ &= (s_{1-}\alpha(1))\alpha(2) + \alpha(1)(s_{2-}\alpha(2)) = \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2). \end{aligned}$$

С другой стороны, согласно формуле (7.13):

$$S_- \Theta_{1,1}(1, 2) = \sqrt{(S + M_s)(S - M_s + 1)} \Theta_{1,0}(1, 2) = \sqrt{2} \Theta_{1,0}(1, 2),$$

откуда сразу следует

$$\Theta_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(1)). \quad (7.17)$$

Функцию $\Theta_{1,-1}(1, 2)$ для состояния с квантовым числом $M_s = -1$ можно получить, действуя оператором понижения на функцию (7.17), или же взять единственную такую функцию из четырех функций-произведений (7.15):

$$\Theta_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2).$$

Функцию для $S = 0$, $\Theta_{0,0}(1, 2)$, легко получить, используя то обстоятельство, что $\Theta_{0,0}(1, 2)$ должна быть ортогональна $\Theta_{1,0}(1, 2)$:

$$\Theta_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(1)).$$

Спиновые функции для двухэлектронной системы:

S	M_s	$\Theta_{S,M_s}(1, 2)\alpha(1)\alpha(2)$
0	0	$\Theta_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(1))$
	+1	$\Theta_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2)$
1	0	$\Theta_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(1))$
	-1	$\Theta_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2)$

Величина $(2S + 1)$ показывает кратность вырождения для состояний с квантовым числом S ; как известно, она сов-

падает с числом состояний с разными проекциями спина на ось z . В применении к спиновому моменту это число называют *мультиплетностью*. Для $S = 0$ мультиплетность равна единице, такие состояния называют *синглетными*. Состояния с $S = 1$ (мультиплетность равна трем) называют *триплетными*. Как и должно быть, все функции представляют собой линейные комбинации четырех функций (7.17).

Для трех электронов также возможны два значения квантового числа S : $3/2$ и $1/2$. Начиная построение функций с $M_s = 3/2$ (*квартетные* состояния), мы получаем

$$\Theta_{3/2,3/2} = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3),$$

и, далее, действуя на $\Theta_{3/2,3/2}$ оператором понижения

$$\Theta_{3/2,1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)).$$

Теперь можно перейти к построению функции с $M_s = 1/2$ (*дублетное* состояние). Как и ранее, эту функцию можно получить, если использовать условие ортогональности $\Theta_{3/2,1/2}$ и $\Theta_{1/2,1/2}$. Оказывается, однако, что можно построить не одну, а две такие функции:

$$\Theta_{1/2,1/2;1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \quad (7.18)$$

и

$$\Theta_{1/2,1/2;2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)). \quad (7.19)$$

Легко проверить, что обе функции принадлежат одному и тому же собственному значению оператора \hat{S}^2 , равному $\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}$:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Theta_{1/2,1/2;1} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \\ &\quad - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) = \\ &= \hat{S}_- \left(\frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) = \\
& = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) = \\
& = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)). \\
\hat{S}^2 \Theta_{1/2,1/2;2} & = (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) = \\
& = \hat{S}_- \left(\frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) - \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)) + \right. \\
& \quad + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) + \\
& \quad \left. + \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) \right) = \\
& = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) = \\
& = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)).
\end{aligned}$$

Понять происхождение двух разных функций с одним и тем же квантовым числом $M_s = 1/2$ можно, если проанализировать их структуру. Функция

$$\Theta_{1/2,1/2;2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)),$$

как легко видеть, может быть получена из синглетной функции для первых двух электронов, если добавить к ним третий электрон с проекцией спина $+1/2$:

$$\Theta_{1/2,1/2;2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\alpha(3).$$

Функция

$$\Theta_{1/2,1/2;1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3))$$

строится более сложным образом: первый член соответствует тому, что к триплетной функции с $M_s = 3/2$ для первых двух электронов присоединяется функция $\beta(3)$, что понижает значение проекции до $+1/2$. Второй и третий

члены соответствуют добавлению третьего электрона с проекцией спина $+1/2$ к триплетной двухэлектронной функции с $M_s = 1/2$. Таким образом, $\Theta_{1/2,1/2;1}$ генетически связана с триплетным состоянием первой пары электронов, а $\Theta_{1/2,1/2;2}$ — синглетным состоянием первых двух электронов. Таким образом, два состояния, $\Theta_{1/2,1/2;1}$ и $\Theta_{1/2,1/2;2}$, отличаются *схемой спиновой связи* или схемой сложения спинов. Сказанное легко проследить по диаграмме ветвления (рис. 7.2). Точка $S = 1/2$ для трех электронов связана с двумя разными точками (с $S = 0$ и с $S = 1$) на вертикальной линии, соответствующей $N = 2$. Таким образом, к точке с $S = 1/2$ для $N = 3$ можно прийти двумя путями (1 и 2), а к точке с $S = 3/2$ ведет всего один путь 3.

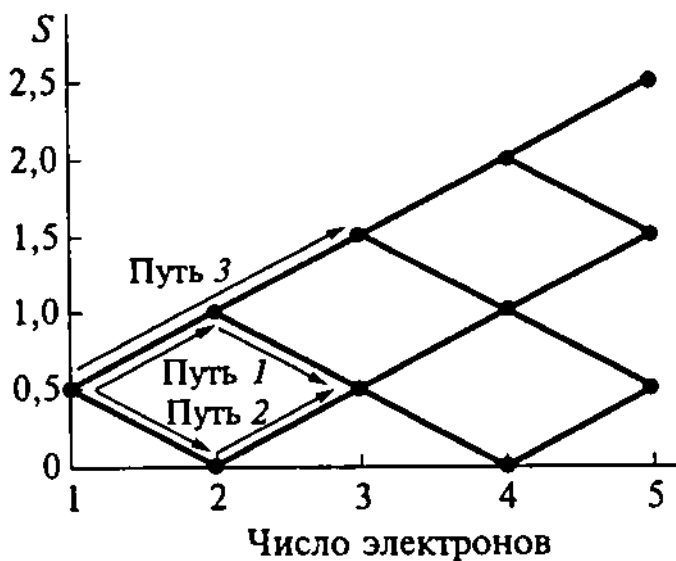


Рис. 7.2

Пути 1, 2, 3 вдоль диаграммы ветвления для случая
трехэлектронной системы

Этот же результат можно получить и более формальным образом, используя коэффициенты Клебша — Гордона. N -электронная спиновая функция конструируется путем добавления на каждом этапе одной одноэлектронной спиновой функции согласно следующей схеме:

$$\begin{aligned}
\Theta_{SM;k}^N &= \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} |SM \right) \Theta_{S+\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}; k}^{N-1} \alpha(N) + \\
&+ \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} |SM \right) \Theta_{S+\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}; k}^{N-1} \beta(N) \\
&\quad \left(k = 1, 2, \dots, f_{S+\frac{1}{2}}^{N-1} \right), \\
\Theta_{SM;k}^N &= \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} |SM \right) \Theta_{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}; k}^{N-1} \alpha(N) + \\
&+ \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} |SM \right) \Theta_{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}; k}^{N-1} \beta(N) \\
&\quad \left(k = 1, 2, \dots, f_{S-\frac{1}{2}}^{N-1} \right),
\end{aligned}$$

В рассматриваемом случае коэффициенты Клебша — Гордона имеют достаточно простой вид:

$$\begin{aligned}
\left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} |SM \right) &= -\sqrt{\frac{S-M+1}{2S+2}}, \\
\left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} |SM \right) &= \sqrt{\frac{S+M+1}{2S+2}}, \\
\left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} |SM \right) &= \sqrt{\frac{S+M}{2S}}, \\
\left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} |SM \right) &= \sqrt{\frac{S-M}{2S}}.
\end{aligned} \tag{7.20}$$

Пользуясь этими коэффициентами, можно последовательно построить спиновые функции для произвольного числа электронов.

7.8. СЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНА. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Электрон обладает одновременно как орбитальным моментом, характеризующимся квантовым числом l , так и спином (квантовое число $s = 1/2$). Введем оператор полного момента электрона $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$. Квантовое число j может принимать всего два значения, $j = l \pm 1/2$. В случае если электрон находится в s -состоянии, полный момент просто совпадает со спиновым, $j = 1/2$. Ранее мы исходили из того, что взаи-

действие между моментами отсутствует или мало. Такое приближение вполне оправдывает себя в случае атомов легких элементов, однако для тяжелых элементов необходимо учесть наличие *спин-орбитального взаимодействия*, оператор которого для одного электрона \hat{H}_{so} имеет вид

$$\hat{H}_{so} = \xi \hat{l} \cdot \hat{s} = \xi (\hat{l}_x \cdot \hat{s}_x + \hat{l}_y \cdot \hat{s}_y + \hat{l}_z \cdot \hat{s}_z) = \xi \left[\frac{1}{2} (\hat{l}_+ \cdot \hat{s}_- + \hat{l}_- \cdot \hat{s}_+) + \hat{l}_z \cdot \hat{s}_z \right].$$

Здесь ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, которая для электрона в центральном поле с потенциалом $V(r)$ равна

$$\xi = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right).$$

Найдем собственные функции оператора \hat{j}^2 , помимо этого, рассматривая спин-орбитальное взаимодействие как возмущение, определим поправки к энергии электрона.

В качестве примера рассмотрим p -электрон в атоме. Предварительно построим матрицу оператора \hat{H}_{so} в базисе функций $p_m \sigma$ ($\sigma = \alpha, \beta$). Из формул (7.12, 7.13) следует, что для любого m $\hat{l}_\pm p_m = \sqrt{2} p_{m\pm 1}$. Подействуем, например, оператором H_{so} на функцию $p_{-1}\alpha$:

$$\begin{aligned} \xi \left(\frac{1}{2} (\hat{l}_+ \cdot \hat{s}_- + \hat{l}_- \cdot \hat{s}_+) + \hat{l}_z \cdot \hat{s}_z \right) p_{-1}\alpha &= \xi \left(\frac{1}{2} \hat{l}_+ p_{-1} \cdot \hat{s}_- \alpha + (\hat{l}_z p_{-1}) \cdot \hat{s}_z \alpha \right) = \\ &= \xi \left(\frac{\sqrt{2}}{2} p_0 \beta - \frac{1}{2} p_{-1} \alpha \right), \end{aligned}$$

откуда

$$\begin{aligned} \langle p_0 \beta | \xi \hat{l} \hat{s} | p_{-1} \alpha \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} \xi, \\ \langle p_{-1} \alpha | \xi \hat{l} \hat{s} | p_{-1} \alpha \rangle &= -\frac{1}{2} \xi. \end{aligned}$$

Действуя таким образом, можно построить все искомые матричные элементы (табл. 7.3). Как видно, матрица оператора \hat{H}_{so} разбивается на четыре независимых блока, каждый из которых соответствует определенному значению квантового числа $M_j = m + m_s$. Решая соответствующие вековые уравнения, получаем следующие поправки к энергии: для $j = 3/2$ поправка $+1/2\xi$, для $j = 1/2$ поправка $-\xi$.

Таблица 7.3

Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия
для р-электрона

	M_j	3/2	1/2		-1/2		-3/2
M_j		$ p_1\alpha\rangle$	$ p_1\beta\rangle$	$ p_0\alpha\rangle$	$ p_0\beta\rangle$	$ p_{-1}\alpha\rangle$	$ p_{-1}\beta\rangle$
3/2	$\langle p_1\alpha $	$\frac{1}{2}$					
1/2	$\langle p_1\beta $		$-\frac{1}{2}\xi$	$\frac{\sqrt{2}}{2}\xi$			
	$\langle p_0\alpha $		$\frac{\sqrt{2}}{2}\xi$	0			
-1/2	$\langle p_0\beta $				0	$\frac{\sqrt{2}}{2}\xi$	
	$\langle p_{-1}\alpha $				$\frac{\sqrt{2}}{2}\xi$	$-\frac{1}{2}\xi$	
-3/2	$\langle p_{-1}\beta $						$\frac{1}{2}\xi$

Все остальные матричные элементы равны нулю.

Глава 8

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ. АТОМ ВОДОРОДА

Атом водорода и водородоподобные ионы состоят из двух частиц, атомного ядра и электрона, взаимодействие между которыми описывается потенциалом $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, зависящим только от расстояния. Как и в классической механике, такая задача сводится к задаче о движении частицы в центрально-симметричном поле.

В классической механике кинетическая энергия может быть записана как

$$T = \frac{1}{2} m_1 (\dot{\vec{r}}_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\dot{\vec{r}}_2)^2.$$

Введя вектор расстояния между частицами $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ и вектор центра инерции

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2},$$

получим выражение для кинетической энергии через новые переменные

$$T = \frac{1}{2} M (\dot{\vec{R}})^2 + \frac{1}{2} m (\dot{\vec{r}})^2 = \frac{1}{2M} (\vec{P})^2 + \frac{1}{2m} (\vec{p})^2,$$

где

$$M = m_1 + m_2, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Переходя к операторам, получаем выражение для гамильтониана

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(r).$$

Волновую функцию можно представить как произведение двух функций $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi(\vec{R})\psi(\vec{r})$, первая из которых описывает движение центра инерции (свободное движение частицы с эффективной массой M), а вторая — движение частицы массы m в центральном поле $V(r)$. Именно последнюю задачу мы и будем рассматривать.

В сферических координатах оператор кинетической энергии записывается следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right) = \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2}.$$

Запишем уравнение Шредингера для стационарных состояний в сферических координатах, используя выражение для оператора кинетической энергии, включающее квадрат момента импульса:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2 \psi}{2mr^2} + V(r) \psi = E \psi. \quad (8.1)$$

Так как операторы \hat{l}^2 и \hat{l}_z коммутируют друг с другом и с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r),$$

то эти три оператора должны иметь общую систему собственных функций, которые для операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z уже были получены ранее (глава 7). Это дает возможность записать функцию ψ в виде

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8.2)$$

Поскольку $\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$, то для радиальной функции $R(r)$ получаем уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)] R = 0. \quad (8.3)$$

Вид волновой функции (8.2) определяется исключительно сферической симметрией поля, действующего на частицу, и не зависит от конкретного вида потенциала $V(r)$. Это дает возможность классифицировать состояния электрона по квантовым числам l , m не только в случае одноэлектронных атома и ионов, но и для электронов в многоэлектронных атомах, для которых предполагается, что движение электронов происходит в сферически симметричным поле.

Для одноэлектронных систем потенциал $V(r)$ — кулоновский и уравнение (8.3) приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} \right] R = 0. \quad (8.4)$$

Здесь e — заряд электрона, Z — заряд ядра в единицах заряда электрона.

Введем новые безразмерные переменные:

$$\rho = \frac{r}{a_0} \text{ и } \varepsilon = \frac{E \cdot a_0}{e^2},$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2}.$$

Величины a_0 и $\frac{e^2}{a_0}$ имеют соответственно размерности длины и энергии. Уравнение (8.4) принимает вид

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + 2 \left(\varepsilon + \frac{Z}{\rho} \right) R = 0. \quad (8.5)$$

Для отрицательных значений энергии решение уравнения (8.5), конечное при всех ρ и удовлетворяющее условию нормировки, выглядит следующим образом:

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} \rho^l e^{-Z\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n).$$

Здесь n — целое число, равное 1, 2, ..., N_{nl} — нормировочный множитель

$$N_{nl} = [(2Z/n)^{2l+3} 2n(n-l-1)!/(n+l)!^3]^{1/2},$$

а $L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n)$ — присоединенные полиномы Лагерра

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi), \quad L_k(\xi) = e^{\xi} \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k).$$

Собственные значения оператора энергии равны

$$\varepsilon_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

или

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (8.6)$$

Переменную ρ , хотя она и является безразмерной величиной, обычно рассматривают как длину, выраженную в атомных единицах длины

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \text{ \AA}.$$

Точно так же величину ϵ_n рассматривают как энергию, выраженную в соответствующих атомных единицах: *атомная единица энергии (Хартри)* равна

$$1 \text{ ат. ед.} = \frac{e^4 m}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 27,211 \text{ эВ.}$$

Радиальные функции нормированы к единице

$$\int_0^\infty R_{nl}(r) r^2 dr = 1,$$

а радиальные функции с разными n ортогональны.

Наконец, полная функция $\psi(r, \theta, \varphi)$ выглядит следующим образом:

$$\psi_{nl}^m(r, \theta, \varphi) = N_{nl} \rho^l e^{-Z\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (8.7)$$

Функции (8.7) также нормированы на единицу.

Приведем вид радиальных функций для $n = 1, 2, 3$:

$$\begin{aligned} R_{10}(\rho) &= 2e^{-\rho}, \\ R_{20}(\rho) &= \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\rho/2} \left(1 - \frac{1}{2}\rho\right), \\ R_{21}(\rho) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\rho/2} \rho; \\ R_{30}(\rho) &= \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\rho/3} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right); \\ R_{31}(\rho) &= \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\rho/3} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right). \end{aligned}$$

Напомним, что квантовое число n называют главным квантовым числом, l — азимутальным и m — магнитным квантовыми числами. При фиксированном значении n квантовое число l меняется в пределах $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Состояние с энергией E_n n^2 -кратно вырождено. Это составляет особенность атома водорода и водородоподобных ионов. Состояния электрона в атоме принято обозначать латинскими буквами $s, p, d, f \dots$ для $l = 0, 1, 2, 3, \dots$

Радиальная компонента атомной функции $1s$ везде положительна (рис. 8.1), а функция $2s$ имеет узел при

$r = 2$ ат. ед. (рис. 8.2). Это обеспечивает ортогональность функций $1s$ и $2s$: интеграл от их произведения при $r < 2$ ат. ед. положителен, а при $r > 2$ — отрицателен. Этому же служит и увеличение числа узлов при увеличении главного квантового числа (рис. 8.3). Функция $R_{2p}(r)$ положительна при всех значениях r ; ортогональность $2p$ - и $2s$ -функций обеспечивается за счет ортогональности их угловых частей.

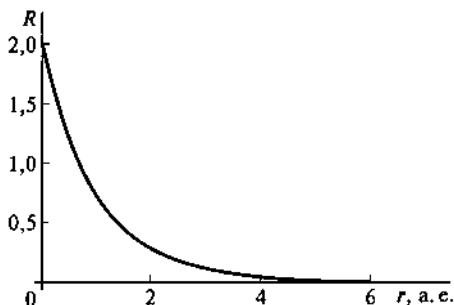


Рис. 8.1

Радиальная часть функции $1s$ орбитали атома водорода

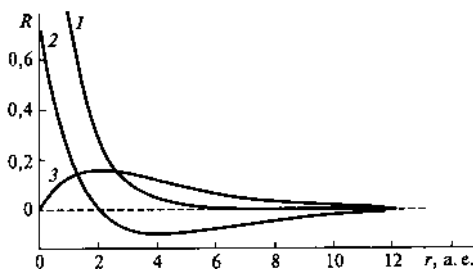


Рис. 8.2

Радиальные части функций $1s$ (1), $2s$ (2) и $2p$ (3) орбиталей атома водорода

Перечислим некоторые закономерности, которые можно получить из анализа этих графиков.

1. Число узлов n_r на кривых $R(r)$ равно $n_r = n - l - 1$.
2. При $r = 0$ s -функции имеют отличное от нуля значение, все остальные функции в этой точке равны нулю.
3. При $r \rightarrow \infty$ функции $R(r)$ асимптотически стремятся к нулю.

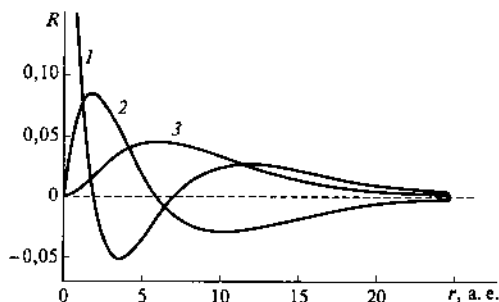


Рис. 8.3

Радиальные части функций 3s (1), 3p (2) и 3d (3) орбиталей атома водорода

Эти правила определяют вид функций $R(r)$ не только для атома водорода и водородоподобных ионов, но и вид радиальных функций для любых, в том числе многоэлектронных, атомов. Разумеется, эти правила не дают возможности определить количественные характеристики этих функций (значение при $r = 0$, положение узлов и максимумов), но они чрезвычайно полезны для понимания поведения атомных волновых функций в молекулярных системах.

Обратимся теперь к распределению электронной плотности в атомах. Вероятность найти электрон в элементарном объеме вблизи точки (r, θ, φ) определяется квадратом модуля волновой функции:

$$\begin{aligned} dw(r, \theta, \varphi) &= R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \equiv \\ &\equiv R_{nl}^2(r) r^2 dr |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega. \end{aligned}$$

Проинтегрировав полученное выражение по углам θ и φ , получим вероятность найти электрон в сферическом слое радиуса r и толщиной dr :

$$dw(r) = R_{nl}^2(r) r^2 dr = P_{nl}^2(r) dr.$$

Здесь введена новая функция $P_{nl}(r) = R_{nl}(r) \cdot r$. Эти функции для 1s–3d электронов изображены на рисунках 8.4, 8.5. Характерная черта всех функций $P_{nl}(r)$ — это наличие нескольких малых максимумов в области вблизи ядра (число которых определяется узловой структурой радиальной части) и одного большого максимума, положение кото-

рого может служить характеристикой «размеров» атомных волновых функций. С увеличением главного квантового числа положение этого главного максимума сдвигается в сторону больших значений r . Причину нетрудно понять: все радиальные функции содержат множитель $e^{-Zr/n}$, при увеличении n экспонента медленнее уменьшается с ростом r : функция становится более диффузной. Наоборот, при фиксированном значении n функция при увеличении заряда ядра становится все более сжатой.

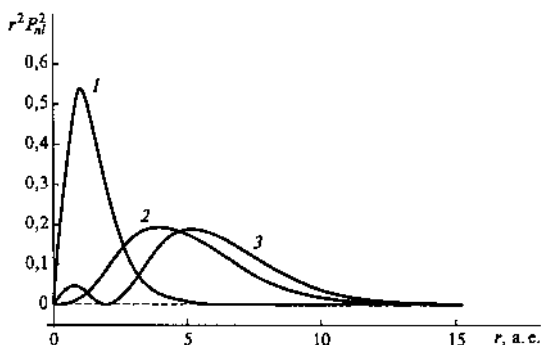


Рис. 8.4

Радиальная зависимость $r^2 R(r)^2$ для функций $1s$ (1), $2s$ (2) и $2p$ (3) атома водорода

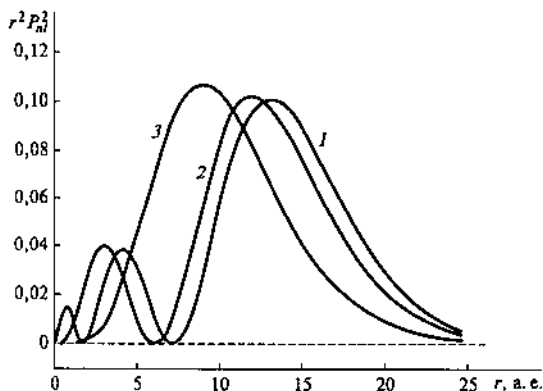


Рис. 8.5

Радиальная зависимость $r^2 R(r)^2$ функций $3s$ (1), $3p$ (2) и $3d$ (3) атома водорода

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Чрезвычайная сложность решений уравнения Шредингера для атомов, молекул и кристаллов вынуждает обратиться к использованию приближенных методов расчета. Наиболее общими являются два подхода — *вариационный метод* и *теория возмущений*.

Вариационный метод. Пусть для системы задан оператор Гамильтона, имеющий только дискретный спектр:

$$\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n. \quad (9.1)$$

Обозначим энергию основного состояния, т. е. состояния с наименьшей энергией, как E_0 . Среднее значение энергии для системы, состояние которой описывается произвольной нормированной функцией Ψ (называемой обычно *пробной* функцией):

$$\bar{E} = E(\Psi) = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau, \quad (9.2)$$

изменяется при изменении (варьировании) функции, входящей в интеграл. Поэтому можно сказать, что $\bar{E} = E(\Psi)$ — это функция от функции или *функционал* (в данном случае функционал полной энергии).

Разложим пробную функцию Ψ в ряд по собственным функциям оператора Гамильтона $\Psi = \sum_n c_n \varphi_n$. Тогда

$$E(\Psi) = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

или

$$E(\Psi) \geq E_0. \quad (9.3)$$

Таким образом, функционал полной энергии имеет нижнюю границу, совпадающую с точной энергией основного состояния системы. В формуле (9.3) знак равенства реализуется только в том случае, если функция Ψ совпадает с функцией основного состояния системы φ_0 , при этом значение функционала полной энергии достигает минимального значения. Отсюда следует, что задачу решения

уравнения Шредингера (9.1) можно свести к задаче поиска такой функции Ψ , которая соответствует минимуму функционала $E(\Psi)$.

Очевидно, что поиск этого минимума желательно проводить систематическим образом, используя при этом аналогию с поведением обычной функции вблизи ее минимума. Требование равенства нулю производной в точке минимума означает, что в области минимума функция при изменении ее аргументов меняется лишь незначительно. Поэтому можно ввести понятие вариации функционала $\delta E(\Psi)$ и сформулировать задачу следующим образом: вариация $\delta E(\Psi)$ должна обращаться в ноль $\delta E(\Psi) = 0$ для всех допустимых вариаций функции Ψ , $\delta\Psi$. Под допустимыми понимаются те вариации, при которых сохраняется нормировка функции Ψ .

Вариации функционала полной энергии связаны с вариациями пробной функции $\delta\Psi$ следующим образом. Заменим в выражении для функционала

$$\bar{E} = E(\Psi) = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$$

функцию Ψ на $\Psi + \delta\Psi$ и будем понимать под δE разность полученных выражений, в которой сохраним только члены, линейные по $\delta\Psi$:

$$\begin{aligned} \delta E &= \int (\Psi + \delta\Psi)^* \hat{H} (\Psi + \delta\Psi) d\tau - \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau + \\ &+ \int \delta\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{H} \delta\Psi d\tau + \int \delta\Psi^* \hat{H} \delta\Psi d\tau - \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \approx \\ &\approx \int \Psi^* \hat{H} \delta\Psi d\tau + \int \delta\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int \delta\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau + \text{к. с.} \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\delta E = \int \delta\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{H} \delta\Psi d\tau.$$

Как видно, варьируя как Ψ^* , так и Ψ , мы получаем сумму выражений, взаимно комплексно сопряженных. Поэтому можно ограничиться варьированием только функции Ψ^* .

Для того чтобы учесть условие сохранения нормировки пробной функции, используем метод неопределенных множителей Лагранжа (см. раздел «Квадратичные формы»), т. е. будем варьировать функционал

$$E'(\Psi) = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau - E \int \Psi^* \Psi d\tau.$$

Варьируя функцию Ψ^* и приравнявая полученную вариацию функционала E' нулю, получаем

$$\begin{aligned}\delta E'(\Psi) &= \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau - E \int \delta \Psi^* \Psi d\tau = \\ &= \int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\tau = 0.\end{aligned}\tag{9.4}$$

При произвольной вариации функции Ψ^* равенство нулю интеграла в уравнении (9.4) будет обеспечено, если равен нулю множитель при $\delta \Psi^*$ в подынтегральном выражении:

$$(\hat{H} - E)\Psi = 0.\tag{9.5}$$

Таким образом, пользуясь вариационным методом, мы получили уравнение Шредингера для стационарного состояния. Еще раз отметим, что варьирование функции Ψ не дает ничего нового:

$$\begin{aligned}\delta E'(\Psi) &= \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi d\tau - E \int \Psi^* \delta \Psi d\tau = \int \Psi^* (\hat{H} - E) \delta \Psi d\tau = \\ &= \left(\int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\tau \right)^* = 0,\end{aligned}$$

и мы снова приходим к уравнению Шредингера (9.5).

Вариационный принцип в случае возбужденных состояний. Все предыдущее рассмотрение было выполнено для случая основного состояния (состояния с наименьшей энергией). В случае возбужденного состояния при варьировании волновой функции необходимо принять во внимание дополнительные условия двух типов: условие нормировки пробной функции и требование, чтобы пробная функция была ортогональна к волновым функциям всех более низко лежащих состояний. Это все больше и больше ограничивает свободу варьирования пробной функции при увеличении номера возбужденного состояния. В пределе (при представлении функции в виде разложения по конечному набору базисных функций) вид функции начинает определяться почти исключительно условиями ортогональности к низшим состояниям, что делает решения все менее и менее точными. Тем не менее можно полагать, что для низших возбужденных состояний получающаяся ошибка будет относительно невелика и вариационный метод может быть использован для приближенного решения уравнения Шредингера для возбужденных состояний.

Существует ряд случаев, когда ортогональность пробной функции к волновой функции основного состояния обеспечивается за счет симметрии (функции имеют разную симметрию или относятся к разным спиновым состояниям). В этом случае под основным состоянием фактически понимается низшее по энергии состояние с данной симметрией или мультиплетностью.

Линейный вариационный метод (метод Ритца). Представим пробную функцию в функциональной форме, содержащей некоторые числовые параметры, например

$$\Psi = c_1 e^{-\alpha_1 x} + c_2 e^{-\alpha_2 x}.$$

Здесь c_1 и c_2 — *линейные*, а α_1 и α_2 — *нелинейные* параметры. Подставив функцию Ψ в выражение для функционала полной энергии, мы представим функционал в виде обычной функции $f(c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2)$ от этих четырех параметров, а минимум функционала будем искать, дифференцируя $f(c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2)$ по параметрам и приравнявая полученные производные нулю:

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial c_2} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \alpha_1} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial \alpha_2} = 0.$$

Если функциональная форма для пробной функции выбрана удачно, то в принципе, найдя минимум функционала полной энергии, можно получить точное решение уравнения Шредингера для основного состояния.

Варьирование нелинейных параметров обычно представляет собой достаточно сложную задачу, поэтому на практике наибольшее распространение получил метод, в котором варьируются только линейные параметры — *линейный вариационный метод* или *метод Ритца*.

Если волновая функция представлена в виде разложения в ряд по базисным функциям χ_i ,

$$\Psi = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i,$$

то функционал полной энергии будет представлять собой квадратичную форму вида

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* H_{ij} c_j.$$

Метод поиска минимума таких форм с учетом дополнительных условий рассмотрен в разделе «Квадратичные формы». Здесь мы вернемся к рассмотрению этой задачи, учтя то, что в практике расчетов обычно используются базисные наборы из функций, которые не являются ортогональными (хотя условие нормировки сохраняется). Введем для базисных функций *интегралы неортогональности* или *интегралы перекрывания* S_{ij} :

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau.$$

Тогда функционал полной энергии с учетом дополнительного условия нормировки пробной функции будет иметь следующий вид:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* H_{ij} c_j - E \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* S_{ij} c_j,$$

где E — неопределенный множитель Лагранжа. Дифференцируя по c_i^* ($i = 1, 2, \dots, M$), получаем систему уравнений

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) \cdot c_j = 0. \quad (9.6)$$

В более подробной записи эта система уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E) \cdot c_1 + (H_{12} - ES_{12}) \cdot c_2 + \dots + (H_{1M} - ES_{1M}) \cdot c_M &= 0, \\ (H_{21} - ES_{21}) \cdot c_1 + (H_{22} - E) \cdot c_2 + \dots + (H_{2M} - ES_{2M}) \cdot c_M &= 0 \\ &\dots \\ (H_{M1} - ES_{M1}) \cdot c_1 + (H_{M2} - ES_{M2}) \cdot c_2 + \dots + (H_{MM} - E) \cdot c_M &= 0. \end{aligned}$$

Как известно, нетривиальное решение системы линейных однородных уравнений получается в том случае, если равен нулю определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных (в данном случае — из коэффициентов c_i)

$$|(H_{ij} - ES_{ij})| = 0,$$

или в более подробной записи

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E)(H_{12} - ES_{12}) \dots (H_{1M} - ES_{1M}) \\ (H_{21} - ES_{21})(H_{22} - E) \dots (H_{2M} - ES_{2M}) \\ \dots \\ (H_{M1} - ES_{M1})(H_{M2} - ES_{M2}) \dots (H_{MM} - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (9.7)$$

Уравнение (9.7) называют *вековым уравнением*. Раскрывая по известным правилам определитель (9.7), получаем уравнение M -й степени относительно E , которое имеет M корней (E_1, E_2, E_M). Подставляя значение первого корня в систему уравнений (9.6), получаем набор коэффициентов $\{c_{i1}\}$, соответствующих этому корню и определяющих волновую функцию состояния с энергией E_1 :

$$\Psi_1 = \sum_{i=1}^M c_{i1} \chi_i.$$

Однако, ввиду однородности системы уравнений (9.6) эти коэффициенты определены лишь с точностью до некоторого общего множителя. Для того чтобы устранить эту неопределенность, используем условие нормировки функции Ψ_1 :

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_{i1}^* S_{ij} c_{j1} = 1.$$

Последовательно действуя аналогичным образом, мы получим наборы коэффициентов для всех состояний системы. Волновая функция состояния с энергией E_n при этом имеет вид

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^M c_{in} \chi_i.$$

Найденные коэффициенты можно объединить в матрицу \mathbf{C} :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} c_{12} \dots c_{1M} \\ c_{21} c_{22} \dots c_{2M} \\ \dots \\ c_{M1} c_{M2} \dots c_{MM} \end{pmatrix}.$$

Волновой функции Ψ_n в этой матрице соответствует n -й столбец, а сама матрица описывает переход от базиса χ_i к функциям Ψ_n :

$$\Psi = \chi \cdot \mathbf{C},$$

где Ψ и χ — строчные матрицы.

Рассмотрим так называемую двухуровневую задачу. Это означает, что базисный набор состоит всего из двух функций

и, следовательно, имеется всего два состояния с энергиями E_1 и E_2 . Эта модельная задача соответствует целому ряду практически важных случаев, таких как энергетические уровни молекулярных орбиталей молекулы водорода, задача о пересечении (точнее, о псевдопересечении) потенциальных кривых двухатомных молекул и ряду других.

Начнем со случая, когда базисные функции χ_1 и χ_2 ортогональны. В этом базисе матрица оператора Гамильтона имеет вид

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}.$$

В квантовой химии базисные функции, как правило, вещественны. Поэтому, учитывая эрмитовость оператора Гамильтона, можно принять $H_{21} = H_{12}$. Система уравнений (9.6) имеет вид

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 &= 0, \\ H_{12}c_1 + (H_{22} - E)c_2 &= 0. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Раскрывая определитель из коэффициентов при неизвестных

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} \\ H_{12} & (H_{22} - E) \end{vmatrix}$$

и приравнивая полученное выражение нулю, получаем квадратное уравнение:

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12})^2 &= \\ = E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - (H_{12})^2 &= 0. \end{aligned}$$

Запишем решение этого уравнения

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} + H_{22}}{2}\right)^2 - H_{11}H_{22} + H_{12}^2} = \\ &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2}. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Рассмотрим сначала случай, когда $H_{11} = H_{22}$. Тогда

$$E_{1,2} = H_{11} \pm H_{12}.$$

В квантово-химических задачах недиагональный элемент гамильтониана часто отрицателен. С учетом этого будем считать, что основному состоянию соответствует

энергия $E_1 = H_{11} + H_{12}$. Подставляя это решение в первое из уравнений (9.8), получим

$$(H_{11} - H_{11} - H_{12})c_1 + H_{12}c_2 = 0$$

или

$$H_{12}c_1 = H_{12}c_2,$$

откуда $c_1 = c_2$. Из условия нормировки $c_1^2 + c_2^2 = 1$ следует, что

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Повторим эту процедуру для второго корня, $E_2 = H_{11} - H_{12}$. Из первого уравнения (9.8) следует, что

$$(H_{11} - H_{11} + H_{12})c_1 + H_{12}c_2 = 0$$

или

$$H_{12}c_1 = -H_{12}c_2.$$

Следовательно, $c_1 = -c_2$ и $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Функции Ψ_1 и Ψ_2 ортогональны:

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau &= \frac{1}{2} \int (\chi_1 + \chi_2)^* (\chi_1 - \chi_2) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \left(\int \chi_1^* \chi_1 d\tau - \int \chi_1^* \chi_2 d\tau + \int \chi_2^* \chi_1 d\tau - \int \chi_2^* \chi_2 d\tau \right) = \frac{1}{2} (1 - 0 + 0 - 1) = 0. \end{aligned}$$

Проверим, является ли матрица оператора Гамильтона, вычисленная в базисе функций Ψ_1 и Ψ_2 , диагональной:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_2 d\tau = \frac{1}{2} \int (\chi_1^* + \chi_2^*) \hat{H} (\chi_1 - \chi_2) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} \left(\int \chi_1^* \hat{H} \chi_1 d\tau - \int \chi_1^* \hat{H} \chi_2 d\tau + \int \chi_2^* \hat{H} \chi_1 d\tau - \int \chi_2^* \hat{H} \chi_2 d\tau \right) = \\ &= \frac{1}{2} (H_{11} - H_{12} + H_{21} - H_{22}) = 0. \end{aligned}$$

Легко проверить, что диагональные матричные элементы равны полученным собственным значениям E_1 и E_2 . Кроме того, сохраняется и след матрицы H :

$$H_{11} + H_{22} = E_1 + E_2.$$

Подведем некоторые итоги. Мы получили, что в рассматриваемом случае имеются два уровня с энергиями и волновыми функциями:

$$E_1 = H_{11} + H_{12}, \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2),$$

$$E_2 = H_{11} - H_{12}, \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2).$$

Было показано, что полученные функции ортогональны, а матрица оператора Гамильтона в базисе этих функций диагональна. Отметим, что функция основного состояния — безузловая, а функция второго состояния имеет один узел, что согласуется с результатами, полученными ранее.

Схема полученных уровней энергии приведена на рисунке 9.1. Эту схему можно интерпретировать следующим образом. Величины H_{11} и H_{22} естественно рассматривать как энергии двух невзаимодействующих подсистем, находящихся в состояниях χ_1 и χ_2 соответственно, а E_1 и E_2 — как энергии состояний, возникших в результате взаимодействия исходных подсистем. При этом недиагональный матричный элемент H_{12} можно рассматривать как меру величины этого взаимодействия. Если H_{12} равен нулю, то взаимодействие отсутствует и не происходит никакого изменения энергий подсистем.

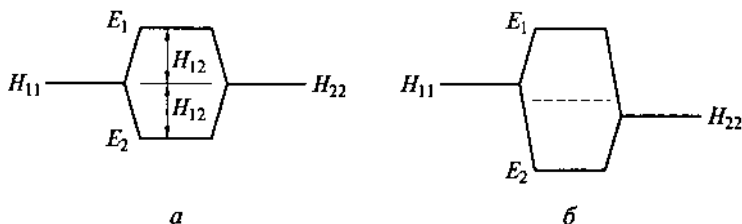


Рис. 9.1

Диаграммы энергетических уровней для гамильтониана:

$$a - H_{11} = H_{22}, \quad б - H_{11} \neq H_{22}.$$

Рассмотрим теперь случай, когда $H_{11} \neq H_{22}$. В результате решения векового уравнения опять получаются два новых энергетических состояния (формула (9.9), рис. 9.2). Интервал между уровнями энергии определяется как недиагональным матричным элементом гамильтониана, так и разностью диагональных элементов. Как видно из рисунка 9.2 взаимодействующие уровни «отталкиваются».

В остальном же отмеченные закономерности можно проследить и в данном случае.

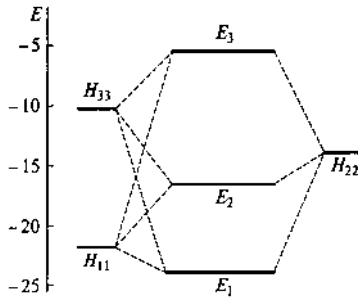


Рис. 9.2

Диаграмма энергий состояний для трехуровневой задачи

Рассмотрим теперь трехуровневую задачу с матрицей оператора Гамильтона

$$\begin{pmatrix} -22 & 0 & -4 \\ 0 & -10 & -6 \\ -4 & -6 & -14 \end{pmatrix}.$$

Путем решения векового уравнения были получены значения уровней энергии и коэффициенты в волновых функциях, приведенные в таблице 9.1 (рис. 9.2).

Таблица 9.1

**Энергии и коэффициенты в волновых функциях
трехуровневой задачи**

Ψ_n	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
E_n	-24,114	-16,554	-5,331
C_1	0,867	-0,477	0,146
C_2	0,195	0,594	0,781
C_3	0,458	0,649	-0,608

Поверхность на рисунке 9.3 была получена путем варьирования C_1 и C_2 при условии, что функция нормирована, т. е. что сумма квадратов всех трех коэффициентов равна единице (напомним, что базисные функции χ_i ортогональны). Положение минимума (-24,11) хорошо согласуется с данными таблицы 9.1.

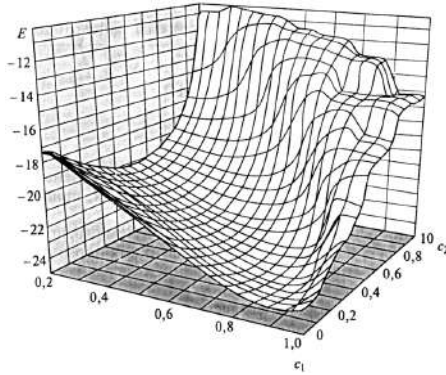


Рис. 9.3

Потенциальная поверхность для основного состояния трехуровневой задачи (варьирование коэффициентов C_1 , C_2)

Кривая на рисунке 9.4 получена путем варьирования коэффициента C_1 при условии ортогональности функции ψ_2 к функции основного состояния и нормировки функции ψ_2 . При заданном значении C_1 это сразу определяет C_2 и C_3 . Полученные значения минимума ($-16,554$) и коэффициентов хорошо согласуются с данными таблицы 9.1. Однако уже в случае второго состояния свобода варьирования пробной функции существенно ограничена, практически мы варьируем не три, а всего один коэффициент.

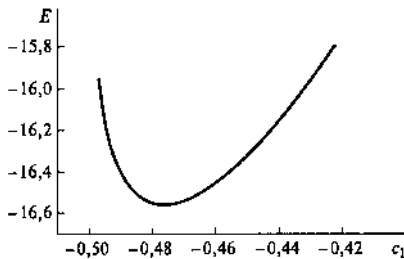


Рис. 9.4

Потенциальная поверхность для второго состояния трехуровневой задачи (варьирование коэффициента C_1)

Это ограничение играет решающую роль при получении решения для третьего состояния: три уравнения (условие нормировки и два условия ортогональности) полно-

стью определяют коэффициенты при базисных функциях, а следовательно, и энергию. Эти особенности применения вариационного метода к возбужденным состояниям метода были кратко рассмотрены ранее.

Остановимся в заключение кратко на влиянии неортогональности базисных функций на результаты расчета (см. уравнения (9.6)). Выпишем формулы для расчета энергий состояний для двухуровневой системы:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}}{1 - S_{12}^2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}}{2(1 - S_{12}^2)} - \frac{H_{11}H_{22}}{(1 - S_{12}^2)} + \frac{H_{12}}{(1 - S_{12}^2)} \right)}.$$

Сравним результаты решения для одной и той же матрицы гамильтониана

$$\begin{pmatrix} -16 & -5 \\ -5 & -12 \end{pmatrix},$$

элементы которой одинаковы для ортогональных или неортогональных базисных функций (примем $S_{12} = 0,3$). Результаты приведены в таблице 9.2.

Таблица 9.2

Зависимость решений для одной и той же матрицы гамильтониана от базиса

Базис	Ортогональный		Неортогональный	
Функция	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_1	Ψ_2
E_n	-19,385	-8,615	-16,010	-11,463
C_1	0,828	0,561	0,984	0,360
C_2	0,561	-0,828	0,050	-1,047

Как видно, неортогональность базисных функций сильно влияет как на энергии, так и на волновые функции получающихся состояний. Так, ряд коэффициентов для «возбужденного» состояния по абсолютному значению может быть даже больше, чем единица. Такая ситуация часто встречается в неэмпирических квантово-химических расчетах.

Варьирование нелинейных параметров. Атом водорода. Перед нами стоят две задачи. Во-первых, показать, как важно выбрать пробную функцию из того же класса,

к которому относится функция точного решения. Во-вторых, подготовить читателя к изучению базисных функций, используемых в современных программах для квантово-химических расчетов.

В главе 8 была рассмотрена задача об атоме водорода. Напомним, что основным является $1s$ -состояние с радиальной функцией $R_{1s}(r) = 2e^{-r}$ (здесь использована атомная система единиц). Энергия основного состояния (также в атомных единицах) равна $-\frac{1}{2}$. Запишем пробную функцию для $1s$ атомной орбитали в виде $R(\zeta, r) = Ne^{-\zeta r}$, где ζ — нелинейный варьируемый параметр, а N — нормировочный множитель. Гамильтониан (также в атомной системе единиц) имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2r^2} - \frac{1}{r}.$$

Учитывая, что при действии оператора \hat{l}^2 на волновую $1s$ функцию ($l = 0$) последняя умножается на ноль, а также то, что угловая часть волновой функции нормирована на единицу, получаем выражение для среднего значения энергии:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{N^2}{2} \int_0^\infty R(\zeta, r) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(\zeta, r)}{\partial r} \right) r^2 dr - \\ &\quad - N^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} R^2(\zeta, r) r^2 dr = \\ &= -\frac{N^2}{2} \left(\int_0^\infty R(\zeta, r) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(\zeta, r)}{\partial r} \right) dr + 2 \int_0^\infty R^2(\zeta, r) r dr \right). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Предварительно найдем нормировочный множитель из условия

$$N^2 \int_0^\infty R^2(\zeta, r) r^2 dr = N^2 \int_0^\infty e^{-2\zeta r} r^2 dr = 1.$$

Интеграл вычисляется с использованием формулы

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}. \quad (9.11)$$

В данном случае $a = 2\zeta$, $n = 2$, а сам интеграл равен $\frac{1}{4\zeta^3}$. Таким образом, нормировочный множитель равен

$N = 2\zeta^{3/2}$. Возвращаясь к равенству (9.10), выполнив дифференцирования в подынтегральных выражениях, учтя значение нормировочного множителя и используя для вычисления интегралов формулу (9.11), получаем

$$\bar{E} = \frac{1}{2}(\zeta^2 - 2\zeta).$$

Дифференцируя полученное выражение по ζ и приравняв производную нулю, получим значение параметра ζ , при котором средняя энергия минимальна: $\zeta(\min) = 1$, $\bar{E}(\min) = -\frac{1}{2}$ (ат.ед.).

Таким образом, в данном случае вариационный метод привел к решению, совпадающему с точным. Подчеркнем, что это стало возможным только вследствие того, что пробная функция относится к тому же классу, что и истинное решение уравнения Шредингера.

Возьмем теперь пробную функцию в виде $R(\alpha, r) = Ne^{-\alpha r^2}$, относящуюся к классу гауссовых функций. При расчете нормировочного множителя и интегралов в выражении (9.10) используются следующие формулы:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-r^2 x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} r^{2n+1}} \sqrt{\pi} \quad (r > 0, n = 1, 2, \dots),$$

$$\int_0^\infty x e^{-r^2 x^2} dx = \frac{1}{2r^2}.$$

В результате получаем следующие выражения для нормировочного множителя и для средней энергии:

$$N^2 = \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2},$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \alpha - \sqrt{\frac{2}{\alpha \pi}}.$$

Минимум $\bar{E}(\min)$ полной энергии достигается при $\alpha = \frac{8}{9\pi}$ и равен

$$\bar{E}(\min) = -\frac{4}{3\pi} = -0,424 \text{ ат. ед.}$$

Таким образом, ошибка в полной энергии равна 0,076 ат. ед. = 2,013 эВ — довольно значительная величина по сравнению с правильным значением −13,6 эВ. Сравнение функций $R(\zeta, r)$ и $R(\alpha, r)$ (рис. 9.5) показывает, что гауссова функция слишком медленно меняется при малых r , но близка к правильной функции при $r > 1$. Ошибка в энергии в основном связана с поведением гауссовой функции в области вблизи ядра.

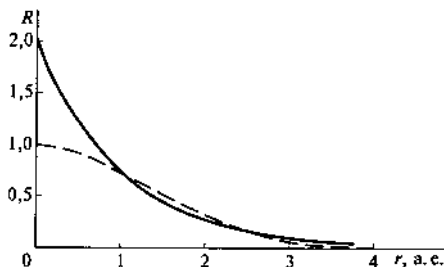


Рис. 9.5

*Сравнение функции 1s атома водорода (сплошная линия)
и оптимизированной гауссовой функции (штриховая линия)*

Математическое отступление: квадратичные формы. Переход от одного представления оператора к другому производится путем преобразования (глава 6):

$$F^{(\psi)} = U^\dagger F^{(\phi)} U. \quad (9.12)$$

Умножим слева обе части этого равенства на U . Учитывая, что $UU^\dagger = I$ (т. е. единичной матрице), получим

$$UF^{(\psi)} = F^{(\phi)} U. \quad (9.13)$$

Пусть в результате преобразования (9.12) получается диагональная матрица. Фактически равенство (9.12) представляет собой систему уравнений для нахождения элементов унитарной матрицы U и собственных значений оператора \bar{F} . Однако, прежде чем двигаться дальше, необходимо сделать несколько замечаний.

Как уже отмечалось, вообще говоря, число собственных значений операторов ничем не ограничено. Поэтому, если бы была возможность диагонализировать матрицу

с бесконечно большим числом строк и столбцов, было бы получено точное решение задачи на собственные значения оператора \bar{F} . На практике естественно использовать матрицы конечного размера, иначе говоря, работать с ограниченным базисом. В этом случае решение может быть лишь приближенным; расширяя размер базиса, можно получать все более точные решения. Мы будем неоднократно возвращаться к этому вопросу, сейчас же вернемся к задаче о диагонализации матриц, используя базисы конечного размера (обозначим число базисных функций через M).

Перепишем уравнение (9.13), введя символ f для диагональной матрицы оператора \bar{F} :

$$FU = Uf.$$

Запишем выражения для μi -го элемента матриц, стоящих в обеих частях равенства ($\mu = 1, 2, \dots, M$)

$$(FU)_{\mu i} = \sum_{v=1}^M F_{\mu v} U_{vi} = (Uf)_{\mu i} = \sum_{k=1}^M U_{\mu k} f_{ki} = \sum_{k=1}^M U_{\mu k} f_{ki} \delta_{ki} = U_{\mu i} f_i.$$

Отсюда получаем искомую систему уравнений

$$\sum_{v=1}^M F_{\mu v} U_{vi} = f_i U_{\mu i} \quad (\mu = 1, 2, \dots, M).$$

Перенеся выражение в правой части налево, получим

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - f_i \delta_{\mu v}) U_{vi} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M). \quad (9.14)$$

Мы не будем сейчас рассматривать метод решения системы уравнений (9.14), заметим лишь, что индекс i можно опустить, так как он нумерует неизвестные f_i и указывает на то, что из матрицы U берутся элементы, стоящие в *одном и том же* столбце:

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - f \delta_{\mu v}) U_v = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M).$$

Рассмотрим теперь другую задачу. Среднее значение физической величины F для состояния, волновая функция которого записано в виде разложения по ортонормированному базису конечного размера $\varphi_\mu \left(\psi = \sum_\mu \varphi_\mu a_\mu \right)$, равно

$$\bar{F} = \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu v} a_v, \quad \sum_{\mu=1}^M |a_{\mu}|^2 = 1.$$

Выражение для \bar{F} представляет собой *квадратичную форму*. Это выражение является функцией коэффициентов a_{μ} , и, следовательно, можно найти минимум этой функции меняя (варьируя) коэффициенты a_{μ} . Однако ситуация осложняется тем, что поиск минимума необходимо вести, учитывая, что должна сохраняться нормировка функции ψ :

$$\sum_{\mu=1}^M |a_{\mu}|^2 = 1.$$

Это обстоятельство легко учесть, если записать выражение для среднего значения в следующей форме:

$$\bar{F} = \frac{\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu v} a_v}{\sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu}}. \quad (9.15)$$

Такая запись эквивалентна работе с нормированной функцией ψ . Теперь мы можем искать минимум функции \bar{F} обычным образом, беря производные от \bar{F} по коэффициентам a_{μ} . При этом можно рассматривать a_{μ}^* и a_{μ} как независимые величины и проводить дифференцирование отдельно по a_{μ}^* или по a_{μ} . В результате будут получаться выражения, связанные между собой знаком комплексного сопряжения.

Итак, продифференцируем функцию (9.15) по a_{μ}^* . Используя обычные правила дифференцирования, получаем

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial a_{\mu}^*} = \frac{\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v}{\sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu}} - \frac{\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu v} a_v}{\left(\sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu} \right)^2} a_{\mu} = \frac{1}{\sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu}} \left(\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v - \bar{F} a_{\mu} \right) = 0,$$

т. е.

$$\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v - \bar{F} a_{\mu} = \sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - \bar{F} \delta_{\mu v}) a_v = 0.$$

Изменяя индекс μ от 1 до M , получаем систему уравнений

$$\sum_{v=1}^M F_{\mu v} - \bar{F} \delta_{\mu v} a_v = 0, \quad (\mu = 1, 2, \dots, M), \quad (9.16)$$

которая имеет такой же вид, что и система уравнений (9.14) для нахождения собственных значений оператора \hat{F} и матрицы U , с помощью которой производится диагонализация матрицы F . Таким образом, две рассмотренные задачи — поиск минимума \bar{F} и нахождение собственных значений оператора \hat{F} — это фактически одна и та же задача, но сформулированная различным образом. Решая систему уравнений (9.16), мы получаем не только наименьшее собственное значение оператора \hat{F} , но и остальные $(M - 1)$ собственных значений. На практике рассмотренный подход применяется для нахождения энергетических уровней системы, т. е. собственных значений оператора Гамильтона, в рамках *вариационного метода*. Очевидно, что если размер базиса велик, то рациональнее использовать процедуру диагонализации матриц, решая задачу на компьютере. Однако для рассмотрения небольших модельных задач удобно иметь дело с небольшими системами уравнений (9.14).

Отметим, что уравнения (9.16) могут быть получены, если взять производные не от функции (9.15)

$$\bar{F} = \frac{\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu v} a_v}{\sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu}},$$

а от разности

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu v} a_v - F \sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu}, \quad (9.17)$$

где F — некоторый неопределенный множитель (*множитель Лагранжа*). Действительно, дифференцируя выражение (9.17) и приравнявая полученное выражение нулю, получим

$$\frac{\partial \left(\sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M a_{\mu}^* F_{\mu\nu} a_{\nu} - F \sum_{\mu=1}^M a_{\mu}^* a_{\mu} \right)}{\partial a_{\mu}^*} = \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu} a_{\nu} - F a_{\mu} = 0,$$

т. е. опять приходим к уравнению (9.14).

Теория возмущений. Случай отсутствия вырождения. Во многих случаях гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W},$$

где \hat{H}_0 — оператор, для которого собственные функции и собственные значения известны (или предполагаются известными), а \hat{W} — оператор возмущения. Этот оператор (или, точнее, вызываемые им эффекты), малы по сравнению с эффектами, связанными с оператором \hat{H}_0 , что подчеркивается наличием малого множителя λ . Вопрос о «малости» оператора \hat{W} не очень прост, в дальнейшем в необходимых местах будут даны соответствующие комментарии. Но обычно предполагается, что вносимое возмущение лишь незначительно изменяет состояние системы, так что для получения решения достаточно лишь несколько уточнить решения, полученные для оператора \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}.$$

Процедура уточнения основана на том, что сначала вводятся наиболее существенные поправки, затем менее значимые, и процедура повторяется до тех пор, пока не будет достигнута желаемая точность. Формально эта идея выражается в том, что решения уравнения Шредингера:

$$\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (9.18)$$

т. е. энергии и волновые функции, записываются в виде:

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (9.19)$$

Здесь и далее малый параметр λ используется для того, чтобы показать порядок малости соответствующих членов. Подставляя разложения (9.19) в уравнение (9.18), получаем

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W})(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots).$$

Приравнивая члены одного порядка малости в обеих частях этого уравнения, мы получим систему уравнений для нахождения поправок к энергии и волновым функциям

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}, \quad (9.20)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \hat{W} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}; \quad (9.21)$$

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(2)} + \hat{W} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}. \quad (9.22)$$

Поправки первого, второго и т. д. порядков к волновой функции $\Psi_n^{(0)}$ мы будем считать ортогональными $\Psi_n^{(0)}$ с точностью до членов первого порядка. Обратимся к уравнениям (9.20), (9.21). Первое из них совпадает с уравнением для невозмущенной задачи. Поэтому начнем анализ с уравнения (9.21) и рассмотрим сначала случай, когда уровень $E_n^{(0)}$ не вырожден. Умножим обе части уравнения на $(\Psi_n^{(0)})^*$ и проинтегрируем. Учитывая, что в силу эрмитовости оператора Гамильтона

$$\int (\Psi_n^{(0)})^* \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} d\tau = \left(\int (\Psi_n^{(1)})^* \hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} d\tau \right)^* = \\ = E_n^{(0)} \left(\int (\Psi_n^{(1)})^* \Psi_n^{(0)} d\tau \right)^* = 0,$$

а также ортогональность функции $\Psi_n^{(0)}$ и поправки к ней первого порядка $\Psi_n^{(1)}$, получаем

$$E_n^{(1)} = \int (\Psi_n^{(0)})^* \hat{W} \Psi_n^{(0)} d\tau = W_{nn}.$$

Таким образом, поправка первого порядка к энергии равна диагональному элементу оператора возмущения и не зависит от поправок к волновой функции.

Представим теперь поправку $\Psi_n^{(1)}$ в виде разложения в ряд по собственным функциям оператора \hat{H}_0 :

$$\Psi_n^{(1)} = \sum' c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)},$$

где штрих у знака суммирования означает, что член с $k = n$ в сумму не включен. Умножим обе части уравнения на $(\Psi_m^{(0)})^*$ и проинтегрируем. В результате получим уравнение

$$\int (\Psi_m^{(0)})^* \hat{W} \Psi_n^{(0)} d\tau + \int (\Psi_m^{(0)})^* \hat{H}_0 \Psi_n^{(1)} d\tau = E_n^{(0)} \int (\Psi_m^{(0)})^* \Psi_n^{(1)} d\tau$$

или

$$W_{ln} + c_m^{(1)} E_m^{(0)} = c_m^{(1)} E_n^{(0)}.$$

Отсюда следует, что

$$c_m^{(1)} = \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

а энергии и волновые функции в первом порядке теории возмущений равны

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + W_{nn}, \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \sum'_m \frac{W_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \end{aligned} \quad (9.23)$$

Приведенная в формуле (9.23) волновая функция нормирована с точностью до членов второго порядка. Считая, что поправки к волновым функциям должны быть малы, получаем условие применимости теории возмущений:

$$|W_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|,$$

т. е. матричные элементы оператора возмущения должны быть малы по сравнению с разностями собственных значений невозмущенной задачи.

Приведем без вывода выражения для поправок второго порядка к собственным значениям и волновым функциям

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{l \neq n} \frac{|W_{nl}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}, \\ \Psi_n^{(2)} &= \sum_{l \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{W_{lk} W_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \Psi_l^{(0)} - \sum_{l \neq n} \frac{W_{nn} W_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \Psi_l^{(0)} - \\ &\quad - \frac{\Psi_n^{(0)}}{2} \sum_{l \neq n} \frac{|W_{ln}|^2}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2}. \end{aligned}$$

В $\Psi_n^{(2)}$ учтены члены, обеспечивающие нормировку функции $\Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)} + \Psi_n^{(2)}$ с точностью до членов второго порядка. В то же время эта функция ортогональна $\Psi_n^{(0)}$ с точностью до членов второго порядка

Теория возмущений. Вырожденные собственные значения. Обозначим собственные функции невозмущенного га-

милтониана, относящиеся к f -кратно вырожденному уровню с энергией $E_n^{(0)}$, как $\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}, \dots, \Psi_f^{(0)}$ (опуская индекс n). Выбор этих функций неоднозначен, так как любая их линейная комбинация также является собственной функцией оператора \hat{H}_0 . Выбор можно сделать определенным, если потребовать, чтобы изменения функций под влиянием приложенного малого возмущения были малыми.

Будем искать правильные функции нулевого приближения следующим образом. Запишем их в виде линейных комбинаций:

$$\Psi = \sum_{i=1}^f c_i \Psi_i^{(0)}$$

и подставим в уравнение

$$(\hat{H}_0 + \hat{W})\Psi = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)})\Psi,$$

где в качестве первого приближения собственное значение оператора \hat{H} взято равным $(E_n^{(0)} + E_n^{(1)})$. Полученное уравнение

$$\sum_{i=1}^f (\hat{W} - E_n^{(1)})c_i \Psi_i^{(0)} = 0$$

умножим слева на $\Psi_l^{(0)}$ ($l=1, 2, \dots, f$) и проинтегрируем, что приводит к уже известному нам вековому уравнению:

$$\sum_{i=1}^f (W_{li} - E_n^{(1)}\delta_{li})c_i = 0,$$

методика решения которого была рассмотрена ранее. Уравнение имеет, вообще говоря, f различных корней $E_{n1}^{(1)}, E_{n2}^{(1)}, \dots, E_{nf}^{(1)}$, т. е. поправок к собственному значению $E_n^{(0)}$. Это означает, что ранее вырожденный уровень перестает быть вырожденным: возмущение «снимает» вырождение (полностью или частично).

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Рассмотрим случай, когда гамильтониан системы можно представить как сумму оператора Гамильтона для некоторого стационарного состояния \hat{H}_0 и зависящего от времени оператора возмущения $\hat{W}(t)$: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t)$. Тогда

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(x, t))\Psi(x, t). \quad (10.1)$$

Запишем решение уравнения (9.24) в виде разложения по собственным функциям оператора H_0 :

$$\Psi(x, t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k^0(x, t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar}.$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (10.1), получим

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \left(\frac{da_k(t)}{dt} \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} - (iE_k / \hbar) a_k(t) \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} \right) = \\ = \sum_k (E_k a_k(t) \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} + \hat{W}(x, t) a_k(t) \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar}) \end{aligned}$$

или

$$i\hbar \sum_k \frac{da_k(t)}{dt} \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} = \sum_k \hat{W}(x, t) a_k(t) \varphi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar}. \quad (10.2)$$

Умножая обе части равенства (10.2) на $(\varphi_m^0(x) e^{-iE_m t / \hbar})^*$ и интегрируя по пространственным переменным, получаем систему уравнений для нахождения коэффициентов разложения $a_m(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{da_m(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k(t) \int \varphi_m^{0*} \hat{W}(x, t) \varphi_k^0(x) dx e^{-i(E_k - E_m)t / \hbar} = \\ = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k(t) W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t}, \end{aligned} \quad (10.3)$$

где $W_{mk}(t)$ — матричный элемент оператора возмущения, а $\omega_{mk} = (E_m - E_k) / \hbar$.

При выводе системы уравнений (10.3) не делалось никаких предположений о величине возмущения, так что эта система является точной.

Приближения теории возмущений можно получить, если учесть малость возмущения, а коэффициенты в виде ряда с последовательно убывающими по порядку величины членами

$$a_k = a_k^{(0)} + a_k^{(1)} + a_k^{(2)} + \dots$$

Подставив этот ряд в уравнение (9.26) и приравнявая члены одного порядка малости, получим уравнения для нахождения $a_k^{(r)}$:

$$\begin{aligned} \frac{da_k^{(0)}}{dt} &= 0; \\ \frac{da_k^{(r+1)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m a_m^{(r)} \cdot W_{mk}(t) \cdot e^{i\omega_{mk}t}. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Будем предполагать, что первоначально система находилась в состоянии с энергией E_i , описываемом собственной функцией $\Psi_i(x, t)$, т. е. $a_k(t=0) = \delta_{ki}$. При этих допущениях уравнение для $a_m(t)$ выглядит следующим образом:

$$\frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t}.$$

Для состояния m ($m \neq i$) решение этого уравнения имеет вид

$$\begin{aligned} a_m^{(1)}(\tau) &= a_m^{(1)}(t=0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} dt = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} dt. \end{aligned} \quad (10.5)$$

Подставим полученные значения коэффициентов $a_m^{(1)}$ в уравнение (10.4):

$$\frac{da_m^{(2)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_k W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} \int_0^t W_{ki}(t') e^{i\omega_{ki}t'} dt'.$$

Интегрируя это уравнение, получаем выражение для коэффициентов a_m во втором приближении (для $m \neq i$):

$$\begin{aligned} a_m^{(2)}(\tau) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} dt + \\ &+ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^\tau W_{mk}(t') e^{i\omega_{mk}t'} dt' \int_0^{t'} W_{ki}(t'') e^{i\omega_{ki}t''} dt''. \end{aligned}$$

Смысл этого выражения достаточно очевиден. Первый член в правой части представляет собой $a_m^{(1)}(\tau)$ (первое борновское приближение), который описывает непосредственное возбуждение $i \rightarrow m$, а второй — малые поправки к $a_m^{(1)}(\tau)$. Эти поправки можно рассматривать как следствие нескольких последовательных событий (например, сначала возбуждения $i \rightarrow k$, а затем перехода $k \rightarrow m$) (второе борновское приближение). Это приближение может оказаться существенным, если, например, матричный элемент $W_{mi}(t)$ равен нулю.

Переходы. Напомним, что мы рассматриваем случай, типичный для проведения эксперимента: первоначально система находится в состоянии с энергией E_i , описываемом собственной функцией $\Psi_i(x, t)$, или, иными словами, $a_k(t=0)=\delta_{ki}$. Таким образом, до начала появления возмущающего взаимодействия вероятность найти систему в состоянии $\Psi_i(x, t)$ равна единице, вероятность же найти систему в любом другом состоянии $k \neq i$ равна нулю. В дальнейшем мы будем полагать, что действие возмущения начинается в момент времени $t=0$: $\hat{W}(t)=0$ при $t < 0$. После начала действия возмущения значения коэффициентов $a_k(t)$ начинают изменяться. Вероятность найти систему в состоянии $k \neq i$, $|a_k(t)|^2$ становится, вообще говоря, отличной от нуля. После окончания действия возмущения (в момент времени τ) эти вероятности (которые формально можно записать как $|a_k(t=\infty)|^2$) далее уже не изменяются (хотя в принципе могут начаться некоторые новые процессы, изменяющие состояние системы: переходы в другие возбужденные состояния, спонтанное излучение энергии, безызлучательные переходы, внутримолекулярный перенос электрона). Таким образом, величина $|a_k(t=\infty)|^2$ определяет вероятность перехода из начального состояния i в состояние m , W_{im} . Записывая эту вероятность с использованием приближения первого порядка, получаем

$$w_{im} = |a_m(t=\infty)|^2 = \left| a_m^{(1)}(\tau=\infty) \right|^2 = \left| \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mi}(t) \cdot e^{i\omega_{mi}t} dt \right|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} W_{mi}^2(\omega_{mi}).$$

Здесь мы учли два обстоятельства. Во-первых, поскольку как само возмущение, так и его матричные эле-

менты отличны от нуля только в интервале времени $0 < t < \tau$, то можно расширить границы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$. Во-вторых, использовано Фурье-преобразование для этих матричных элементов:

$$W_{mi}(\omega_{mi}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi}t} dt.$$

Полученное выражение означает, что в спектре возмущения должна содержаться частота $\omega = \omega_{mi} = (E_m - E_i)/\hbar$.

Рассмотрим теперь некоторые задачи о возбуждениях с разной временной зависимостью. Начнем с задачи о постоянном возмущении, действующим в течение конечного промежутка времени: при $0 < t < \tau$ $\hat{W}(t) = V_0 = \text{const}$. Тогда согласно (9.28):

$$a_m^{(1)}(t > \tau) = -\frac{i}{\hbar} V_0 \int_0^{\tau} e^{i\omega_{mi}t} dt = -\frac{V_0}{\hbar\omega_{mi}} (e^{i\omega_{mi}\tau} - 1) = \frac{V_0(1 - e^{i\omega_{mi}\tau})}{(E_m - E_i)}.$$

Вероятность перехода равна

$$P_{mi}(\tau) = \frac{2V_0^2(1 - \cos(\omega_{mi}\tau))}{(E_m - E_i)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2(\omega_{mi}\tau/2)}{(E_m - E_i)^2 / 2}. \quad (10.6)$$

Рассмотрим теперь переходы под влиянием возмущения, зависящего от времени периодически, $\hat{W}(t) = V_0(x) \times \cos(\omega t) = V_0(x) \times (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2$. В этом случае

$$\begin{aligned} a_m(\tau) &= -\frac{iV_0}{2\hbar} \int_0^{\tau} e^{i\omega_{mi}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) dt = \\ &= -\frac{V_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mi}+\omega)t} - 1}{(\omega_{mi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mi}-\omega)t} - 1}{(\omega_{mi} - \omega)} \right]. \end{aligned} \quad (10.7)$$

В первом слагаемом выражения в квадратных скобках знаменатель обычно велик, в то время как знаменатель во втором слагаемом может быть близок к нулю (при условии близости ω_{mi} и частоты возмущения). Поэтому в формуле (10.7) можно пренебречь первым членом, в результате чего мы получаем выражение, уже встречавшееся выше при рассмотрении задачи о постоянном возмущении. В итоге вероятность перехода равна

$$w_{mi} = \frac{2V_0^2(1 - \cos((\omega_{mi} - \omega)\tau))}{(\omega_{mi} - \omega)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2((\omega_{mi} - \omega)\tau/2)}{(\omega_{mi} - \omega)^2 / 2}. \quad (10.8)$$

Как видно, в обоих рассмотренных случаях зависимость вероятности перехода от времени определяется выражением

$$\frac{\sin^2(xt)}{x^2} = \left(t \frac{\sin(xt)}{tx} \right)^2.$$

Здесь $x = \omega_{mi}/2$ (или $(\omega_{mi} - \omega)/2$), а вид этой функции изображен на рисунке 10.1. Если рассмотреть теперь зависимость вероятности перехода от частоты, то видно, что при близких к нулю разностях частот (при резонансе) вероятность перехода резко возрастает со временем. Зависимость функции вероятности (10.8) от времени в случае резонанса определяется ее пределом при $xt \rightarrow 0$:

$$\lim_{xt \rightarrow 0} \left(\frac{\sin xt}{xt} \right)^2 = \lim_{xt \rightarrow 0} \left(\frac{xt - (xt)^3/6 + \dots}{xt} \right)^2 = 1.$$

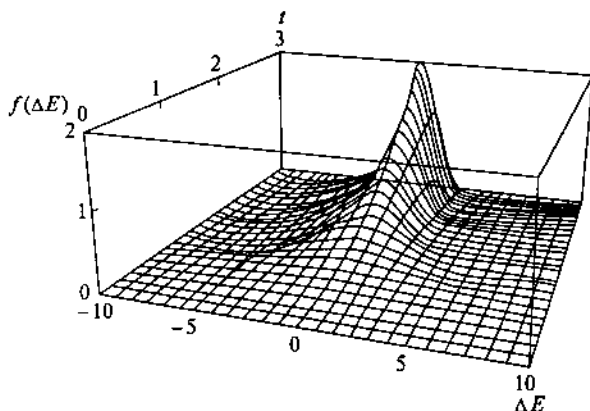


Рис. 10.1

Вид функции $f(E_m - E_i)$ в зависимости от времени.

Таким образом, при резонансе сама вероятность перехода пропорциональна $V_0^2 t^2$. Как ни было мало возмущение (т. е. параметр V_0), при неограниченном возрастании времени вероятность может стать больше единицы. Это означает, что использованные приближения не могут применяться для изучения поведения системы при больших временных интервалах, а сама задача должна быть подвергнута более подробному рассмотрению.

Прежде всего нужно принять во внимание, что поглощаемое молекулярной системой излучение не является монохроматическим. Для вычисления вероятности перехода под действием такого излучения нужно просуммировать вероятности перехода для всех длин волн, входящих в спектр излучения, или, иными словами, взять интеграл от функции, изображенной на рисунке 10.1. Как видно, основной вклад в этот интеграл дает центральный максимум. Площадь под кривой в области максимума можно оценить, приравняв ее площади треугольника с высотой $V_0^2 t^2$ и основанием, длина которого равна расстоянию до первого значения $(\omega_{mi} - \omega)$, для которого функция равна нулю. В этой точке $(\omega_{mi} - \omega)t/2 \equiv \Delta\omega t = \pi$ и $\Delta\omega = 2\pi/t$. Следовательно, площадь треугольника равна $2\pi \cdot V_0^2 t$. Эта величина представляет собой вероятность того, что в момент времени t система будет находиться в состоянии Ψ_m : $P_m(t) = 2\pi \cdot V_0^2 t$. Но реально при проведении эксперимента измеряется не число молекул, перешедших в возбужденное состояние, а скорость процесса, т. е. число переходов в единицу времени, равное

$$W_{i \rightarrow m} = P_m(t)/t = 2\pi \cdot V_0^2.$$

Таким образом, экспериментально определяемая величина, скорость переходов в возбужденное состояние, не зависит от времени.

Вернемся теперь к более детальному рассмотрению задачи о вероятностях переходов. Мы учли то обстоятельство, что поглощаемое излучение не является монохроматическим, но по-прежнему полагаем, что энергия возбужденного состояния равна строго определенному значению E_m^0 . Это неверно уже в силу того обстоятельства, что для рассматриваемых возбужденных состояний энергетические уровни имеют конечную ширину, определяемую соотношением неопределенностей для энергии.

В практике спектроскопических исследований более существенно то, что эксперимент проводится в конденсированной фазе. За счет взаимодействия с окружающей средой энергия молекулярной системы постоянно изменяется, флуктуируя вблизи некоторого среднего значения \bar{E}_m . Число состояний с энергией в интервале от E_m до $E_m + dE_m$ обозначим $dN = \rho(E_m)dE_m$, где $\rho(E_m)$ — плотность

состояний (рис. 10.2). Теперь вероятность перехода в тесно лежащую группу возбужденных состояний равна

$$P(t) = \sum_m P_m(t) = \int \frac{4V_0^2 \sin^2((\omega_{mi} - \omega)t/2)}{(\omega_{mi} - \omega)^2} \rho_n(E_m) dE_m, \quad (10.9)$$

где интегрирование ведется по E_m в тех пределах, в которых расположены уровни энергии рассматриваемой группы состояний («полосы»). В дальнейшем мы заменим dE_m на $\hbar d\omega_{mi}$ и перейдем к интегрированию по частоте (энергии) возбуждения. Будем предполагать, что в пределах полосы возбужденных состояний величина $\rho(E_m)$ меняется слабо и ее можно заменить плотностью состояний для \bar{E}_m . Используем также то обстоятельство, что подынтегральное выражение быстро уменьшается при возрастании $\Delta\omega = (\omega_{mi} - \omega)$; поэтому пределы интегрирования можно расширить от $-\infty$ до $+\infty$, что даст возможность заменить интеграл (10.9) на табличный:

$$\begin{aligned} P(t) &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2((\omega_{mi} - \omega)t/2)}{((\omega_{mi} - \omega)/2)^2} d\omega_{mi} = \\ &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2((\omega_{mi} - \omega)t/2)}{((\omega_{mi} - \omega)t/2)^2} d\omega_{mi}. \end{aligned}$$

Введя обозначение $x = (\omega_{mi} - \omega)t/2$, получим

$$\begin{aligned} P(t) &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2((\omega_{mi} - \omega)t/2)}{((\omega_{mi} - \omega)t/2)^2} d\omega_{mi} = \\ &= 2\hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 dx = 2\pi \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t. \end{aligned}$$

Скорость перехода равна

$$W_{i \rightarrow m} = 2\pi \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m). \quad (10.10)$$

Как видно, скорость перехода, как и ранее, не зависит от времени. Формулу (10.10) в литературе часто называют *золотым правилом Ферми*. Это правило выполняется для большинства случаев, встречающихся в спектроскопических исследованиях. Как видно из вывода этого правила, оно справедливо при использовании теории первого порядка. При молекулярных столкновениях и многих внут-

римомолекулярных процессах это приближение не выполняется, но правило (10.10) по-прежнему может быть использовано, однако матричный элемент возмущения имеет более сложный вид.

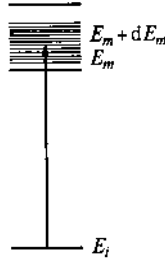


Рис. 10.2

К понятию плотности состояний: число состояний dN в области между E_m и $E_m + dE_m$ равно $\rho(E_m)dE_m$

Вернемся к задаче о переходе между двумя состояниями с энергиями E_i и E_m (формула (10.6)):

$$P_{mi}(\tau) = \frac{2V_0^2(1 - \cos(\omega_{mi}\tau))}{(E_m - E_i)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2((E_m - E_i)\tau/2\hbar)}{(E_m - E_i)^2/2}.$$

Поведение функции

$$f(E_m - E_i) = \frac{\sin^2((E_m - E_i)\tau/2\hbar)}{(E_m - E_i)^2 \tau/2} = \frac{P_{mi}(\tau)}{\tau V_0^2}$$

уже рассматривалось ранее. При очень больших значениях τ она имеет вид (рис. 10.1) очень высокого и узкого пика, высота которого при $\tau \rightarrow \infty$ также стремится к бесконечности, а ширина — к нулю. С этой точки зрения функция $f(E_m - E_i)$ напоминает δ -функцию, введенную в главе 2:

$$\delta(0) = \infty; \quad \delta(x) = 0$$

при $x \neq 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(a)dx = f(a).$$

Отсюда следует, что

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(E_m - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_m - E_i). \quad (10.11)$$

Сравнивая равенства (10.8) и (10.11), получаем выражение для скорости перехода между *двумя* состояниями (в англоязычной литературе такие переходы называют state-to-state переходами):

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 \delta(E_m - E_i). \quad (10.12)$$

Это равенство удовлетворяет требованию закона сохранения энергии и фактически представляет золотое правило в том случае, когда $\rho(E_m) = \delta(E_m)$. В общем случае в формулу (10.10) входит матричный элемент оператора возмущения V_{mi} :

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mi}|^2 \delta(E_m - E_i). \quad (10.13)$$

Расширение полученной формулы на случай периодического возмущения трудности не представляет: достаточно заменить в (10.12) разность энергий на $(E_m - E_i \pm \omega)$:

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mi}|^2 \delta(E_m - E_i \pm \omega). \quad (10.14)$$

В случае $E_m > E_i$ при частоте ω нужно брать знак «минус» (что соответствует $E_m = E_i + \omega$, т. е. происходит поглощение энергии), в противном случае берем знак «плюс», что соответствует $E_m = E_i - \omega$, — происходит излучение энергии. Закон сохранения энергии по-прежнему соблюдается.

Поглощение электромагнитного излучения. Рассмотрим взаимодействие света с длиной волны λ , распространяющейся в направлении \vec{r} , с атомом или молекулой. Будем считать, что свет монохроматичен и поляризован. Оператор возмущения записывается в виде $W(\vec{r}, t) = -e\phi(\vec{r}, t)$, где $\phi(\vec{r}, t) = -E\vec{r}$ — скалярный потенциал. Напряженность электрического поля изменяется следующим образом: $E(\vec{r}, t) = E_0 \cos(\omega t - 2\pi\vec{r}/\lambda)$.

В химической практике длина волны лежит в пределах от 1000 нм (инфракрасное излучение) ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см} = 10 \text{ \AA}$) до 100 нм (дальний ультрафиолет). Таким образом, даже в случае коротковолнового ультрафиолетового излучения длина волны во много раз больше, чем типичные размеры молекул (от нескольких ангстрем до десятков ангстрем). Поэтому в пределах молекулярной сис-

темы фаза волны меняется незначительно. Если принять, что начало координат находится в центре системы, слагаемым $2\pi\vec{r}/\lambda$ можно пренебречь. Оператор возмущения принимает вид

$$W(\vec{r}, t) = -eE_0\vec{r} \cos(\omega t).$$

Для определения скорости переходов под действием световой волны (формула (9.37)) нужно вычислить матричный элемент оператора возмущения V_{mi} , равный в данном случае

$$V_{mi} = E_0 \int \Psi_m^*(-e\vec{r})\Psi_i d\tau. \quad (10.15)$$

Таким образом, вероятность перехода определяется матричным элементом *дипольного момента перехода*, который сводится к матричному элементу радиуса-вектора. В формуле (10.15) предполагается, что Ψ_m , Ψ_i — многоэлектронные функции конечного и начального состояний, а интегрирование ведется по координатам и спиновым переменным всех электронов. Сам же оператор возмущения является *одночастичным*, т. е. световая волна воздействует на каждый электрон по отдельности.

Рассмотренное взаимодействие световой волны с атомом или молекулой называется *дипольным*. Поглощение света не будет происходить, если матричный элемент дипольного момента перехода равен нулю. В случае если длина волны мала по сравнению с размерами молекулярной системы, необходимо учесть изменение фазы волны в пределах этой системы. В этом случае матричный элемент V_{mi} может быть представлен в виде ряда, первым членом которого является матричный элемент дипольного взаимодействия (10.15), а последующие — матричные элементы более высоких мультипольных (и в первую очередь квадрупольного) электростатических взаимодействий, а также магнитного взаимодействия. Как правило, вероятности (интенсивности) таких переходов гораздо меньше, чем дипольных переходов.

СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

11.1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ

Симметрия системы определяется совокупностью *операций симметрии* — тех перемещений, при которых молекула совмещается сама с собой, т. е. изменения заключаются в том, что некоторые атомы обмениваются своими позициями. При этом меняться местами могут только атомы одного типа (одного и того же элемента). *Элементы симметрии* — это (воображаемые) оси вращения, плоскости и точки, которые служат основой для выполнения операций симметрии — вращений вокруг осей, отражений в плоскостях и точках.

Элементы и операции симметрии связаны друг с другом, однако если элементы симметрии — это геометрические объекты (оси (линии), плоскости или точки), то операции симметрии — это некоторые действия, производимые над молекулой.

Ось называют *осью n -го порядка*, если молекула совмещается сама с собой при повороте на угол $360/n$ градусов. После поворота на 360° все атомы в молекуле возвращаются на свои исходные позиции. Примеры:

- ось второго порядка в молекуле воды;
- ось третьего порядка в молекуле аммиака;
- ось четвертого порядка — плоский квадратный комплекс;
- ось пятого порядка — ферроцен;
- ось шестого порядка — бензол.

Операция отражения в плоскости заключается в следующем: из точки на плоскость опускается перпендикуляр: отраженная точка лежит на продолжении перпендикуляра (рис. 11.1)

При инверсии в некоторой точке (которую можно рассматривать как точку начала декартовых координат) все координаты меняют знак: $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ (рис. 11.2).

Для молекулярных систем при действии всех перечисленных операций симметрии имеется по крайней мере

одна точка, положение которой не меняется. Поэтому эти операции можно охарактеризовать как *точечные операции симметрии*. Этим молекулярные системы отличаются от кристаллов, в которых некоторые элементы симметрии соответствуют трансляциям на некоторый вектор. При этом ни одна из точек не сохраняет свое положение.

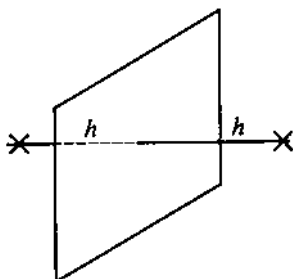


Рис. 11.1

К понятию отражения в плоскости

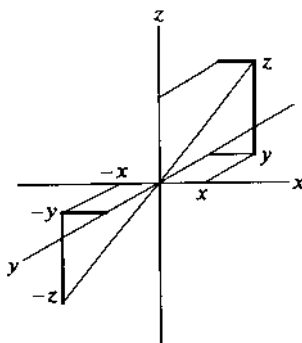


Рис. 11.2

Отражение в центре инверсии

11.2. ТЕОРИЯ ГРУПП

Группой G называют совокупность (конечную или бесконечную) элементов, для которых выполняется ряд условий (групповых постулатов). Будем обозначать элементы группы латинскими буквами A, B, C, \dots . Число элементов h , образующих группу, называется *порядком группы*. Элементы группы обладают следующими свойствами.

1. Определено *произведение* (или *композиция*) или закон, согласно которому каждой паре элементов группы A и B единственным образом ставится в соответствие элемент C этой же группы: $AB = C$. Если результат произведения не зависит от порядка элементов ($AB = BA$), то группа называется *абелевой*. Произведение произвольного числа элементов группы также является одним из элементов группы.

2. Для произведения элементов выполняется закон ассоциативности: $ABCDF = A(BC)DF = AB(CD)F = A(BCD)F \dots$ Это означает, что внутри произведения элементы можно группировать произвольным образом (при условии сохранения порядка сомножителей).

3. Среди элементов группы имеется *единичный элемент* (E), для которого выполняются следующие равенства: $AE = EA = A$, где A — произвольный элемент группы.

4. Для каждого элемента группы A имеется элемент, *обратный* ему, A^{-1} , определяемый следующим образом: $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Набор, составленный из части элементов группы G с тем же законом умножения (произведением) и образующий группу, называют *подгруппой* группы G . Оставшиеся элементы группы G не могут образовать подгруппу, в частности потому, что среди них не имеется единичного элемента. Две группы G и F называются *изоморфными*, если каждому элементу одной группы A может быть однозначно сопоставлен один элемент A' другой группы. При этом если $AB = C$, то $A'B' = C'$. Если же нескольким элементам одной группы может быть сопоставлен один элемент другой группы, то между этими группами существует отношение *гомоморфизма*.

Термин «произведение» не следует соотносить с обычным понятием умножения. Вкладываемый в него смысл зависит от природы элементов группы и должен быть конкретизирован для каждого индивидуального случая. Проиллюстрируем это на примере нескольких групп.

Группа, элементами которой является набор всех целых чисел, включая ноль. Групповым произведением является операция сложения, а единичным элементом — ноль. Элемент, обратный I , — число I , взятое с обратным знаком. Это бесконечная абелева группа.

Набор всех рациональных чисел за исключением нуля образует бесконечную абелеву группу, для которой групповое произведение совпадает с обычным произведением. Единичный элемент — 1, элемент, обратный a — $1/a$. Положительные рациональные числа образуют подгруппу этой группы. Отрицательные рациональные числа группы не образуют.

Элементы симметрии молекулярных систем также образуют группы. Каждому элементу R_i группы G ставится в соответствие квадратная матрица размерности n , $\Gamma(R_i)$, такая, что произведению любых двух элементов группы соответствует произведение соответствующих им матриц. Группа матриц $\Gamma(R_i)$ образует *представление* группы G . Набор из n функций, взаимное преобразование которых описывают матрицы $\Gamma(R_i)$, называют базисом представления. Число n называется размерностью представления. Сумму диагональных элементов матрицы $\Gamma(R_i)$ называют характером операции R_i , $\chi(R_i)$, в представлении Γ . Совокупность характеров операций данного представления называют характером представления.

Группа перестановок. Рассмотрим совокупность n объектов, перенумерованных целыми числами от 1 до n . Из этих объектов можно построить $n!$ последовательностей, называемых *перестановками*. Перестановки могут быть четными или нечетными в зависимости от числа транспозиций — преобразований перестановки, в результате которой два объекта (числа) меняются местами. Будем обозначать перестановки посредством символа

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_n \end{pmatrix},$$

где i_k — число, которое в результате перестановки занимает место числа k . Произведение перестановок $P_2 P_1$ также есть перестановка, которая определяется как выполнение сначала перестановки P_1 , а затем перестановки P_2 . Обратным элементом для перестановки P является такая перестановка, которая возвращает числа в их исходные положения. Группы перестановок из n чисел обозначают символами π_n .

Сопряженные элементы и классы. Два элемента A и B группы G относятся к одному классу, если имеется такой элемент X группы G , что $X^{-1} \cdot A \cdot X = B$.

Иначе говорят, что элемент B получается из элемента A в результате преобразования подобия с элементом X . Такие элементы A и B называются сопряженными. Совокупность сопряженных элементов образует класс.

К одному классу относятся такие операции симметрии, которые эквивалентны в том смысле, что они взаимно заменяют друг друга при различном выборе системы координат. Такие операции связаны или с одним элементом симметрии (например, вращением на разные углы вокруг одной и той же оси) или же связаны с элементами симметрии, которые меняются местами при преобразованиях симметрии молекулы (например, отражения в разных плоскостях σ_i в молекуле аммиака).

11.3. НАБОР ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

При определении группы природа образующих ее элементов определена не была. Выше были приведены примеры групп, элементами которых были целые или рациональные числа.

Начнем рассмотрение с одной из самых простых и наглядных групп: группы, построенной из элементов симметрии молекулы воды. Для молекулы воды имеются следующие элементы симметрии (рис. 11.3): ось второго порядка, совпадающая с биссектрисой угла H_1-O-H_2 ; две плоскости симметрии — плоскость xz (в которой лежит молекула) и плоскость yz . Этим элементам симметрии соответствуют три операции симметрии — поворот вокруг оси на 180° (этот элемент обозначают C_2) и отражения в плоскостях xz (σ_{xz}) и yz (σ_{yz}). Вместе с единичным элементом E (отсутствие каких-либо действий) эти элементы (т. е. операции симметрии) образуют абелеву группу C_{2v} порядка $h = 4$. Символ v указывает на наличие двух *вертикальных плоскостей отражения*. Для этой группы произведение элементов определено как их последовательное выполнение. Так, запись произведения элементов $\sigma_{yz} \cdot C_2$ означает, что сначала производится поворот на 180° , а затем отражение в плоскости yz . Результатом будет то, что атом кислорода не изменит своего положения, а атомы водорода вернуться в исходные положения, т. е.

никаких изменений не произойдет. Однако тем же набором элементов симметрии, что и молекула воды, обладает молекула дихлорметана, CH_2Cl_2 . Если применить те же операции к этой молекуле, то атомы водорода действительно вернутся в исходные положения, но атомы хлора поменяются местами. Результат будет тем же, что и при одной операции симметрии — отражении в плоскости σ_{xz} . Таким образом, $\sigma_{yz} \cdot C_2 = \sigma_{xz}$. Перебирая все возможные сочетания операций симметрии, мы каждый раз будем находить, что последовательное выполнение двух операций симметрии дает тот же результат, что и действие какой-либо одной операции симметрии. Результаты такого анализа можно представить в виде таблицы группового умножения (табл. 11.1).

Таблица 11.1

Таблица группового умножения для точечной группы C_{2v}

	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2	C_2	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_2
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	C_2	E

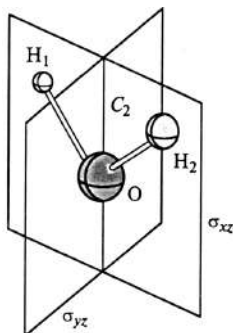


Рис. 11.3

Элементы симметрии молекулы воды

При построении этой таблицы предполагалось, что первой выполняется операция, приведенная в верхней строчке, а затем операция, приведенная в первом столбце. Из таблицы видно, что:

1) групповое умножение (произведение) как последовательное выполнение операций симметрии удовлетворяет требованию, чтобы результатом произведения был бы один из элементов набора (т. е. одна из операций симметрии);

2) в набор входит единичный элемент — отсутствие каких-либо действий;

3) каждый элемент имеет обратный элемент, совпадающий с ним самим;

4) порядок элементов в произведении не влияет на результат.

Таким образом, набор, состоящий из перечисленных в таблице 11.1 групповых произведений операций симметрии, образует группу (точечную группу C_{2v}). Помимо молекул воды и дихлорметана, эта точечная группа описывает свойства симметрии и многих других молекул (например, формальдегида, $\text{cis}[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ и др.) (рис. 11.4).

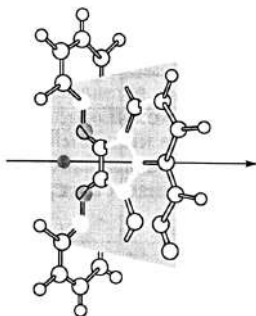


Рис. 11.4

Ось второго порядка и одна из плоскостей симметрии для молекулы 1,2-бис[(фенил)амино]ацетилена (точечная группа C_{2v})

Рассмотрим теперь множество из четырех матриц размерности 5:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\Gamma(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_{yx}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (11.1)$$

Эти четыре матрицы образуют группу:

1) перемножение любых двух матриц дает одну из матриц, входящих в это множество, т. е. в данном случае групповое умножение — это умножение матриц согласно правилам действий с матрицами;

2) единичный элемент — матрица $\Gamma(E)$;

3) умножение каждой матрицы на себя дает единичную матрицу, т. е. каждая матрица имеет обратную матрицу (совпадающую с этой матрицей).

Проверка показывает, что таблица группового умножения для группы с элементами $\Gamma(E)$, $\Gamma(C_2)$, $\Gamma(\sigma_{xz})$, $\Gamma(\sigma_{yz})$ совпадает с таблицей 11.1 групповых произведений группы C_{2v} . Это означает, что эта группа изоморфна рассмотренной ранее группе C_{2v} , а матрицы $\Gamma(R_i)$ образуют *представление* группы C_{2v} (точнее, одно из возможных представлений). Напомним, что природа элементов этих двух групп совершенно различна: в одном случае это некоторые действия (операции симметрии), в другом — квадратные матрицы. Можно, очевидно, предложить и группы, природа элементов которых иная, но которые изоморфны группам C_{2v} и группе матриц $\Gamma(R_i)$. Среди всех таких возможных групп группа $\Gamma(R_i)$ занимает особое место — ее элементы являются матричными объектами и поэтому очень удобны для работы в области теоретической физики и химии.

Согласно определению представления группы, матрицы $\Gamma(R_i)$ должны соответствовать операциям симметрии. Более конкретно, матрицы (11.1) имеют следующий физический смысл: они описывают результаты перестановки атомов при операциях симметрии точечной группы C_{2v} . Действительно, при повороте молекулы дихлорметана на 180° вокруг оси второго порядка меняются местами атомы водорода (1 и 2) и хлора (3 и 4). Формально это можно описать, как результат умножения матрицы $\Gamma(C_2)$ на столбцовую матрицу, элементами которой являются номера атомов:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 2 \\ 5 \\ 4 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, матрицу $\Gamma(C_2)$ можно сопоставить элементу группы C_{2v} — повороту вокруг оси. Аналогично можно показать, что матрицы $\Gamma(\sigma_{xz})$ и $\Gamma(\sigma_{yz})$ соответствуют операциям отражения в плоскостях xz и yz . Отметим, что элементы матриц $\Gamma(E)$, $\Gamma(C_2)$, $\Gamma(\sigma_{xz})$, $\Gamma(\sigma_{yz})$ равны или единице, или нулю. Представления, реализуемые матрицами такого вида, называют *перестановочными*. Характеристики этих матриц равны числу атомов, остающихся на своих местах при операциях симметрии.

Набор из четырех матриц:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(\sigma_{xz}) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

тоже образует группу, эти матрицы описывают результаты действия операций симметрии группы на три p -функции атома кислорода, например:

$$(p_x \quad p_y \quad p_z) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (-p_x \quad -p_y \quad p_z).$$

В точечной группе C_{2v} каждый элемент группы образует класс.

11.4. ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА МОЛЕКУЛЫ АММИАКА. ПРИВОДИМЫЕ И НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Точечная группа молекулы аммиака содержит шесть элементов: единичный E (отсутствие каких-либо действий), поворот на 120° против часовой стрелки (C_3), поворот на 240° против часовой стрелки (C_3^2) и три отражения

в вертикальных плоскостях, каждая из которых проходит через атом азота, один из атомов водорода и ось третьего порядка ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) (рис. 11.5). Такая точечная группа обозначается символом C_{3v} .

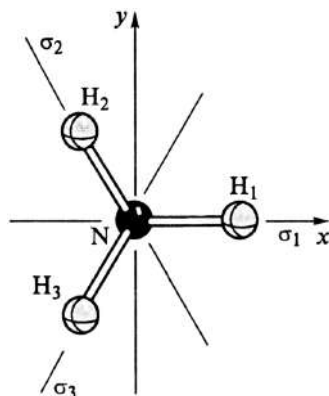


Рис. 11.5

Элементы симметрии молекулы аммиака

Таблица группового умножения приведена в таблице 11.2.

Таблица 11.2

Таблица группового умножения для точечной группы C_{3v}

	E	C_3	(C_3^2)	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	(C_3^2)	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	(C_3^2)	E	σ_3	σ_1	σ_2
(C_3^2)	(C_3^2)	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	(C_3^2)
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	(C_3^2)	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	(C_3^2)	E

Как видно из таблицы, каждое отражение в плоскости является своим собственным обратным элементом. Элементом, обратным повороту на 120° , является поворот на 120° в противоположном направлении, результат которого совпадает с результатом поворота на 240° . Таким образом, элементы C_3 и (C_3^2) образуют пару взаимно обратных элементов. Группа C_{3v} — неабелева.

Рассматривая перестановки атомов при операциях симметрии, можно построить перестановочное представление группы C_{3v} аналогично тому, как это было сделано для группы C_{2v} . Также можно построить и набор матриц, описывающих преобразование атомных орбиталей азота при операциях симметрии:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(C_3^2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(\sigma_2) &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (11.2)$$

Как видно, орбиталь $2p_z$ при всех операциях симметрии остается неизменной, а орбитали $2p_x$ и $2p_y$ преобразуются друг через друга согласно правилам изменения векторов при поворотах. Набор матриц $\Gamma(R)$ (11.2) является представлением группы C_{3v} в том смысле, что он позволяет математически представить действие операций симметрии на атомные орбитали. Как отмечалось выше, перестановочное представление описывает обмен позиций атомов при этих же операциях. Таким образом, группе может соответствовать целый ряд представлений, содержащих матрицы разного размера и вида. Представление (11.2) описывает преобразование $2p$ -орбиталей азота. Очевидно, что в случае молекулы PH_3 эти же матрицы будут описывать отдельно преобразования $2p$ - и $3p$ -орбиталей атома фосфора. Для того чтобы описать преобразование набора всех шести ($2p$ и $3p$) орбиталей необходимо использовать матрицы размером 6×6 , имеющие блочно-диагональный вид. Так, матрица $\Gamma(C_3)$ приобретет вид:

$$\Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что преобразования $3d$ -орбиталей будут описываться матрицами, которые, вообще говоря, не совпадают с матрицами (11.2). Таким образом, вид матриц, образующих некоторое представление, определяется *базисом* данного представления.

Матрицы (11.2) также имеют блочно-диагональный вид. Каждую из них можно представить как объединение двух матриц: одной размером 2×2 , которая показывает, как преобразуются орбитали $2p_x$ и $2p_y$, и единичной матрицы (1), которая соответствует поведению функции $2p_z$, остающейся при всех операциях симметрии неизменной:

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \\ \Gamma(C_3^2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \\ \Gamma(\sigma_2) &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \Gamma(\sigma_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \end{aligned} \tag{11.3}$$

и

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= (1), \quad \Gamma(C_3) = (1), \quad \Gamma(C_3^2) = (1), \\ \Gamma(\sigma_1) &= (1), \quad \Gamma(\sigma_2) = (1), \quad \Gamma(\sigma_3) = (1). \end{aligned} \tag{11.4}$$

Таким образом, множество матриц (11.2) можно заменить двумя наборами матриц меньшего размера (11.3) и (11.4). Дальнейшее уменьшение размера матриц (11.3) и (11.4) не представляется возможным — $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали азота в молекуле аммиака смешиваются при некоторых (хотя и не при всех) операциях симметрии. Говорят, что представление (11.2) является *приводимым*, а представления (11.3) и (11.4) — *неприводимыми*.

Теория групп предсказывает, что для точечной группы C_{3v} существует еще одно одномерное неприводимое представление вида

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= (1), \quad \Gamma(C_3) = (1), \quad \Gamma(C_3^2) = (1), \\ \Gamma(\sigma_1) &= (-1), \quad \Gamma(\sigma_2) = (-1), \quad \Gamma(\sigma_3) = (-1). \end{aligned} \quad (11.5)$$

Так как $1s$ - и $2s$ -орбиталь атома азота при любых операциях симметрии остается неизменной, то преобразования этих орбиталей при операциях симметрии точечной группы C_{3v} описываются тем же набором из шести единичных матриц (11.4), которые передают свойства орбитали $2p_z$. Таким образом, функции $1s$, $2s$, $2p_z$ при проведении операций симметрии ведут себя одинаковым образом, т. е. их свойства симметрии (или просто симметрия) одинаковы и могут быть переданы набором матриц, относящихся к неприводимому представлению (11.4).

Матрицы $\Gamma(R)$ (11.3), показывающие преобразования пары орбиталей — $2p_x$ и $2p_y$, описывают также трансформационные свойства орбиталей $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, центрированных на атоме азота (или фосфора). Говорят, что каждая пара из этих функций преобразуется по одному и тому же неприводимому представлению. Более того, функции $2p_x$ и $3d_{xz}$ преобразуются в соответствии с элементами первого, а функции $2p_y$ и $3d_{yz}$ — в соответствии с элементами второго столбцов матриц (11.3). Функции, преобразующиеся по элементам одного и того же столбца, обладают одинаковой симметрией. Таким образом, неприводимое представление полностью описывает симметрию волновых функций (в данном случае атомных орбиталей). Преобразование базиса приводит к изменению вида матриц соответствующего неприводимого представления. Представления, связанные унитарным преобразованием, называют эквива-

лентными. При этом для каждой из преобразованных матриц характер элемента группы сохраняется.

Атомные орбитали атома азота преобразуются согласно неприводимым представлениям — двумерному (11.3) и одномерному (11.4). В то же время преобразование s атомов водорода происходит в соответствии с обменом позициями атомов водорода, т. е. согласно перестановочному представлению (11.1) размерности 3. Поскольку неприводимые представления группы C_{3v} имеют размерности 1 и 2, то представление (11.1) является приводимым. Это означает, что из базисных функций перестановочного представления (11.1) желательно построить такие линейные комбинации, которые преобразовывались бы по неприводимым представлениям группы C_{3v} — симметризованные функции (орбитали). Если такое преобразование возможно, то говорят, что приводимое представление может быть разложено по неприводимым представлениям. Число функций, относящихся к неприводимому представлению α , показывает, сколько раз данное неприводимое представление содержится в приводимом. Это число, m_α , рассчитывается по формуле

$$m_\alpha = \frac{1}{h} \sum_{R_i} \chi(R_i) \cdot \chi^\alpha(R_i), \quad (11.6)$$

где $\chi(R_i)$ и $\chi^\alpha(R_i)$ — характеры приводимого и неприводимого представлений.

Далее, для неприводимых представлений построение симметризованных функций производится следующим образом. Выбирают одну из базисных функций приводимого представления и действуют на нее *операторами проектирования* (11.7), число которых равно квадрату размерности неприводимого представления:

$$\varepsilon_{ik}^\alpha = \frac{f_\alpha}{h} \sum_R \Gamma_{ik}^\alpha(R) \cdot \hat{R} \quad (i, k = 1, \dots, f_\alpha). \quad (11.7)$$

Для построения набора симметризованных функций, преобразующихся по данному неприводимому представлению, необходимо использовать операторы с фиксированным вторым индексом.

Если матрицы неприводимого представления недоступны, можно использовать формулу, в которой присутствуют характеры неприводимого представления:

$$\varepsilon^\alpha = \frac{f_\alpha}{h} \sum_R \chi^\alpha(R) \cdot \hat{R}. \quad (11.8)$$

В квантовой химии неприводимые представления обозначаются буквами латинского алфавита согласно следующим правилам. Одномерные представления — буквами a и b , двумерные — буквой e , а трехмерные — буквой t . Если имеется несколько представлений одной и той же размерности, то вводится нижний индекс 1, 2 ... (b_1, b_2). Если базисные функции не меняются при операции инверсии, то добавляется индекс g , в противном случае — индекс u (t_{1g}, t_{2u}). Для линейных молекул неприводимые представления обозначаются греческими буквами: σ — для одномерных представлений, π, δ ... — для двумерных представлений. Как правило, симметрия одноэлектронных функций (молекулярных орбиталей) записывается строчными, а многоэлектронных функций — прописными буквами.

Пример. Построим симметризованные орбитали атомов водорода для молекулы аммиака. Базисными функциями представления являются $1s$ функции этих атомов, обозначим их s_1, s_2 и s_3 . В таблице 11.3 приведены характеристики приводимого в базисе этих функций и трех неприводимых представлений точечной группы C_{3v} .

Таблица 11.3

**Характеры неприводимых и приводимого представления
(точечная группа C_{3v})**

Элемент/неприводимое представление	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
a_1	1	1	1
a_2	1	1	-1
e	2	-1	0
Приводимое представление	3	0	1

По формуле (11.8) получаем кратности вхождения неприводимых представлений в приводимое:

$$m(a_1) = \frac{1}{6}(3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1,$$

$$m(a_2) = \frac{1}{6}(3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1)) = 0,$$

$$m(e) = \frac{1}{6}(3 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1) = 1.$$

Выберем в качестве исходной базисной функции орбиталь s_1 . Напомним, что при операциях симметрии эта функция преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}\hat{E}s_1 &= s_1, \quad \hat{C}_3s_1 = s_2, \quad \hat{C}_3^2s_1 = s_3, \quad \hat{\sigma}_1s_1 = s_1, \\ \hat{\sigma}_2s_1 &= s_3, \quad \hat{\sigma}_3s_1 = s_2.\end{aligned}$$

Подставляя в формулу (11.7) значения матричных элементов $\Gamma_{11}(R)$ неприводимого представления a_1 , получаем

$$\varepsilon_{11}^{a_1}s_1 = \frac{1}{6}(1 \cdot s_1 + 1 \cdot s_2 + 1 \cdot s_3 + 1 \cdot s_1 + 1 \cdot s_3 + 1 \cdot s_2) = \frac{1}{3}(s_1 + s_2 + s_3).$$

Полагая, что перекрывание между $1s$ -орбиталями атомов водорода мало, получаем нормированную симметризованную функцию:

$$\varphi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_1 + s_2 + s_3).$$

Получим теперь две симметризованные орбитали неприводимого представления e . Подставляя в формулу (11.7) значения матричных элементов $\Gamma_{11}(R)$ матриц (11.3), получаем

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11}^e s_1 &= \frac{2}{6} \left(1 \cdot s_1 + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot s_2 + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot s_3 + 1 \cdot s_1 + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot s_3 + \left(-\frac{1}{2}\right) \cdot s_2 \right) = \\ &= \frac{1}{3}(2s_1 - s_2 - s_3).\end{aligned}$$

Используем теперь оператор проектирования ε_{21}^e

$$\begin{aligned}\varepsilon_{21}^e s_1 &= \frac{2}{6} \left(0 \cdot s_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_3 + 0 \cdot s_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_3 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_2 \right) = \\ &= \frac{\sqrt{3}}{3}(s_2 - s_3).\end{aligned}$$

Нормируем полученные функции:

$$\varphi(e_x) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_1 - s_2 - s_3), \quad \varphi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3). \quad (11.9)$$

Проверим, что эти функции действительно образуют базис двумерного представления E , т. е. преобразуются по матрицам (11.3). Рассмотрим, например, поворот на 120° против часовой стрелки. Так как при этом повороте

$\hat{C}_3 s_1 = s_2$, $\hat{C}_3 s_2 = s_3$, $\hat{C}_3 s_3 = s_1$, то это преобразование приводит к следующему результату:

$$\hat{C}_3 \varphi(e_x) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_2 - s_3 - s_1) = \varphi'(e_x),$$

$$\hat{C}_3 \varphi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_3 - s_1) = \varphi'(e_y).$$

С другой стороны, результатом поворота будет преобразование функции $\varphi(e_x)$ и $\varphi(e_y)$ в соответствии с матричным умножением:

$$\begin{aligned} (\varphi'(e_x) \quad \varphi'(e_y)) &= (\varphi(e_x) \quad \varphi(e_y)) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \\ &= \left(-\frac{1}{2}\varphi(e_x) + \frac{\sqrt{3}}{2}\varphi(e_y), -\frac{\sqrt{3}}{2}\varphi(e_x) - \frac{1}{2}\varphi(e_y) \right) = \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}(2s_2 - s_1 - s_3), \frac{1}{\sqrt{2}}(s_3 - s_1) \right). \end{aligned}$$

Таким образом, преобразование функций (11.9) при операциях симметрии действительно описывается матрицами $\Gamma(E)$ — теми же, по которым преобразуются функции p_x и p_y . При этом функция e_x преобразуется точно так же, как функция p_x , а e_y — как функция p_y . Поэтому соответствующие пары функций принадлежат одному и тому же неприводимому представлению.

Использование операторов (11.8) связано с некоторыми трудностями. Подействуем этим оператором на функцию s_1 :

$$\begin{aligned} \varepsilon^\alpha s_1 &= \frac{m_\alpha}{h} \sum_R \chi^\alpha(R) \cdot \hat{R} s_1 = \\ &= \frac{2}{3}(2 \cdot s_1 - 1 \cdot s_2 - 1 \cdot s_3 + 0 \cdot s_1 + 0 \cdot s_3 + 0 \cdot s_2) = \quad (11.10) \\ &= \frac{2}{3}(2 \cdot s_1 - s_2 - s_3), \end{aligned}$$

что совпадает с (11.9). Для того чтобы получить вторую компоненту неприводимого представления e , необходимо подействовать на какую-либо другую функцию, например s_2 :

$$\begin{aligned}\varepsilon^\alpha s_2 &= \frac{m_\alpha}{h} \sum_R \chi^\alpha(R) \cdot \hat{R} s_2 = \\ &= \frac{2}{3} (2 \cdot s_2 - 1 \cdot s_3 - 1 \cdot s_1) = \frac{2}{3} (2 \cdot s_2 - s_3 - s_1).\end{aligned}\quad (11.11)$$

Полученная функция не обладает должной симметрией, так как пара функций (11.10) и (11.11) не преобразуется по матрицам (11.3). Поэтому используют следующий прием: ищут такую линейную комбинацию исходных функций $\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3$, которая была бы ортогональна к функциям $\varphi(a_1)$ и (11.10):

$$\begin{aligned}\int (\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3)(s_1 + s_2 + s_3) dv &= 0, \\ \int (\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3)(2s_1 - s_2 - s_3) dv &= 0.\end{aligned}\quad (11.12)$$

Полагая, как и ранее, что $1s$ -орбитали, принадлежащие разным атомам, ортогональны, получим $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = -1$. Таким образом,

$$\varphi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_2 - s_3)$$

— функция, действительно преобразующаяся как вторая компонента неприводимого представления e .

Приведем два важных соотношения, касающихся свойств неприводимых представлений:

- 1) сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы;
- 2) число различных неприводимых представлений группы равно числу ее классов.

11.5. ТЕОРЕМА ВИГНЕРА — ЭККАРТА

Согласно теореме Вигнера — Эккарта, матричные элементы оператора Гамильтона между функциями, относящимися к разным неприводимым представлениям или преобразующимися по разным столбцам одного и того же неприводимого представления, равны нулю. Доказательство основано на том факте, что значение интеграла

$$\int \Psi_i^*(R) \hat{H} \Psi_k(R) dR$$

не зависит от выбора системы координат, в частности от преобразования координат в соответствии со свойствами

симметрии молекулы. Это означает, что подынтегральная функция должна преобразовываться по полносимметричному неприводимому представлению точечной группы молекулы Γ_1 . Но так как оператор Гамильтона инвариантен относительно операций симметрии, то произведение функций Ψ_i и Ψ_k также должно содержать полносимметричное неприводимое представление, что возможно только при соблюдении условий, сформулированных в теореме.

В случае одноэлектронных функций (т. е. орбиталей) роль оператора Гамильтона играет оператор Фока, который также инвариантен относительно преобразований симметрии. Поэтому оказываются равными нулю матричные элементы между МО, относящимися к разным неприводимым представлениям. Матрица оператора Фока приобретает блочно-диагональный вид, причем каждый блок соответствует некоторому неприводимому представлению. Следствием является отсутствие смешивания между орбиталями, относящимися к разным неприводимым представлениям, т. е. МО имеют совершенно определенные свойства симметрии и могут быть расклассифицированы по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы.

Правила отбора для дипольных переходов. Соображения симметрии определяют и правила отбора в спектрах поглощения. Вероятность перехода определяется значением матричного элемента дипольного момента перехода $\bar{\mu}$:

$$W_{i,k} = \int \Psi_i^*(R) \hat{\mu} \Psi_k(R) dR. \quad (11.13)$$

Дипольный момент перехода преобразуется как радиус-вектор. Интеграл (11.13) будет отличен от нуля и переход будет разрешен только в том случае, если произведение неприводимых представлений функций Ψ_i и Ψ_k содержит представление, по которому преобразуется радиус-вектор. Так как оператор $\hat{\mu}$ — одноэлектронный, то должна рассматриваться симметрия орбиталей, вовлеченных в переход.

11.6. ГРУППА ПЕРЕСТАНОВОК И СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Рассмотрим на примере группы перестановок $\pi(3)$ некоторые вопросы структуры спиновых функций многоэлектронных систем.

Группа π_3 состоит из шести элементов: P(123) (единичный элемент), P(231), P(312), P(213), P(132) и P(321). Рассмотрим действие этих перестановок на спинорные функции трехэлектронной системы (рассмотренные в главе 7).

Функция $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ — собственная функция оператора \hat{S}^2 , принадлежащая собственным значениям $S(S+1) = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}$ и $M_S = \frac{3}{2}$. Любая перестановка электронов оставляет эту функцию без изменений. Функция, соответствующая проекции спина $M_S = \frac{1}{2}$:

$$\Theta_{3/2,1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)),$$

при действии любой перестановки также не меняется. Аналогично ведут себя и функции $\Theta_{3/2,-1/2}$ и $\Theta_{3/2,-3/2}$.

Рассмотрим теперь две функции, соответствующие дублетному спинорному состоянию:

$$\begin{aligned}\Theta_{1/2,1/2;1} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)), \\ \Theta_{1/2,1/2;2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))\alpha(3).\end{aligned}$$

Для краткости будем обозначать эти функции Θ_1 и Θ_2 . Подействуем перестановкой P(231) на функцию Θ_1 :

$$\begin{aligned}\hat{P}(231)\frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) &= \\ = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(2)\alpha(3)\beta(1) - \alpha(2)\beta(3)\alpha(1) - \beta(2)\alpha(3)\alpha(1)) &= \\ = A \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}(2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)) + \\ + B \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)).\end{aligned}$$

Из сравнения левой и правой частей равенства получаем

$$A = -\frac{1}{2}, \quad B = -\frac{\sqrt{3}}{2}$$

то есть

$$\hat{P}(231)\Theta_1 = -\frac{1}{2}\Theta_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_2.$$

Выполнив те же действия с функцией Θ_2 , получим

$$\hat{P}(231)\Theta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_1 - \frac{1}{2}\Theta_2$$

или в матричной форме

$$(\Theta'_1 \quad \Theta'_2) = (\Theta_1 \quad \Theta_2) \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Матрица, по которой преобразуются функции Θ_1 и Θ_2 , совпадает с матрицей $\Gamma(C_3^2)$, по которой преобразуются функции, относящиеся к неприводимому представлению e точечной группы C_{3v} (уравнение (11.3)). Заметим, что при операции поворота на 240° происходит перестановка атомов водорода в молекуле аммиака (рис. 11.5) как $(123) \rightarrow (231)$.

Рассмотрев действие всех перестановок группы $\pi(3)$ на спинорные функции Θ_1 и Θ_2 , можно убедиться, что они преобразуются по такому же закону, что и функции неприводимого представления e точечной группы C_{3v} . При этом имеет место соответствие перестановок группы $\pi(3)$ и операций симметрии группы C_{3v} . Матрицы (11.3) образуют представление для обеих групп. Это является частным случаем теоремы Кейли: любая конечная группа порядка h изоморфна подгруппе группы перестановок π_h .

Вернемся к свойствам симметрии спинорных функций. Из проведенного анализа видно, что функции кватертного состояния преобразуются по неприводимому представлению a_1 , а функции дублетных состояний — по неприводимому представлению e . Общее правило заключается в том, что классификация N -электронных спинорных функций может производиться по неприводимым представлениям группы перестановок π_N .

Рассмотрим задачу о построении функции, преобразующейся по антисимметричному представлению. Волновые функции многоэлектронных систем антисимметрич-

ны относительно перестановок электронных координат (включая спиновые координаты) (см. главу 12). Антисимметричная функция при действии перестановок умножается на (-1) в степени, равной четности перестановки. Рассмотрим две группы функций: первая (ϕ_i) при перестановках преобразуется по некоторому представлению $\Gamma^\alpha(P)$, а вторая (ψ_i) — по представлению $\tilde{\Gamma}_{(P)}^\alpha$, матричные элементы которого равны

$$\tilde{\Gamma}_{ij}^\alpha(P) = (-1)^P \Gamma_{ij}(P).$$

Такие представления называют *сопряженными*.

Будем считать, что эти неприводимые представления имеют размерность f . Тогда функция, построенная как

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \phi_k \psi_k,$$

будет антисимметричной. Действительно, подействуем на эту функцию перестановкой P :

$$\begin{aligned} \hat{P}\Phi &= \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \left(\sum_i \sum_j \tilde{\Gamma}_{ik}^\alpha \Gamma_{jk}^\alpha \phi_i \psi_j \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \left(\sum_i \sum_j (-1)^P \Gamma_{ik}^\alpha \Gamma_{jk}^\alpha \phi_i \psi_j \right) = \\ &= (-1)^P \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \sum_j \left(\sum_k \Gamma_{ik}^\alpha \Gamma_{jk}^\alpha \right) \cdot \phi_i \psi_j = \\ &= (-1)^P \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \sum_j \delta_{ij} \cdot \phi_i \psi_j = (-1)^P \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \phi_i \psi_i = (-1)^P \Phi. \end{aligned}$$

Здесь использовано свойство унитарных матриц

$$\sum_k \Gamma_{ik} \cdot \Gamma_{jk} = \delta_{ij}.$$

Если ϕ_i — функции от пространственных координат, а ψ_i — функции от спиновых координат, то для построения правильной антисимметризованной функции необходимо использовать пространственные и спиновые функции, преобразующиеся по сопряженным представлениям, согласно формуле

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \phi_k \psi_k.$$

Раздел II

МЕТОДЫ КВАНТОВО- ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

12.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

В квантовой химии атомы и молекулы рассматриваются как системы из N электронов, находящихся в поле остова из атомных ядер и взаимодействующих с ними и между собой. Фундаментальные свойства коллектива электронов обуславливают структуру и свойства многоэлектронных волновых функций, что необходимо учитывать при построении волновых функций и работе с ними. Одним из таких фундаментальных свойств является неразличимость или тождественность электронов. Этот вывод сделан на основе обобщения всей совокупности экспериментальных данных о поведении микрочастиц. Принцип неразличимости электронов означает, что если поменять местами два (или более) электронов, то состояние системы при этом не изменится. Это означает, что не должны измениться средние значения физических величин, которые и характеризуют состояние системы. Но в выражения для средних значений физических величин волновая функция входит квадратично, поэтому при перестановке электронов функция должна сохраняться или менять знак. Рассмотрим эту процедуру более подробно.

Запишем волновую функцию N -электронной системы как $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Каждой цифре в скобках соответствует набор четырех чисел — координат электрона (включая спиновую). Условимся, далее, что положение этого набора координат (или соответствующей цифры) в ряду будет определять номер электрона, которому принадлежит этот набор координат. Введем теперь оператор перестановки координат электронов \hat{P}_{ij} . При действии этого оператора на волновую функцию многоэлектронной системы электрон номер i перемещается в точку, занимаемую ранее электроном j , а электрон номер j — в точку, ранее занимаемую i -м электроном, т. е. электроны обмениваются своими координатами. Поскольку электроны неразличи-

мы, мы в дальнейшем для простоты будем рассматривать перестановку координат первых двух электронов, \hat{P}_{12} , имея в виду, по существу, перестановку произвольной пары электронов. При действии этого оператора на многоэлектронную функцию последняя в соответствии со сказанным ранее или будет оставаться неизменной, или будет менять знак:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(2, 1, 3, \dots, N) = \pm\Psi(1, 2, \dots, N).$$

Из всей совокупности экспериментальных данных следует, что многоэлектронная волновая функция при такой операции меняет знак

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(2, 1, 3, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, N).$$

Таким образом, *волновая функция многоэлектронной системы антисимметрична*, т. е. меняет знак при перестановке координат (включая спиновые) любой пары электронов. В этом заключается принцип Паули, сформулированный в самом общем виде. Частицам, волновые функции которых ведут себя в соответствии с принципом Паули, в статистической физике соответствует статистика Ферми — Дирака; такие частицы называются *фермионами*. Частицы, волновые функции которых не меняются при перестановке координат, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна (*бозоны*).

Волновая функция обычно очень сложна, поэтому важно найти наиболее удобную форму ее записи (хотя бы и приближенную). Логично попытаться построить ее, используя одноэлектронные функции, каждая из которых зависит от координат только одного электрона (*одноэлектронных функций*) — спин-орбитали $\psi_\mu(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$. Спин-орбиталь может быть записана в виде произведения двух функций: орбитали $\varphi_\mu(x, y, z)$, которая зависит от пространственных координат электрона, и спиновой функции χ :

$$\psi_\mu(x_i, y_i, z_i, \sigma_i) = \varphi_\mu(x, y, z)\chi_{\mu s}(\sigma_i). \quad (12.1)$$

Квадрат модуля такой функции определяет плотность вероятности найти электрон вблизи некоторой точки в пространстве.

Волновая функция, построенная в виде произведения спин-орбиталей, также согласуется с вероятностной трак-

товкой волной функции (глава 2). Действительно, если считать, что движение электронов происходит независимо, то квадрат модуля полной волновой функции будет равен произведению вероятностей независимых событий — нахождения электронов в различных точках пространства. Однако такая функция не будет удовлетворять принципу Паули — при перестановке электронных координат будет просто получаться другая функция.

Удобная форма записи многоэлектронной волновой функции, обеспечивающая соблюдение требований принципа Паули, была предложена Дж. А. Гоунтом (1928) и Дж. Слэтером (1929). В простейшем случае волновая функция записывается в виде определителя (детерминанта), построенного по определенным правилам.

Пусть имеется набор (вообще говоря, произвольно большой) ортонормированных спин-орбиталей ψ . Выберем из них N функций и построим определитель, в котором номер столбца будет соответствовать номеру электрона, а строка — одной из спин-орбиталей:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, N) &= \det |\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) \psi_1(2) \dots \psi_1(N) \\ \psi_2(1) \psi_2(2) \dots \psi_2(N) \\ \dots \\ \psi_N(1) \psi_N(2) \dots \psi_N(N) \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (12.2)$$

Величина $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ — нормировочный множитель для функции, которая в развернутой форме состоит из $N!$ ортонормированных произведений спин-орбиталей. Отметим, что поскольку N функций, вообще говоря, выбираются из некоторого набора спин-орбиталей, то их сплошная нумерация имеет смысл только внутри конкретного определителя. Мы еще вернемся к этому вопросу позднее.

Рассмотрим действие перестановки пары электронов на полную волновую функцию, которое формально заключается в том, что переставляются номера электронов в соответствующих столбцах (или, что то же самое, в перестановке самих столбцов):

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(2)\psi_1(1) \dots \psi_1(N) \\ \psi_2(2)\psi_2(1) \dots \psi_2(N) \\ \dots \\ \psi_N(2)\psi_N(1) \dots \psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Но, как известно, при перестановке столбцов определитель меняет знак, чего мы и должны требовать от функции, антисимметричной относительно перестановки электронных координат.

Как известно, замена строк столбцами и столбцов — строками не меняет значения определителя. Поэтому часто применяется другой способ построения детерминантной функции, при котором строки соответствуют номерам электронов, а столбцы — функциям. Перестановке двух электронов при этом соответствует перестановка двух строк.

Таким образом детерминантная форма (*слэтеровские определители*) представляет удобный и компактный способ записи волновых функций многоэлектронных систем, тем более что правила действия с определителями хорошо известны. В частности, определитель можно представить в виде действия *оператора антисимметризации* на простое произведение спин-орбиталей. Этот оператор имеет следующий вид:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q \hat{P}.$$

Суммирование производится по всем возможным перестановкам N электронов, а q — четность соответствующей перестановки, определяемая четностью числа парных перестановок (транспозиций), которые приводят к данной перестановке \hat{P} . Результатом действия оператора антисимметризации на произведение $\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)$ является нормированная детерминантная функция (19.1).

Практика расчетов показала, что запись в виде одного детерминанта представляет собой прекрасное приближение для волновых функций молекул, находящихся в основном состоянии. Поэтому однодетерминантное приближение является наиболее распространенным в массовых квантово-химических расчетах. Такие функции часто ис-

пользуют для получения набора орбиталей, используемых в дальнейшем в более сложных расчетах.

Очевидным расширением однодетерминантного подхода является запись волновой функции состояния Q в виде линейной комбинации определителей

$$\Psi_Q(1, 2, \dots, N) = \sum_K A_{KQ} \Psi_K(\psi_{K1}, \psi_{K2}, \psi_{K3}, \dots, \psi_{KN}), \quad (12.3)$$

где $\Psi_K(\psi_{K1}, \psi_{K2}, \psi_{K3}, \dots, \psi_{KN})$ — детерминантная функция, построенная из N спин-орбиталей $\psi_{K1}, \psi_{K2}, \psi_{K3}, \dots, \psi_{KN}$, взятых, как отмечалось выше, из достаточно большого набора функций ψ . В случае, если этот набор включает бесконечно много спин-орбиталей, то может быть доказана теорема полноты: разложение (12.3) является точным. При этом любые линейные преобразования функций ψ не приводят к изменению энергии системы и любых других значений характеристик молекулы, т. е. выбор функций полного базиса достаточно произволен. Однако понятно, что в практических расчетах невозможно оперировать бесконечными разложениями, поэтому выбор спин-орбиталей имеет существенное значение. Для нахождения оптимальных орбиталей и коэффициентов при детерминантах используются различные варианты вариационного метода. Представление волновой функции в виде разложения по определителям фактически лежит в основе всех современных методов квантово-химических расчетов. Детальному рассмотрению этих методов посвящены последующие главы.

Записи волновых функций атомов и молекул в детерминантной форме. Начнем рассмотрение с некоторых простых атомов.

Атом гелия. Электронная конфигурация основного состояния атома гелия — $1s^2$. Поэтому спин-орбитали запишем в виде $\psi_1 = 1s \cdot \alpha$, $\psi_2 = 1s \cdot \beta$, где $1s$ — атомная орбиталь. Тогда полная двухэлектронная волновая функция будет

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \det \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Раскрыв детерминант, получаем

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)\alpha(1) \cdot 1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1) \cdot 1s(2)\alpha(2)) = \\ &= 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)),\end{aligned}$$

где

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

— уже известная нам спиновая функция для синглетного состояния двухэлектронной системы. При перестановке пространственных координат произведение орбиталей $1s(1)1s(2)$ не изменяется (меняется лишь порядок сомножителей), а спиновая функция при перестановке спиновых координат меняет знак. В целом же при одновременной перестановке пространственных и спиновых переменных волновая функция меняет знак на противоположный.

Атом гелия в возбужденном состоянии (конфигурация $1s^1 2s^1$). Начнем рассмотрение со случая, когда $\psi_1 = 1s \cdot \alpha$, $\psi_2 = 2s \cdot \beta$. Полная двухэлектронная волновая функция имеет вид

$$\begin{aligned}\Psi_1(1, 2) &= \det |\psi_1 \quad \psi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}.\end{aligned}$$

Раскрыв детерминант, получаем

$$\Psi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)\alpha(1) \cdot 2s(2)\beta(2) - 2s(1)\beta(1) \cdot 1s(2)\alpha(2)).$$

Полученная функция не может быть записана в виде произведения функции от пространственных координат на спиновую функцию; кроме того, она не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 . Учитывая вид спиновых функций двухэлектронных систем, этот недостаток легко исправить, добавив к функции $\Psi_1(1, 2)$ определитель, построенный на спин-орбиталях $\psi_3 = 1s \cdot \beta$, $\psi_4 = 2s \cdot \alpha$:

$$\Psi_2(1, 2) = \det |\psi_3 \quad \psi_4| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_3(1) & \psi_3(2) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) \end{vmatrix} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)\beta(1) \cdot 2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1) \cdot 1s(2)\beta(2)).
\end{aligned}$$

Взяв нормированные линейные комбинации функций $\Psi_1(1, 2)$ и $\Psi_2(1, 2)$, получаем

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 \pm \Psi_2) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) \mp 2s(1)1s(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)).
\end{aligned}$$

Как видно, полученные функции могут быть записаны в виде произведений пространственных и спиновых компонент, причем спиновые функции являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 , соответствующими равным нулю проекциям полного спина на ось z . Одна из функций соответствует синглетному состоянию

$$\begin{aligned}
\Psi(S=0, M_S=0) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 - \Psi_2) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)),
\end{aligned}$$

а другая — триплетному состоянию

$$\begin{aligned}
\Psi(S=1, M_S=0) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 + \Psi_2) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)).
\end{aligned}$$

Для того чтобы некоторое состояние можно было определить как триплетное, необходимо убедиться в существовании функций, которые характеризуются квантовыми числами $S=1$, $M_s=+1$ и $S=1$, $M_s=-1$. Нетрудно убедиться, что эти функции могут быть записаны в виде одного детерминанта каждая:

$$\begin{aligned}
\Psi(S=1, M_S=+1) &= \det \begin{vmatrix} \psi_2 & \psi_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)) \cdot \alpha(1)\alpha(2),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Psi(S=1, M_S=-1) &= \det |\psi_1 \quad \psi_4| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)) \cdot \beta(1)\beta(2).\end{aligned}$$

Все триплетные функции имеют общую пространственную компоненту — функцию

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)),$$

антисимметричную относительно перестановки координат электронов. Все три триплетные спиновые функции (соответствующие трем возможным проекциям спина), как уже отмечалось ранее, симметричны относительно перестановки спиновых переменных. Координатная компонента синглетной функции симметрична относительно перестановки пространственных координат, а спиновая меняет знак при перестановке спинов электронов.

Волновая функция двукратно возбужденного атома гелия (конфигурация $2s^2$). Очевидно, что эта функция имеет ту же структуру, что и функция основного состояния (конфигурация $1s^2$):

$$\begin{aligned}\Psi'(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (2s(1)\alpha(1) \cdot 2s(2)\beta(2) - 2s(1)\beta(1) \cdot 2s(2)\alpha(2)) = \\ &= 2s(1)2s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)).\end{aligned}$$

Так как оба электрона находятся в s -состояниях, то во всех рассмотренных функциях суммарный орбитальный момент равен нулю. Таким образом, имеются три синглетные функции 1S , соответствующие конфигурациям $1s^2$, $1s2s$ и $2s^2$:

$$\Psi_I = \Psi'(^1S, 1s^2) = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2));$$

$$\begin{aligned}\Psi_{II} &= \Psi'(^1S, 1s2s) = (1s(1)2s(2) + \\ &+ 2s(1)1s(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2));\end{aligned}$$

$$\Psi_{III} = \Psi'(^1S, 2s^2) = 2s(1)2s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)).$$

Более точная по сравнению с однодетерминантной функция 1S может быть записана в виде линейной комбинации функций $\Psi_I, \Psi_{II}, \Psi_{III}$:

$$\Psi(^1S) = A_I \Psi_I + A_{II} \Psi_{II} + A_{III} \Psi_{III}.$$

Коэффициенты A_i могут быть определены с помощью вариационного метода.

Атом лития. Конфигурация атома лития в основном состоянии — $1s^2 2s$. Волновая функция этой трехэлектронной системы в детерминантной форме записи выглядит следующим образом:

$$\Psi_{Li}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1)1s(1)\beta(1)2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2)1s(2)\beta(2)2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3)1s(3)\beta(3)2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}.$$

Путем непосредственного сравнения можно убедиться в том, что эту же функцию можно представить в иной форме:

$$\begin{aligned} \Psi_{Li}(1, 2, 3) = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} [2 \cdot (1s(1)1s(2)2s(3)) - \right. \\ & - 1s(1)2s(2)1s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)] \times \\ & \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] - \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2)1s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)] \times \\ & \left. \times \frac{1}{\sqrt{6}} [2 \cdot \alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \right\}. \end{aligned} \quad (12.4)$$

Здесь спиновые компоненты представляют собой собственные функции операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z ($S = 3/2$, $M_s = 1/2$). Первая из них соответствует схеме спиновой связи, при которой спины двух первых электронов складываются таким образом, что суммарный спин равен нулю. Поэтому перестановка спинов первого и второго электронов приводит к изменению знака этой функции, в то время как функция от пространственных координат, стоящая при рассматриваемой спиновой функции в качестве сомножителя, при перестановке координат электронов 1 и 2 остается неизменной. Второй член в формуле (12.4) — произведение спиновой функции, соответствующей схеме связи

с первыми двумя электронами в триплетном состоянии (спиновая функция не меняет знака при перестановке спинов первых двух электронов, а пространственная изменяет знак при перестановке координат этих электронов). В целом при перестановке электронов 1 и 2 функция (12.4) меняет знак. При других перестановках электронов спиновые и пространственные компоненты ведут себя более сложным образом, однако при любой перестановке, которая может быть представлена в виде нечетного числа транспозиций электронов, происходит изменение знака функции $\Psi_L(1, 2, 3)$. Как и в случае функции атома гелия, прослеживается взаимосвязь в поведении пространственных и спиновых компонент волновой функции атома лития при перестановках координат и спинов электронов. Как видно, поведение пространственной и спиновой компонент соответствует преобразованиям по сопряженным представлениям (глава 11). Таким образом, детерминантное представление волновых функций многоэлектронных систем включает в себе более глубокую структуру, отражающую возможные схемы сложения спинов электронов.

Атом азота. Запишем в краткой форме функцию для основного (квартетного) состояния

$$\Psi_N(1, 2, \dots, 7) = \det|1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta 2p_{-1}\alpha 2p_0\alpha 2p_{+1}\alpha|.$$

12.2. СИММЕТРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Покажем, что оператор Гамильтона молекулярной системы коммутирует с операторами, соответствующими операциям симметрии этой системы. Действительно, при преобразовании координат будут сохраняться как оператор кинетической энергии, так и все расстояния между частицами (электронами и ядрами), т. е. оператор потенциальной энергии. Рассмотрим сначала случай отсутствия вырождения. При действии оператора Гамильтона функция просто умножается на энергию данного состояния: $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Так как операторы Гамильтона и операций симметрии коммутируют, то $\hat{R}\hat{H}\Psi = E(\hat{R}\Psi) = \hat{H}(\hat{R}\Psi)$. Это означает, что с точностью до знака функция $\hat{R}\Psi$ совпадает с исходной функцией Ψ : $\hat{R}\Psi = \pm 1 \cdot \Psi$. Иначе говоря, функция Ψ преобразуется по некоторому одномерному неприводимому представлению.

В случае f -кратно вырожденного состояния функция $R\Psi$ будет, вообще говоря, линейной комбинацией f функций, принадлежащих собственному значению E оператора Гамильтона, т. е. функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$ будут преобразовываться по некоторому f -мерному неприводимому представлению точечной группы молекулы.

Рассмотрим два неприводимых представления Γ_1 и Γ_2 группы G с базисами $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m\}$ и $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$. Образует новый базис из $m \cdot n$ произведений $\phi_i \psi_j$: $\{\phi_1 \psi_1, \phi_1 \psi_2, \dots, \phi_m \psi_n\}$. Этому базису соответствует некоторое представление Γ , которое, вообще говоря, является приводимым и может быть разложено по неприводимым представлениям группы G . Обычно интерес представляет определение того, какие именно неприводимые представления группы G входят в Γ . Эта задача решается стандартным образом с использованием уравнения (11.6). Характеры представления Γ , $\chi_\Gamma(R_i)$ определяются по следующим правилам. Если Γ_1 и Γ_2 — разные неприводимые представления, то $\chi_\Gamma(R_i) = \chi_{\Gamma_1}(R_i) \cdot \chi_{\Gamma_2}(R_i)$. Если же Γ_1 и Γ_2 — одно и то же неприводимое представление, то производят переход к симметризованному базису:

$$s_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(x_1) \psi_j(x_2) + \psi_j(x_1) \phi_i(x_2)],$$

$$t_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_i(x_1) \psi_j(x_2) - \psi_j(x_1) \phi_i(x_2)].$$

Функции s_{ij} и t_{ij} образуют два подпространства S и T , независимых в том смысле, что функции s_{ij} преобразуются только друг через друга, а функции t_{ij} — только через функции t_{ij} . Таким образом, представление Γ распадается на два представления, характеры которых равны:

$$\chi(S; R_i) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(R_i) + \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(R_i^2),$$

$$\chi(T; R_i) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(R_i) - \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(R_i^2).$$

Определим симметрию многоэлектронной функции, в которой электронами с одинаковой проекцией спина заняты все f орбиталей, относящихся к одному и тому же неприводимому представлению. Эту функцию можно записать в виде слэтеровского детерминанта $\Phi = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_f|$.

Если действие операции симметрии R приводит к преобразованию орбиталей φ_i по правилу

$$\hat{R}\varphi_i = \psi_\mu = \sum_{i=1}^f \Gamma_{\mu i}(R) \cdot \varphi_i,$$

то функция Φ преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{R}\Phi &= |\hat{R}\varphi_1 \hat{R}\varphi_2 \dots \hat{R}\varphi_f| = \\ &= \sum_{i=1}^f \Gamma_{1i}(R) \sum_{j=1}^f \Gamma_{2j}(R) \dots \sum_{m=1}^f \Gamma_{fm}(R) \cdot |\varphi_i \varphi_j \dots \varphi_m|. \end{aligned}$$

Вследствие принципа Паули в детерминанте $\Psi = \det|\varphi_i \varphi_j \dots \varphi_m|$ не могут содержаться орбитали с одинаковыми индексами, т. е. этот детерминант может отличаться от функции Φ лишь порядком расположения в нем функций φ_i . Следовательно, останутся лишь такие функции Ψ , которые отличаются от исходного детерминанта только знаком, определяемым четностью перестановки индексов \hat{Q} в ней.

$$\begin{aligned} \hat{R}\Phi &= |\hat{R}\varphi_1 \hat{R}\varphi_2 \dots \hat{R}\varphi_f| = \\ &= \sum_{i=1}^f \Gamma_{1i}(R) \sum_{j=1}^f \Gamma_{2j}(R) \dots \sum_{m=1}^f \Gamma_{fm}(R) (-1)^q \hat{Q} |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f| = \\ &= \left[\sum_Q (-1)^q \Gamma_{1i}(R) \cdot \Gamma_{2j}(R) \dots \Gamma_{fm}(R) \right] \cdot |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f| = \\ &= \det |\Gamma_{ij}(R)| \cdot \Phi = \pm \Phi. \end{aligned}$$

Здесь использовано то свойство матрицы унитарных преобразований, что определитель этой матрицы равен плюс единице или минус единице. Таким образом, антисимметризованный набор орбиталей с одним и тем же спином при операциях симметрии преобразуется по одномерному представлению.

Рассмотрим теперь определитель вида

$$\Phi = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \dots \bar{\varphi}_f|$$

с дважды занятыми орбиталями. При операциях симметрии наборы орбиталей с проекциями спинов $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ преобразуются по полносимметричным представлениям,

поэтому их симметризованное произведение также относится к полносимметричному представлению.

Когда дважды заняты все f молекулярных орбиталей, относящихся к неприводимому представлению размерности f , то говорят, что имеется *замкнутая оболочка*. Замкнутые оболочки в атомах представляют собой частный случай: при всех операциях симметрии группы шара (вращениях, отражениях в плоскостях, проходящих через точку, в которой находится атомное ядро) атомные орбитали с одинаковыми квантовыми числами n и l преобразуются друг через друга, т. е. образуют базис неприводимого представления размерности $(2l + 1)$. Волновая функция, построенная из орбиталей, образующих замкнутую оболочку, всегда преобразуется по полносимметричному представлению (обычно это представление A_1 или A_{1g}). Если в системе имеется несколько замкнутых оболочек, то многоэлектронная функция, описывающая электроны на этих орбиталях, также имеет симметрию A_1 . Полная симметрия молекулы будет определяться симметрией подсистемы из электронов, входящих в незамкнутые оболочки. Таких электронов обычно немного, что сильно упрощает задачу определения симметрии многоэлектронной молекулы.

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕЖДУ ДЕТЕРМИНАНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

Как было показано в главе 12, волновые функции многоэлектронных систем удобно записывать в виде одного детерминанта или линейной комбинации детерминантов. Потому для вычисления как энергии, так и других молекулярных параметров, необходимо уметь рассчитывать матричные элементы между слэтеровскими детерминантами. Оператор Гамильтона для молекулярных систем является удобным объектом для того, чтобы выяснить правила расчета этих матричных элементов.

Запишем оператор Гамильтона для молекулы, состоящей из M ядер и N электронов,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Этот оператор обладает важным свойством: он инвариантен относительно любых перестановок электронов. Действительно, электронная перестановка изменяет порядок слагаемых в первом члене и оставляет неизменными все расстояния между ядрами и электронами и между электронами. Этот оператор может быть представлен в более компактном виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^M \hat{h}_i + \sum_{i < j} g_{ij}, \quad (13.1)$$

где \hat{h}_i — одноэлектронные, а g_{ij} — двухэлектронные операторы, смысл которых ясен из равенства (13.1). Вообще же говоря, для дальнейшего вывода их конкретный вид не имеет существенного значения.

Предварительно получим вспомогательное соотношение, позволяющее существенно упростить операции с детерминантными функциями. Пусть $\Psi(1, 2, \dots, N)$ — антисимметризованная функция, такая, что

$$\hat{P}\Psi(1, 2, \dots, N) = (-1)^q \Psi(1, 2, \dots, N),$$

где q — четность перестановки, а $\Phi(1, 2, \dots, N)$ — произвольная функция (вообще говоря, не антисимметризован-

ная, например произведение N спин-орбиталей). Запишем интеграл

$$\begin{aligned} & \int \hat{A}\Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q \int \hat{P}\Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau. \end{aligned}$$

Здесь \hat{F} — оператор, инвариантный относительно перестановок электронов, \hat{A} — оператор антисимметризации; напомним, что суммирование ведется по всем $N!$ перестановкам. Выполним теперь в каждом интеграле следующую операцию: подействуем на \hat{F} , $\Psi^*(1, 2, \dots, N)$ и $\hat{P}\Phi(1, 2, \dots, N)$ одним и тем же оператором \hat{P}^{-1} , т. е. оператором перестановки, обратной \hat{P} . Значение интеграла при этом не изменится, так как результатом действия является просто изменение нумерации электронов. При этом функция $\Psi^*(1, 2, \dots, N)$ умножается на $(-1)^q$, а

$$\hat{P}^{-1}\hat{P}\Phi(1, 2, \dots, N) = \Phi(1, 2, \dots, N).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q \int \hat{P}^{-1}\hat{P}\Phi^*(1, 2, \dots, N)(\hat{P}^{-1}\hat{F})\hat{P}^{-1}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q (-1)^q \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau = \\ & = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau = \\ & = \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau. \end{aligned}$$

Итак,

$$\begin{aligned} & \int \hat{A}\Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau = \\ & = \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\hat{F}\Psi(1, 2, \dots, N)d\tau, \end{aligned} \quad (13.2)$$

что позволяет рассматривать в подынтегральном выражении лишь одну антисимметризованную функцию вместо двух.

Рассмотрим последовательно матричные элементы между детерминантными функциями для операторов различных типов. Начнем со случая диагональных матричных элементов.

Матричные элементы между одинаковыми детерминантами

Пусть $\Phi(1, 2 \dots N) = \psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$, где спин-орбитали ψ образуют ортонормированный набор, а

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N).$$

Рассмотрим матричные элементы операторов для различного числа электронов.

Оператор, не зависящий от координат электрона (единичный оператор, оператор взаимодействия между ядрами). Такой оператор можно вынести из интеграла и ограничиться рассмотрением матричного элемента

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \int \hat{A}\Phi^*(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned} \tag{13.3}$$

Если P — единичная перестановка, то интеграл в (13.3) равен произведению одноэлектронных интегралов

$$\int \psi_1^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = 1.$$

При любой другой перестановке в произведении появятся как минимум два интеграла вида

$$\int \psi_i^*(i) \psi_k(i) d\tau_i \text{ и } \int \psi_k^*(k) \psi_i(k) d\tau_k$$

равные нулю. Следовательно, все остальные перестановки будут давать нулевой вклад, и интеграл

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau$$

будет равен единице.

Одноэлектронные операторы. В оператор Гамильтона входит член $\sum_{i=1}^N \hat{h}_i$, инвариантный относительно перестано-

вок электронов. Начнем рассмотрение с матричного элемента оператора \hat{h}_1 :

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{h}_1 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{h}_1 \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned}$$

Для единичной перестановки получаем

$$\int \psi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = h_{11},$$

а при любой другой перестановке в произведении появляются равные нулю интегралы вида $\int \psi_i^*(i) \psi_k(i) d\tau_i$. Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{h}_2 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = h_{22}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \hat{h}_i \psi_i(i) d\tau_i = \sum_{i=1}^N h_{ii}. \end{aligned}$$

Здесь использовано то обстоятельство, что при интегрировании номер электрона не имеет значения.

Двухэлектронные операторы. Диагональный матричный элемент имеет вид

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i < j} g_{ij} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sum_{i < j} \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) g_{ij} \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned}$$

Выберем один из двухэлектронных операторов, например, g_{12} :

$$\begin{aligned} & \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) g_{12} \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned}$$

Для единичной перестановки

$$\begin{aligned} & \int \int \psi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 \int \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ & = \int \int \psi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Для перестановки P_{12}

$$\begin{aligned} & - \int \int \psi_1^*(1) \psi_1(2) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_2(1) d\tau_1 d\tau_2 \int \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ & = - \int \int \psi_1^*(1) \psi_2(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Все остальные перестановки, как и ранее, приводят к появлению в произведении равных нулю интегралов $\int \psi_i^*(i) \psi_k(i) d\tau_i$. В итоге

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i < j} g_{ij} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ & = \sum_{i < j} \left(\int \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) g_{12} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ & \quad \left. - \int \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) g_{12} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right). \end{aligned}$$

Матричные элементы между детерминантами, отличающимися одной спин-орбиталью

Пусть имеются две детерминантные функции:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$$

и

$$\Psi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\phi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

имеющие $(N - 1)$ одинаковых функций, но отличающиеся спин-орбиталями ψ_1 и ϕ_1 , которые занимают одинаковое положение в исходных функциях-произведениях. Рассмотрим матричные элементы различных операторов между этими функциями.

Операторы, не зависящие от координат электрона. Достаточно рассмотреть интегралы вида

$$\begin{aligned} & \int (\Psi')^* \Psi d\tau = \sum_P (-1)^q \int \phi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned}$$

Для единичной перестановки

$$\int \varphi_1^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = 0$$

вследствие ортогональности спин-орбиталей ψ_1 и φ_1 . Нулевые сомножители существуют и при любой другой перестановке. Следовательно,

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 0.$$

Одноэлектронные операторы. Как и ранее, выделим сначала оператор \hat{h}_1 :

$$\begin{aligned} & \int (\Psi')(1, 2, \dots, N)^* \hat{h}_1 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sum_P (-1)^q \int \varphi_1^*(1) \cdot \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{h}_1 \hat{P} \psi_1(1) \times \\ & \quad \times \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \end{aligned}$$

Для единичной перестановки получаем

$$\begin{aligned} & \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ &= \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1, \end{aligned}$$

для всех остальных перестановок интегралы равны нулю. Равны нулю и матричные элементы для $\hat{h}_2, \hat{h}_3, \dots, \hat{h}_N$. Таким образом,

$$\begin{aligned} & \int (\Psi'(\varphi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \times \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \times \\ & \quad \times \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \int \varphi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1. \end{aligned}$$

Двухэлектронные операторы. Приведем без обсуждения конечный результат

$$\begin{aligned} & \int (\Psi'(\varphi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \\ &= \sum_{i=2}^N \int (\varphi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_i^*(1) \psi_i(1) d\tau_1 d\tau_2 - \\ & \quad - \int \varphi_1^*(1) \psi_i(1) g_{12} \psi_i^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 d\tau_2). \end{aligned}$$

Суммирование ведется только по орбиталям, которые являются общими для обоих детерминантов.

**Матричные элементы между детерминантами,
отличающимися двумя спин-орбиталями**

Пусть имеются две детерминантные функции:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\psi_1(1) \cdot \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$$

и

$$\Psi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}'\Phi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}'\phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

включающие $(N - 2)$ одинаковых одноэлектронных функций, но отличающиеся спин-орбиталями ψ_1, ψ_2 и ϕ_1, ϕ_2 , занимающими одинаковые положения в исходных функциях-произведениях. В этом случае

$$\begin{aligned} \int (\Psi'(\phi_1, \phi_2, \dots, \psi_N))^* \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= 0, \\ \int (\Psi'(\phi_1, \phi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= 0, \\ \int (\Psi'(\phi_1, \phi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= \\ &= \int \phi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \phi_2^*(1) \psi_2(1) d\tau_1 d\tau_2 - \\ &- \int \phi_1^*(1) \psi_2(1) g_{12} \phi_2^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

**Основные формулы для матричных элементов между
детерминантами**

Введем ряд обозначений, которые мы будем использовать в дальнейшем:

$$\begin{aligned} \langle i|h|j \rangle &\equiv \int \psi_i^*(1) \hat{h} \psi_j(1) d\tau_1, \\ [ij|kl] &\equiv \int \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) g_{12} \psi_k^*(2) \psi_l(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned}$$

Тогда результаты, полученные в предыдущем разделе, будут записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} \int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= 1, \\ \int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= 0, \\ \int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau &= \sum_{i=1}^N \langle i|h|i \rangle, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \langle a | h | b \rangle, \\
& \int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \\
& \quad = \sum_{i < j} ([ii | jj] - [ij | ji]), \\
& \int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \\
& \quad = \sum_i ([ab | jj] - [aj | jb]), \\
& \int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_c^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_b, \psi_d, \dots, \psi_N) d\tau = \\
& \quad = [ab | cd] - [ad | cb].
\end{aligned}$$

МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод Хартри — Фока является основным расчетным методом квантовой химии. Метод Хартри — Фока представлен в различных вариантах — в том числе как для систем с замкнутыми электронными оболочками, так для систем с открытыми оболочками. Во многих случаях он позволяет получить результаты, достаточные как для интерпретации экспериментальных данных, так и для прогнозирования свойств молекулярных систем. Этим, однако, его значение не исчерпывается. Разработанная еще в тридцатые годы идея итерационного решения уравнений Хартри — Фока получила уже в последние десятилетия дальнейшее развитие в виде различных вариантов метода самосогласованного поля. Метод позволяет рассчитать полную энергию молекул с точностью до нескольких процентов — что, как правило, недостаточно для расчета относительно малых энергетических эффектов, связанных с химическими превращениями или электронными возбуждениями в молекулах. Тем не менее, волновая функция метода Хартри — Фока может рассматриваться как очень хорошее начальное приближение для применения более рафинированных подходов. Полученные в ходе решения уравнений Хартри — Фока орбитали используются как стартовые для методов, позволяющих учесть эффекты корреляции, и в расчетах возбужденных состояний атомов и молекул. Поэтому вывод уравнений, описание методов их решения, подходов к анализу полученных результатов будут даны с той степенью детализации, которая необходима для понимания более сложных методов современной вычислительной квантовой химии.

Метод Хартри — Фока часто называют просто методом самосогласованного поля (ССП), и это название используется в литературе для обозначения методов, не учитывающих эффекты электронной корреляции. Основанный на использовании вариационного подхода, метод весьма гибок и позволяет, оставаясь в рамках приближения СПП,

последовательно уточнять решения (например, за счет расширения используемого базиса). Разработанный в пятидесятые годы прошлого столетия метод решения уравнений Хартри — Фока на основе уравнений Рутана — Холла (являющиеся результатом применения линейного вариационного метода для нахождения одноэлектронных функций — молекулярных орбиталей) оказался чрезвычайно удобным для реализации в виде программ для ЭВМ, что фактически и обусловило бурное развитие прикладной квантовой химии в последние десятилетия.

14.2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ

Будем исходить из гамильтониана N -электронной системы

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^M \hat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Пробную функцию запишем в виде одного детерминанта, построенного из N ортонормированных спин-орбиталей:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \det|\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|.$$

В развернутом виде выражение для полной энергии молекулы представлено в формуле:

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(1) \hat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 + \sum_{i < j} \left(\int \frac{\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\psi_i^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right).$$

Будем производить варьирование функционала полной энергии с учетом в качестве дополнительных условий ортогональности и нормировки одноэлектронных функций

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau_1.$$

Варьируя, как и ранее, комплексно-сопряженные функции ψ_i^* , получаем

$$\delta\Phi = \int \delta\psi_i^*(1) \hat{h}_1 \psi_i(1) d\tau_1 + \sum_j \left(\int \frac{\delta\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \frac{\delta\psi_i^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \delta\psi_i^* \psi_j(1) d\tau_1 = 0.$$

Принимая во внимание, что вариация $\delta\psi_i^*$ — произвольная величина, приходим к аналогу уравнения Шредингера для спин-орбитали:

$$\hat{h}_1 \psi_i(1) + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \right. \\ \left. - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \psi_j(1) = 0.$$

Изменяя индекс i в пределах от 1 до N , приходим к системе связанных интегро-дифференциальных уравнений

$$\hat{F} \psi_i(1) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \psi_j(1) = 0.$$

Здесь

$$\hat{F} \psi_i(1) = \hat{h}_1 \psi_i(1) + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right) \quad (14.1)$$

— оператор Фока. Проверим, что этот оператор эрмитов, для чего умножим его слева на ψ_k^* и проинтегрируем, получив матричный элемент оператора Фока F_{ki} :

$$F_{ki} = \int \psi_k^*(1) \hat{h}_1 \psi_i(1) d\tau_1 + \sum_j \left(\int \frac{\psi_k^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \frac{\psi_k^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right). \quad (14.2)$$

а затем произведем операцию комплексного сопряжения

$$(F_{ki})^* = \left[\int \psi_k^*(1) \hat{h}_1 \psi_i(1) d\tau_1 + \sum_j \left(\int \frac{\psi_k^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \int \frac{\psi_k^*(1)\psi_j(1)\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \Big]^* = \\
& = \int \psi_i^*(1) \hat{h}_1 \psi_k(1) d\tau_1 + \sum_j \left(\int \frac{\psi_k(1)\psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\
& \quad \left. - \int \frac{\psi_k(2)\psi_j^*(2)\psi_j(1)\psi_i^*(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right) = F_{ik}.
\end{aligned}$$

Здесь была учтена эрмитовость оператора \hat{h} .

Убедимся теперь в том, что матрица лагранжевых множителей λ_{ij} также эрмитова. Из уравнения (14.2) следует, что

$$F_{ki} = \int \psi_k^*(1) \hat{F} \psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \psi_k^*(1) \psi_j(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \delta_{kj} = \lambda_{ki}.$$

Но так как матрица оператора Фока эрмитова, то тем же свойством обладает и матрица λ .

14.3. КАНОНИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА (КАНОНИЧЕСКИЕ ОРБИТАЛИ)

Наличие в уравнениях Хартри — Фока суммы с недиагональными множителями Лагранжа существенно осложняет их решение. Поэтому желательно устранить эти лишние составляющие и привести уравнения к виду уравнений на собственные значения оператора Фока. Этого, очевидно, можно добиться путем диагонализации эрмитовой матрицы λ , но нужно проверить, не изменит ли это вид оператора \hat{F} .

Для проверки введем новые спин-орбитали ϕ , связанные с орбиталями ψ унитарным преобразованием (суммирование по μ ведется в пределах от 1 до N)

$$\psi_i = \sum_{\mu} \phi_{\mu} U_{\mu i}.$$

Подставим это выражение для ψ в уравнения (14.1)

$$\begin{aligned}
& \hat{h}_1 \sum_{\mu} \phi_{\mu}(1) U_{\mu i} + \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\nu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\mu}(1) - \right. \\
& \quad \left. - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\nu}(1) \right) U_{\lambda j}^* U_{\nu j} U_{\mu i} - \sum_{\nu} \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \phi_{\nu}(1) U_{\nu j} = 0.
\end{aligned} \tag{14.3}$$

Изменим порядок суммирования и используем свойство унитарной матрицы

$$\sum_j U_{vj} U_{j\lambda}^* = \delta_{\lambda v}.$$

Тогда равенство (14.3) принимает более простой вид:

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \sum_{\mu} \varphi_{\mu}(1) U_{\mu i} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\mu}(1) - \right. \\ \left. - \int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\lambda}(1) \right) U_{\mu i} - \sum_v \sum_j \lambda_{ji} \varphi_v(1) U_{vj} = 0. \end{aligned}$$

Умножим обе части этого равенства на $U_{i\sigma}^*$ и просуммируем по i

$$\begin{aligned} \sum_{\mu, i} U_{\mu i} U_{i\sigma}^* \left[\hat{h}_1 \varphi_{\mu}(1) + \sum_{\lambda} \left(\int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\mu}(1) - \right. \right. \\ \left. \left. - \int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\lambda}(1) \right) \right] - \sum_{v, i} \sum_j \lambda_{ji} \varphi_v(1) U_{vj} U_{i\sigma}^* = \\ = \left[\hat{h}_1 \varphi_{\sigma}(1) + \sum_{\lambda} \left(\int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\sigma}(1) - \int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\sigma}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\lambda}(1) \right) \right] - \\ - \sum_v \varphi_v(1) \sum_{i, j} U_{vj} \lambda_{ji} U_{i\sigma}^*. \end{aligned}$$

В случае, если преобразование U диагонализует матрицу λ , получаем канонические уравнения Хартри — Фока

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \varphi_{\sigma}(1) + \sum_{\lambda} \left(\int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\sigma}(1) - \right. \\ \left. - \int \frac{\varphi_{\lambda}^*(2) \varphi_{\sigma}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \varphi_{\lambda}(1) \right) = \varepsilon_{\sigma} \varphi_{\sigma}. \end{aligned}$$

Возвращаясь к обозначению спин-орбиталей через ψ_j , перепишем полученное уравнение в следующем виде

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \psi_i(1) + \sum_j \left(\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \right. \\ \left. \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right) = \varepsilon_i \psi_i(1). \end{aligned} \quad (14.4)$$

Напомним, что величина $\psi_j^*(2)\psi_j(2)dv_2$ имеет смысл вероятности найти электрон номер 2 в некотором элементарном объеме dv_2 . Умноженная на заряд электрона, эта величина может рассматриваться как малый заряд dq_2 , составная часть размытого электронного «облака» электрона 2, который создает в точке, где находится электрон номер 1 потенциал $\frac{dq_2}{r_{12}}$. Тогда интеграл

$$-e \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

дает значение потенциала, создаваемого в точке нахождения первого электрона распределенным в пространстве зарядом электрона, находящегося на орбитали ψ_j (отметим, что слова «находящийся на орбитали» просто означают, что состояние электрона описывается одноэлектронной функцией ψ_j). Сумма

$$\sum_j \int \frac{\psi_j^*(2) \cdot \psi_j(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

по занятым (входящим в детерминантную функцию) орбиталям $j \neq i$, умноженная на e^2 (в атомной системе единиц $e^2 = 1$), равна энергии взаимодействия электрона номер 1 на орбитали ψ_i со всеми остальными электронами. Таким образом, рассмотренная компонента оператора Фока соответствует классической картине кулоновского взаимодействия электрона с распределенными в пространстве зарядами, вследствие чего такие интегралы называют *кулоновскими*. Эти интегралы можно рассматривать как операторы, действующие на одноэлектронные функции, и ввести для них специальное обозначение

$$\hat{J}_j(1) = \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

(имеется в виду, что оператор действует на функции от координат *первого* электрона). Оператор

$$\hat{J} = \sum_{j \neq i} \hat{J}_j(1)$$

представляет полный оператор кулоновского взаимодействия электрона, находящегося на орбитали ψ_i , со всеми остальными электронами.

Здесь необходимо иметь в виду следующее: сумма по орбиталям ψ_j в (14.4) содержит N слагаемых, в то время как электрон взаимодействует с $N - 1$ электронами. Следовательно, из этой суммы должен быть вычтен член, учитывающий взаимодействие электрона с самим собой. Как будет показано, сама структура оператора Фока такова, что этот результат будет получаться автоматически. Но сначала необходимо кратко остановиться на интегралах вида

$$\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

в формуле (14.4).

Появление таких интегралов в операторе Фока есть результат записи волновой функции многоэлектронной системы в детерминантной форме, т. е. в конечном счете следствие неразличимости электронов. На ранних стадиях развития квантовой механики такое положение дел весьма нестрого трактовалось как чрезвычайно быстрый обмен электроном между орбиталями ψ_j и ψ_i , вследствие чего интегралы рассматриваемого типа стали называть *обменными*, а описываемое ими взаимодействие — *обменным*. Так как интеграл

$$\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

включает суммирование по спиновой переменной, то он может быть не равен нулю только в том случае, если спиновые компоненты входящих в него функций одинаковы (обе α или обе β). Таким образом, обменные взаимодействия наблюдаются только между электронами с одинаковыми проекциями спина. Аналогично случаю кулоновского взаимодействия введем оператор обменного взаимодействия между электронами на орбиталях ψ_j и ψ_i ,

$$\hat{K}_{ji}(1)\psi_i(1) = \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}\psi_j(1)$$

а также оператор полного обменного взаимодействия

$$\hat{K} = \sum_j \hat{K}_j(1).$$

Вернемся к анализу структуры оператора Фока. Как уже отмечалось, суммирование в (14.4) ведется только по занятым, то есть входящим в детерминантную функцию, орбиталям. Но задача нахождения собственных функций и собственных значений оператора Фока, вообще говоря, имеет бесконечно много решений, и только часть из них соответствует занятым орбиталям. Обычно таким орбиталям сопоставляют решения, соответствующие N наименьшим собственным значениям ε_i .

Если функция ψ_i относится к занятым орбиталям, то при суммировании непременно появится значение индекса j , равного i . Это означает, что в сумму будут входить два одинаковых интеграла, умноженных на функцию $\psi_i(1)$,

$$\int \frac{\psi_i^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}\psi_i(1),$$

один со знаком плюс, а другой со знаком минус, так что эти два члена взаимно уничтожатся. Таким образом, останется, как и должно быть, $N - 1$ кулоновский интеграл, описывающий взаимодействие электрона на орбитали $\psi_i(1)$ с $N - 1$ электроном.

Если же функция $\psi_i(1)$ не входит в детерминантную функцию (такие орбитали называют *виртуальными*), то при суммировании индекс j , никогда не примет значения, равного i , а следовательно, электрон на орбитали $\psi_i(1)$ будет взаимодействовать с N электронами. Поэтому между энергиями занятых и виртуальных молекулярных орбиталей будет иметься щель, по порядку величины равная некоторой эффективной энергии кулоновского взаимодействия между двумя электронами. Типичные значения энергии такого взаимодействия — около 10 эВ.

Эти же соображения можно изложить несколько по-другому, используя при записи оператора Фока введенные кулоновские и обменные операторы:

$$\hat{F}\psi_i(1) = \hat{h}\psi_i(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\psi_i(1).$$

Очевидно, что $\hat{J}_i = \hat{K}_i$, так что при $j = i$ соответствующие члены в сумме взаимно уничтожаются, что возможно только в том случае, если функция $\psi_i(1)$ относится к занятым орбиталям.

Спин-орбитали, которые являются решениями уравнений Хартри — Фока, ортогональны. Для занятых орбиталей это является следствием варьирования при дополнительных условиях, обеспечивающих их ортогональность, а для виртуальных орбиталей — следствием эрмитовости оператора Фока.

14.4. ТЕОРЕМА БРИЛЛЮЕНА

Рассмотрим две детерминантные функции, включающие орбитали, являющиеся решениями уравнения Хартри — Фока, — одну, построенную из занятых орбиталей (которые мы будем нумеровать индексами i) и другую, в которой одна из орбиталей (например, $\psi_k(1)$) заменена на виртуальную орбиталь (которые будем обозначать индексами a, b, \dots), например $\psi_a(1)$:

$$\begin{aligned}\Psi_0(1, 2, \dots, N) &= \det|\psi_1\psi_2\dots\psi_k\dots\psi_N|, \\ \Psi_{k \rightarrow a}(1, 2, \dots, N) &= \det|\psi_1\psi_2\dots\psi_a\dots\psi_N|.\end{aligned}$$

Можно сказать, что функция $\Psi_{k \rightarrow a}$ получается из функции Ψ_0 путем однократного возбуждения электрона с орбитали $\psi_k(1)$ на орбиталь $\psi_a(1)$. Рассмотрим матричный элемент оператора Гамильтона между $\Psi_{k \rightarrow a}$ и Ψ_0 . Согласно правилам для матричных элементов между функциями, отличающимися одной спин-орбиталью, этот матричный элемент равен

$$\langle \Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = h_{ak} + \sum_{j \neq k, a} ([ak | jj] - [aj | jk]) = F_{ak}.$$

Но оператор Фока в базисе собственных функций диагонален, а следовательно матричный элемент F_{ak} равен нулю. Отсюда следует, что матричный элемент между волновой функцией Ψ_0 и функцией, полученной путем однократного возбуждения $\Psi_{k \rightarrow a}$, $\langle \Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, также равен нулю. Это составляет содержание *теоремы Бриллюена*. Поскольку теорема доказана для функций, которые являются решениями уравнения Хартри — Фока, то ее вы-

полнимость может служить критерием завершения процесса самосогласования в ходе решения этого уравнения.

Теорема Бриллюэна тесно связана с выводом уравнений Хартри — Фока вариационным методом. Будем исходить из существования ортонормированного набора функций ψ , который разделим на два подмножества, одно — из N функций ψ_i , ($i = 1, 2, \dots, N$, где N — число электронов в системе), а второй — из всех остальных функций ψ_a ($a = N + 1, N + 2, \dots$). Построим из функций ψ_i слэтеровский определитель $\Psi = \det|\psi_1\psi_2\dots\psi_N|$ и определим среднее значение энергии для системы, состояние которой описывается функцией Ψ :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle.$$

Для нахождения минимума полной энергии будем варьировать функцию Ψ^* путем варьирования входящих в нее орбиталей ψ_i : $\psi'_i = \psi_i + \delta\psi_i$. Условие сохранения ортогональности орбиталей из первого набора можно обеспечить, если варьировать функции путем примешивания к ним орбиталей из второго набора, то есть положив $\delta\psi_i = \lambda\psi_a$. Тогда $\langle \psi'_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \lambda \langle \psi_a | \psi_j \rangle = 0$ вследствие предположения об ортогональности исходных орбиталей. Следовательно, мы можем варьировать функционал полной энергии, не выписывая в явном виде условия соблюдения ортонормированности орбиталей, входящих в детерминант:

$$\delta E = \langle \Psi + \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (14.5)$$

Рассмотрим структуру вариации функции Ψ :

$$\begin{aligned} \delta\Psi &= \det|\psi_1\dots\psi'_i\dots\psi_N| - \det|\psi_1\dots\psi_i\dots\psi_N| = \\ &= \det|\psi_1\dots(\psi_i + \lambda\psi_a)\dots\psi_N| - \det|\psi_1\dots\psi_i\dots\psi_N| = \\ &= \lambda \det|\psi_1\dots\psi_a\dots\psi_N| = \lambda\Psi_{i \rightarrow a}. \end{aligned}$$

Подставляя полученное выражение в формулу (14.5) и приравнивая вариацию функционала полной энергии нулю, получаем

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0,$$

что и является содержанием теоремы Бриллюэна. Раскрывая это выражение, пользуясь правилами для вычислений

матричных элементов между слэтеровскими детерминантами (в данном случае определители отличаются одной спин-орбиталью) и сравнивая полученное с матричными элементами оператора Фока, приходим к соотношению

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \psi_a | \hat{F} | \psi_i \rangle = 0.$$

Вообще говоря, функция ψ_a — произвольная, единственное требование, которое предъявлялось к ней, — это ортогональность ко всем функциям, входящим в определитель (т. е. ψ_i , $i = 1, 2, \dots, N$). Следовательно, результатом действия оператора \hat{F} на функцию ψ_i должна быть линейная комбинация функций ψ_j , ($j = 1, 2, \dots, N$)

$$\hat{F}\psi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \psi_j.$$

Отсюда видна тесная взаимосвязь между теоремой Бриллюэна и приближением Хартри — Фока. Однако, теорема Бриллюэна имеет более широкую область применения. Действительно, в данном случае было использовано однодетерминантное приближение, но можно рассмотреть и случай многодетерминантной волновой функции

$$\Psi = \sum_I A_I \Psi_I(1, 2, \dots, N) = \sum_I A_I \det |\psi_{1I} \psi_{2I} \dots \psi_{NI}|. \quad (14.6)$$

В этом случае разделение спин-орбиталей на два подмножества производится следующим образом. Пусть $\{\psi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, M$, где $M \geq N$) — спин-орбитали, входящие в детерминантные функции в (14.6). Это значит, что среди этих функций нет ни одной, которая не входила хотя бы в один слэтеровский определитель Ψ_i ; в свою очередь, детерминанты Ψ_i не содержат ни одной функции, которая не входит в подмножество $\{\psi_i\}$. Второе подмножество состоит из орбиталей $\{\psi_a\}$, которые не входят ни в один определитель Ψ_i и ортогональны всем орбиталям из первого подмножества. Очевидно, что и в этом случае варьирование функционала полной энергии может быть проведено точно так же, как для однодетерминантного приближения, а условием стационарного решения служит выполнение равенства $\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$, в котором функция $\Psi_{i \rightarrow a}$ получается путем подстановки спин-орбитали ψ_a вместо орбитали ψ_i во все детерминанты, содержащие функцию ψ_i . Уравнение

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$$

в данном случае составляет *содержание обобщенной теоремы Бриллюена*, которая фактически является формулировкой вариационного принципа для случая многодетерминантного приближения.

14.5. УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Уравнения Хартри — Фока в форме (14.4) записаны для спин-орбиталей общего вида $\psi_i = \varphi_i \alpha$ или $\psi_i = \varphi_i \beta$. Поскольку спиновые компоненты спин-орбиталей и число электронов с разными проекциями спина заданы заранее, необходимо найти уравнения для нахождения пространственных частей — молекулярных орбиталей φ_i .

Запишем уравнения Хартри — Фока, выписав спиновые множители в явном виде:

$$\begin{aligned} \hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha(1) &= \hat{h} \varphi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha, \\ \hat{F}^\beta \varphi_i^\beta(1) &= \hat{h} \varphi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \varphi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Если число электронов со спином $\alpha(p)$ не равно числу электронов со спином $\beta(q)$, то операторы \hat{F}^α и \hat{F}^β будут различными, прежде всего из-за различного числа ненулевых обменных взаимодействий, что хорошо видно, если записать уравнения в несколько другой форме

$$\begin{aligned} \hat{F}^\alpha \varphi_i^\alpha(1) &= \hat{h} \varphi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^p (\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) \varphi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^q \hat{J}_j^\beta \varphi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha, \\ \hat{F}^\beta \varphi_i^\beta(1) &= \hat{h} \varphi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^q (\hat{J}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) \varphi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^p \hat{J}_j^\alpha \varphi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta. \end{aligned}$$

В случае же, если $p = q$, то уравнения с операторами \hat{F}^α и \hat{F}^β будут симметричными, и вполне допустимо самосогласованное решение, такое, что $\varphi_i^\alpha = \varphi_i^\beta$. Это соображение лежит в основе *ограниченного метода Хартри — Фока*.

14.6. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК

Наиболее простой вид имеют уравнения для случая молекул с замкнутыми электронными оболочками. В этом случае используется следующее приближение: предполагается, что все электроны можно сгруппировать парами так, что каждой пространственной орбитали соответствуют две спин-орбитали, $\psi = \phi_i \alpha$ и $\psi = \phi_i \beta$, а число электронов с проекцией спина $+1/2$ равно числу электронов с проекцией спина $-1/2$. Другими словами, на каждой пространственной орбитали находится по два электрона. Этому приближению соответствует *ограниченный метод Хартри — Фока* (ОХФ, английское обозначение — RHF — Restricted Hartree — Fock). Детерминантная волновая функция ограниченного метода Хартри — Фока выглядит следующим образом:

$$\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \dots & \phi_2(N)\alpha(N) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) & \dots & \phi_2(N)\beta(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{N/2}(1)\alpha(1) & \phi_{N/2}(2)\alpha(2) & \dots & \phi_{N/2}(N)\alpha(N) \\ \phi_{N/2}(1)\beta(1) & \phi_{N/2}(2)\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}.$$

Полная энергия равна

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}),$$

где $J_{ij} = [ii | jj]$, $K_{ij} = [ij | ji]$. Число ненулевых обменных интегралов в два раза меньше числа кулоновских интегралов из-за ортогональности спиновых функций.

Используя введенные ранее обозначения, запишем канонические уравнения ограниченного метода Хартри-Фока

$$\hat{F}\phi_i(1) = \hat{h}\phi_i(1) + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)\phi_i(1) = \epsilon_i\phi_i(1).$$

Здесь уместно отметить, что хотя фактически для каждой орбитали имеется свой собственный оператор Фока (эти операторы отличаются тем, какие именно члены отсутствуют в сумме по j), форма записи такова, что вид этих разных операторов одинаков, то есть можно говорить об одном едином операторе Фока. В ходе процесса самосогласования (см. главу 15) электроны размещаются по два на орбиталях, соответствующих $N/2$ низшим энергиям ϵ_i (рис. 14.1).

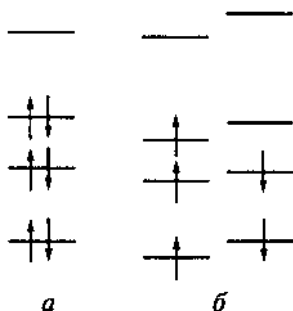


Рис. 14.1

Схема размещения электронов по уровням энергии МО:

а) ограниченный метод Хартри — Фока; б) неограниченный метод Хартри — Фока.

14.7. НЕОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА

Вернемся к уравнениям (14.7)

$$\hat{F}^{\alpha} \varphi_i^{\alpha}(1) = \hat{h} \varphi_i^{\alpha}(1) + \sum_{j=1}^p (\hat{J}_j^{\alpha} - \hat{K}_j^{\alpha}) \varphi_i^{\alpha}(1) + \sum_{j=1}^q \hat{J}_j^{\beta} \varphi_i^{\alpha}(1) = \epsilon_i^{\alpha} \varphi_i^{\alpha},$$

$$\hat{F}^{\beta} \varphi_i^{\beta}(1) = \hat{h} \varphi_i^{\beta}(1) + \sum_{j=1}^q (\hat{J}_j^{\beta} - \hat{K}_j^{\beta}) \varphi_i^{\beta}(1) + \sum_{j=1}^p \hat{J}_j^{\alpha} \varphi_i^{\beta}(1) = \epsilon_i^{\beta} \varphi_i^{\beta}.$$

Если записать матричные элементы оператора Фока в базисе спин-орбиталей, то вследствие ортогональности спиновых функций α и β матрица будет иметь блочно-диагональный вид

$$(F_{ij}) = \begin{pmatrix} F_{ij}^{\alpha} & 0 \\ 0 & F_{ij}^{\beta} \end{pmatrix}.$$

Поэтому фактически имеем две системы уравнений — отдельно для орбиталей φ_i^α и φ_i^β . Эти уравнения не независимы, они связаны между собой через кулоновские взаимодействия между электронами с разными спинами. В результате решения получаются два набора орбиталей φ_i^α и φ_i^β . Сразу же отметим, что в случае открытых оболочек ситуация носит более сложный характер (что будет подробнее рассмотрено далее). Здесь мы ограничимся рассмотрением однодетерминантного приближения, которое носит название *неограниченного метода Хартри — Фока* (НХФ, Unrestricted Hartree — Fock, UHF). Волновую функцию НХФ удобно записать в виде ($p > q$):

$$\Psi_{UHF}(1, 2, \dots, N) = A(\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)) = \det|\varphi_1^\alpha\alpha\dots\varphi_i^\alpha\alpha\dots\varphi_p^\alpha\alpha\varphi_1^\beta\beta\dots\varphi_{j-p}^\beta\beta\dots\varphi_q^\beta\beta|.$$

В ходе процедуры самосогласования p электронов размещают по одному на p орбиталях с наименьшими энергиями ε_i^α , а q электронов — также по одному на q орбиталях с наименьшими энергиями ε_i^β (рис. 14.1).

14.8. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ ОТКРЫТЫХ ОБОЛОЧЕК

Из уравнений неограниченного метода Хартри — Фока следует вывод о том, в случае разного числа спин-орбиталей с разными спиновыми функциями операторы Фока \hat{F}^α и \hat{F}^β неодинаковы, а следовательно, и их собственные функции тоже должны различаться. Но метод НХФ имеет тот недостаток, что функции, полученные в этом приближении, не являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 . Этого недостатка лишена функция *ограниченного метода Хартри — Фока* для открытых оболочек. Строится эта функция следующим образом.

Пусть p — число электронов с проекцией спина $+1/2$, а q — число электронов с проекцией спина $-1/2$. Будем считать, что $2q$ электронов находятся на дважды занятых орбиталях, а $n = p - q$ орбиталей заняты каждая одним электроном. Полное число электронов равно $N = p + q = 2q + n$. Таким образом, q молекулярных орбиталей, образующих замкнутую оболочку, должны быть общими для электронов со спинами α и β . Это противоречит физически оправданно-

му условию, согласно которому операторы \hat{F}^α и \hat{F}^β неодинаковы. Следовательно, должно быть введено дополнительное требование, обеспечивающее существование общего оператора Фока для группы дважды занятых орбиталей. В данном разделе на примере атома Li мы продемонстрируем некоторые проблемы, возникающие для функций ограниченного метода Хартри — Фока для открытых оболочек, и наметим пути решения этой проблемы.

Конфигурация атома лития — $1s^2 2s^1$, чему соответствует детерминантная функция

$$\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, 3) = \det|\varphi_{1s}\alpha\varphi_{1s}\beta\varphi_{2s}\alpha|.$$

Полная энергия записывается в виде

$$E = 2\langle 1s | h | 1s \rangle + \langle 2s | h | 2s \rangle + 2[1s1s|1s1s] + \\ + 2[1s1s|2s2s] - [1s2s|2s1s].$$

Варьирование функционала полной энергии проводится при дополнительных условиях с использованием неопределенных множителей Лагранжа:

$$\Phi = E - \lambda_{1s,1s}\langle 1s|1s \rangle - \lambda_{2s,2s}\langle 2s|2s \rangle - \\ - \lambda_{1s,2s}\langle 2s|1s \rangle - \lambda_{2s,1s}\langle 1s|2s \rangle. \quad (14.8)$$

Считая вариации орбиталей $\delta\varphi_{1s}, \delta\varphi_{1s}^*, \delta\varphi_{2s}, \delta\varphi_{2s}^*$ независимыми малыми величинами, приходим к следующим уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \hat{F}_{1s}\varphi_{1s} &= \varepsilon_{1s,1s}\varphi_{1s} + \varepsilon_{2s,1s}\varphi_{2s} \\ \hat{F}_{2s}\varphi_{2s} &= \varepsilon_{1s,2s}\varphi_{1s} + \varepsilon_{2s,2s}\varphi_{2s} \\ \hat{F}_{1s}\varphi_{1s}^* &= \varepsilon_{1s,1s}\varphi_{1s}^* + \varepsilon_{2s,1s}\varphi_{2s}^* \\ \hat{F}_{2s}\varphi_{2s}^* &= \varepsilon_{2s,1s}\varphi_{1s}^* + \varepsilon_{2s,2s}\varphi_{2s}^* \end{aligned} \right\}. \quad (14.9)$$

Здесь имеется два оператора Фока — для $1s$ и $2s$ орбиталей:

$$\hat{F}_{1s} = \hat{h} + \hat{J}_{1s} + \hat{J}_{2s} - \frac{1}{2}\hat{K}_{2s}, \\ \hat{F}_{2s} = \frac{1}{2}(\hat{h} + 2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}). \quad (14.10)$$

Вернемся к функционалу (14.8). Функция Φ должна быть вещественной, так как только в этом случае имеет смысл поиск ее минимума. Условием вещественности является выполнение следующих равенств $\lambda_{ij} = (\lambda_{ji})^*$ ($i, j = 1s, 2s$)

и аналогичных равенств для ε_{ij} . При выполнении этих условий вторая пара уравнений в (14.9) будет просто комплексно-сопряженной первой паре уравнений, что делает обе системы уравнений равносильными, а именно уравнениями Хартри — Фока для функций $1s$, $2s$. Для диагональных элементов матрицы ε_{ij} это требование выполняется автоматически, чего нельзя сказать о недиагональных членах. Из (14.9) следует, что

$$\begin{aligned}\varepsilon_{2s,1s} &= \int \varphi_{2s}^* F_{1s} \varphi_{1s} dv, \\ \varepsilon_{1s,2s} &= \int \varphi_{1s}^* F_{2s} \varphi_{2s} dv.\end{aligned}\tag{14.11}$$

Равенство

$$\varepsilon_{2s,1s} = (\varepsilon_{1s,2s})^*$$

автоматически не выполняется, так как \hat{F}_{1s} и \hat{F}_{2s} — разные операторы. Это равенство можно записать по-другому, используя (14.11)

$$\int \varphi_{2s}^* \hat{F}_{1s} \varphi_{1s} dv = \left(\int \varphi_{1s}^* \hat{F}_{2s} \varphi_{2s} dv \right)^* = \int \varphi_{2s}^* \hat{F}_{2s} \varphi_{1s} dv$$

или

$$\int \varphi_{2s}^* (\hat{F}_{1s} - \hat{F}_{2s}) \varphi_{1s} dv = 0.$$

Используя выражения (14.10) для операторов \hat{F}_{1s} и \hat{F}_{2s} , получаем

$$\begin{aligned}\int \varphi_{2s}^* (\hat{F}_{1s} - \hat{F}_{2s}) \varphi_{1s} dv &= \\ &= \frac{1}{2} (h_{2s,1s} + [2s1s|1s1s] + [2s1s|2s2s]) = 0.\end{aligned}$$

Выражение в скобках представляет собой матричный элемент оператора Гамильтона между детерминантными функциями

$$\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, 3) = \det|\varphi_{1s} \alpha \varphi_{1s} \beta \varphi_{2s} \alpha|$$

и

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

которая получается из $\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, 3)$ путем однократного возбуждения с АО $\varphi_{1s} \beta$ на орбиталь $\varphi_{2s} \beta$ (обратите внимание на то, что обменные интегралы обращаются в ноль вследствие ортогональности спиновых функций). Таким образом,

$$\int \varphi_{2s}^* (\hat{F}_{1s} - \hat{F}_{2s}) \varphi_{1s} dv = \frac{1}{2} \int \Psi_{1s \rightarrow 2s}^* \hat{H} \Psi_{\text{ROHF}} d\tau = 0.$$

Иначе говоря, дополнительным условием является соблюдение требования теоремы Бриллюэна.

В общем виде выражение для полной энергии в приближении ограниченного метода Хартри — Фока может быть записано следующим образом

$$E_{\text{элек}} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} \{ \alpha [ii | jj] + \beta_{ij} [ij | ji] \},$$

причем суммирование ведется по всем занятым орбиталям. Здесь f_i — заселенность i -ой молекулярной орбитали, а α_{ij} и β_{ij} — коэффициенты связи между молекулярными орбиталями i и j . Приведем значения этих параметров для наиболее часто встречающихся случаев [Y. Yamaguchi, J. D. Goddard, Y. Osamura, H. F. Schaefer III, A new dimension to quantum chemistry: analytic derivative methods in ab initio molecular electronic structure theory, N. Y. Oxford University Press, 1994].

Замкнутые оболочки.

$$E_{\text{элек}} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} \{ 2[ii | jj] - [ij | ji] \},$$

с суммированием по всем дважды занятым орбиталям.

Открытая оболочка с максимально возможным значением спина. Наиболее часто встречаются дублетные, триплетные и квартетные состояния с параллельными спинами у всех электронов на однократно занятых орбиталях.

$$\begin{aligned} E_{\text{элек}} = & 2 \sum_i^{\text{дв.зан.}} h_{ii} + \sum_m^{\text{одн.зан.}} h_{mm} + \\ & + \sum_{ij}^{\text{дв.зан.}} \{ 2[ii | jj] - [ij | ji] \} + \sum_i^{\text{дв.зан.}} \sum_m^{\text{одн.зан.}} \{ 2[ii | mm] - [im | mi] \} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{mn}^{\text{одн.зан.}} \{ [mm | nn] - [mn | nm] \}. \end{aligned}$$

«дв.зан.» и «одн.зан.» означает суммирование по дважды занятым (i, j) и однократно занятым (m, n) орбиталям соответственно.

Синглетно связанная электронная пара, образованная двумя электронами на однократно занятых орбиталях m и n со спинами α и β соответственно. В данном случае получим

$$\begin{aligned}
 E_{\text{элек}} = & 2 \sum_i^{\text{дв.зан.}} h_{ii} + h_{mm} + h_{nn} + \\
 & + \sum_{ij}^{\text{дв.зан.}} \{2[ii|jj] - [ij|ji]\} + \sum_i^{\text{дв.зан.}} \{2[ii|mm] - [im|mi]\} + \\
 & + \sum_i^{\text{дв.зан.}} \{2[ii|nn] - [in|ni]\} + [mm|nn] + [mn|nm]\}.
 \end{aligned}$$

Значения параметров f_i , α_{ij} и β_{ij} , как правило, включены по умолчанию в наиболее распространенных программных комплексах.

14.9. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА И ОПЕРАТОР \hat{S}^2

Выясним, являются ли однодетерминантные функции различных вариантов метода Хартри — Фока собственными функциями операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z . Напомним вид этих операторов:

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_z &= \sum_{i=1}^N \hat{s}_{zi}, \\
 \hat{S}^2 &= \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \left(\sum_{i=1}^N \hat{s}_{-i} \right) \left(\sum_{j=1}^N \hat{s}_{+j} \right) + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2.
 \end{aligned} \tag{14.12}$$

Из формул (14.12) видно, что операторы \hat{S}^2 и \hat{S}_z инвариантны относительно перестановок электронов. Поэтому эти операторы коммутируют с оператором антисимметризации, так что

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_z \hat{A}(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)) &= \hat{A} \hat{S}_z(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)), \\
 \hat{S}^2 \hat{A}(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)) &= \hat{A} \hat{S}^2(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)).
 \end{aligned} \tag{14.13}$$

Рассмотрим теперь детерминантную функцию, в которой имеется p электронов с проекцией спина $+1/2$ и q с проекцией спина $-1/2$ ($p + q = N$). Для удобства дальнейших выкладок расположим спин-орбитали в исходной неантисимметризованной функции в следующем порядке:

сначала все спин-орбитали со спиновыми функциями α , а затем все спин-орбитали со спиновыми функциями β :

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots \\ \dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_{p+1}(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_N(N)\beta(N). \quad (14.14)$$

Подействуем на эту функцию оператором \hat{S}_z . При действии одноэлектронных операторов \hat{s}_{zi} функция будет умножаться на $+1/2$, если спиновая функция $\chi_\sigma(i) = \alpha$ (p раз), и на $-1/2$, если $\chi_\sigma(i) = \beta$ (q раз). В целом функция будет умножаться на величину

$$M_S = \frac{1}{2}(p-q).$$

Таким образом,

$$\hat{S}_z\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{S}_z(\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots \\ \dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_{p+1}(p+1)\beta(p+1)\dots \\ \dots\varphi_N(N)\beta(N)) = \frac{1}{2}(p-q)\Phi(1, 2, \dots, N) = M_S\Phi(1, 2, \dots, N).$$

Следовательно, функция $\Phi(1, 2, \dots, N)$ (14.14) есть собственная функция оператора \hat{S}_z , принадлежащая собственному значению

$$M_S = \frac{1}{2}(p-q).$$

В силу равенств (14.13) детерминантная функция $\Psi(1, 2, \dots, N)$, полученная путем антисимметризации функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, также будет собственной функцией оператора \hat{S}_z :

$$\hat{S}_z\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{S}_z\hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\hat{S}_z\Phi(1, 2, \dots, N) = \\ = M_S\hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = M_S\Psi(1, 2, \dots, N).$$

Теперь для того, чтобы определить результат действия оператора \hat{S}^2 на функцию $\Phi(1, 2, \dots, N)$ (14.14), достаточно выяснить, как действует на нее оператор

$$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \left(\sum_{i=1}^N \hat{s}_{-i} \right) \left(\sum_{j=1}^N \hat{s}_{+j} \right) = \sum_{i,j} \hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j} = \sum_i \hat{s}_{-i}\hat{s}_{+i} + \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}.$$

Рассмотрим прежде всего действие на $\Phi(1, 2, \dots, N)$ оператора

$$\sum_i \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+i}.$$

Очевидно, что если $i \leq p$, то результат действия оператора повышения на спиновую функцию α будет нулевым. Для всех $i > p$ получаем

$$\hat{s}_{-i} \hat{s}_{+i} (\dots \varphi_i(i) \beta(i) \dots) = \hat{s}_{-i} (\dots \varphi_i(i) \alpha(i) \dots) = (\dots \varphi_i(i) \beta(i) \dots).$$

Так как число операторов $\hat{s}_{-i} \hat{s}_{+i}$ с $i > p$ равно $q = N - p$, то

$$\left(\sum_i \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+i} \right) \Phi(1, 2, \dots, N) = q \Phi(1, 2, \dots, N).$$

Таким образом, в качестве промежуточного результата получаем

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Phi(1, 2, \dots, N) &= \left[\frac{1}{2}(p - q) + (N - p) + M_S^2 \right] \Phi(1, 2, \dots, N) + \\ &+ \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N) = \left(\frac{N}{2} + M_S^2 \right) \Phi(1, 2, \dots, N) + \\ &+ \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N) = \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2} \right)^2 \right] \Phi(1, 2, \dots, N) + \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N). \end{aligned}$$

Множитель, стоящий в квадратных скобках, не изменяет функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, поэтому для того, чтобы выяснить, будет ли эта функция собственной функцией оператора квадрата спина, необходимо разобрать действие оператора

$$\sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j}.$$

Предварительно проанализируем некоторые частные случаи.

Функция ограниченного метода Хартри — Фока для замкнутых оболочек. Функция $\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N)$ имеет следующий вид ($p = q = N/2$, $M_S = 0$):

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_2(2) \alpha(2) \dots \\ &\dots \varphi_p(p) \alpha(p) \varphi_1(p+1) \beta(p+1) \dots \\ &\dots \varphi_i(p+i) \beta(p+i) \dots \varphi_{N/2}(N) \beta(N). \end{aligned}$$

Рассмотрим действие одного из произведений операторов повышения и понижения на детерминантную функцию $\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N)$:

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots \\ &\dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_1(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots\varphi_i(p+i)\beta(p+i)\dots\varphi_{N/2}(N)\beta(N).\end{aligned}$$

В случае, если $j = p + i$, мы получаем

$$\begin{aligned}\hat{A}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+(p+i)}\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}(\varphi_1(1)\alpha(1)\dots\varphi_i(i)\beta(i)\dots \\ &\dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_1(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\varphi_i(p+i)\alpha(p+i)\dots\varphi_{N/2}(N)\beta(N)) = \det|\varphi_1\alpha\dots\varphi_i\beta\dots \\ &\dots\varphi_p\alpha\varphi_1\beta\dots\varphi_i\alpha\dots\varphi_{N/2}\beta| = \\ &= -\det|\varphi_1\alpha\dots\varphi_i\alpha\dots\varphi_p\alpha\varphi_1\beta\dots\varphi_i\beta\dots\varphi_{N/2}\beta| = -\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N).\end{aligned}$$

При всех других сочетаниях индексов i и j результат действия или сразу дает ноль (если $j \leq p$ или $i > p$), или получается функция, которая после действия оператора антисимметризации имеет две пары одинаковых столбцов. Поскольку имеется $N/2$ пар индексов, удовлетворяющих условию $j = p + i$, окончательный результат будет таков:

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2}\right)^2\right]\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) - \frac{N}{2}\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= 0 \cdot \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N),\end{aligned}$$

что означает, что функция ограниченного метода Хартри — Фока для замкнутых оболочек является собственной функцией оператора \hat{S}^2 , соответствующая квантовому числу $S = 0$, т. е. синглетной функцией. Среднее значение квадрата полного спинового момента равно нулю.

Функция ограниченного метода Хартри — Фока для открытых оболочек. При $p > q$ в случае $2q$ электронов на дважды занятых орбиталях и $n = (N - 2q)$ электронов на однократно занятых орбиталях, $M_s = n/2$, эта функция имеет вид

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\Phi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= \hat{A}(\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots\varphi_q(q)\alpha(q)\varphi_1(q+1)\beta(q+1)\dots \\ &\varphi_{2q}(2q)\beta(2q)\varphi_{2q+1}(2q+1)\alpha(2q+1)\dots\varphi_{2q+n}(N)\beta(N)).\end{aligned}$$

При $i, j \leq 2q$ действие операторов $\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}$ будет таким же, как для волновой функции ОХФ. Поскольку число пар одинаковых пространственных функций равно q , то функция $\Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N)$ под действием таких операторов получит множитель $-q$. Если же $j > 2q$, то результат действия будет нулевым. Таким образом, получаем

$$\begin{aligned} S^2\Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(\frac{N}{2} - q \right)^2 \right] \Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N) - q\Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= M_S(M_S + 1)\Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N) = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \Psi_{\text{РОHF}}(1, 2, \dots, N), \end{aligned}$$

т. е. функция ограниченного метода Хартри — Фока для открытых оболочек также является собственной функцией оператора \hat{S}^2 . Среднее значение квадрата полного спина определяется числом электронов на однократно занятых орбиталях, n , а квантовое число S равно $n/2$.

Функция неограниченного метода Хартри — Фока ($p > q$, рис. 14.1):

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{УHF}}(1, 2, \dots, N) &= A\Phi_{\text{УHF}}(1, 2, \dots, N) = A(\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots \\ &\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)) = \\ &= \det |\varphi_1^\alpha\alpha\dots\varphi_i^\alpha\alpha\dots\varphi_p^\alpha\alpha\varphi_1^\beta\beta\dots\varphi_{j-p}^\beta\beta\dots\varphi_q^\beta\beta|. \end{aligned}$$

Подействуем на функцию НХФ оператором $\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}$ ($i \neq j$). Очевидно, что ненулевой результат будет лишь в том случае, если $i \leq p, j > p$:

$$\begin{aligned} \hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\Psi_{\text{УHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\Phi_{\text{УHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= \hat{A}(\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)) = \\ &= \hat{A}(\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots\varphi_i^\alpha(i)\beta(i)\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots\varphi_{j-p}^\beta(j)\alpha(j)\dots\varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)) = \\ &= \det |\varphi_1^\alpha\alpha\dots\varphi_i^\alpha\beta\dots\varphi_p^\alpha\alpha\varphi_1^\beta\beta\dots\varphi_{j-p}^\beta\alpha\dots\varphi_q^\beta\beta| = \\ &= -\det |\varphi_1^\alpha\alpha\dots\varphi_{j-p}^\alpha\alpha\dots\varphi_p^\alpha\alpha\varphi_1^\beta\beta\dots\varphi_i^\beta\beta\dots\varphi_q^\beta\beta|. \end{aligned}$$

Полученная функция отличается от исходной двумя спин-орбиталями. Таким образом, функция метода НХФ не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 .

Для того чтобы оценить вклад различных спиновых состояний, вычислим, пользуясь правилами для матричных элементов между детерминантными функциями, среднее значение квадрата полного спина:

$$\bar{S}^2 = \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2} \right)^2 \right] - \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle^2, \quad (14.15)$$

где $\langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle$ — интегралы перекрывания между пространственными орбиталями, относящимися к наборам с разными проекциями спина. Для функций Ψ_{RHF} и Ψ_{ROHF} суммы в формуле (14.15) равны $N/2$ и q соответственно, что приводит, как и следует ожидать, к собственным значениям \bar{S}^2 , равным нулю (для Ψ_{RHF}) и $\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right)$ (для Ψ_{ROHF}).

Оператор проектирования. Как было только что показано, однодетерминантные функции ограниченного метода Хартри — Фока являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 , т. е. описывают чистые спиновые состояния. Однодетерминантная функция неограниченного метода Хартри — Фока дает пример ситуации, когда волновая функция представляет собой суперпозицию состояний, соответствующих разным квантовым числам S . Но точные решения уравнения Шредингера, вообще говоря, должны представлять собой чистые спиновые состояния. Одним из способов добиться спиновой чистоты является использование операторов проектирования, которые могут быть сконструированы различным образом. Приведем пример такого оператора.

Если некоторая волновая функция не есть собственная функция \hat{S}^2 , то она может быть записана в виде разложения по собственным функциям этого оператора:

$$\Psi = \sum_{S_i} C_{S_i} \Psi_{S_i}.$$

Суммирование проводится по всем физически допустимым значениям квантового числа S . Рассмотрим действие на эту функцию оператора

$$\hat{P}_S = \prod_{S_i \neq S} \frac{\hat{S}^2 - S_i(S_i + 1)}{S(S + 1) - S_i(S_i + 1)}.$$

Подействуем сначала сомножителем с $S_i = S_1$:

$$\begin{aligned} & \frac{\hat{S}^2 - S_1(S_1 + 1)}{S(S + 1) - S_1(S_1 + 1)} \sum_{S_i} C_{S_i} \Psi_{S_i} = \\ & = \frac{\sum_{S_i} C_{S_i} \times S_i(S_i + 1) \Psi_{S_i} - \sum_{S_i} C_{S_i} \times S_1(S_1 + 1) \Psi_{S_i}}{S(S + 1) - S_1(S_1 + 1)} = \\ & = C_S \Psi_S + \sum_{S_i \neq S, S_1} C'_{S_i} \Psi_{S_i}. \end{aligned}$$

Таким образом, этот оператор уничтожает в волновой функции компоненту с $S_i = S_1$, оставляя неизменным коэффициент при функции Ψ_S . Последующие сомножители уничтожают остальные члены разложения, оставляя каждый раз член $C_S \Psi_S$. В итоге произойдет уничтожение (аннигиляция) всех «лишних» вкладов в волновую функцию и останется лишь собственная функция \hat{S}^2 , соответствующая заданному значению квантового числа S (с соответствующим коэффициентом). Следовательно, оператор \hat{P}_S превращает произвольную функцию в собственную функцию оператора \hat{S}^2 , или производит *проектирование* функции на заданное чистое спиновое состояние.

14.10. ТЕОРЕМА КУПМЕНСА

Теорема Купменса помогает выяснить физический смысл собственных значений оператора Фока — энергий молекулярных орбиталей. Теорема основана на так называемом приближении замороженных орбиталей. Предполагается, что при ионизации молекулы орбитали остаются неизменными. Действительно, легко себе представить, что удаление одного электрона из молекулы, в которой имеется несколько десятков или даже сотен электронов, не вызывает серьезных изменений в состоянии отдельных электронов. Тем не менее справедливость теоремы, очевидно, нуждается в экспериментальной проверке.

Обозначим энергию исходной нейтральной молекулы E^0 , а энергию иона — E^+ . Оценим, на какую величину изменится энергия молекулы при удалении электрона с МО ϕ_i . Очевидно, что для этого из энергии E^0 нужно исклю-

чить: 1) кинетическую энергию электрона, находящегося на МО ϕ_i ; 2) энергию взаимодействия этого электрона с ядрами и с другими электронами. Таким образом,

$$E^+ = E^0 - \int \psi_i^*(1) \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \psi_i(1) d\tau_1 + \\ + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \frac{\psi_i^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right) = E^0 - F_{ii} = E^0 - \varepsilon_i.$$

Отсюда следует, что разность энергий иона и исходной молекулы равна $E^+ - E^0 = -\varepsilon_i$. Но эта разность и есть та энергия, которую нужно затратить, чтобы удалить электрон из молекулы, т. е. энергия ионизации. Таким образом, энергия молекулярной орбитали — это взятый с обратным знаком потенциал ионизации, соответствующий удалению электрона с данной орбитали:

$$\varepsilon_i = -I_i.$$

Добавим, что так как при выводе теоремы Купменса предполагалось, что геометрия молекулы остается неизменной, то имеется в виду вертикальный потенциал ионизации.

Теорема Купменса была опубликована в работе 1933 г. и часто используется при интерпретации фотоэлектронных и рентгеноэлектронных спектров молекул. Очевидно, что из общих соображений полученные с помощью теоремы Купменса энергии ионизации должны быть завышены. Это следует из того, что релаксация МО, их оптимизация для нового внутримолекулярного потенциала, должна понизить энергию получаемого при ионизации иона. Помимо этого, необходимо принять во внимание также изменение энергии корреляции при ионизации, а также особенности уравнений Хартри — Фока для систем с открытыми оболочками. Для таких систем потенциал ионизации связан с орбитальной энергией соотношениями, в которых учитывается, например, происходит ли ионизация с однократно занятой или с дважды занятой МО, а также ряд других факторов. Подробно этот вопрос освещен в книге Р. Заградника и Р. Полака. Поскольку теоре-

ма носит приближенный характер, а также учитывая перечисленные факторы, которые трудно оценить количественно, степень ее применимости может быть проверена только путем сопоставления результатов расчета с экспериментом.

Для большинства молекул последовательность состояний иона совпадает с последовательностью энергий орбиталей, с которых происходит удаление электрона, а ошибки в оценке энергии ионизации лежат в пределах от нескольких десятых эВ до 1–2 эВ. Приведем некоторые примеры.

Расчеты для молекулы метана дают значение энергии высшей занятой МО, равное 14,83 эВ. Экспериментальное значение — 12,6 эВ. Таким образом, ошибка составляет примерно 2 эВ.

Одна из немногих молекул, для которых теорема Купменса не выполняется, — это ферроцен, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, относящаяся к сэндвичевым соединениям. Экспериментальные значения потенциалов ионизации равны 6,8, 7,2, 8,8 и 9,3 эВ. По спектрам ЭПР было установлено, что конфигурация катиона ферроцена в основном состоянии $^2E_{2g}[a_{1g}^2 e_{2g}^3]$ и что приведенные в скобках орбитали имеют преимущественно характер d -орбиталей металла. Первые неэмпирические расчеты ферроцена, выполненные Вейаром и др., показали, что теория дает совершенно другую картину, как с количественной, так и с качественной точек зрения (табл. 14.1).

Таблица 14.1

Энергии МО и потенциалы ионизации молекулы ферроцена
(Coutiere M.M., Demuynck J., Veillard A., Theor. Chimica Acta 27 (1972) 2281).

Сим- метрия МО	ϵ_i (Вей- ар), эВ	ПИ (эВ) по разности энер- гий (Вейар)	ϵ_i (расчет в ши- роком базисе), эВ	ПИ, эВ (экс- пер.)
e_{1u}	-11,67	11,1	-9,02	8,8
e_{1g}	-11,89	11,2	-9,03	9,3
e_{2g}	-14,42	8,30	-12,23	6,8
a_{2u}	-16,03	15,50	-14,11	—
a_{1g}	-16,57	10,10	-14,18	7,2

Молекулярные орбитали e_{1u} , e_{1g} и a_{2u} локализованы на лигандах, а e_{2g} и a_{1g} — на d -АО металла (на 90 и 65% соответственно). При ионизации распределение электронной плотности для орбиталей лигандов практически не меняется, а орбитали e_{2g} и a_{1g} становятся почти полностью локализованными на d -орбиталях, т. е. происходит заметная релаксация, которая и приводит резкому уменьшению энергии ионизации по сравнению с той, которую можно ожидать на основании теоремы Купменса. Правильно воспроизвести порядок состояний катиона удалось путем расчета энергии ионизации как разности энергий катиона с вакансией на заданной МО и нейтральной молекулы. Новые расчеты, в которых был использован гораздо более широкий базис, дают тот же порядок МО, что и расчеты Вейара с практически минимальным базисом. Для двух высших занятых МО (e_{1u} , e_{1g}) расчеты с расширенным базисом показывают, что теорема Купменса выполняется с точностью нескольких десятых эВ. Для «металлических» орбиталей e_{2g} и a_{1g} теорема Купменса дает ошибку в 5–7 эВ.

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ — ФОКА

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

При решении уравнений Хартри — Фока возникают две основные проблемы.

Первая заключается в том, что уравнения Хартри — Фока зависят от своих собственных решений. Иными словами, в принципе даже просто для того, чтобы написать сами уравнения, надо знать эти решения. Решение этой проблемы — в использовании метода *самосогласованного поля*.

Вторая проблема — чрезвычайная сложность решения системы интегродифференциальных уравнений, каковыми и являются уравнения Хартри — Фока. При расчетах электронной структуры атомов методом Хартри — Фока предполагается, что распределение электронной плотности (а следовательно, и потенциал, действующий на электроны) сферически симметричен. Это означает, что атомные орбитали могут быть представлены в виде произведения радиальной функции на угловую, т. е. на шаровую функцию. Поэтому задача сводится к нахождению радиальных функций, что может быть относительно легко достигнуто путем решения системы дифференциальных уравнений численными методами. В случае молекулярных систем приближение сферически симметричного потенциала неприменимо, и поэтому молекулярные орбитали ищут в виде разложения по некоторым базисным функциям, которые, вообще говоря, не являются ортогональными. Такой метод решения уравнений Хартри — Фока называется методом Рутана, а соответствующие уравнения — уравнениями Рутана — Холла (или Хартри — Фока — Рутана).

15.2. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Запишем еще раз уравнение Хартри — Фока в канонической форме:

$$\hat{F}\psi_i(1) = \hat{h}_1\psi_i(1) + \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right) \psi_i(1) -$$

$$-\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1)) = \varepsilon_i \psi_i(1).$$

Величина ε_i имеет размерность энергии и называется энергией молекулярной орбитали ψ_i . Физический смысл этой величины определяется *теоремой Купменса* (см. главу 14).

Обратимся к структуре оператора Фока. Для более наглядного анализа смысла отдельных входящих в него членов перепишем выражение для этого оператора, вернувшись к обычным единицам:

$$\begin{aligned} \hat{F}\psi_i(1) = & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) \psi_i(1) + \\ & + \sum_{j=1}^N \left(e^2 \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - e^2 \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right). \end{aligned}$$

Одноэлектронный оператор состоит из двух слагаемых: оператора кинетической энергии электрона и энергии электростатического взаимодействия электрона с ядерным остовом молекулы. Обратимся теперь к двухэлектронным интегралам.

Напомним, что квадрат модуля функции $\psi_j(2)$, умноженный на элемент объема, представляет собой вероятность найти электрон в этой малой области пространства. Если умножить $\psi_j^*(2)\psi_j(2)dv_2$ на заряд электрона, то результат можно рассматривать как некоторый малый заряд dq_2 , а интеграл

$$e \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 = e \int \frac{dq(2)}{r_{12}}$$

как энергию взаимодействия электрона номер один, находящегося в точке (x_1, y_1, z_1) , с электроном номер два, представленным в виде размытого зарядового «облака», плотность которого определяется квадратом модуля соответствующей волновой функции. Таким образом, электрон движется в электростатическом поле, создаваемым распределениями электронной плотности остальных электронов — «электронных облаков». Аналогичные рассуждения можно провести и для обменных взаимодействий. Получается следующая цепочка: орбитали задают поле

(потенциал) для движения электронов, а это поле определяет вид орбиталей. Это означает, что если рассчитать внутримолекулярное поле, используя решение уравнений Хартри — Фока, то в результате должны получиться те же самые орбитали, которые были использованы для построения потенциала. Поэтому можно предложить следующий путь решения задачи.

Приступая к решению уравнений Хартри — Фока, мы всегда имеем некоторую информацию о виде (хотя бы и весьма приближенном) орбиталей для рассматриваемой системы (симметрию, поведение на больших расстояниях от атомных ядер, а возможно, и другие сведения). Поэтому можно выбрать набор *стартовых орбиталей*, $\{\varphi^{(0)}\}$, с которыми построим оператор Фока $F^{(1)}$. Обозначим собственные функции этого оператора как $\{\varphi^{(1)}\}$. Скорее всего эти функции не будут совпадать со стартовыми. Построим поэтому оператор $F^{(2)}$ и найдем решения соответствующего уравнения, $\{\varphi^{(2)}\}$. Таким образом строится *итерационная процедура*:

$$\{\varphi^{(1)}\} \rightarrow \hat{F}^{(1)} \rightarrow \{\varphi^{(1)}\} \rightarrow \hat{F}^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \hat{F}^{(p)} \rightarrow \{\varphi^{(p)}\} \rightarrow \dots$$

Предположим, что на $(p + 1)$ -й итерации будут получены орбитали, лишь незначительно отличающиеся от орбиталей p -й итерации (очевидно, необходимо заранее определить допустимую меру этого различия). Это означает, что генерированное на p -й итерации поле привело к орбиталям, которые создают такое же поле. Это и означает, что решение задачи получено. Этот метод называют *методом самосогласованного поля* (ССП), или self-consistent field (SCF).

Изложенная процедура представляется простой, однако на практике для достижения *самосогласования*, как правило, приходится использовать различные приемы, в частности методы экстраполяции. В современных программных комплексах в качестве стартовых орбиталей используют полученные в расчете одним из полуэмпирических методов (например, метод Хюккеля, см. главу 19). Возможно также использовать орбитали, в которых в качестве оператора Фока первой итерации используют одноэлектронный оператор \hat{h}_1 (называемый *основным гамма-мильтонианом*, см. уравнение (22.4)), т. е. решается зада-

ча для движения одного электрона в поле атомных ядер. В качестве критерия достижения самосогласования можно использовать величину изменения энергии на каждом шаге итерационной процедуры.

15.3. МЕТОД РУТАНА

Рассмотрим вывод уравнений Рутана в рамках линейного вариационного метода.

Введем набор из M базисных функций χ_μ , нормированных, но неортогональных:

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

где $S_{\mu\nu}$ — уже встречавшийся ранее интеграл перекрывания. Запишем молекулярные орбитали ϕ_i как линейные комбинации базисных функций χ_μ :

$$\phi_i(1) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu(1). \quad (15.1)$$

Будем производить варьирование функционала полной энергии с дополнительными условиями нормировки и ортогональности молекулярных орбиталей. При записи этого функционала мы не будем вводить в явном виде спиновых функций (что сделало бы формулы более громоздкими), просто будем помнить о наличии у спин-орбиталей соответствующего множителя, который проявляется в том, что некоторые интегралы оказываются равными нулю из-за ортогональности спиновых функций. Подставляя разложение (15.1) в функционал

$$\Phi(C) = E - \sum_{i,j} \lambda_{ji} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1,$$

получим

$$\begin{aligned} \Phi(C) = & \sum_{i=1}^N \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int \chi_\mu^*(1) \hat{h}_1 \chi_\nu(1) d\tau_1 + \\ & + \sum_{i < j} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} \left(\int \frac{\chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) \chi_\sigma^*(2) \chi_\tau(2) d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} - \right. \end{aligned}$$

$$-\int \frac{\lambda_{\mu}^*(1)\chi_{\tau}(1)\chi_{\sigma}^*(2)\chi_{\nu}(2)d\tau_1d\tau_2}{r_{12}} \Big) - \\ - \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mu,\nu} \lambda_{ji} c_{\mu i}^* c_{\nu j} \int \chi_{\mu}^*(1)\chi_{\nu}(1)d\tau_1.$$

Суммирование по индексам μ, ν, σ и τ проводится от 1 до M . Как и ранее, λ — матрица неопределенных множителей Лагранжа. Воспользовавшись сокращенными обозначениями (глава 13) для интегралов в выражении для функционала, получим

$$\Phi(C) = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu,\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_{i < j} \sum_{\mu,\nu} \sum_{\sigma,\tau} c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} ([\mu\nu|\sigma\tau] - \\ - [\mu\tau|\sigma\nu]) - \sum_{i,j=1}^N \sum_{\mu,\nu} \lambda_{ji} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu}.$$

Задача варьирования такого функционала подробно разбиралась в главе 9. Как и ранее, будем дифференцировать $\Phi(C)$ по коэффициентам со знаком комплексного сопряжения

$$\frac{\partial \Phi(C)}{\partial c_{\mu i}^*} = \sum_{\nu} c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\nu} \sum_{\sigma,\tau} c_{\nu i} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} ([\mu\nu|\sigma\tau] - \\ - [\mu\tau|\sigma\nu]) - \sum_{j=1}^N \sum_{\nu} \lambda_{ji} c_{\nu j} S_{\mu\nu}.$$

Для того чтобы придать этому уравнению форму, аналогичную формуле (15.6), произведем во втором члене суммирование по j , которое коснется только коэффициентов $c_{\sigma j}$, $c_{\tau j}$, и введем обозначение

$$P_{\sigma\tau} = \sum_{j=1}^N c_{\sigma j}^* c_{\tau j}.$$

Матрица \mathbf{P} носит название *матрицы плотности*. Приравнявая производные по $c_{\mu i}^*$ нулю, получим систему уравнений ($\mu = 1, 2, \dots, M$)

$$\sum_{\nu=1}^M (h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma,\tau} P_{\sigma\tau} ([\mu\nu|\sigma\tau] - [\mu\tau|\sigma\nu]) - \sum_j \lambda_{ji} S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0.$$

Но

$$h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma, \tau} P_{\sigma\tau} ([\mu\nu | \sigma\tau] - [\mu\tau | \sigma\nu])$$

есть не что иное, как $F_{\mu\nu}$ — матричный элемент оператора Фока. Путем непосредственного сравнения легко убедиться в том, что $F_{\mu\nu} = (F_{\nu\mu})^*$, т. е. что оператор Фока, представленный в базисе функций χ_μ , эрмитов. Так же, как и ранее, можно перейти к новому набору МО, связанному с прежним унитарным преобразованием, диагонализующим матрицу лагранжевых множителей. Обозначив диагональные элементы λ_{ii} как ε_i , получим систему уравнений

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

Стандартный метод решения этих уравнений (уравнений Холла — Рутана) уже был изложен ранее. Этой системе уравнений соответствует матричная форма записи

$$FC = SC\varepsilon, \quad (15.2)$$

которую можно рассматривать как обобщенную задачу на собственные значения. В случае ортогонального базиса это уравнение сводится к обычной задаче на собственные значения

$$FC = C\varepsilon, \quad (15.3)$$

решение которого может быть получено путем последовательной диагонализации матрицы оператора Фока в ходе процедуры самосогласования. Поскольку решение обобщенной задачи (15.2) представляет более сложную проблему, чем решение уравнения (15.3), естественно эффективным образом перейти к симметрично ортогонализованному базису (глава 2) с помощью матрицы $S^{1/2}$. Фактически построение такого базиса не производится, а переход к нему осуществляется путем преобразования $F^\lambda = S^{1/2} F S^{-1/2}$ с последующей диагонализацией этой матрицы обычными методами.

В рамках метода Рутана процедура самосогласования имеет свою специфику. Очевидно, что мерой различия между молекулярными орбиталями двух последовательных операций могут служить изменения в коэффициентах $c_{\mu i}$. Более удобным подходом является использование

изменений матрицы плотности \mathbf{P} в качестве критерия завершения процедуры самосогласования.

15.4. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ

Обратимся теперь к описанию наборов базисных функций, использующихся в современных расчетах методом Рутана. В каждой базисной функции выделяют радиальную компоненту и угловую часть

$$\chi(\vec{r}) = R(r) \cdot \Omega(\theta, \varphi).$$

При такой записи предполагается, что функция описана в системе координат, начало которой находится в точке с заданными координатами. Иначе говоря, функция *центрирована* в данной точке. Как правило, функции центрированы в точках, соответствующих координатам атомных ядер, тогда говорят, что функция центрирована на определенном атоме. Используемые в настоящее время в квантово-химических расчетах базисные функции можно разделить на две большие группы: функции *слэтеровского* типа и *гауссовы* функции в зависимости от того, как выглядит радиальная компонента.

Функции *слэтеровского типа* (ОСТ, STO) были предложены в 1930-х гг. Дж. Слэтером и имеют следующий вид радиальной компоненты:

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r}.$$

В качестве угловой части используют шаровые функции, как правило, в вещественной форме. ОСТ — безузловые функции, однако можно построить такие их линейные комбинации, которые передают требуемую узловую структуру атомных орбиталей. ОСТ используют в полуэмпирических расчетах и в некоторых программных комплексах. Основной недостаток орбиталей слэтеровского типа — большое время (по временным масштабам современных компьютеров), необходимое для расчета трех- и четырехцентровых двухэлектронных интегралов.

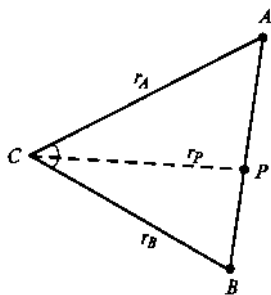
Использовать *гауссовы* функции (ГФ, GTO) в качестве базисных в молекулярных расчетах предложили в 1950-х гг. Бойс и Мак-Вини. В этих функциях радиальная и угловая части объединены:

$$g(l, m, n, \alpha) = N(\alpha, l, m, n) \cdot x^l \cdot y^m \cdot z^n e^{-\alpha r^2}$$

$$N(\alpha, l, m, n) = \left(\frac{1}{\pi^3}\right)^{1/4} \sqrt{\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}} \quad (15.4)$$

Здесь l, m, n — неотрицательные целые числа, сумма которых равна орбитальному квантовому числу для данной функции. Символ $(2l-1)!!$ означает произведение $1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)$. Пространственная протяженность функции определяется экспоненциальным параметром α , а пространственная ориентация — параметрами l, m, n .

По сравнению с *STO* гауссовы функции менее удовлетворительно описывают радиальную зависимость АО, однако их важное преимущество состоит в том, что при использовании гауссовых базисов молекулярные интегралы могут быть рассчитаны намного быстрее, поскольку произведение двух гауссовых функций, центрированных на разных атомах в точках $A(x_A, y_A, z_A)$ и $B(x_B, y_B, z_B)$, может быть представлено одной гауссовой функцией, центрированной в некоторой точке P между атомами:



$$P(x_p, y_p, z_p) = (\alpha_A \cdot A + \alpha_B \cdot B) / \gamma, \quad \gamma = (\alpha_A + \alpha_B)$$

В частности, произведение двух $1s$ гауссовых функций от координат одного и того же электрона, центрированных на атомах А и В, есть

$$\exp(-\alpha_A \cdot r_A^2) \cdot \exp(-\alpha_B \cdot r_B^2) = \exp(-\alpha_A r_A^2 - \alpha_B r_B^2) =$$

$$= \exp\left(-\alpha_A \cdot \alpha_B \cdot \frac{R_{AB}^2}{\gamma}\right) \cdot \exp(-\gamma \cdot r_P^2),$$

где:

$$x_p = (\alpha_A x_A + \alpha_B x_B) / \gamma, \quad y_p = (\alpha_A y_A + \alpha_B y_B) / \gamma, \quad z_p = (\alpha_A z_A + \alpha_B z_B) / \gamma.$$

Однако для описания атомных орбиталей необходимо в несколько раз больше гауссовых, чем слэтеровских функций. Это приводит к проблеме хранения и обработки двухэлектронных интегралов, число которых имеет порядок величины $M^4/8$ (где M — число базисных функций). Сокращение базисного набора достигается путем использования в качестве базисных функций не *примитивных* одноэкспонентных гауссиан (15.4), а их линейных комбинаций с фиксированными коэффициентами при $g(l, m, n, \alpha)$:

$$\chi_{\mu} = \sum_{i=1}^N C_{i\mu} g(l, m, n, \alpha_i). \quad (15.5)$$

Такие функции называют *сжатыми* или *контрактированными* гауссовыми функциями. Параметры l, m, n в примитивных гауссианах, входящих в данную сжатую функцию, одинаковы. Число N в наиболее распространенных базисах лежит в пределах от 1 (одна примитивная гауссиана в качестве базисной функции) до 6–7 (для описания орбиталей внутренних оболочек атомов). Таким образом, сжатая гауссова функция характеризуется числом входящих в нее примитивных функций и наборами экспоненциальных параметров и коэффициентов разложения. Отметим, что при заданном наборе элементарных гауссиан можно предложить несколько разных способов контракции. Каждой функции с заданной суммой $l + m + n$ соответствует $(2l + 1)$ базисных функций, имеющих одинаковую радиальную зависимость и различающихся пространственной ориентацией: одна для s -орбиталей, три для p -орбиталей и т. д.

Базисные наборы — это наборы базисных функций, описывающих ту или иную атомную орбиталь.

В *минимальных базисных наборах* каждой атомной орбитали из заполненной или заполняемой электронной оболочки сопоставляется одна базисная функция. Для H и He — одна s -функция, для атомов второго периода (от Li до Ne) — две s -функции (для описания $1s$ - и $2s$ -орбиталей) и набор из трех p -функций (для описания $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей) и так далее. Наиболее распространенный базис такого типа — базис STO-3G. Это означает, что используют

ся слэтеровские радиальные функции, представленные в виде линейной комбинации трех примитивных гауссовых функций. Экспоненциальные параметры этих гауссиан и коэффициенты разложения оптимизированы путем их последовательного варьирования.

Расширенные базисные наборы строят несколькими способами:

1) путем соотнесения с каждой атомной орбиталью нескольких базисных функций (так называемые *расщепленные наборы*). Базисы, в которых атомной орбитали соответствуют две функции, называют double-zeta базисами, в triple-zeta базисах атомные орбитали «расщеплены» на три функции,

2) путем добавления «поляризующих» функций, т. е. функций с орбитальным числом, большим чем у валентных электронов данного атома. Для атомов водорода и гелия это *p*-функции, для непереходных элементов — *d*-функции, для переходных металлов — *f*-функции). В прецезионных расчетах добавляют функции с более высокими орбитальными квантовыми числами,

3) путем введения диффузных функций, т. е. функций с малыми значениями параметра α .

Один из способов описания расширенных базисных наборов заключается в том, что каждой сжатой базисной функции сопоставляется число, равное числу включенных в нее примитивных ГФ. Эти числа записываются внутри скобок, начиная с *s*-функций, наборы функций с разными квантовыми числами *l* разделяют дробной чертой («/»). Так, запись [631/31/1] означает, что имеются три базисные *s* функции, одна из которых является линейной комбинацией шести гауссиан, вторая — трех гауссиан, а третья — просто примитивная гауссиана. Базисных *p*-функций — две: одна — сжатая функция из трех гауссиан и вторая — одноэкспонентная функция. Кроме того, имеется одна поляризующая *d*-функция. Учитывая возможное число функций с данным орбитальным квантовым числом, получим полное число базисных функций в этом наборе: $1 + 1 + 1 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 5 = 14$.

Поскольку орбитали внутренних (*основных*) электронных оболочек сравнительно мало меняются при вхождении атома в молекулу, были сконструированы

валентно расщепленные базисы. В таких базисах каждой основной орбитали сопоставляется одна сжатая базисная функция, а валентным орбиталям — две (DZV или VDZ базисы), три (TZV базисы) или более базисных функций. Особое распространение получили разработанные Дж. Поплом и его сотрудниками валентно расщепленные базисные наборы семейств N-K1G и N-K11G. В этих базисах основные орбитали описываются сжатыми гауссовыми функциями, содержащими N примитивных гауссиан. В случае базисов N-K1G каждой валентной орбитали сопоставляются две базисные функции, одна из которых представляет собой линейную комбинацию K гауссиан, а вторая — одну примитивную гауссову функцию. В базисе N-K11G к этим функциям добавляется еще одна одночленная гауссова функция. Большой популярностью пользуются два «стандартных» базисных набора: 6-21G и 6-31G*.

Включение поляризующих функций в базисный набор позволяет улучшить описание распределения электронной плотности в молекулах, в которых окружение атомов перестает быть сферически симметричным. В частности, существенно улучшаются результаты расчетов геометрической структуры, особенно валентных углов при атомах с неподеленными электронными парами. Как правило, поляризующие функции представлены в виде одноэкспонентных функций, экспоненциальный параметр которых подобран таким образом, что положение максимума близко к положению максимумов валентных орбиталей, «форма» которых уточняется за счет введения поляризующих функций. При включении поляризующих функций к обозначению базиса добавляется буква «P» (DZP, TZP), при этом иногда указывают число добавленных поляризующих функций. При добавлении поляризующих d -функций к базисам тяжелых атомов (т. е. всех атомов, кроме водорода и гелия) типа N-K1G добавляется звездочка (6-31G*), введение p -орбиталей в базис атома водорода обозначается добавлением еще одной звездочки (6-31G**). Используются и более детализированные описания; так, символ 6-31G(2d, f, p) означает, что к стандартному базису 6-31G добавлены по две d -функции и по одной f -функции на атомах тяжелых элементов и по одной p -функции на атомах водорода.

Развитие расчетных методов привело к тому, что были сконструированы базисы, специально предназначенные для проведения расчетов с учетом корреляционных эффектов (см. главу 17). Первой серией такого рода гауссовых базисов был набор Даннинга $cc\text{-}pvXz$ ($N = 2, 3, 4$ или, иначе, D, T, Q) где X — число базисных функций валентной sp -группы. Присутствие поляризующих функций в базисе обязательно. Функции sp -группы берутся из расчетов методом ССП, а экспоненциальные параметры поляризующих функций оптимизируются в расчетах методом CISD. Для лучшей передачи корреляционных эффектов существенно включение в базис диффузных sp -функций. Такие базисы называются корреляционно согласованными (*correlation consistent*, отсюда префикс *cc*-). Общая структура таких базисных наборов видна из таблицы, в которой показано число примитивных и сжатых функций для каждого базиса.

Таблица 15.1

Базис	<i>sp</i> -группа		Поляризующие
	Примитивные	Сжатые	
$cc\text{-}pvDz$	(9s4p)	[3s2p]	(1d)
$cc\text{-}pvTz$	(10s5p)	[4s3p]	(2d1f)
$cc\text{-}pvQz$	(12s6p)	[5s4p]	(3d2f1g)

Необходимость точных расчетов для анионных структур стимулировала разработку базисов, за основу которых приняты базисы $cc\text{-}pvXz$, дополненные (*augmented*) прежде всего диффузными функциями. Кроме того, дополнительно вводятся диффузные функции к соответствующим им поляризующим. Такие базисы символически обозначаются как $aug\text{-}cc\text{-}pvXz$. Эти базисы широко используются и при расчетах нейтральных молекул.

Высокая точность расчетов предполагает учет корреляций внутри остовой оболочки и между электронами остова и валентными электронами. Соответствующие базисы (обозначаемые как $cc\text{-}pcVXz$) получают путем введения дополнительных базисных функций в $cc\text{-}pVXz$ базисы.

Наиболее популярной базой данных базисных наборов является EMSL, Basis Set Exchange (<http://bse.pnl.gov/>)

bse/panel). Приведены практически все известные к настоящему моменту базисы с соответствующими литературными ссылками. При этом базисы представлены в форматах, используемых в известных программных комплексах, так что базисы могут быть без всяких затруднений вставлены во входной файл (типа .inp, .gjf, .com).

Оценка качества расчетов, проведенных в разных базисов, менялась с течением времени. Так, если ранее базис 6-31G* рассматривался как достаточно широкий, а результаты расчетов в этом базисе — как расчеты высокого качества, то в настоящее время этот базис характеризуется как базис среднего качества.

Пример. Построим базисную функцию для 1s-орбитали водорода.

Используем базис STO-3G для атома водорода.

$$\chi(r) = \sum_{i=1}^3 C_i \cdot N(\alpha_i) \cdot e^{-\alpha_i r^2}.$$

i	α_i	C_i
1	3,425251	0,154329
2	0,623914	0,535328
3	0,168855	0,444635

Для большей ясности запишем эту функцию в явном виде:

$$\chi(r) = 0,276934 \cdot e^{-3,425251 \cdot r^2} + 0,267839 \cdot e^{-0,623914 \cdot r^2} + 0,083474 \cdot e^{-0,168855 \cdot r^2}$$

Здесь нормировочные множители включены в коэффициенты при экспонентах.

В базисе 6-31G для описания атомной орбитали водорода используют две функции (обозначим их как 6-31G (1) и 6-31G (2):

i	α_i	C_i	i	α_i	C_i
6-31G (1)			6-31G (2)		
1	18,731137	0,033495	1	0,161278	1,000000
2	2,825394	0,234727			
3	0,640122	0,813757			

На рисунке 15.1 показана зависимость от расстояния до ядра для: 1) «правильной» $1s$ функции атома водорода (далее под символом $1s$ мы будем понимать истинную функцию свободного атома водорода); 2) базисной функции STO-3G и 3) компонент базиса 6-31G, 6-31G (1) и 6-31G (2). Расчет для атома водорода с функцией STO-3G дает значение энергии, равное $-0,466582$ ат. ед. (ошибка 6,6%, правильное значение — $-0,5$ ат. ед.). В расчете в базисе 6-31G (энергия — $-0,498233$ ат. ед., ошибка — 0,35%) коэффициенты при 6-31G (1) и 6-31G (2) равны соответственно 0,427431 и 0,665449. Ошибка в расчете энергии определяется прежде всего ходом функций при малых расстояниях от ядра (рис. 15.2). Для орбитали STO-3G отклонения от кривой для $1s$ велики, в то время как полученная в расчете 6-31G функция практически совпадает со слэтеровской (рис. 15.2) орбиталью, незначительные отличия наблюдаются лишь в непосредственной близости к ядру, на расстояниях, меньших 0,4 ат. ед., что и обеспечивает достаточно высокую точность расчета. Сравнение экспоненциальных параметров в двух базисах указывает на то, что лучшее описание поведения $1s$ -орбитали вблизи ядра связано с тем, что максимальное значение этого параметра в гауссианах базиса 6-31G в 5,5 раз больше, чем в базисе STO-3G. Действительно, при аппроксимации $1s$ -орбитали гауссовыми функциями основная проблема заключается в передаче поведения функции вблизи точки $r = 0$. Правильная $1s$ функция в этой точке имеет ненулевую производную по r :

$$\left. \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right|_{r \rightarrow 0} = -2Z\varphi(0). \quad (15.6)$$

Производная от любой гауссовой функции при $r=0$ равна нулю. Чтобы построить функцию, которая хотя бы приближенно передает свойство (15.6), необходимо включать в сжатые функции, описывающие $1s$ -орбитали, гауссианы с очень большими значениями экспоненциального множителя.

Так, для базисной функции атома кислорода 6-31G (которую можно соотнести с $1s$ -орбиталью) отклонение от экспоненциальной зависимости заметно лишь при $r < 0,005$ ат. ед.

i	α_i	C_i	i	α_i	C_i
1	5484,671660	0,001831	4	52,964500	0,232714
2	825,234946	0,013950	5	16,897570	0,470193
3	188,046958	0,068445	6	5,799635	0,358521

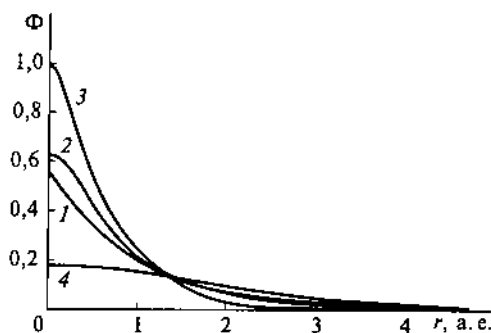


Рис. 15.1

Радиальная зависимость

для: 1) слэтеровской 1s-функции атома водорода; 2) базисной функции STO-3G и 3) и 4) компонент базиса 6-31G, 6-31G (1) и 6-31G (2). Функции 1s и STO-3G нормированы с учетом угловых частей.

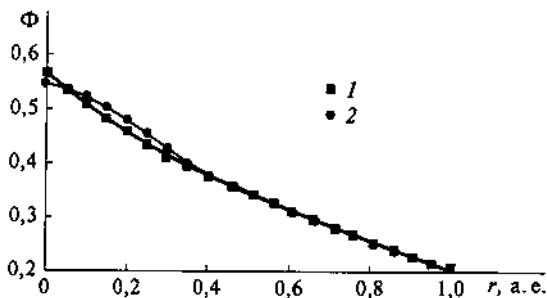


Рис. 15.2

Поведение функций 1s и функции, полученной в расчете в базисе 6-31G, в области вблизи ядра

В заключение отметим, что хотя гауссовы функции описывают атомные орбитали хуже, чем слэтеровские, при описании электронной плотности в областях между ядрами гауссовы функции, по-видимому, ни в чем не уступают слэтеровским.

15.5. ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОСТОВА

При расчетах электронной структуры молекул, содержащих атомы тяжелых элементов, можно достичь существенной экономии времени и машинных ресурсов путем использования *эффективных потенциалов остова*. Свойства молекул, связанные с их электронной структурой, определяются прежде всего строением валентной оболочки. Именно та электронная плотность, которая связана с валентными электронами, претерпевает наибольшие изменения при протекании химических реакций, при электронных возбуждениях, межмолекулярных взаимодействиях. При этом состояние электронов, относящихся к внутренним электронным оболочкам атомов (электронам остова), практически не меняется. Причины этого явления заключаются в энергетическом и пространственном разделении валентных электронов и электронов остова. Энергии внутренних электронов на несколько порядков ниже, чем валентных, т. е. электроны остова связаны гораздо прочнее. Электронная плотность для таких электронов сосредоточена в относительно небольшой области вблизи атомного ядра.

Поэтому можно поставить вопрос о том, чтобы при проведении расчетов не учитывать остовные электроны явным образом, но при этом сохранить создаваемый ими потенциал. Такой подход должен привести к общему уменьшению числа базисных функций, причем будут исключены те базисные функции, которые включают наибольшее число примитивных гауссиан.

Рассмотрим сначала понятие *псевдопотенциала*. Проще всего ввести такой потенциал в задаче о движении одного валентного электрона атома в поле электронов остова. В главе 15 уравнения Хартри — Фока решались при дополнительных условиях, обеспечивающих нормировку орбиталей и их ортогональность. Можно ввести и другие дополнительные условия, например решать уравнения

$$(\hat{F} - \rho \hat{A} \rho) \psi_i = \lambda \psi_i, \quad (15.7)$$

где \hat{A} — произвольный оператор, а ρ — оператор плотности остовных электронов. Этот оператор записывают в виде

$$\rho = \sum_i^{\text{остов.}} n_i \psi_i(x) \psi_i^*(x),$$

причем суммирование ведется только по орбиталям остова (n_i — заселенность данной орбитали). Оператор ρ действует на произвольную функцию $f(x)$ следующим образом:

$$\rho f(x) = \sum_i \psi_i(x) \int \psi_i^*(x') f(x') dx'. \quad (15.8)$$

Например, если функция f — одна из остовных орбиталей (например, ψ_k), то вследствие взаимной ортогональности этих орбиталей интеграл в (15.8) будет равен единице при $i = k$ и нулю во всех остальных случаях. Таким образом, $\rho \psi_k(x) = \psi_k(x)$. Если же f — валентная орбиталь, то вследствие ее ортогональности ко всем остовным орбиталям $\rho \psi_k(x) = 0$. Поэтому для валентного электрона решения уравнения (15.7) будут совпадать с решениями уравнений Хартри — Фока, а для остовных орбиталей решения зависят от выбора оператора \hat{A} . Например, можно выбрать этот оператор таким образом, что энергии остовных орбиталей окажутся выше, чем энергия валентного электрона, радиальная функция которого не будет иметь узлов в области остова. Однако при таком подходе фактически остовные орбитали остаются, хотя их вид и энергия меняются. Чтобы исключить остовные орбитали из расчета, используют *модельные потенциалы* остова. Модельный потенциал строится таким образом, чтобы результаты расчета с этим потенциалом были как можно ближе (в идеале — совпадали бы) с результатами полного расчета. Модельный потенциал для молекулярной системы строится как суперпозиция модельных потенциалов на отдельных атомах. Модельные потенциалы обычно представлены в аналитической форме как функции от расстояния до ядра (т. е. они сферически симметричны):

$$V(r) = V_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l |ml| [V_l(r) - V_L(r)] |lm|, \quad (15.9)$$

где l — орбитальное квантовое число, а L — максимальное для данного типа атома значение l . Введение в формулу (15.9) оператора проектирования $|lm\rangle\langle lm|$ обеспечивает от-

личие от нуля только матричных элементов между теми функциями одного и того же атома, у которых квантовые числа l и m одинаковы. Вид потенциала $V_l(r)$ зависит от значения квантового числа l для базисной функции, описывающей валентные орбитали:

$$V_l(r) = \sum_p C_{lp} r^{n_{lp}-2} e^{-Z_{lp} r^2}.$$

Таким образом, действующий на валентные орбитали потенциал, создаваемый основными орбиталями, определяется набором коэффициентов C_{lp} , показателей степени n_{lp} и экспоненциальных множителей Z_{lp} .

Для модельных потенциалов подбирают и соответствующие базисные функции. Обычно потенциалы и базисные функции подобраны таким образом, чтобы обеспечить отсутствие узлов в области малых расстояний до ядра.

В настоящее время при работе с программными комплексами обычно используют термин *эффективный потенциал остова* (effective core potential, ECP).

При обращении к эффективным потенциалам остова необходимо определить, какие орбитали следует отнести к валентным, а какие — к основным. Обычно остов выбирают таким образом, чтобы число электронов в нем совпадало бы с числом электронов в оболочке благородного (инертного) газа.

Проиллюстрируем сказанное на примере атома рутения. В случае атома рутения возможны два варианта выбора размеров остова. Первый — рассматривать $4d$ и $5s$ электроны как валентные, а к остову отнести 36 электронов (конфигурация атома криптона, «большой остов»). Второй вариант — исключить из остова восемь $4s$ и $4p$ электронов, рассматривая их так же, как валентные. В этом случае остов (28 электронов) имеет конфигурацию атома аргона («малый остов»). Рассмотрим эти варианты с точки зрения энергетических и пространственных критериев. Согласно данным расчета в базисе 3-21G, энергии атомных орбиталей в атоме Ru равны (в ат. ед.): $3p$ — -17.87 , $3d$ — -11.65 , $4s$ — -3.47 , $4p$ — -2.23 , $4d$ — -0.58 . Как видно, энергии $4s$ и $4p$ хотя и ниже, чем энергия $4d$ электронов, все же разница гораздо меньше, чем разница между энергиями $4d$ и $3d$ электронов.

На рисунке 15.3 приведен вид радиальных волновых функций для $3d$, $4p$ и $4d$ электронов, рассчитанных с учетом всех электронов атома. Волновая функция $3d$ электронов безузловая, а $4d$ -орбиталь имеет узел при $r = 0,5$ ат. ед. радиальная функция $4p$ имеет узлы при 0,15 и 0,5 ат. ед. Для $3d$ -орбиталей максимум электронной плотности соответствует $r = 0,32$ ат. ед., для атомной орбитали $4p$ — 1,02 ат. ед., а для $4d$ -орбитали — 1,2 ат. ед. Таким образом, в случае атома рутения (и вообще атомов второго переходного периода) разумно рассматривать $4s$ и $4p$ электроны как валентные (вариант «малого остова»).

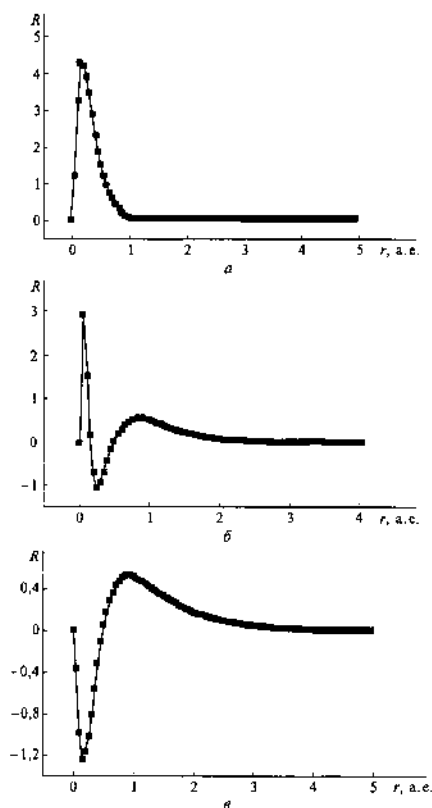


Рис. 15.3

Радиальная функция $3d$ -, $4p$ - и $4d$ -орбитали атома рутения
(базис 3-21G)

На рисунке 15.4 показана полученная в расчетах с использованием эффективного потенциала остова радиальная функция $4d$ -орбитали рутения. Эта функция — безузловая, максимум ее практически совпадает с максимумом функции, полученной в полном расчете.

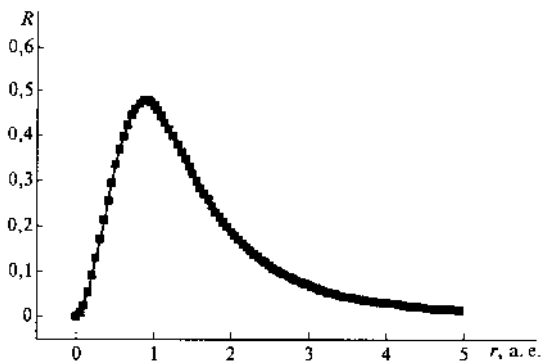


Рис. 15.4

Радиальная функция $4d$ -орбитали (базис SBK)

В настоящее время наиболее распространены эффективные потенциалы остова, разработанные Хэем и Уодтом (P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. 1985, 82, p. 270, 284, 299) и Стивенсом, Бэшем, Крауссом и Джепсиеном (W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. J. Jasien, Can. J. Chem. 1992, 70, 612). Эти ЭПО сокращенно обозначают соответственно HW и SBK. Для ЭПО HW имеются оба варианта — с большим и малым остовом, для ЭПО SBK — только с малым остовом. В программе GAUSSIAN потенциал HW обозначен как Lanl2, а соответствующие ему базисы — Lanl2MB (минимальный базис) и Lanl2DZ (двухэкспонентный базис). Вид эффективных потенциалов остова HW и SBK для d электронов атома рутения показан на рисунке 15.5. Отталкивательная ветвь при малых расстояниях от ядра препятствует проникновению валентных электронов в область, занятую электронами остова.

Помимо экономии на числе базисных функций, ЭПО позволяют также учесть эффективным образом релятивистские эффекты. Эти эффекты особенно велики для внутренних электронов, движение которых происходит со

скоростями, близкими к скорости света. При этом наблюдается некоторое уменьшение эффективных радиусов для s - и p -орбиталей остова, что, в свою очередь, влияет на валентные орбитали: происходит сокращение размера валентных s - и p -орбиталей и увеличение размера d - и f -орбиталей. Это проявляется, в частности, в том, что межатомные расстояния в молекулах, содержащих тяжелые атомы (например, ртуть), рассчитанные с учетом релятивистских эффектов, меньше, чем рассчитанные в нерелятивистском приближении. Эффективные потенциалы остова обычно рассчитываются таким образом, чтобы воспроизводить результаты полных релятивистских расчетов. Это обстоятельство чрезвычайно важно при расчете соединений элементов четвертого и более высоких периодов.

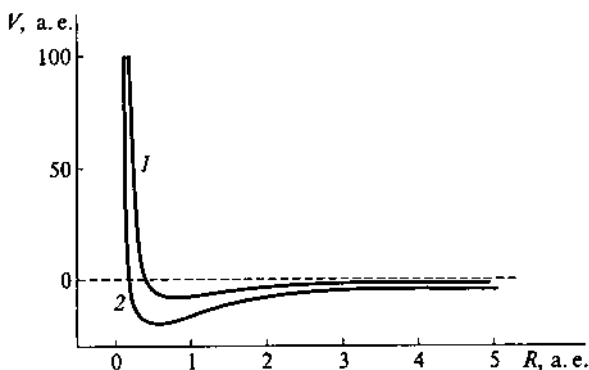


Рис. 15.5

Вид эффективных потенциалов остова HW (1) и SBK (2) для d электронов атома рутения

Практика расчетов показала (G. Frenking et al., Pseudopotential calculations of transition metal compounds: scope and limitations, in: Rev. Comput. Chem. v. 8, 1996), что использование потенциалов остова позволяет воспроизвести с приемлемой точностью как геометрическую структуру соединений тяжелых элементов, так и энергии их образования (табл. 15.2 и 15.3). Таким образом, применение техники псевдопотенциала существенно расширяет область применения вычислительной квантовой химии.

Таблица 15.2

Расчетные и экспериментальные значения длин связей и валентных углов в хелатном комплексе титана (рис. 15.6). Псевдопотенциал Хэя — Уодта, для Cl, C, O и H базис 3-21G*. Межатомные расстояния в нанометрах, углы в градусах

Параметр	Расчет	Эксперимент
Ti-Cl(1)	0,2218	0,2213
Ti-Cl(3)	0,2317	0,2318
Ti-Cl(4)	0,2317	0,2267
Ti-O(1)	0,2158	0,2162
C(1)-O(1)	0,1211	0,1213
Cl(1)-Ti-Cl(2)	101,6	100,0
Cl(3)-Ti-Cl(4)	159,5	161,1
O(1)-Ti-O(2)	74,1	76,1

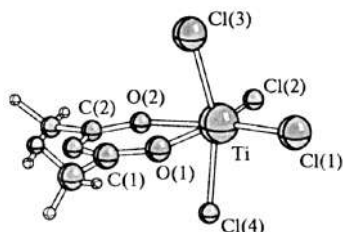


Рис. 15.6

Хелатный комплекс хлорида титана

Таблица 15.3

Расчетные и экспериментальные энергии диссоциации (кДж/моль) комплексов $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$). Указаны: метод расчета энергии/метод, в котором была выполнена оптимизация геометрической структуры. Псевдопотенциал Хэя — Уодта, для C и O базис 6-31G*.

Экспериментальные данные по $Cr(CO)_6$, по-видимому, занижены

М	HF/HF	MP2/MP2	CCSD(T)/MP2	Эксперимент
Cr	78,2	233,0	180,7	154±8
Mo	100,4	183,3	159,8	169,5±8
W	136,0	220,5	191,2	192,5±8

МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТИ

16.1. РЕДУЦИРОВАННЫЕ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Редуцированные (приведенные) матрицы плотности были введены в середине 1950-х гг. независимо Р. МакВини и П. О. Лёвдиным. Как мы увидим в дальнейшем, они представляют собой очень компактный аппарат для изучения свойств многоэлектронных систем и стали неотъемлемой составляющей современных вычислительных методов квантовой химии. В данном разделе мы будем следовать работам Лёвдина (Р. -О. Lowdin, Phys. Rev., 97 1474 (1955)).

Пусть состояние N -электронной системы описывается волновой функцией $\Psi(12...N)$. Приведенная матрица плотности p -го порядка $\gamma(x'_1x'_2...x'_p | x_1x_2...x_p)$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma^{(p)}(x'_1x'_2...x'_p | x_1x_2...x_p) = \\ = \left(\frac{N}{p}\right) \int \Psi^*(1'2'...p'(p+1)...N) \Psi(12...p...N) dx_{p+1} \times \\ \times dx_{p+2}...dx_N. \end{aligned} \quad (16.1)$$

Вид волновой функции $\Psi(12...N)$ может быть любым, в том числе и не выраженным через слэтеровские детерминанты. Из свойств антисимметрии волновой функции следует, что матрицы плотности антисимметричны относительно перестановок внутри обоих наборов индексов (штрихованных и нештрихованных). Кроме того, из определения (16.1) непосредственно следует, что матрицы плотности эрмитовы. Матрица плотности $(p-1)$ -го порядка может быть получена путем интегрирования из матрицы плотности p -го порядка (т. е. в конечном счете из всех матриц более высоких порядков):

$$\begin{aligned} \gamma^{(p-1)}(x'_1x'_2...x'_{p-1} | x_1x_2...x_{p-1}) = \\ = \frac{p}{N+1-p} \int \gamma^{(p)}(x'_1x'_2...x'_{p-1}x'_p | x_1x_2...x_p) dx_p. \end{aligned}$$

За исключением некоторых специальных случаев матрицы плотности более высоких порядков не могут быть

получены из матрицы плотности более низкого порядка. В дальнейшем мы будем опускать индекс, определяющий порядок матрицы плотности, если порядок ясен из числа штрихованных и нештрихованных индексов.

В квантовой химии особый интерес представляют матрицы плотности первого и второго порядков:

$$\begin{aligned}\gamma(x'_1|x_1) &= N \int \Psi^*(1'2...N) \Psi(12...N) dx_2 dx_3 ... dx_N, \\ \gamma^{(2)}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) &= \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(1'2'3...N) \Psi(1,2...N) dx_3 ... dx_N.\end{aligned}\quad (16.2)$$

Для матрицы плотности второго порядка свойства эрмитовости и антисимметрии могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}\gamma^{(2)}(x_1 x_2 | x'_2 x'_1) &= \gamma^{(2)*}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2), \\ \gamma^{(2)}(x'_2 x'_1 | x_1 x_2) &= -\gamma^{(2)}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2).\end{aligned}$$

Рассмотрим физический смысл диагональных элементов матриц плотности низших порядков $\gamma(x_1) = \gamma(x_1|x_1)$ и $\gamma(x_1 x_2) = \gamma(x_1 x_2|x_1 x_2)$. Для этого, как и в случае анализа физического смысла волновой функции, необходимо домножить их на малые элементарные объемы. Тогда $\gamma(x_1) dv_1$ равно числу частиц, умноженному на вероятность найти в элементарном объеме dv_1 вблизи точки с координатами r_1 электрон с проекцией спина σ_1 в то время как координаты и спины остальных электронов произвольны. Сами же диагональные элементы имеют смысл электронной плотности (с учетом спина) в рассматриваемой точке.

Диагональные элементы матрицы плотности второго порядка, умноженные на элементарные объемы, $\gamma(x_1 x_2) dv_1 dv_2$, имеют следующий смысл: это число пар частиц, умноженное на вероятность найти в элементарном объеме dv_1 вблизи точки с координатами r_1 электрон с проекцией спина σ_1 , а в элементарном объеме dv_2 вблизи точки с координатами r_2 электрон со проекцией спина σ_2 , в то время как координаты и спины остальных электронов произвольны. Такая трактовка согласуется с равенствами, получаемыми при интегрировании (16.2):

$$\int \gamma(x_1) dx_1 = N, \quad \int \gamma(x_1 x_2) dx_1 dx_2 = \frac{N(N-1)}{2}$$

(напомним, что $N(N-1)/2$ — число пар частиц в системе из N электронов). Диагональные элементы матрицы плотности второго порядка с одинаковыми индексами x_1 и x_2 ($x_1 = x_2$) равны нулю вследствие антисимметрии матрицы плотности (16.2). Это свойство показывает, что матрицы плотности второго и более высоких порядков отражают скоррелированность в движении электронов. Все эффекты, связанные с электронной корреляцией, содержатся в этих матрицах плотности высших порядков.

По аналогии с матрицами плотности (16.1) можно ввести матрицы перехода (transition matrix), которые будут необходимы нам в дальнейшем:

$$\gamma_{II}(x'_1|x_1) = N \int \Psi_I^*(1'2...N) \Psi_{II}(12...N) dx_2 dx_3 ... dx_N,$$

$$\gamma_{II}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi_I^*(1'2'3...N) \Psi_{II}(1,2...N) dx_3 ... dx_N.$$

Матрицы плотности и матричные элементы операторов. Рассмотрим оператор общего вида

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}_0 + \sum_i \hat{\Omega}_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \hat{\Omega}_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \hat{\Omega}_{ijk} + \dots, \quad (16.3)$$

в котором отдельные члены соответствуют нульчастичным, одночастичным, двухчастичным и т. д. операторам. Каждый такой оператор (а значит, и оператор $\hat{\Omega}$) симметричен относительно перестановок между частицами. Штрих при знаках суммирования означает, что в сумме будут опущены члены, в которых равны по крайней мере два индекса. Среднее значение для оператора $\hat{\Omega}$ равно

$$\bar{\Omega} = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau = \int \Psi^* \hat{\Omega}_0 \Psi d\tau + \sum_i \int \Psi^* \hat{\Omega}_i \Psi d\tau + \frac{1}{2!} \sum'_{ij} \int \Psi^* \hat{\Omega}_{ij} \Psi d\tau +$$

$$+ \frac{1}{3!} \sum'_{ijk} \int \Psi^* \hat{\Omega}_{ijk} \Psi d\tau + \dots$$

Рассмотрим сумму по двухчастичным операторам. Производя одновременные перестановки частиц в волновых функциях Ψ^* и Ψ и используя инвариантность оператора

$$\frac{1}{2!} \sum'_{ij} \hat{\Omega}_{ij}$$

относительно перестановок, мы получим, что соответствующий матричный элемент равен сумме $N(N-1)/2$ одинаковых вкладов

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \left(\frac{1}{2!} \sum_{ij} \hat{\Omega}_{ij} \right) \Psi d\tau &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^* \hat{\Omega}_{12} \Psi d\tau = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int [\Psi^* (1'2'3...N) \hat{\Omega}_{12} \Psi (123...N)]_{x'_1=x_1, x'_2=x_2} \times \\ &\quad \times dx_1 dx_2 (dx_3...dx_N) = \\ &= \int [\hat{\Omega}_{12} \gamma(x'_1 x'_1 | x_1 x_2)_{x'_1=x_1, x'_2=x_2}] dx_1 dx_2. \end{aligned}$$

Интегрирование здесь проводится следующим образом. Сначала проводится интегрирование по координатам электронов 3, 4, ..., N, после чего штрихованные переменные полагаются равными нештрихованным и производится окончательное интегрирование по координатам первого и второго электронов. В дальнейших формулах мы не будем выписывать последнее условие в явном виде. В итоге среднее значение для оператора $\hat{\Omega}$ равно

$$\begin{aligned} \bar{\Omega} &= \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau = \hat{\Omega}_0 + \int \hat{\Omega}_1 \gamma(x'_1 | x_1) dx_1 + \\ &\quad + \int \hat{\Omega}_{12} \gamma(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) dx_1 dx_2 + \\ &\quad + \int \hat{\Omega}_{123} \gamma(x'_1 x'_2 x'_3 | x_1 x_2 x_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \dots \end{aligned} \quad (16.4)$$

Вид нульчастичных и одно- и двухчастичных операторов в случае, если $\hat{\Omega}$ — оператор Гамильтона для молекулярной системы, очевиден. Поскольку матрица плотности первого порядка может быть получена из матрицы плотности второго порядка, то выражение для среднего значения $\bar{\Omega}$ может быть записано с использованием лишь двухчастичной матрицы плотности.

Выражения для недиагональных элементов $\hat{\Omega}$ получаются совершенно аналогичным образом и имеют вид

$$\begin{aligned} \int \Psi_I^* \hat{\Omega} \Psi_{II} d\tau &= \int \hat{\Omega}_1 \gamma_{I\Pi}(x'_1 | x_1) dx_1 + \\ &\quad + \int \hat{\Omega}_{12} \gamma_{I\Pi}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) dx_1 dx_2 + \dots \end{aligned}$$

Так, матричный элемент для дипольного момента перехода из состояния Ψ_I в состояние Ψ_{II} имеет вид

$$e \int \Psi_I^* \hat{r}_1 \Psi_{II} d\tau = \int \hat{r}_1 \gamma_{I\Pi}(x_1 | x_1) dx_1.$$

Матрицы плотности в случае детерминантных волновых функций. Поскольку волновая функция может быть записана в виде разложения в ряд по слэтеровским детерминантам, желательно конкретизировать вид матрицы плотности для этого случая. В статьях Лёвдина рассмотрен самый общий случай детерминантов, построенных из нормированных, но неортогональных функций. Здесь мы ограничимся случаем, когда спин-орбитали, входящие в слэтеровские детерминанты, ортогональны.

Пусть Ψ_K и Ψ_L — детерминантные функции, построенные из спин-орбиталей $\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_N}$ и $\psi_{l_1}, \psi_{l_2}, \dots, \psi_{l_N}$ соответственно. Будем также считать, что индексы k_i и l_j расположены в возрастающем порядке. Интегралы перекрывания между спин-орбиталями обозначим как $s(k_i|l_j)$. Вычислим с использованием формулы (13.2) интеграл

$$\begin{aligned} \int \Psi_K^* \Psi_L d\tau &= \int \psi_{k_1}^* (1) \psi_{k_2}^* (2) \dots \psi_{k_N}^* (N) \det |\psi_{l_1} \psi_{l_2} \dots \psi_{l_N}| d\tau = \\ &= \sum_{P_1} (-1)^q \hat{P}_1 s(k_1|l_1) s(k_2|l_2) \dots s(k_N|l_N) = \det |s(k|l)| = D_{KL}. \end{aligned}$$

В том случае, если орбитали ортогональны, а $\Psi_K = \Psi_L$, и орбитали в них расположены в одинаковом порядке, структура детерминанта $\det |s(k|l)|$ очень проста: все числа на диагонали равны единице, а вне диагонали стоят нули, так что $D_{KL} = 1$. Если же детерминанты Ψ_K и Ψ_L отличаются хотя бы одной орбиталью (которые в обеих функциях расположены в одинаковых позициях), то на диагонали появится по крайней мере один ноль, так что $D_{KL} = 0$.

Представим волновую функцию в виде разложения по слэтеровским детерминантам, построенным из набора спин-орбиталей $\{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_M\}$:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_K A_K \Psi_K(\psi_{k1} \psi_{k2} \dots \psi_{kN}). \quad (16.5)$$

В каждом слэтеровском детерминанте орбитали расположены в порядке возрастания индекса. Матрица плотности первого порядка тогда может быть записана в виде разложения по произведениям спин-орбиталей

$$\begin{aligned} \gamma(x_1|x_1) &= \sum_{k,l} \psi_k^*(x_1) \cdot \psi_l(x_1) \sum_K \sum_L^{(k)} C_K^* D_{KL}(k|l) C_L / \sum_K |C_K|^2 = \\ &= \sum_{k,l} \psi_k^*(x_1) \cdot \psi_l(x_1) \cdot \gamma_{lk}. \end{aligned}$$

Здесь $D_{kl}(k|l)$ — введенный ранее определитель, в котором вычеркнуты k -я строка и l -й столбец. γ_{lk} — элементы матрицы плотности первого порядка и базисе спин-орбиталей. Диагональные элементы γ_{kk} — равны заселенностям спин-орбиталей, а их сумма равна полному числу электронов в молекуле

$$\sum_k \gamma_{kk} = N.$$

Аналогично может быть записана в орбитальном представлении и матрица плотности второго порядка Γ_{ij}^{kl} . Сумма ее диагональных элементов равна числу пар электронов.

Вернемся к равенству (16.4). В случае гамильтониана это равенство с учетом введенных матриц в орбитальном представлении записывается как

$$E = E_0 + \sum_{i,j} h_{ij} \gamma_{ji} + \sum_{ij} \sum_{kl} [ij|kl] \cdot \Gamma_{ij}^{kl}.$$

Составляющая E_0 — вклад от межъядерного отталкивания и взаимодействия с внешними полями.

Функция (16.5) используется в ряде методов расчета, в которых учитывается *конфигурационное взаимодействие* (КВ). Получаемая в расчете матрица плотности первого порядка, вообще говоря, оказывается недиагональной. Диагонализация этой матрицы приводит к новым орбиталям, которые называют *натуральными*. Лёвдин показал, что в базисе этих орбиталей ряд КВ обладает наилучшей сходимостью, т. е. число значимых членов в этом разложении минимально. Это делает натуральные орбитали более наглядными, а тем самым более естественными (натуральными) при использовании их для описании электронной структуры атомов и молекул.

В случае однодетерминантного приближения (метод Хартри — Фока, глава 14) матрица плотности второго порядка выражается через матрицу плотности первого порядка:

$$\Gamma(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(x'_1 | x_1) & \gamma(x'_1 | x_2) \\ \gamma(x'_2 | x_1) & \gamma(x'_2 | x_2) \end{vmatrix}.$$

Это означает, что матрица плотности второго порядка в данном случае не содержит никакой новой информации

по сравнению матрицей плотности первого. В методе Хартри — Фока эффекты, связанные с электронной корреляцией, не учитываются.

16.2. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ, СТРУКТУРЫ И КРАТНОСТЕЙ СВЯЗЕЙ

Анализ матриц плотности, введенных в этой главе, позволяет определять эффективные заселенности молекулярных орбиталей. Однако для интерпретации результатов расчетов более интересны такие величины, как заряды на атомах, их валентные состояния, кратности (порядки) связей. Поскольку молекулярные орбитали ортогональны, то с определением их заселенностей проблем не возникает. Определение доли электронной плотности, которая «принадлежит» отдельному атому, затруднено в силу двух обстоятельств: 1) на атоме может быть центрировано несколько базисных функций и 2) базисные функции неортогональны. Чтобы учесть пункт (1), достаточно провести суммирование по всем базисным функциям, центрированным на данном атоме. Сложнее обстоит дело с проблемой неортогональности базисных функций.

Рассмотрим электрон на молекулярной орбитали. Интеграл от квадрата модуля этой МО имеет простой физический смысл: это вероятность нахождения электрона на данной МО, которая по условию равна единице:

$$\int |\varphi_i|^2 dv = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* \cdot c_{\nu i} \cdot S_{\mu\nu} = 1. \quad (16.6)$$

Преобразуем формулу (16.6), представив ее в виде суммы двух слагаемых:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* \cdot c_{\nu i} \cdot S_{\mu\nu} &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} c_{\mu i}^* \cdot c_{\nu i} \cdot S_{\mu\nu} = \\ &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^* c_{\mu i} + 2 \sum_{\mu < \nu} c_{\mu i}^* \cdot c_{\nu i} \cdot S_{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Квадраты модулей коэффициентов МО в первом члене по аналогии со случаем ортогональных базисов можно рассматривать как вероятность того, что рассматриваемый электрон находится на атомной орбитали χ_{μ} (напомним, что для краткости мы называем базисные функции атомными орбиталями). Это так называемая *чистая заселенность*.

Второй член образует *заселенность перекрывания*. Эта плотность велика в той области, где орбитали разных атомов имеют одновременно заметные значения. Очевидно, что желательно каким-то образом отнести эту «общую» электронную плотность к каждому из этих атомов. Одну из наиболее распространенных схем предложил в 1955 г. Р. Малликен: согласно *анализу заселенностей по Малликену*, эта плотность делится поровну между двумя атомами (R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 29 (1955) 1833, 1841, 2338, 2343). Эта схема хороша в том случае, если рассматривается заселенность перекрывания между одинаковыми атомами, находящимися в одинаковом окружении. Чтобы учесть возможную неэквивалентность атомов, был предложен ряд схем, в которых отнесение той или иной доли заселенности перекрывания производилось на основе различных принципов, например в соответствии с электроотрицательностями атомов.

Таким образом, согласно анализу заселенностей по Малликену, вероятность нахождения электрона, занимающего МО ϕ_i , на атомной орбитали χ_μ равна

$$c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{v \neq \mu} c_{\mu i}^* \cdot c_{vi} \cdot S_{\mu v}.$$

Суммируя по всем занятым МО (которые будем считать дважды занятыми), получим полную заселенность АО χ_μ :

$$q_\mu = 2 \sum_i^{\text{зан.}} \left(c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{v \neq \mu} c_{\mu i}^* \cdot c_{vi} \cdot S_{\mu v} \right) = P_{\mu\mu} + \sum_{v \neq \mu} P_{\mu v} S_{\mu v}.$$

Здесь использована введенная ранее матрица плотности **P**. Сумма заселенностей АО одного атома **A** равна эффективному числу электронов (заселенности) на данном атоме P_{AA} . Тогда эффективный заряд атома Q_A равен $Z_A - Q_A$.

В химии принято классифицировать связи по их кратности, различают простые, двойные, тройные связи. Одно время в качестве индекса кратности связи использовали межатомные заселенности перекрывания. Эти величины имеют тот недостаток, что они численно не соответствуют значениям кратностей связей, традиционно приписываемым в «реперных» системах: 1 — в H_2 , F_2 , 2 — в этилене,

З — в ацетилене и молекуле азота. Кроме того, оказалось, что в ряде случаев (особенно для соединений переходных металлов) заселенности перекрывания оказываются отрицательными, что противоречит самой концепции кратности связей. Впервые индексы порядков связей — *индексы Уайберга* — были введены К. Уайбергом в 1968 г. в рамках полуэмпирического приближения НДП:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 \quad (16.7)$$

Квадратичная зависимость от недиагональных элементов матрицы плотности обеспечивает положительные значения индексов Уайберга, а практика полуэмпирических расчетов показала, что получаемые по этой формуле кратности связей действительно близки (или даже совпадают) с принятыми «реперными» значениями.

Имея метод вычисления порядков связей, можно использовать эти величины для расчета реализованных валентностей атомов, входящих в состав молекул. Одно из определений валентностей заключается в том, что валентность приравняется сумме кратностей связей, образуемых атомом (Н. П. Борисова и С. Г. Семенов (Борисова Н. П., Семенов С. Г. Вестник Ленингр. ун-та 1973, № 16, 119, 1976, № 16, 98), Армстронг и Перкинс (Armstrong D. R., Perkins P. J., Stewart J. J. P., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973. 838)):

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}.$$

Поскольку понятие кратности относится к ковалентным связям, то рассчитанную таким образом валентность можно определить как *ковалентность*.

В неэмпирических расчетах базисные функции неортогональны. Индексы связи, при расчете которых учитывается это обстоятельство, были предложены И. Майером:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (P \cdot S)_{\mu\nu} (P \cdot S)_{\nu\mu}.$$

Постепенно были выявлены определенные недостатки анализа заселенностей по Малликену: расчеты с диффузными и поляризующими функциями иногда приводят к отрицательным заселенностям; в случае ионных соеди-

нений расчет может привести к эффективным атомным зарядам, противоречащим тем, которые можно ожидать из соображений электроотрицательностей атомов; наконец, результаты анализа существенно зависят от базиса, иногда становясь нереалистичными при последовательном расширении базисного набора. Это привело к поискам новых методов анализа, лишенных перечисленных недостатков. Одним из таких подходов является метод *натуральных атомных орбиталей*, NAO (H. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinholder, J. Chem. Phys., 83, № 2 735 (1985)).

Как отмечалось выше, натуральными называются орбитали, в базисе которых матрица плотности диагональна. В данном случае построение атомных орбиталей, обладающих этим свойством, производится следующим образом. На первом шаге производится диагонализация внутриатомных блоков матрицы плотности, при этом атомные орбитали (т. е. базисные функции) остаются неортогональными. Далее полученные АО делятся на две группы: *минимальный набор* и *ридберговский набор*. К минимальным относятся АО с относительно большими заселенностями, эти орбитали и определяют электронную конфигурацию атома в составе молекулы. К ридберговским относятся орбитали с малыми или практически нулевыми заселенностями, это в основном диффузные и поляризующие функции. Далее производится симметричная ортогонализация орбиталей минимального набора (см. главу 2) таким образом, чтобы обеспечить наименьшие изменения функций при ортогонализации. Это достигается введением весовых множителей, определяемых заселенностями этих функций, в рамках процедуры, аналогичной методу наименьших квадратов. Такой выбор весовых множителей приводит к тому, что наименьшие изменения претерпевают орбитали с наибольшими заселенностями, играющие наибольшую роль в формировании химических связей. После этого ридберговские орбитали ортогонализируются по отношению к минимальному набору АО по Шмидту, а затем производится симметричная ортогонализация внутри ридберговского набора АО. Наконец, производится диагонализация матрицы плотности, построенной в базисе теперь уже ортогональных функций.

Полученные собственные векторы и являются искомыми НАО, а собственные значения матрицы плотности — заселенностями этих орбиталей. Порядки связей в базисе НАО вычисляются так же, как индексы Уайберга, как суммы квадратов недиагональных элементов матрицы плотности (формула (16.7)).

Методика, использованная при построении НАО, была расширена для построения *натуральных орбиталей связи*, NBO. После работы блока программы, генерирующего НАО, производится удаление из матрицы плотности тех элементов, которые соответствуют НАО с заселенностями, большими 1,8. Такие НАО рассматриваются как неподеленные электронные пары атомов. Далее выполняется диагонализация двухатомных блоков матрицы плотности и полученные двухцентровые орбитали также классифицируются по их заселенности, после чего производится ортогонализация этих орбиталей. Процедура аналогична той, которая выполняется при ортогонализации НАО, отдельно для орбиталей с достаточно большой и малой заселенностями.

Среди полученных NBO наибольший интерес представляет набор связывающих орбиталей. По своему построению они являются двухцентровыми функциями и могут быть записаны в виде

$$\sigma_{AB} = c_A \chi_A + c_B \chi_B,$$

где $c_A^2 + c_B^2 = 1$, а χ_A и χ_B — гибридные орбитали, составленные из базисных функций атомов А и В. Здесь символ σ используется для краткого обозначения любых связывающих орбиталей (σ , π , δ), а также орбиталей остовных электронов и неподеленных электронных пар. Заселенности связывающих орбиталей обычно близки к 2. Эти орбитали соответствуют валентным штрихам в льюисовских структурах. Каждой связывающей орбитали соответствует разрыхляющая

$$\sigma_{AB}^* = c_B \chi_A - c_A \chi_B$$

орбиталь с малой (или даже практически нулевой) заселенностью. Кроме того, выделяются орбитали ридберговского типа (с малыми заселенностями), построенные из диффузных функций.

По своей роли в электронной структуре молекул разрыхляющие НАО принципиально отличаются от виртуальных орбиталей функции метода Хартри — Фока. Эти НВО необходимы для описания нельюисовских вкладов в химические связи. Соответствующие энергетические вклады в связывание рассчитываются по теории возмущений через матричные элементы оператора Фока:

$$\Delta E_{\sigma\sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma^* | F | \sigma \rangle^2}{\epsilon^* - \epsilon},$$

где ϵ^* и ϵ — энергии взаимодействующих разрыхляющей и связывающей орбиталей. Взаимодействие орбиталей сопровождается переносом заряда с орбитали со связывающей на разрыхляющую орбиталь

$$\Delta q \cong |\Delta E_{\sigma\sigma^*}^{(2)}| / (\epsilon^* - \epsilon).$$

Натуральные орбитали связи могут быть классифицированы по их симметрии относительно линии связи А–В. Расчеты показывают, что вклад льюисовских структур в полную электронную плотность обычно превосходит 99%.

Индексы порядков связей для некоторых молекул главных подгрупп. Использование индексов связей в работах по неорганической химии рассмотрено в статье A. J. Bridgeman et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001, p. 2095. В таблицах 16.1 и 16.2 приведены результаты расчетов методом функционала плотности с различными функционалами в достаточно широких базисах. Зависимость от метода (одном и том же базисном наборе) проявляется незначительно, но расчеты с одним и тем же функционалом показывают более заметную зависимость от базиса. Все полученные значения кратностей связей близки к общепринятым. Тем не менее в ряде случаев можно отметить систематическое отклонение от «стандартных» значений. Рассмотрим причину этого отклонения на примере молекулы азота. Для простоты анализа используем результаты полуэмпирического расчета метода РМЗ, в котором атомные орбитали предполагаются ортогональными.

Молекулярные π -орбитали состоят из $2p$ -орбиталей, коэффициенты при которых равны $\frac{1}{\sqrt{2}}$, поэтому вклад

каждой из двух таких орбиталей равен единице. Сложнее обстоит дело с σ -орбиталями. Если бы МО $\sigma(2s)$ и $\sigma^*(2s)$ не имели бы примесей $2p$ -орбиталей, а МО $\sigma(2p)$ не имела бы примеси $2s$ функций, то все коэффициенты в этих МО были бы равны $\pm \frac{1}{\sqrt{2}}$ и вклады связывающих орбиталей в элементы матрицы плотности были бы равны единице, а вклады разрыхляющей орбитали — минус единице. В итоге кратность связи получается строго равной трем. Учет смешения $2s$ и $2p$ атомных орбиталей приводит к тому, что коэффициенты МО оказываются меньшими по абсолютной величине, чем $\frac{1}{\sqrt{2}}$, что в конечном итоге приводит к понижению индекса кратности связи до 2,863. Таким образом, отклонение расчетных значений от «стандартных» является следствием более точного описания взаимодействия между атомами по сравнению с модельными представлениями.

Таблица 16.1

**Кратности (порядки) связей в простых молекулах
как функции базиса и метода расчета**

Молекула	Связь	Метод и базис				
		LDA cc-pvdz	BP86 cc-pvdz	B3LYP cc-pvdz	B3LYP tzvp	B3LYP cc-pvtz
H ₂		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
CO		2,66	2,64	2,62	2,38	2,52
CO ₂		2,27	2,25	2,25	2,09	2,25
N ₂	N–N	2,87	2,84	2,87	2,89	2,93
N ₂ O	N–O	2,31	2,27	2,32	2,34	2,38
		1,75	1,71	1,70	1,63	1,83
		0,99	0,99	0,98	0,94	0,97
F ₂		1,05	1,06	1,05	0,91	1,04
HF	H–C	1,03	1,04	1,03	0,93	1,04
H ₂ O	C–N	0,97	0,97	0,98	0,93	0,92
HCN		3,15	3,11	3,12	3,06	3,12

Таблица 16.2

**Кратности (порядки) связей в соединениях углерода
как функции базиса и метода расчета**

Молекула	Связь	Метод и базис				
		LDA cc-pvdz	BP86 cc-pvdz	B3LYP cc-pvdz	B3LYP tzvp	B3LYP cc-pvtz
CH ₄		0,99	1,00	1,00	0,97	0,97
CF ₄		1,27	1,24	1,22	1,17	1,23
CCl ₄		1,06	1,04	1,04	1,09	1,06
C ₂ H ₂	C–H	1,04	1,05	1,05	0,97	0,93
	C–C	2,71	2,68	2,70	2,85	2,82
COH ₂	C–H	0,91	0,91	0,92	0,90	2,12
	C–O	2,23	2,21	2,20	2,09	0,97
C ₂ H ₆	C–H	0,97	0,97	0,98	0,97	0,97
	C–C	1,12	1,11	1,10	0,97	0,95
C ₆ H ₆	C–H	0,93	0,94	0,95	0,98	0,97
	C–C	1,46	1,45	1,45	1,39	1,38
CH ₃ OH	C–H	0,97	0,97	0,97	0,96	0,95
	C–O	1,11	1,09	1,07	0,96	1,01
CH ₃ CN	O–H	1,00	1,01	1,01	0,92	1,02
	C–H	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95
	C–C	1,05	1,08	1,07	0,97	0,98
B ₂ H ₆	C–N	3,24	3,18	3,20	3,05	3,26
	B–Ht	0,97	0,97	0,98	0,99	0,98
	B–Hb	0,46	0,47	0,47	0,47	0,48
BH ₃ NH ₃	B–B	0,75	0,70	0,67	0,60	0,54
	B–H	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98
	B–N	0,80	0,77	0,75	0,57	0,62
PH ₃	N–H	0,97	0,98	0,98	0,90	0,97
		0,83	0,83	0,83	0,85	0,87

Натуральные атомные орбитали и орбитали связи молекулы CF₄ (табл. 16.3). Расчет производился в базисе 6-31G*, атомы фтора расположены в вершинах куба на расстоянии 0,135 нм от атома углерода.

Как видно из таблиц 16.3 и 16.4, во всех случаях заселенности остоных НАО 1s очень близка к двум. Заселенности ридберговских орбиталей на порядок или два меньше, чем заселенности валентных орбиталей. Почти все величины показывают заметную зависимость от исполь-

зуемого базиса, причем результаты, полученные в минимальном базисе, заметно отличаются от полученных в расширенных базисах. Сравнение данных, полученных в базисе среднего качества 6-31G*, с результатами расчета в очень широком базисе aug-cc-pvDZ, показывают, что происходит приближение к некоторым предельным значениям. Значения индексов Уайберга в согласии с обычными представлениями о кратностях связей в галогенметанах близки к единице. Вклады ридберговских и поляризующих функций не превосходят 0,3%. Эффективные конфигурации атомов углерода и фтора близки к тем, которые можно ожидать из представлений о структуре активных валентных орбиталей этих атомов (с учетом перераспределения заряда при образовании молекулы): со стороны фтора связь образуется в основном за счет $2p$ -орбиталей, а со стороны углерода — за счет гибридных орбиталей вида $2s^1 2p^{2,5}$.

Таблица 16.3

Натуральные атомные орбитали и орбитали связи молекулы CF_4

Атом, НАО	Базис			
	STO-3G	3-21G	6-31G*	Aug-cc-pvDZ
C				
Cor(1s)	2,00000	1,99998	1,99997	1,99987
Val(2s)	1,04095	0,79063	0,73070	0,71237
Ryd(4s)	—	—	0,00469	0,00460
Ryd(3s)	—	0,00527	0,00000	0,00000
Val(2p)	0,79968	—	0,59583	0,59575
Ryd(3p)	—	0,64636	0,01908	0,01270
Ryd(4p)	—	0,02665	—	0,00006
F				
Cor(1s)	2,00000	1,99983	1,99993	1,99992
Val(2s)	1,91622	1,85803	1,85778	1,86088
Ryd(3s)	—	0,00037	0,00064	0,00016
Ryd(4s)	—	—	0,00030	0,00004
Val(2p)	1,74126	1,81233	1,82777	1,82744
Ryd(3p)	—	0,00034	0,00019	0,00065
Ryd(4p)	—	—	—	0,00004

Обозначения типов орбиталей: Cor — остовные; Val — валентные; Ryd — ридберговские; Lp — неподеленная электронная пара.

Таблица 16.4

**Результаты анализа валентной структуры молекулы CF_4
методом натуральных атомных орбиталей**

	Базис			
	STO-3G	3-21G	6-31G*	Aug-cc-pvDZ
Заселенности НАО				
C Val(2s, 2p)	3,44	2,730	2,519	2,500
Ry(s, p)		0,085	0,008	0,055
F Val(2s)	7,14	7,295	7,341	7,343
Ry(s)		0,014	0,009	0,018
Заряды на атомах				
Анализ НАО				
C	+0,56	+1,18	+1,40	+1,45
F	-0,14	-0,30	-0,35	-0,36
Анализ по Малликену				
C	+0,41	+1,08	+0,98	+1,46
F	-0,10	-0,27	-0,24	-0,36
Валентные конфигурации				
C	$s^{1,04}p^{2,40}$	$s^{0,79}p^{1,94}3s^{0,01}$	$s^{0,72}p^{1,79}d^{0,02}$	$s^{0,71}p^{1,79}3p^{0,04}$
F	$s^{1,92}p^{5,22}$	$s^{1,86}p^{5,44}$	$s^{1,86}p^{5,48}d^{0,01}$	$s^{1,86}p^{5,48}d^{0,02}$
Порядки связей				
W(C-F)	0,9695	0,9373	0,8989	0,8830

Для более детального описания структуры связей обратимся к рассмотрению натуральных орбиталей связей. Прежде всего следует выделить пять основных $1s$ -орбиталей с заселенностями, равными двум. Далее имеются четыре эквивалентные связывающие орбитали C-F с заселенностями 1,99254 каждая, в которых вклад орбиталей атома углерода равен 26,85%, а орбиталей фтора — 73,15%. Волновые функции этих NBO имеют вид

$$\sigma_{\text{св.}} = 0,5182 \cdot h_{\text{C}} + 0,8553 \cdot h_{\text{F}},$$

а гибридные орбитали χ_{C} и χ_{F} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} h_{\text{C}} &= 0,5000(2s) + 0,0025(3s) + 0,4980(2p_x + 2p_y + 2p_z) \\ &\quad + 0,0302(3p_x + 3p_y + 3p_z) + 0,0330(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}); \\ h_{\text{F}} &= 0,5106(2s) + 0,0178(3s) - 0,4957(2p_x + 2p_y + 2p_z) \\ &\quad - 0,0008(3p_x + 3p_y + 3p_z) + 0,0243(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}). \end{aligned}$$

Атом углерода не имеет неподеленных электронных пар, а у каждого атома фтора имеются по 3 таких орбитали, одна из которых с заселенностью 1,98736 имеет структуру

$$lp_F = 0,8597(2s) - 0,0097(3s) + 0,2948(2p_x + 2p_y + 2p_z) + 0,0017(3p_x + 3p_y + 3p_z) - 0,0064(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}),$$

а две остальные, с заселенностями 1,93510, практически перпендикулярны линии связи C–F.

Четыре разрыхляющие σ^* -орбитали C–F (заселенность по 0,12659) дают вклады от 3 до 15,5 ккал/моль в энергию связи за счет донорно-акцепторных взаимодействий с неподеленными парами атомов фтора.

Заселенности всех остальных натуральных орбиталей связи пренебрежимо малы.

Вклады структур различного типа в полную электронную плотность составляют:

- льюисовские структуры — 41,40010 (98,5717%);
- валентные нельюисовские структуры — 0,50637 (1,2056%);
- ридберговские нельюисовские структуры — 0,09352 (0,2227%)

Всего — 42 электрона.

Полученная таким образом картина внутримолекулярных связей полностью соответствует модели с четырьмя ковалентными, слегка полярными связями, образуемыми четырьмя sp^3 гибридными орбиталями углерода. Кроме того, модель была уточнена путем включения в связывание относительно слабых донорно-акцепторных внутримолекулярных взаимодействий.

NAO атома железа и NBO в комплексном анионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$. Расчеты выполнены методом B3LYP в базисе Lanl2DZ, в котором основные АО 3s и 3p включены в базисный набор. NAO атома железа приведены в таблице 16.5. Значения главных квантовых чисел во втором столбце приводятся только для того, чтобы отразить увеличивающуюся диффузность соответствующих базисных функций. В классической схеме химических связей в ферроцианиде у центрального атома Fe(II) АО 4s, 4p и 3d dx^2-y^2 вакантны, а на орбиталях d_{t2g} находится 6 электронов. Координационная связь осуществляется через донор-

но-акцепторное взаимодействие неподеленных электронных пар на атомах углерода с вакантными АО иона железа. Предполагается также, что существует π -дативное взаимодействие с обратным переносом заряда $3d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{CN})$. Данные, приведенные в таблице 16.5, полностью согласуются с этой моделью. Отметим, что заселенность акцепторных $3d\sigma$ -орбиталей более чем в 2 раза превосходит заселенность $4s$ NAO.

Таблица 16.5

Заселенности натуральных атомных орбиталей атома железа в комплексе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

NAO	Тип NAO	Заселенность
S	Cor(3s)	1,98681
S	Val(4s)	0,44483
S	Ryd(5s)	0,03222
p_x	Cor(3p)	1,99787
p_x	Ryd(4p)	0,02653
p_x	Ryd(5p)	0,00335
p_y	Cor(3p)	1,99787
p_y	Ryd(4p)	0,02653
p_y	Ryd(5p)	0,00335
p_z	Cor(3p)	1,99787
p_z	Ryd(4p)	0,02653
p_z	Ryd(5p)	0,00335
d_{xy}	Val(3d)	1,90860
d_{xy}	Ryd(4d)	0,00253
d_{xz}	Val(3d)	1,90860
d_{xz}	Ryd(4d)	0,00253
d_{yz}	Val(3d)	1,90860
dyz	Ryd(4d)	0,00253
dx^2-y^2	Val(3d)	0,95426
dx^2-y^2	Ryd(4d)	0,01242
dz^2	Val(3d)	0,95426
dz^2	Ryd(4d)	0,01242

С донорно-акцепторным характером связи $\text{Fe(II)}-\text{CN}$ хорошо согласуется значение соответствующего индекса Уайберга (табл. 16.6). Некоторое уменьшение порядка связи $\text{C}-\text{N}$ при координации отражает роль слабого переноса заряда на разрыхляющие π^* -орбитали группы CN .

Из этой же таблицы видно, что анализ заселенностей методом NAO дает более разумные результаты, чем анализ заселенностей по Малликену (особенно это касается распределения зарядов внутри лигандов).

Таблица 16.6

Эффективные заряды на атомах $q(A)$ (в единицах заряда электрона) и индексы Уайберга (комплекс $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, в скобках — значения для свободного лиганда CN^-)

	Анализ NBO	По Малликену
$q(\text{Fe})$	-0,214	-0,881
$q(\text{C})$	-0,031 (-0,240)	0,142 (-0,606)
$q(\text{N})$	-0,489 (-0,760)	-0,773 (-0,394)
$W(\text{Fe}-\text{C})$	0,498	
$W(\text{C}-\text{N})$	2,744 (2,838)	

Глава 17

ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В главе 2 отмечалось, что движение электронов в атомах и молекулах происходит не независимо, а коррелировано. Поскольку электроны — заряженные частицы, их взаимодействие приводит к тому, что энергетически выгодно, когда в каждый данный момент времени они находятся на возможно больших расстояниях друг от друга. В то же время вследствие притяжения к положительно заряженным атомам движение электронов происходит в ограниченном объеме пространства, что препятствует удалению электронов друг от друга на большие расстояния. Описанный ранее метод Хартри — Фока (иначе — приближение самосогласованного поля, ССП) не позволяет учесть эти эффекты. Запишем выражение для полной энергии молекулярной системы через матрицы плотности первого и второго порядка (см. главу 14)

$$E = \sum_{i,j} h_{ij} \gamma_{ij} + \sum_{i,j} \sum_{k,l} (ij | kl) \Gamma_{ij}^{kl}.$$

В однодетерминантном приближении матрица плотности второго порядка может быть выражена через матрицу плотности первого порядка, а электрон-электронное взаимодействие сводится к взаимодействию статических зарядовых распределений, т. е. корреляция в движении электронов не учитывается.

В таком расчете предполагается, что движение каждого электрона происходит в поле (потенциале), создаваемом остальными электронами, каждому из которых соответствует некоторое размытое «электронное облако». Так, потенциал, создаваемый $1s$ электроном атома лития в точке, расположенной на расстоянии r от ядра, $V(r)$, равен

$$\int (1s(r'))^2 dv' / |r' - r|.$$

Расстояние r' от ядра, для которого вероятность найти $1s$ электрон максимальна, равно $0,2 \text{ \AA}$. Поместим электрон на этом расстоянии от ядра на оси z . Потенциал, создаваем-

мый этим электроном в точке на оси z на расстоянии r от ядра, равен $V(r) = 1/|r - r'|$. Величина $F(r) = V'(r) - V(r)$ представляет собой разность «мгновенного» и «усредненного» потенциалов, назовем ее *флуктуационным* потенциалом. Как видно из рисунка 17.1, отклонение усредненного потенциала от мгновенного значительно, но лишь в небольшой области вблизи точки расположения одного из взаимодействующих электронов. Потенциал $F(r)$ количественно характеризует идею о том, что в методе Хартри — Фока не воспроизводится согласованность в движении электронов и зависимость энергии от их мгновенных положений, что и приводит к невозможности учесть корреляционные эффекты. Поэтому для рассмотрения этих эффектов необходим выход за рамки приближения ССП.

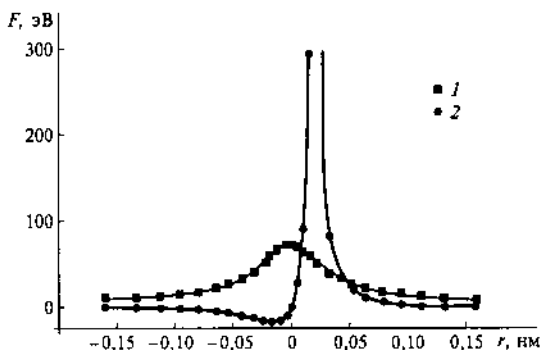


Рис. 17.1

Зависимость «усредненного» потенциала $V(r) = \int (1s(r'))^2 dv' / |r' - r|$ (1) и флуктуационного потенциала $F(r) = 1/|r - r'|$ (2) от расстояния r от второго электрона от ядра

Учет корреляционных эффектов является важной и актуальной задачей. Напомним, что существование дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий обусловлено именно коррелированностью в движении электронов во взаимодействующих молекулах.

Не меньший интерес представляют последствия этих эффектов для обычных химических процессов. Как известно, молекула F_2 существует и устойчива в газовой фазе, ее энергия диссоциации равна 155 кДж/моль, т. е. диссоциация молекулы фтора — процесс эндотермический.

В то же время расчеты в приближении ССП (рис. 17.2) предсказывают, что энергия молекулы F_2 при равновесном расстоянии ($-198,668764$ а. е.) на 160 кДж/моль больше, чем сумма энергий двух атомов фтора ($-198,729914$ а. е.). Кроме того, из рисунка 17.2 ясно видно, что расчет в приближении ССП приводит к неправильному диссоциативному пределу: при $R(F-F) = 4,7 \text{ \AA}$ энергия равна $-198,326917$ а. е. — гораздо выше, чем удвоенная энергия атома фтора. Учет электронной корреляции — методы конфигурационного взаимодействия (CI) и связанных кластеров (CCSD(T)), описанные в далее этой главе, — позволяет правильно учесть процесс диссоциации этой молекулы: в обоих случаях при увеличении расстояния энергия стремится к удвоенной энергии атома фтора, рассчитанной соответствующим методом. В данном примере использовался вариант метода CI, который позволяет учесть лишь часть корреляционной энергии, но и в этом случае правильная структура волновой функции в диссоциативном пределе оказывается обеспеченной. Несмотря на разницу в абсолютных значениях энергий, ход диссоциативной кривой соответствует ходу этой кривой для метода связанных кластеров, в котором учтено около 98% энергии корреляции. Рассчитанные значения энергии диссоциации равны 130 кДж/моль (метод CI) и 154 кДж/моль (метод CCSD(T)), последняя величина очень хорошо согласуется с экспериментом. Из рисунка 17.2 также видно, что все три расчета дают практически одинаковое значение равновесного межатомного расстояния, близкого к экспериментальному ($0,145$ нм). Таким образом, метод ССП позволяет описать положение минимума на потенциальной поверхности молекулы с приемлемой точностью.

Формально *энергию корреляции* определяют как разность между энергией, полученной в расчете методом Хартри — Фока, и экспериментальным нерелятивистским значением полной энергии:

$$E_{\text{corr.}} = E_0 - E_{\text{HF}}.$$

Однако это определение не совсем корректно (если даже отвлечься от того обстоятельства, что экспериментальное определение энергии атомов и молекул весьма

затруднительно). Полная энергия содержит целый ряд вкладов, представление о которых дает таблица 17.1 (Уилсон, стр. 59).

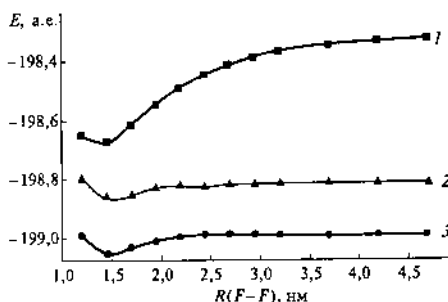


Рис. 17.2

Потенциальные кривые молекулы фтора, рассчитанные различными методами

Таблица 17.1

Составляющие полной энергии атома азота

Экспериментальная энергия основного состояния атома азота	-54,6122 ат. ед.
Энергия диссоциации D_0	9,760 эВ
Фундаментальная частота колебаний ω_e	2358,07 см^{-1}
Экспериментальная энергия основного состояния молекулы азота $E(\text{N}_2) = 2E(\text{N}) + D_0 + 1/2\omega_e$	-109.5884 ат. ед.
Релятивистская энергия атома азота $E_{\text{N}}^{\text{rel}}$	-0,02732 ат. ед.
Эмпирическая релятивистская энергия молекулы азота $= 2E_{\text{N}}^{\text{rel}}$	-0,05464 ат. ед.
Нерелятивистская энергия атома азота $E_{\text{non rel}}(\text{N}_2) = E(\text{N}_2) - 2E_{\text{N}}^{\text{rel}}$	-109,5338 ат. ед.
Хартри-фоковская энергия молекулы азота $E_{\text{ХФ}}(\text{N}_2)$ при равновесном межъядерном расстоянии	-108,9956 ат. ед.
Эмпирическая корреляционная энергия молекулы азота $E_{\text{corr}}(\text{N}_2) = E_{\text{non rel}}(\text{N}_2) - E_{\text{ХФ}}(\text{N}_2)$	-0,5382 ат. ед.
Для сравнения: корреляционная энергия двух изолированных атомов азота	-0,3722 ат. ед.
Изменение корреляционной энергии при образовании связи N-N	-0,1660 ат. ед = = -4,517 эВ

Более корректное определение дано Лёвдиным: *«Корреляционная энергия для определенного состояния, вычисленная по отношению к определенному гамильтониану, представляет собой разность между точным собственным значением этого гамильтониана и его ожидаемым значением в приближении Хартри — Фока для рассматриваемого состояния»*.

Но точные функции неизвестны, аппроксимация МО дает ошибку на конечность набора и конечность разложения КВ и т. д. Поэтому правильнее сравнивать хартри-фоковскую энергию с энергией, полученной в расчете, результаты которого, как предполагается, близки к точному решению уравнения Шредингера для данной системы, содержащему только члены, приведенные в разделе 14.2. Такой гамильтониан по определению не содержит релятивистских вкладов. Применение в расчетах эффективных потенциалов остовов с релятивистскими вкладами (глава 16) как будто снимает это ограничение, однако следует иметь в виду, что в таких расчетах вносятся дополнительные погрешности, связанные с техникой построения эффективных потенциалов. Кроме того, расчеты обычно проводятся в атомных базисах ограниченного размера, что делает рассчитанную «энергию корреляции» зависящей от базиса. Говорят, что при неограниченном расширении базиса можно достигнуть «хартри-фоковского предела». Однако по-прежнему остается проблема расчета энергии корреляции для данного базиса. Точная энергия корреляции при фиксированном базисе может быть получена в расчете с так называемым *полным конфигурационным взаимодействием* (см. ниже). Этот метод применим только для не очень больших систем.

Энергия корреляции — всегда величина отрицательная. Из сказанного следует очевидный метод вычисления энергии корреляции: стартовав с хартри-фоковского расчета, производить последовательное уточнение рассчитанной энергии (например, путем усложнения структуры волновой функции посредством расширения числа включаемых в нее конфигураций). Этот подход действительно оказывается оправданным, если энергии электронных состояний разделены большими энергетическими интервалами (отсутствие вырождения или почти вырождения). Для

получения достаточно точного значения энергии необходимо включить в расчет большое (до нескольких миллионов) число конфигураций. Такой подход позволяет учесть *динамическую* корреляцию, связанную со стремлением электронов избегать сближения друг с другом. Вклад каждой конфигурации в энергию корреляции мал, именно поэтому число конфигураций должно быть велико.

Рассмотрим с точки зрения приведенного выше определения, как меняется энергия корреляции в молекуле водорода при ее диссоциации. При больших межатомных расстояниях хартри-фоковская энергия приближается к значению, равному $-0,75$ ат. ед. Точное значение энергии двух атомов водорода известно — -1 ат. ед. Таким образом, энергия корреляции получается равной около 7 эВ — величина, не имеющая физического смысла, так как в изолированных *одноэлектронных* атомах межэлектронной корреляции вообще нет. Аналогичный эффект наблюдается при растяжении любой ковалентной связи. Так, при увеличении длин связей O—H в молекуле воды энергия корреляции изменяется следующим образом: при $R = R_e$ — $-0,148028$ ат. ед., при $R = 1,5 R_e$ — $-0,210992$ ат. ед., при $R = 2,0 R_e$ — $-0,310067$ ат. ед. (R. J. Harrison, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 95 (1983) 386, R_e — равновесное расстояние). По мере удаления атомов водорода от кислорода, т. е. увеличения объема, в котором происходит движение электронов, энергия корреляции должна *уменьшаться*, между тем она *увеличивается*.

В данном случае мы сталкиваемся с новым эффектом, который для случая молекулы H_2 будет подробно разобран в главе 20. Причина парадоксального результата заключается в неадекватной структуре использованной в расчете волновой функции, представленной в виде одного слэтеровского детерминанта. Если включить в волновую функцию второй детерминант, соответствующий дважды возбужденной конфигурации, то поведение потенциальных кривых становится правильным: при диссоциации низшего состояния образуются нейтральные атомы водорода, а диссоциативный предел возбужденного состояния соответствует образованию ионов H^- и H^+ .

В приведенных случаях имеется одно общее явление — это вырождение или почти вырождение двух или

более состояний, что требует особой методики расчета. Тем не менее в литературе в таких случаях было принято говорить о *статической* корреляции.

Современные вычислительные методы учета электронной корреляции можно условно разделить на три группы. Для первой группы характерно использование орбиталей, полученных в результате решения уравнений Хартри — Фока (как занятых, так и виртуальных) и построенных из этих орбиталей детерминантных функций. Ко второй группе относятся методы теории возмущений, причем основное внимание уделяется расчету энергии системы. Третья группа — это различные варианты метода функционала плотности, в которых в уравнения Кона — Шэма (аналог уравнений Хартри — Фока) вводятся обменно-корреляционный функционал. Мы начнем рассмотрение с методов, относящихся к первой группе, — *многоконфигурационных* методов.

17.2. МЕТОД КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Будем исходить из того, что имеется набор одноэлектронных спин-орбиталей $\{\psi_i\}$. Волновая функция N -электронной системы записывается в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов:

$$\Psi_Q(1, 2, \dots, N) = \sum_K C_{KQ} \Phi_K(1, 2, \dots, N), \quad (17.1)$$

где

$$\Phi_K(1, 2, \dots, N) = \det|\psi_{1K}\psi_{2K}\psi_{3K}\dots\psi_{NK}|. \quad (17.2)$$

Здесь индексы при спин-орбиталях в слэтеровских детерминантах — это их номера в множестве индексов спин-орбиталей $\{\psi_i\}$, а индекс K указывает на то, что данная спин-орбиталь входит в детерминантную функцию $\Phi_K(1, 2, \dots, N)$. Эти детерминантные функции обычно называют *конфигурациями*, поскольку каждая из них соответствует определенному размещению электронов по спин-орбиталям (или орбиталям). Набор функций $\Phi_K(1, 2, \dots, N)$ образует *конфигурационный базис*. Функция (17.1) будет точной при бесконечной длине разложения, но очевидно, что на практике

возможны лишь разложения конечной длины. Это приводит к проблеме отбора конфигураций, включенных в расчет.

В функции (17.1) вариационными параметрами являются коэффициенты разложения C_{KQ} . Но, вообще говоря, нет гарантии, что спин-орбитали, использованные для построения конфигураций, будут оптимальными для данной многоконфигурационной функции. Действительно, обычно в многоконфигурационных расчетах используют орбитали, полученные в результате решения уравнений Хартри — Фока с однодетерминантной волновой функцией. Эти функции «порождены» полем, которое они сами (или, точнее, соответствующее им распределение электронной плотности) и создают. При переходе к многоконфигурационной функции (17.1) это поле изменится, что должно привести и к изменению орбиталей $\{\psi_i\}$ — они больше не будут удовлетворять условиям самосогласованности. Методы, основанные на одновременной оптимизации (варьировании) коэффициентов разложения многоэлектронной функции по конфигурациям и коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по базисным функциям (атомным орбиталям), называют *многоконфигурационными методами самосогласованного поля* (МКССП). Метод, основанный на варьировании только коэффициентов при конфигурациях, называют методом *конфигурационного взаимодействия* (КВ или CI). Варианты метода КВ определяются принципами построения *конфигурационного базиса*.

Вернемся к проблеме отбора и классификации конфигураций. Прежде всего выбирают конфигурацию, которую называют *ссылочной (reference)*. В качестве ссылочной конфигурации удобно принять однодетерминантную функцию метода Хартри — Фока:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|.$$

Пусть одноэлектронные функции $\{\psi_i\}$ являются решениями уравнения Хартри — Фока. Будем обозначать орбитали, входящие в Φ_0 (занятые орбитали), индексами i, j, \dots ($i, j = 1, 2, \dots, N$) а все остальные (т. е. виртуальные) орбитали — индексами a, b, \dots ($a, b = N + 1, \dots, 2M$, где

M — размер базиса в расчете ССП). Построение детерминантов, входящих в конфигурационный базис, можно осуществить путем замены одной или нескольких спин-орбиталей ψ_i, ψ_j, \dots , в Φ_0 на такое же число виртуальных спин-орбиталей ψ_a, ψ_b, \dots . Такие конфигурации рассматривают как результат возбуждения электронов с орбиталей ψ_i, ψ_j, \dots на орбитали ψ_a, ψ_b, \dots , а число замен занятых орбиталей на виртуальные — *кратностью* возбуждения. Конфигурации с однократными возбуждениями обозначают Φ_i^a , с двукратными возбуждениями — Φ_{ij}^{ab} , с тройными — Φ_{ijk}^{abc} и т. д.

Рассмотрим структуру матрицы оператора Гамильтона в конфигурационном базисе. Обозначим набор однократно возбужденных конфигураций как S , двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций — D, T, Q и т. д. Матрица гамильтониана в этих обозначениях имеет следующую блочную структуру:

$$\begin{pmatrix} \langle 0|H|0\rangle & \langle 0|H|S\rangle & \langle 0|H|D\rangle & \langle 0|H|T\rangle & \langle 0|H|Q\rangle\dots \\ \langle S|H|0\rangle & \langle S|H|S\rangle & \langle S|H|D\rangle & \langle S|H|T\rangle & \langle S|H|Q\rangle\dots \\ \langle D|H|0\rangle & \langle D|H|S\rangle & \langle D|H|D\rangle & \langle D|H|T\rangle & \langle D|H|Q\rangle\dots \\ \langle T|H|0\rangle & \langle T|H|S\rangle & \langle T|H|D\rangle & \langle T|H|T\rangle & \langle T|H|Q\rangle\dots \\ \dots & & & & \end{pmatrix}. \quad (17.3)$$

Напомним, что для хартри-фоковских орбиталей справедлива теорема Бриллюэна: матричные элементы между функцией Φ_0 и детерминантами, полученными из Φ_0 путем однократных возбуждений, равны нулю. Равны нулю также и матричные элементы между детерминантами, отличающимися тремя или более спин-орбиталями. В результате матрица (17.3) приобретет вид

$$\begin{pmatrix} \langle 0|H|0\rangle & 0 & \langle 0|H|D\rangle & 0 & 0\dots \\ 0 & \langle S|H|S\rangle & \langle S|H|D\rangle & \langle S|H|T\rangle & 0\dots \\ \langle D|H|0\rangle & \langle D|H|S\rangle & \langle D|H|D\rangle & \langle D|H|T\rangle & \langle D|H|Q\rangle\dots \\ 0 & \langle T|H|S\rangle & \langle T|H|D\rangle & \langle T|H|T\rangle & \langle T|H|Q\rangle\dots \\ \dots & & & & \end{pmatrix}.$$

В блоках, обозначенных символом 0, все матричные элементы независимо от конкретной задачи равны нулю, остальные блоки также могут содержать нулевые элементы.

Если в конфигурационный базис включены только однократно возбужденные конфигурации (приближение CIS), то в первой строке матрицы гамильтониана все недиагональные элементы будут равны нулю

$$\begin{pmatrix} \langle 0 | H | 0 \rangle & 0 \\ 0 & \langle S | H | S \rangle \end{pmatrix}.$$

Это означает, что в этом случае однократно возбужденные конфигурации не будут смешиваться со ссылочной функцией Φ_0 и энергия основного состояния, соответствующего функции ССП, не изменится. Таким образом, учет только однократных возбуждений не позволяет учесть корреляционные эффекты для основного состояния. Для их учета необходимо включить в расчет по крайней мере двукратно возбужденные конфигурации. Для полученных в результате диагонализации матрицы $\langle S | H | S \rangle$ возбужденных состояний электронная корреляция также не учитывается. Кроме того, те возбужденные состояния, которые получаются в результате двух- и более кратных возбуждений, вообще не могут быть описаны в рамках приближения CIS.

Варианты метода КВ, как правило, классифицируют по кратностям возбужденных конфигураций, включенных в базис. Так, если в конфигурационном базисе содержатся только двукратные возбуждения, то говорят о CID (Configuration Interaction, Doubles), если и однократные и двукратные возбуждения — CISD (Configuration Interaction, Singles and Doubles), сокращение CISDTQ означает, что учтены все возбуждения вплоть до четырехкратных. Так, в варианте CISD пробная функция имеет вид

$$\Psi_{\text{CISD}} = C_0 \Phi_0 + \sum_i^{\text{зан. вирт.}} \sum_a C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i < j}^{\text{зан. зан. вирт. вирт.}} \sum_{a < b} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}.$$

Примесь однократно возбужденных конфигураций к функции Φ_0 является следствием взаимодействия их с Φ_{ij}^{ab} через матричные элементы типа $\langle S | H | D \rangle$.

Особое место занимает так называемое *полное КВ* (*full CI, FCI*), в котором рассматриваются все возможные возбуждения. Иначе говоря, строится набор детерминантов, которые соответствуют всем возможным раз-

мещениям N электронов по $2M$ спин-орбиталям. Для выбранного орбитального базисного набора метод FCI дает самую точную волновую функцию и самую низкую энергию, которую можно рассматривать как *точную энергию в данном базисе*. Это позволяет проводить тестирование приближенных методов учета электронной корреляции. При расширении базиса волновая функция и энергия приближаются к точному решению нерелятивистского уравнения Шредингера. Разность энергий метода FCI и Хартри — Фока дает полную корреляционную энергию для данного орбитального базиса $E_{\text{corr.}} = E(\text{FCI}) - E(\text{HF})$.

Для функции FCI число детерминантов в разложении (17.1) равно

$$\frac{(2M)!}{N!(2M-N)!},$$

т. е. очень быстро возрастает с увеличением размеров базиса. Поэтому на практике прибегают к сокращению конфигурационного базиса. Первый (описанный выше) способ такого сокращения — ограничение кратности возбуждений (например, двукратными (CISD) или четырехкратными (CISDTQ)). Влияние ограничения кратности возбуждений на степень учета энергии корреляции видно из таблицы 17.2.

Таблица 17.2

Доля энергии корреляции, получаемая в расчетах КВ с разной кратностью возбуждений (R. J. Harrison, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett., 95 (1983) 386). За 100% принята энергия, полученная в расчете FULL CI

Молекула	% $E_{\text{corr.}}$		
	CISD	SISDT	CISDTQ
BH	94,91	—	99,97
H ₂ O	94,70	95,47	99,82
NH ₃	94,44	95,43	99,84
HF	95,41	96,49	99,86

Как видно, расчет методом CISD позволяет учесть около 95% энергии корреляции. При учете возбуждений

более высокой кратности размер конфигурационного базиса чрезвычайно быстро растет (табл. 17.3), что препятствует таким расчетам в случае молекул даже среднего размера.

Таблица 17.3

Число конфигураций в расчетах методом КВ с разной кратность возбуждений (R. J. Harrison, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 95 (1983) 386)

Молекула	Расчет			
	CISD	SISDT	CISDTQ	Full CI
BH	568	—	28 698	132 686
H ₂ O	361	3203	17 698	256 413
NH ₃	461	4029	19 925	137 321
HF	552	6712	48 963	94 4348

Другой путь сокращения размера конфигурационного базиса заключается в ограничении *активного пространства*. Все орбитали делятся на активные и неактивные. Неактивные орбитали входят или во все детерминанты конфигурационного базиса (их заселенность при этом равна двум), или ни в один из них (тогда их заселенность равна нулю). Остальные орбитали и образуют *активное пространство* расчета КВ. Оно включает в себя те занятые орбитали, с которых будут производиться возбуждения, и те виртуальные орбитали, на которые будут «приходить» возбуждаемые электроны. Наконец, можно использовать в качестве базисных не отдельные детерминанты, а *симметризованные* (прежде всего по спину) функции — конфигурационные функции состояний, CSF. Сочетая эти приемы, можно получить существенное сокращение числа многоэлектронных функций базиса КВ.

Для возбужденного состояния молекулы пиридина (точечная группа — C_{2v}) с энергией $-246,483752$ ат. ед. приведем фрагмент результатов расчета по программе GAMESS (первые три столбца — расчет в базисе простых детерминантных функций, третий и четвертый столбцы — в базисе симметризованных функций (CSF) (табл. 17.4).

Таблица 17.4

Расчет в базисе детерминантных функций													Расчет в базисе CSF											
			α						β						MO									
			18	19	20	21	22	23	18	19	20	21	22	23										
C_i	b_i	a_i	b_2	a_2	b_2	a_2	b_1	a_1	b_2	a_2	b_2	a_2	b_1	a_1	b_2	a_2	b_2	a_2						
0,66854	1	0	1	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0,97257 = 0,66854 $\sqrt{2}$											
0,66854	1	1	1	1	0	0	1	0	1	1	1	0							2	1	2	2	1	0

Числа в четвертой и пятой строках в левой части таблицы показывают заселенности (равные 0 или 1) спин-орбиталей со спиновыми функциями α и β в детерминантных функциях и коэффициенты C_i при этих функциях, полученные в расчете КВ. В четвертой строке правой части таблицы приведены заселенности соответствующих орбиталей (равных 0, 1 или 2) симметризованной функции конфигурационного базиса и коэффициент при этой функции (A_i). Оставляя только однократно занятые орбитали, запишем линейную комбинацию детерминантов из четвертой и пятой строк с учетом множителей C_i :

$$\begin{aligned} & 0,66854 \cdot (|\varphi_{22}\alpha\varphi_{19}\beta| + |\varphi_{19}\alpha\varphi_{22}\beta|) = \\ & = 0,66854 (|\varphi_{19}\alpha\varphi_{22}\beta| - |\varphi_{19}\beta\varphi_{22}\alpha|) = \\ & = 0,66854 \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{|\varphi_{19}\alpha\varphi_{22}\beta| - |\varphi_{19}\beta\varphi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}} \right) = \\ & 0,97257 \cdot \left(\frac{|\varphi_{19}\alpha\varphi_{22}\beta| - |\varphi_{19}\beta\varphi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}} \right) = 0,97257 \cdot \Phi_{\text{симм.}} \end{aligned}$$

Таким образом, симметризованная функция, как и в примерах, приведенных в главе 12, представляет собой линейную комбинацию «простых» детерминантных функций:

$$\Phi_{\text{симм.}} = \frac{|\varphi_{19}\alpha\varphi_{22}\beta| - |\varphi_{19}\beta\varphi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}}.$$

Эта функция симметризована не только по спину, но и по пространственной симметрии, которая определяется симметрией однократно занятых состояний: произведение функций a_2 и b_1 преобразуется по неприводимому представлению b_2 . Таким образом, симметрия (включая спиновое состояние) полученной двухэлектронной функции — 1B_2 .

В расчетах методом КВ волновая функция записывается в виде линейной комбинации детерминантов, построенных из спин-орбиталей. Перед построением матрицы оператора Гамильтона производят преобразование двухэлектронных интегралов от атомного к молекулярно-орбитальному базису. Это преобразование обычно занимает большую часть времени расчета.

17.3. МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ (МКССП, MCSCF)

Методы МКССП предполагают одновременную оптимизацию как молекулярных орбиталей, так и коэффициентов разложения по конфигурациям. На заключительном этапе расчета, как правило, производится расчет методом КВ или по теории возмущений с новыми, оптимизированными МО. Таким образом, метод может быть использован для таких задач, как:

1) расчет основного состояния или какой-либо точки на одной из потенциальных поверхностей в случае наличия вырождения или почти вырождения,

2) расчет энергий нескольких низших состояний. Обычно производится оптимизация МО для многоконфигурационной функции основного состояния. Возможны и другие варианты расчета, например оптимизация МО для функции одного из возбужденных состояний. Таким образом, можно для каждого из электронных состояний системы получить свой, оптимальный набор орбиталей. Орбитали, входящие в разные наборы, будут, вообще говоря, взаимно неортогональны, что создает существенные трудности для расчета, например дипольных матричных элементов перехода. Поэтому можно использовать такой прием: построить МО, в среднем оптимальные для нескольких электронных состояний. Это достигается усреднением (с заданными весами) матриц плотности второго порядка, соответствующих волновым функциям рассчитываемых состояний.

На ранних стадиях развития метода делались многочисленные попытки построить одноэлектронные операторы для метода МКССП, аналогичные по смыслу оператору Фока. Однако практика показала бесперспективность такого подхода. В настоящее время разработаны методы оптимизации орбиталей и коэффициентов КВ, основанные на прямой минимизации полной энергии с использованием различных подходов, как правило, основанных на методе Ньютона — Рафсона.

Рассмотрим процедуру оптимизации орбиталей на простейшем примере волновой функции Хартри — Фока, когда в активное пространство входит всего один детерминант Φ_0 .

Будем производить последовательное варьирование занятых орбиталей, последовательно «примешивая» к ним виртуальные орбитали:

$$\varphi'_i = \cos(\theta) \cdot \varphi_i + \sin(\theta) \cdot \varphi_a.$$

Предполагается, что угол θ — малая величина. Для того чтобы сохранить ортогональность орбитального набора, необходимо преобразовать и вакантную орбиталь φ_a :

$$\varphi'_a = \cos(\theta) \cdot \varphi_a - \sin(\theta) \cdot \varphi_i.$$

Это преобразование можно записать в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} \varphi'_i & \varphi'_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_i & \varphi_a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

или

$$\varphi' = \varphi \cdot U,$$

где U — матрица некоторого преобразования. Для того чтобы эта матрица была унитарной, необходимо, чтобы

$$U^+ = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}.$$

Поэтому для того, чтобы рассчитать полную энергию с новыми МО, необходимо в детерминанте Φ'_0 в столбце из функций φ'_i представить последние в виде $\varphi'_i = \cos(\theta) \times \varphi_i + \sin(\theta) \cdot \varphi_a$, а в детерминанте Φ'^*_0 функции φ'^*_i представить в виде $\varphi'^*_i = \cos(\theta) \cdot \varphi^*_a - \sin(\theta) \cdot \varphi^*_i$. В результате, используя правило преобразования определителя при замене функций в столбце на сумму или разность других функций, получаем

$$\begin{aligned} \int \Phi'^*_0 \cdot \hat{H} \Phi'_0 d\tau &= \int (\cos(\theta) \cdot \Phi^*_0 - \sin(\theta) \cdot \Phi^*_{i \rightarrow a}) \hat{H} (\cos(\theta) \cdot \Phi_0 + \\ &\quad + \sin(\theta) \cdot \Phi_{i \rightarrow a}) d\tau = \\ &= \cos^2(\theta) \int \Phi^*_0 \hat{H} \Phi_0 d\tau + \sin^2(\theta) \int \Phi^*_{i \rightarrow a} \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau + \\ &\quad + \cos(\theta) \cdot \sin(\theta) \left[\int \Phi^*_0 \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau - \int \Phi^*_{i \rightarrow a} \hat{H} \Phi_0 d\tau \right]. \end{aligned}$$

При таком преобразовании нормировка детерминантной функции Φ'_0 будет обеспечена

$$\int \Phi'^*_0 \cdot \Phi'_0 d\tau = \int (\cos(\theta) \cdot \Phi^*_0 + \sin(\theta) \cdot \Phi^*_{i \rightarrow a}) (\cos(\theta) \cdot \Phi_0 +$$

$$\begin{aligned}
& +\sin(\theta) \cdot \Phi_{i \rightarrow a} d\tau = \cos^2(\theta) \int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau + \\
& +\sin^2(\theta) \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \Phi_{i \rightarrow a} d\tau + \cos(\theta) \times \\
& \times \sin(\theta) \left[\int \Phi_0^* \Phi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \Phi_0 d\tau \right] = 1.
\end{aligned}$$

Здесь учтена нормировка функций Φ_0 , $\Phi_{i \rightarrow a}$ и взаимная ортогональность функций Φ_0 и $\Phi_{i \rightarrow a}$.

При малых углах поворота θ с точностью до членов первого порядка малости вариация полной энергии равна

$$\begin{aligned}
\delta E &= \int \Phi_0^* \cdot \hat{H} \Phi_0' d\tau - \int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 d\tau = \sin(\theta) \times \\
& \times \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau - \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right] = \\
& = x \cdot \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau - \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right],
\end{aligned}$$

где x — малый параметр преобразования (смещения) орбиталей. Производная вариации (а следовательно, и полной энергии) по этому параметру равна

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau - \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right]. \quad (17.4)$$

Условием минимума полной энергии является равенство нулю выражения в правой части формулы (17.4). Если Φ_0 — самосогласованная функция Хартри — Фока, то равенство (17.4) соответствует теореме Бриллюэна — не имеется отличных от нуля матричных элементов между функцией основного состояния и любой однократно возбужденной конфигурацией. Для достижения самосогласования достаточно произвести варьирование путем смешения всех занятых МО со всеми виртуальными МО.

Очевидно, что все предыдущие рассуждения имеют силу и в том случае, если Φ_0 — многодетерминантная функция. Однако если в случае хартри-фоковской функции имеет смысл смешивать занятые орбитали только с виртуальными МО, то в методе МКССП возможны смешения и между другими типами орбиталей. В этом случае равенство (17.4) соответствует *обобщенной теореме Бриллюэна*, а выполнение равенства

$$\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{q \rightarrow p} d\tau - \int \Phi_{q \rightarrow p}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau = 0$$

является признаком достижения самосогласования.

Наиболее эффективными процедурами прямой минимизации являются те, которые основаны на методе Ньютона — Рафсона. В одномерном случае можно записать энергию как функцию координаты x . Если ограничиться гармоническим приближением, полагая, что минимуму энергии соответствует точка x_0 :

$$E(x) = E(x_0) + \frac{h}{2}(x - x_0)^2.$$

Задача заключается в том, чтобы найти значение величины x_0 . Первая и вторая производные в точке x равны

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = h \cdot (x - x_0),$$

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} = h.$$

Решение находится сразу, за «один шаг»:

$$x_0 = x - \frac{\partial E(x)}{\partial x} / \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2}. \quad (17.5)$$

Гармоническое приближение достаточно хорошо только в непосредственной окрестности точки минимума. Поэтому в реальных ситуациях, где зависимость является более сложной, решение (17.5) приводит лишь к некоторой новой точке, которая скорее всего будет ближе к точке минимума, чем исходная точка. Повторяя этот процесс и стартуя каждый раз с новой точки, полученной по уравнению (17.5), можно найти точку минимума с любой заданной точностью. Процесс, основанный на методе Ньютона — Рафсона, сходится квадратично — невязка (ошибка) для итерации n является квадратичной функцией ошибки на итерации $n - 1$.

В многомерном случае набор первых производных энергии по координатам образует вектор G — градиент, а набор вторых производных — матрицу H , называемую гессианом. В методе МКССП берутся производные по параметрам смещения молекулярных орбиталей x_{pq} (параметрам вращений). Процесс основан на итерационном решении (17.5), которое в многомерном случае приобретает вид

$$X_0 = X - G \cdot H^{-1}.$$

Как описано выше, нахождение градиента сводится к вычислению матричных элементов:

$$\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau, \quad \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau,$$

расчет которых производится по правилам вычисления матричных элементов между детерминантами. Формулы для расчета гессiana имеют более сложную структуру, но также выражены через матричные элементы гамильтониана. На практике используются различные приближенные варианты метода Ньютона — Рафсона, описание которых выходит за рамки данного руководства.

Наибольшее распространение в практике расчетов получил вариант метода МКССП, называемый *полным КВ в активном пространстве* (CASSCF). В этом методе все орбитали делятся на три группы:

- 1) неактивные орбитали;
- 2) активные орбитали (будем обозначать их индексами i, j);
- 3) внешние орбитали (называемые также вторичными или виртуальными) (индексы a, b);

Орбитали произвольного типа будем обозначать индексами p, q .

Неактивные орбитали — это дважды занятые МО, входящие во все детерминантные функции конфигурационного базиса. Неактивные орбитали заняты 2^*M электронами, где M — число неактивных МО. Остальные электроны распределены всеми возможными способами по активным орбиталям, которые выбирают из занятых и виртуальных орбиталей, полученных в ССП расчете. Таким образом, в активном пространстве производится полный расчет КВ (Complete CI). Все активные орбитали считаются занятыми, причем числа заполнения этих орбиталей могут быть нецелочисленными величинами и лежат в пределах от нуля до двух. Внешние орбитали остаются вакантными, они не входят ни в один из детерминантов конфигурационного базиса.

Метод CASSCF представляет собой расширение метода ССП для случаев, когда наблюдается вырождение или почти вырождение состояний. При этом в максимальной степени сохраняется концептуальная простота метода

Хартри — Фока. В частности, общим является деление на занятые и незанятые орбитали, хотя число конфигураций, построенных в пространстве занятых (неактивных и активных) орбиталей, больше единицы. Расчет можно рассматривать как полный в пространстве конфигураций, генерируемом занятыми орбиталями. Движение электронов, находящихся на активных орбиталях, происходит в поле, порождаемом электронами как на неактивных, как правило дважды занятых, МО, так и на активных МО. Очевидно, что неактивные орбитали следует выбирать таким образом, чтобы они не вносили вклада в эффекты, связанные со «статическими» корреляциями. Выбор же активных орбиталей полностью определяет многодетерминантную функцию метода CASSCF. Число конфигураций в такой функции резко возрастает при увеличении числа активных орбиталей. Хотя технически расчеты с числом таких МО, равном 10–12, в настоящее время не приводят к существенным трудностям, следует иметь в виду, что метод CASSCF не рассчитан на учет динамических корреляций. Как и в методе ССП, задача заключается в построении функции нулевого приближения, которая может служить хорошей основой для дальнейших уточнений. Эта цель часто может быть достигнута с использованием относительно небольшого числа активных орбиталей. Для учета динамических корреляций можно затем использовать методы многодетерминантной теории возмущений (см. далее в этой главе) или *многоотсылочного конфигурационного взаимодействия* (Multireference CI, MRCI).

17.4. МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Метод *связанных кластеров* (СС) отличается от метода КВ специальной методикой построения конфигурационного базиса. В методе КВ возбужденные конфигурации получают действием на отсылочную функцию операторов возбуждения \hat{C}_i , где i — кратность возбуждения:

$$\hat{C}_1 = \sum_{i,a} c_i^a \hat{t}_i^a, \quad \hat{C}_2 = \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \dots \quad (17.6)$$

Результат действия этих операторов на отсылочную функцию Φ_0 можно записать следующим образом:

$$(\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots)\Phi_0 = \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (17.7)$$

Напомним, что коэффициенты при конфигурациях являются параметрами, определяемыми вариационным методом.

В методе связанных кластеров оператор возбуждения записывают в экспоненциальной форме:

$$\begin{aligned} |\Psi_{CC}\rangle &= e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots\right) |\Phi_0\rangle; \\ \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots; \\ \hat{T}_1 &= \sum_{i,a} t_i^a \hat{t}_i^a, \quad \hat{T}_2 = \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \dots \end{aligned}$$

Операторы возбуждения \hat{T}_i действуют на детерминантные функции точно так же, как операторы \hat{C}_i . Обычно параметры $t_i^a, t_{ij}^{ab} \dots$ называют амплитудами. Как и в методе КВ, классификация проводится по кратностям возбуждений, включаемых в оператор \hat{T} . Так, если $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, то говорят о методе связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (CCSD). Если включены только двукратные возбуждения, то такой вариант обозначается как CCD, и. т. д. Однако, в отличие от метода КВ, вследствие экспоненциальной записи оператора \hat{T} реально функция метода CC содержит конфигурации, соответствующие возбуждениям более высокой кратности, чем включенные в оператор \hat{T} . Так, для $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$

$$\begin{aligned} |\Psi_{CC}\rangle &= e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \dots) |\Phi_0\rangle = \\ &= (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1 \hat{T}_1 + 2\hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_2 \hat{T}_2) + \dots) |\Phi_0\rangle = \\ &= |\Phi_0\rangle + \sum_{i,a} t_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,a} \sum_{j,b} t_i^a t_j^b |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,a} \sum_{j>k, b>c} t_i^a t_{jk}^{bc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (17.8)$$

Как видно, помимо одно- и двукратно возбужденных конфигураций, в функцию метода CCSD входят и конфигурации, получаемые путем трехкратных, четырехкратных

и более высоких возбуждений. Очевидно, максимальная кратность возбуждений ограничена числом электронов в системе.

Экспоненциальная форма представления оператора возбуждений имеет еще одно важное следствие. Если система состоит из двух не взаимодействующих фрагментов (молекул) А и В, то полная волновая функция метода связанных кластеров является произведением функций CC этих молекул

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B = e^{\hat{T}_A} |\Phi_0\rangle^A e^{\hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^B = \\ = |\Psi_{CC}\rangle^A |\Psi_{CC}\rangle^B,$$

а энергия равна сумме энергий не взаимодействующих фрагментов (так называемое свойство согласованности по размеру). Функция метода КВ в этом случае выглядит следующим образом:

$$\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}_A + \hat{C}_B) |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B$$

и энергия не равна сумме энергий не взаимодействующих фрагментов.

Из сравнения формул (17.7)–(17.8) видно, что должно быть определенное соответствие между коэффициентами функции КВ и амплитудами функции CC . Покажем это на простейшем примере двухэлектронной системы с двумя атомными базисными функциями. В приближении CISD (CCSD) функции имеют вид:

$$\Psi_{CCSD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1)^2) |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle = \\ = |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle + t_1 |\sigma_g \alpha \sigma_u \beta\rangle + t_1 |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle + \\ + t_2 |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle + \frac{1}{2} t_1^2 |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle + \frac{1}{2} t_1^2 |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle = \\ = |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle + \sqrt{2} \cdot t_1 \frac{(|\sigma_g \alpha \sigma_u \beta\rangle + |\sigma_u \alpha \sigma_g \beta\rangle)}{\sqrt{2}} + (t_2 + t_1^2) |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle, \\ \Psi_{CISD} = |\sigma_g \alpha \sigma_g \beta\rangle + C_1 \frac{(|\sigma_g \alpha \sigma_u \beta\rangle + |\sigma_u \alpha \sigma_g \beta\rangle)}{\sqrt{2}} + C_2 |\sigma_u \alpha \sigma_u \beta\rangle.$$

Здесь использована так называемая промежуточная нормировка (коэффициент при ссылочной конфигурации равен единице). Из приведенных равенств следует, что

$$C_1 = \sqrt{2} \cdot t_1, \quad C_2 = t_2 + t_1^2.$$

В таблице 17.5 приведены результаты расчета молекулярного иона HeH^+ (расчет в минимальном базисе STO-6G, что позволяет *точно* рассмотреть задачу в приближении полного КВ). Оба метода дают одинаковую энергию — $-2,875263$ ат. ед.

Таблица 17.5

**Связь между коэффициентами при конфигурациях
в методах КВ и связанных кластеров**

	CISD	CCSD
c_1, t_1	-0,016409	-0,011603
c_2, t_2	-0,064232	-0,064367
$\sqrt{2} \cdot t_1$	—	-0,016409
$t_2 + t_1^2$	—	-0,064232

К настоящему времени разработан ряд процедур для расчета амплитуд метода CC , мы обрисуем в общих чертах лишь одну из них. Запишем уравнение на собственные значения для функции CC

$$(\hat{H} - E)|\Psi_{CC}\rangle = 0.$$

Здесь E — полная энергия метода CC . Умножим это равенство слева на Φ_0^* и произведем интегрирование по электронным координатам

$$\int \Phi_0^* (\hat{H} - E) \Psi_{CC} d\tau \equiv \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle = 0.$$

Выразим $|\Psi_{CC}\rangle$ через оператор возбуждений и ссылочную функцию Φ_0 , в качестве которой обычно используют функцию метода Хартри — Фока:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_3 \Phi_0 \rangle + \dots \\ &- E \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - E \langle \Phi_0 | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle - \dots = E_{HF} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle - E = 0 \end{aligned}$$

(17.9)

Здесь учтено, что матричные элементы между функцией ССП и однократно возбужденными конфигурациями равны нулю, так же как и матричные элементы между

детерминантными функциями, отличающимися более чем двумя спин-орбиталями; кроме того, все возбужденные конфигурации ортогональны к Φ_0 . Используя правила Слэтера для матричных элементов между детерминантными функциями, получаем

$$E_{\text{HF}} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = E_{\text{HF}} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} (ab|ij) = \\ = E = E_{\text{HF}} + E_{\text{corr.}}$$

Отсюда следует, что энергия корреляции равна

$$E_{\text{corr.}} = \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} (ab|ij).$$

Заменяя в уравнении (17.9) $\langle \Phi_0 |$ на $\langle \Phi_i^a |$, $\langle \Phi_{ij}^{ab} |$ и т. д., получаем цепочку уравнений для нахождения амплитуд:

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} - E | \Psi_{\text{CC}} \rangle = 0,$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E | \Psi_{\text{CC}} \rangle = 0,$$

...

В эти уравнения в качестве коэффициентов при неизвестных ($t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$) входят разности энергий МО и комбинации двухэлектронных интегралов. Уравнения решают итерационно до достижения заданной точности. Достаточно подробно, хотя и в несколько ином контексте, эта методика описана в статье J. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari (J. Chem. Phys., 87 (1987) 5968). На практике обычно используют метод связанных кластеров в приближении CCSD, однако часто тройные возбуждения включают в расчет, учитывая их методом теории возмущений (такой вариант записывают как CCSD(T)).

Отметим, наконец, что название метода связано с тем, что функцию Ψ_{CC} можно рассматривать как результат замены группы орбиталей в ссылочной конфигурации (например, ϕ_i, ϕ_j) на кластерную функцию f_{ij} , описывающую корреляцию между электронами на этих орбиталях.

В последние годы метод связанных кластеров в варианте CCSD(T) широко используется в расчетах, требующих повышенной точности. Подробный обзор по методу связанных кластеров содержится в обзоре: T. D. Crawford, H. F. Schaefer III, Reviews in Computational Chemistry, v. 14, ed. by K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Wiley and Sons,

N. Y., 2000. Современное состояние теории можно найти в сборнике статей Recent Progress in Coupled Clusters Method, P.Čársky, J. Paldus, J. Pittner, eds., Springer, 2010.

17.5. МЕТОД МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Один из способов учета электронной корреляции — это использование теории возмущений. Описанный в данном параграфе метод носит название метода Мёллера — Плессе (MP n , где n — наивысший порядок теории возмущений, использованный в расчете).

Прежде всего необходимо выбрать функцию и энергию нулевого приближения и оператор возмущения. В качестве функции нулевого приближения берут функцию, полученную методом Хартри — Фока, Ψ_{HF} . При указанном выборе волновой функции нулевого приближения естественно принять в качестве оператора возмущения \hat{W} флуктуационный потенциал $F(r)$ (см. выше). Этот оператор удобно записать в виде

$$\hat{W} = \hat{H} - \sum_i^{\text{занят.}} \hat{F}_i,$$

а гамильтониан невозмущенной задачи как

$$\hat{H}_0 = \sum_i^{\text{занят.}} \hat{F}_i.$$

Все детерминантные функции Ψ_Q , полученные из хартри-фоковской путем замены орбиталей в Ψ_{HF} , являются собственными функциями \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 \Psi_Q = E_Q \Psi_Q.$$

Энергия нулевого приближения равна сумме орбитальных энергий:

$$E^{(0)} = \sum_i^{\text{занят.}} \varepsilon_i.$$

Сумма энергии нулевого приближения и поправки к энергии первого порядка равны энергии, полученной в расчете методом Хартри — Фока:

$$\begin{aligned}
E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H}_0 | \Psi_{\text{HF}} \rangle + \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{W} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \\
&= \langle \Psi_{\text{HF}} | \sum_i^{\text{занят.}} \hat{F}_i | \Psi_{\text{HF}} \rangle + \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} - \sum_i^{\text{занят.}} \hat{F}_i | \Psi_{\text{HF}} \rangle = \\
&= \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \Psi_{\text{HF}} \rangle = E_{\text{HF}}.
\end{aligned}$$

Поправка второго порядка к энергии рассчитывается по обычной формуле теории возмущений:

$$E^{(2)} = - \sum_Q \frac{|\langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{W} | \Psi_Q \rangle|^2}{E_Q - E_{\text{HF}}}.$$

Все матричные элементы, соответствующие однократным возбуждениям, согласно теореме Бриллюэна, равны нулю. В знаменателе все члены положительны, так как функции Ψ_Q получены путем замены занятых орбиталей в Ψ_{HF} на виртуальные. Поэтому поправка второго порядка к энергии всегда отрицательна, и расчет с использованием метода MP2 всегда приводит к понижению энергии. Метод теории возмущений Мёллера — Плессе — невариационный, поэтому предугадать поведение энергии при включении поправок более высоких порядков (MP3, MP4) невозможно. На практике при оптимизации геометрии с учетом корреляции используют метод MP2, а уточнение энергии после оптимизации геометрии производят методом MP4.

Разработан также вариант метода MP2 для расчета с многоконфигурационными функциями нулевого приближения. В реализованных методиках многодетерминантные функции нулевого приближения получают методом CASSCF. Оператор \hat{H}_0 строится как сумма некоторых одноэлектронных операторов, после чего путем прямой минимизации полной энергии получают волновые функции первого порядка, с которыми и рассчитывают поправки второго порядка к энергии. Таким образом, можно рассчитать в рамках теории возмущений одновременно энергии нескольких состояний, что очень удобно, в частности, для расчета электронных спектров молекул.

17.6. МЕТОДЫ РАСЧЕТА С ЯВНЫМ УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ

В последние годы появился ряд методов расчета, основанных на впервые предложенной Хиллераасом в 1929 г. при расчете атома гелия идее введения в волновую функцию межэлектронного расстояния. Этот метод был использован Джеймсом и Кулиджем в середине 1930-х гг. при расчетах молекулы H_2 (см. главу 20). Методы, разработанные для использования волновых функций такого типа, обозначают как MP2-R12, CCSD(T)-R12 и т. д. Несколько более точные результаты получают, если вместо R12 используют функцию $F12 = \exp(-\gamma r_{12})$, где γ — варьируемый параметр, близкий к единице. В этом случае к названию метода добавляется составная часть F12. Для расчетов описанного типа разработаны базисные наборы, в наименование которых также вводится символ F12.

Методы, в которых корреляция учитывается с помощью введения в функцию межэлектронного расстояния, называют *explicitly correlated* методами.

В качестве примера приведем (табл. 17.6, рис. 17.3) сравнение результатов расчета молекулы H_2 методом связанных кластеров с результатами расчета Колоса и Рутана, полученных с 50-членной волновой функцией для $R = 0,741324 \text{ \AA}$ (W. Kolos, C. C. J. Roothaan, Rev. Modern Phys., 1060, 32, 219). Этот расчет до сих пор является одним из самых точных, проведенных для этой молекулы.

Таблица 17.6

Сравнение результатов расчетов методами полного KB (Full CI), CCSD(T)-F12 и CCSD(T) (в последнем случае компонента F12 в гамильтониане отсутствует)

Базис	Full CI	CCSD-F12/CCSD	E(CCSD-F12)- E(KR), kJ/mol
cc-pvDz-F12	-1,170671	-1,173463/-1,170669	2,59
cc-pvTz-F12	-1,172609	-1,174045/-1,172607	1,06
cc-pvQz-F12	-1,173746	-1,174336/-1,173744	0,29
cc-pv5z	-1,174163	-1,174396/-1,174223	0,14
CBS предел		-1,174462	-0,04
aug-cc-pvDz		-1,171183/-1,164621	8,57

Продолжение табл. 17.6

Базис	Full CI	CCSD-F12/CCSD	E(CCSD-F12)- E(KR), kJ/mol
aug-cc-pvTz		-1,173778/-1,172634	1,76
aug-cc-pvQz		-1,174254/-1,173867	0,51
aug-cc-pv5z		-1,174409/-1,174252	0,10
CBS предел		-1,174522	-0,19
Kolos/ Roothaan 50- членная функция	-1.174448		0,0

Примечание. CBS-расчет с экстраполяцией на полный базис, см. Приложение 1.

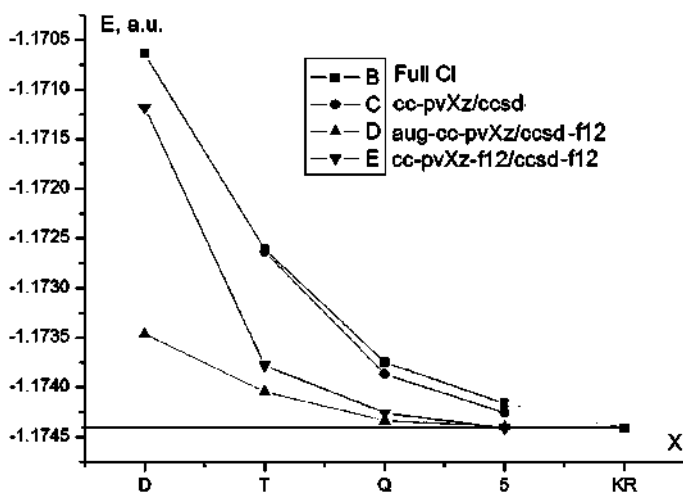


Рис. 17.3

Сходимость различных вариантов метода связанных кластеров в расчетах молекулы водорода к энергии, полученной Колосом и Рутаном

Как видно, значения энергии, полученные методом полного КВ, практически совпадают с полученными методом связанных кластеров без включения членов, связанных с F12, в гамильтониане. Наилучшая сходимость получается в расчетах методом CCSD(T)-F12, причем отличие от точного значения порядка десятых кДж/моль достигается

уже при $X = 5$. Интересно отметить, что экстраполяция на полный базис дает более разумное значение в случае базисов cc-pvXz-f12, чем для базисов типа aug-cc-pvXz.

17.7. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ, УЧИТЫВАЮЩИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Подведем некоторые итоги рассмотрения многоконфигурационных методов учета корреляционных эффектов.

1. Размер конфигурационного базиса чрезвычайно быстро растет с увеличением числа базисных функций. Особенно хорошо это видно в случае полного КВ. Для молекул с числом атомов, большим 4–5, этот метод практически не может быть использован в рутинных расчетах. Разумно ограничиться приближением CISD, но, как видно из таблицы, той же степени учета корреляционной энергии можно достичь, используя метод теории возмущений, который требует гораздо меньше времени и машинных ресурсов. Недостатком этого метода является то, что он применим в основном для оценки корреляционной энергии основного состояния. Расчеты энергий возбужденных состояний методом CASSCFMP2 для получения достаточно надежных результатов требуют использования больших базисов и высоких требований к параметрам вычислительной техники. Метод КВ позволяет не только рассчитать энергии возбужденных состояний, но и проанализировать структуру волновых функций, в том числе и для основного состояния, что особенно важно в случае наличия вырождения или почти вырождения.

2. Метод связанных кластеров дает значения энергии корреляции, которые весьма близки к полученным в расчете полного КВ. Приближение CCSD дает заметно лучшие значения энергии корреляции, чем метод CISD. Это объясняется тем, что в методе связанных кластеров в волновой функции учитываются возбуждения большей кратности, чем это «заявлено». Однако метод связанных кластеров требует больших ресурсов памяти, что ограничивает его использование относительно небольшими молекулами.

3. Как видно из рисунка 17.4, наиболее широко используемые в расчетах базисы умеренных размеров

(6-31G, 6-31G*) дают всего около 50–60% полной энергии корреляции, которая в случае молекулы воды составляет приблизительно $-0,3$ ат. ед. (около 200 ккал/моль). Более широкие базисы (типа *cc-pvTZ*), дающие хорошие оценки энергии корреляции, постепенно проникают в практику массовых расчетов.

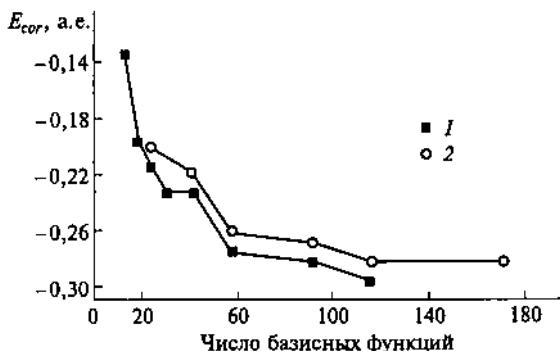


Рис. 17.4

Зависимость энергии корреляции для молекулы воды от числа базисных функций. Расчет методами *CCSD(T)* (1) и *MP2* (2)

К методам, учитывающим эффекты электронной корреляции, относится также метод функционала плотности, подробно описанный в следующей главе. Этот метод позволяет хорошо описать термодимические свойства основного состояния и геометрическую структуру молекул. Однако этот метод (в том числе его варианты, предназначенные для расчета электронных спектров молекул) приспособлен для работы с однопредельными функциями. Между тем, имеются случаи, когда волновая функция имеет более сложную природу (например, является суперпозицией функций, соответствующих различным схемам спиновой связи). Особенно это относится к возбужденным состояниям. Очевидно, что в таких случаях метод функционала плотности оказывается неработоспособным. Поэтому этот метод не может заменить подходы, основанные на многопредельных представлениях волновых функций.

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

18.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Метод функционала плотности (в английской транскрипции — DFT) стал особенно популярным в последние десятилетия, хотя основная идея — то, что свойства атомов или молекул определяются распределением электронной плотности в этих системах, — была высказана еще в конце 1920-х гг. в работах Томаса и Ферми. Метод Томаса — Ферми с определенным успехом применялся при расчетах электронной структуры атомов.

Действительно, полная энергия молекулы содержит в качестве основного слагаемого электростатическое взаимодействие электронов между собой и ядрами. Оба этих вклада могут быть прямо выражены через электронную плотность. В методе Томаса — Ферми (1927) функционалы кинетической и потенциальной энергий были записаны в следующем форме:

$$T = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r};$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}',$$

где $C_F = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} = 2,8712$. Позднее Слэтером была предложена формула для расчета обменной энергии, согласно которой одноэлектронный обменный потенциал $V_{X\alpha}(\vec{r})$ в некоторой точке пропорционален плотности для электронов с данной проекцией спина (вверх или вниз) в степени $1/3$:

$$V_{X\alpha\uparrow}(\vec{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right)^{1/3};$$

$$V_{X\alpha\downarrow}(\vec{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right)^{1/3}. \quad (18.1)$$

Числовой множитель α , согласно различным оценкам, лежит в пределах от $2/3$ до 1.

Однако прочная теоретическая база метода появилась лишь в 1964 г., когда была опубликована теорема

Хоэнберга — Кона (P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864). Согласно этой теореме, электронная плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале $V_{\text{внешн}}$, однозначно (т. е. с точностью до некоторой несущественной постоянной) определяет этот потенциал. Поскольку электронная плотность определяет также и число частиц в системе, то она дает полный гамильтониан системы. Таким образом, электронная плотность определяет все свойства, получаемые путем решения уравнения Шредингера, а ожидаемое значение любой наблюдаемой (физической) величины L для системы в основном состоянии представляет собой функционал точной (правильной, истинной) электронной плотности основного состояния:

$$\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = L[\rho(\vec{r})].$$

Это утверждение относится и к гамильтониану системы. То есть полная энергия может быть представлена как функционал электронной плотности $\rho(\vec{r})$.

Рассмотрим более подробно, что собственно следует из теоремы Хоэнберга — Кона. Что является источником внешнего потенциала в молекулярной системе? Это — атомные ядра, а создаваемый ими потенциал определяется их расположением. Из формулировки теоремы видно, что не только положение атомных ядер определяет распределение электронной плотности в молекуле (которое мы получаем, решая, например, уравнения Хартри — Фока, в которые в явном виде входит взаимодействие электронов с ядрами), но и само расположение атомных ядер может быть определено исходя из знания функции $\rho(\vec{r})$.

Теорема Хоэнберга — Кона является основой для разработанной Коном и Шэмом вычислительной схемы, известной как уравнения Кона — Шэма (W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)). Вывод уравнений Кона — Шэма основан на вариационном принципе и требует некоторых предварительных преобразований (в которых мы для простоты записи опустим указания на то, что рассматриваемые вклады в полную энергию, как и сама полная энергия, являются функционалами электронной плотности).

Запишем *точную* полную энергию и полную энергию метода Хартри — Фока в виде сумм кинетической и потенциальной энергий:

$$E_{\text{точн}} = T + V,$$

$$E_{\text{HF}} = T_0 + V_H + V_x.$$

Здесь индексом H обозначена энергия электрон-электронного взаимодействия без учета обменного взаимодействия, а символом x — обменный вклад. Так как точная потенциальная энергия включает, помимо V_H и V_x , еще и корреляционную энергию V_c , то видно, что

$$V_c = T - T_0.$$

Здесь необходимо пояснение. Полученное равенство, хотя и является несколько неожиданным, отражает тот факт, что точное значение кинетической энергии соответствует коррелированному движению электронов, а T_0 — кинетическая энергия метода Хартри — Фока — независимому движению невзаимодействующих электронов, что видно из выражения для оператора полной энергии метода Хартри — Фока (см. главу 15). Поскольку функционал кинетической энергии, дающий точное значение кинетической энергии $T[\rho(\vec{r})]$ неизвестен, то желательно воспользоваться функционалом $T_0[\rho(\vec{r})]$ для *невзаимодействующих* электронов. Для таких электронов, движущихся в заданном внешнем потенциале $V(\vec{r})$, вариационный принцип принимает вид

$$E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E. \quad (18.2)$$

Выражение (18.2) должно быть стационарно по отношению к таким вариациям плотности, при которых сохраняется полное число электронов:

$$\delta E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} \left\{ V(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})] \right|_{\tilde{\rho}=\rho} - \epsilon \} = 0.$$

Здесь

$$\frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})]$$

— функциональная производная, определяющая изменение функционала $\int T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})]d\vec{r}$ при варьировании $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Функциональная производная определяется следующим образом:

$$\delta F[f(x)] = F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx.$$

Лагранжев множитель ε обеспечивает сохранение числа частиц, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ — точная плотность основного состояния для заданного потенциала, а

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2.$$

Одночастичные волновые функции являются решениями уравнений

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\vec{r}) - \varepsilon_j\right)\phi_j(\vec{r}) = 0,$$

которые описывают состояния рассматриваемых *невозмущающих* (по условию) частиц, движущихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$.

Функционал для *взаимодействующих* частиц с учетом обменных взаимодействий может быть построен аналогично (18.2) с использованием функционала кинетической энергии для *невозмущающих* частиц. Поскольку, как было показано выше, корреляционная энергия определяется разностью между точной кинетической энергией и кинетической энергией в приближении невозмущающих частиц, то для построения такого функционала добавим в (18.2) так называемый функционал обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$, что приводит к вариационному принципу

$$\begin{aligned} E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] &= \int V(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E. \end{aligned} \quad (18.3)$$

Варьируя функционал, входящий в (18.3), получаем одночастичное уравнение, которое формально совпадает с уравнением для невозмущающих частиц, движущихся в эффективном потенциале V_{eff} (который, однако, включает взаимодействие между частицами):

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \varepsilon_j\right)\phi_j(\vec{r}) = 0.$$

Здесь

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{xc}(\vec{r}),$$

а $E_{xc}(\vec{r})$ — локальный обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределения плотности

$$E_{xc}(r) = \int f_{xc}(\rho(r)) dv,$$

где $f_{xc}(r)$ — функция от электронной плотности, вид которой должен быть еще определен (вид некоторых функций $f_{xc}(r)$ будет приведен ниже). Как и раньше, плотность рассчитывается по формуле

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2,$$

а полная энергия равна сумме орбитальных энергий.

Обменно-корреляционный потенциал можно записать через электронную плотность как

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr.$$

В такой форме записи неявно отражено то, что обменная энергия и энергия корреляции носят существенно не-локальный характер, т. е. зависят от электронной плотности не только в точке r , но и от поведения плотности в ближайших областях пространства.

Самое простое приближение получается, если пренебречь этой зависимостью (приближение локальной плотности, LDA (Local Density Approximation)):

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr$$

и считать, что ϵ_{xc} зависит только от плотности в данной точке. Это приближение является точным для однородного электронного газа.

Приближением более высокого порядка является обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA)

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr,$$

в котором учитывается изменение плотности при переходе к соседним точкам.

Обычно $E_{xc}[\rho]$ записывают в виде суммы двух составляющих, обменного $E_x[\rho]$ и корреляционного $E_c[\rho]$ функционалов. Приведем список некоторых наиболее часто используемых функционалов вместе с их сокращенными обозначениями:

Обменный функционал		Корреляционный функционал	
LDA	GGA	LDA	GGA
S (Слэтера, см. формулу (18.1))	B86 (Becke, J. Chem. Phys. 84 , 4524 (1986)) B(88) (Becke, Phys. Rev. A, 38 , 3098 (1988)) PW86 (Perdew, Wang, Phys. Rev. B, 33 , 8800 (1986)) PW91 (Perdew, Wang, Phys. Rev. B, 46 , 6671 (1992))	VWN (Vosko, Wilk, Nusair Canad. J. Phys. 58 , 1200 (1980))	P86 (Perdew Phys. Rev. B, 33 , 8822 (1986)) LYP (Lee, Yang, Parr, Phys. Rev. B, 37 , 785 (1988))
Гибридные функционалы			
B3LYP (A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98 , 5648 (1993)) PBE0 (C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., 110 , 6158 (1999)) M06 (Yan Zhao, D. C. Truhlar, Theor. Chem. Account, 120 , 215 (2008))			

Обменные и корреляционные потенциалы определяют исходя из расчетов для однородного электронного газа различной плотности (в том числе с варьируемым соотношением между плотностями электронов с различной проекцией спина) или путем подгонки эмпирических параметров. В качестве примера приведем обменный функционал Беке, в котором вводится поправка к функционалу для однородного электронного газа

$$E_{xc}[\rho] = \int [C_x + f(s(r))] \rho(r)^{4/3} dr,$$

где введен безразмерный градиент

$$s(r) = \frac{|\nabla \rho|(r)}{\rho^{4/3}(r)}.$$

Функция $f(s(r))$ имеет следующий вид:

$$f(s(r)) = \frac{\beta \cdot s(r)^2}{1 + 6\beta \cdot s(r) \cdot \sinh^{-1} s(r)}.$$

Значение параметра β (равное 0,0042) было определено с использованием результатов расчетов методом Хартри — Фока для атомов шести благородных газов, от He до Rn. Качество подгонки параметров видно из следующего сравнения. Для He обменная энергия равна: ХФ — -1,0269 ат. ед., Беке — -1,0257 ат. ед., а для Ne: ХФ — -12,126 ат. ед., Беке — -12,148 ат. ед. Обменная энергия, рассчитанная по Слэтеру, сильно отличается от приведенных значений (-0,8846 ат. ед. для He и -11,043 ат. ед. для Ne).

Корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (LYP) выглядит следующим образом:

$$E_c = \int d^3r \left[4 \frac{A \rho_\alpha \rho_\beta Z}{\rho} + AB \omega \sigma(\rho_\alpha \rho_\beta (47 - 7\delta) / 18 - 2\rho^2 / 3) + \right. \\ \left. + \sum_s AB \omega (\rho_s \rho_s (82^{2/3} e \rho_s^{8/3} - 5/2 - \delta / 18) \sigma_{ss} - \frac{(\delta - 11) \rho_s \sigma_{ss}}{9\rho} + \right. \\ \left. + (2\rho^2 / 3 - \rho_s^2) \sigma_{ss} \right)],$$

где

$$\omega = e \frac{c}{\rho^{1/3}} Z \rho^{-11/3}, \quad \delta = \frac{c + dZ}{\rho^{1/3}}, \quad B = 0,04918, \quad A = 0,132, \\ c = 0,2533, \quad d = 0,349, \quad e = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad Z = (1 + \frac{d}{\rho^{1/3}}).$$

В расчетах функционалы, полученные различными авторами, обычно используются в различных сочетаниях, например SVWN — обменный функционал Слэтера с корреляционным функционалом Воско — Вилка — Нусера. Кроме того, сейчас широко используют так называемые гибридные методы, в которые входят обменные и корреляционные потенциалы разных типов. Один из наиболее популярных гибридных функционалов — функционал B3LYP:

$$E_{xc} = (1 - a_0) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN}, \\ a_0 = 0,20, \quad a_x = 0,72, \quad a_c = 0,81.$$

Таблица 18.1

Зависимость геометрических параметров
и колебательных энергий молекулы воды от метода расчета и базиса

Метод	$E_{\text{внм}}$ (ат. ед.)	R(O-H) (нм)	$\angle \text{HON}^\circ$	Частота нормального колебания (см ⁻¹)			Дипольный момент (Д)
				Деформ.	Валентное асим.	Валентное симм.	
RHF	-76,053	0,0941	106,2	1726	4243	4142	2,196
MP2	-76,279	0,0960	103,4	1640	3979	3858	2,259
SVWN	-75,898	0,0971	105,1	1520	3819	3708	2,214
B3LYP	-76,422	0,0962	105,1	1610	3894	3792	2,159
BPE0	-76,372	0,0959	104,9	1610	3987	3879	2,163
Экспр.	-76,438	0,0958	104,5	1595	3756	3657	1,854

Здесь ΔE_x^{B88} — градиентная поправка для обменного функционала. Приведенные значения параметров метода B3LYP были определены путем сравнения расчетных данных с экспериментальными значениями энергий атомизации для 56 соединений.

Среди имеющихся гибридных функционалов следует отметить функционал PBE0 (C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., 1999, v. 110, p. 6158), также включенный в различные программные комплексы. Кроме того, были сконструированы функционалы метода DFT, рассчитанные на применение для изучения ван-дер-ваальсовых взаимодействий и для проведения широкого круга исследований соединений переходных металлов (семейство функционалов M06).

Приведем некоторые данные о качестве расчетов с тремя функционалами — SVWN, B3LYP и PBE0 (табл. 18.1, базис 6-311++G**).

Все методы, учитывающие корреляционные эффекты, гораздо лучше, чем приближение ССП (RHF), воспроизводят как геометрические параметры молекулы, так и колебательные частоты. Как правило, расчеты дают завышенные значения колебательных частот, исключение составляет функционал SVWN, для которого частоты получаются заметно заниженными.

18.2. ХИМИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Метод DFT открывает перед исследователем широкие возможности в проведении расчетов больших систем (в том числе кристаллов). Однако в рамках подхода, основанного на функционале электронной плотности, существует еще одно направление, которое можно назвать «концептуальной теорией функционала плотности». Как выяснилось, аппарат метода DFT позволяет заново рассмотреть основы целого ряда химических концепций и принципов, таких, например, как электроотрицательность, теория мягких и жестких кислот и оснований и др. Обращение к теории функционала плотности позволяет лучше понять природу этих понятий, дать им формализованные определения и, наконец, рассчитать соответст-

вующие величины. Эти вопросы подробно рассмотрены в обзоре Герлингса, Де Профта и Лангенекера (Chem. Rev. 2003, 103, 1793–1873). Здесь мы ограничимся лишь некоторыми примерами.

В рамках метода DFT запишем вариационный принцип следующим образом:

$$\delta(E - \mu\rho(r)) = 0.$$

Каков смысл лагранжевого множителя μ , роль которого — обеспечить сохранение числа электронов в системе? При заданном внешнем потенциале v множитель μ равен

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \right)_v,$$

а изменение полной энергии при условии постоянства внешнего потенциала равно

$$dE_v = \int \mu \delta \rho(r) dr = \mu dN,$$

или

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v.$$

Хорошо видна аналогия с термодинамическим химическим потенциалом компоненты i в макроскопической системе при температуре T и давлении P :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}.$$

Таким образом, видно, что лагранжев множитель μ — это по существу химический потенциал системы.

Ранее, в 1961 г., Ижковский и Маргрэйв (R. P. Iczkowski, J. L. Margrave, J. Am. Chem. Soc., 1961, 83, 3547) показали, что полные энергии атомов могут быть записаны в виде полиномов от разности между числом электронов N и зарядом ядра Z :

$$N - Z = n, \quad E = E(N) = an^4 + bn^3 + cn^2 + dn. \quad (18.4)$$

Производную

$$-\left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{n=0},$$

взятую при $n = 0$, можно рассматривать как меру электроотрицательности атома. Полагая, что энергия E меняется

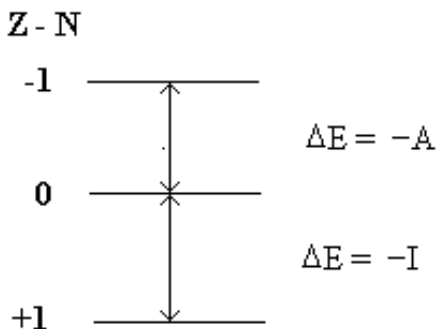
непрерывным образом и дифференцируема, Ижковский и Маргрэив предложили определить электроотрицательность через эту производную

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$$

при фиксированном заряде ядра. Поскольку коэффициенты a и b в уравнении малы, то (18.4) можно рассматривать как более общую запись определения электроотрицательности по Малликену через энергию ионизации и сродство к электрону

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A). \quad (18.5)$$

Действительно, вычислим производную $\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)$ при $N = Z$ методом конечных разностей. При переходе от катиона с зарядом $+1$ к аниону с зарядом -1 ($\Delta N = 2$) изменение энергии ΔE равно $-(I + A)$:



откуда и получаем равенство (18.5).

Из сказанного видно, что электроотрицательность есть не что иное, как химический потенциал, взятый с обратным знаком.

Однако возникает вопрос: можно ли считать дифференцируемой величину, которая для атомов и молекул является величиной целочисленной? Можно показать для основного состояния, что электронная плотность некоторой ограниченной, но в остальном произвольной области пространства молекулы Ω , $\rho_\Omega(r)$, однозначно определяет

все свойства как в области Ω , так и в остальных областях молекулы Ω' , а также и свойства всей системы в целом. Поэтому малые изменения электронной плотности можно рассматривать как следствие перераспределения электронной плотности внутри молекулы. Уравнение (18.5) не только дает определение электроотрицательности в рамках формализма метода DFT, но и открывает путь к теоретическому расчету этой величины не только для атомов, но и функциональных групп и атомов в молекуле.

Обратимся теперь к теории мягких и жестких кислот и оснований. Напомним, что, согласно этой теории, льюисовские кислоты можно разделить на две группы, *a* и *b*. К первой группе относятся кислоты, у которых атом-акцептор положительно заряжен и имеет относительно малый объем (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}), а ко второй — кислоты с акцептором, имеющим небольшой положительный заряд, но больший объем (Cs^+ , Cu^+). Эта классификация по существу основана на поляризуемости этих атомов (ионов), что позволяет ввести аналогичную классификацию для льюисовских оснований как жестких (NH_3 , H_2O , F^-) и мягких (H^- , R^- , R_2S). Согласно принципу, введенному Пирсоном, жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Практическая применимость этой концепции осложнена тем, что определение жесткости и мягкости не является достаточно определенным и отнесение новых кислот и оснований к тому или иному классу может оказаться недостаточно обоснованным. Обращение к теории DFT позволяет дать четкое и однозначное определение. Согласно Парру и Пирсону (Parr R. G., Pearson R. G., J. Amer. Chem. Soc. 1983, 105, 7512), жесткость определяется формулой

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_v = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right).$$

Таким образом, жесткость определяется как вторая производная энергии по числу электронов при заданном внешнем потенциале. Записанная через производную химического потенциала

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v$$

жесткость выражает «сопротивляемость» химического потенциала по отношению к изменениям числа электронов. Мягкость S может быть определена как величина, обратная жесткости

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v.$$

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Разработка и развитие полуэмпирических методов расчета молекулярных структур составляет неотъемлемую часть истории квантовой химии. Эти методы используются двояким образом: и как средство для расчета свойств молекул, и как средство для построения молекулярных моделей. При удачном выборе модели можно объяснять и предсказывать свойства и их изменения в рядах химических соединений. Более того, появляется возможность интерпретации свойств на основе относительно простых качественных концепций.

Первой расчетной схемой в рамках теории молекулярных орбиталей был метод Хюккеля (1931). Этот метод основан на π -электронном приближении, в котором в явном виде рассматриваются только валентные π -электроны, а остальные электроны относятся к «замороженному» остову, в поле которого происходит движение π -электронов. Метод предназначен для исследования ненасыщенных углеводородов и включает всего два параметра: «кулоновский интеграл» α , описывающий энергию $2p_{\pi}$ электрона углерода в поле остова, и «резонансный интеграл» β , описывающий взаимодействие между орбиталями соседних атомов углерода. При этом атомные орбитали считались ортогональными, т. е. перекрытие между ними игнорировалось, так же как и взаимодействие между не соседними атомами. Параметры для таких атомов, как азот, кислород и др. выражались через параметры атома углерода. Несмотря на свою простоту, модель Хюккеля оказалась чрезвычайно плодотворной для объяснения устойчивости молекул, их реакционной способности и других свойств. В частности, для циклических систем было сформулировано известное правило $4n + 2$. Успехи теории способствовали включению квантовохимического подхода в аппарат теоретической органической химии, а в дальнейшем (в 1950–1960-е гг.) и биохимии.

В методе Хюккеля межэлектронное взаимодействие в явном виде не учитывается. Это приводит к существенному упрощению методики расчета, что было актуально в период, когда электронная вычислительная техника или отсутствовала, или же находилась в состоянии становления. Успех этого приближения позволил использовать его и в более поздних полуэмпирических методах, таких как расширенный метод Хюккеля (РМХ), метод Вольфсберга — Гельмгольца (ВГ) для расчета спектров комплексов переходных металлов).

В расширенном методе Хюккеля используется валеное приближение, т. е. рассматриваются только валентные электроны. Диагональные матричные элементы модельного одноэлектронного гамильтониана аппроксимируются взятыми с обратным знаком потенциалами ионизации соответствующих электронов. Недиagonальные элементы включают интегралы перекрывания между атомными орбиталями. При диагонализации матрицы одноэлектронного гамильтониана учитывается неортогональность базисных функций. Метод РМХ часто используют для получения исходных орбиталей в неэмпирических расчетах.

В методе Вольфсберга — Гельмгольца (1952) рассматриваются все валентные электроны соединения, диагональные матричные элементы одноэлектронного гамильтониана H_{ii} полагаются равными взятой с обратным знаком энергии ионизации электрона, находящегося на i -ой атомной орбитали, а недиагональные элементы считаются пропорциональными интегралам перекрывания между соответствующими АО. В дальнейшем метод ВГ был усовершенствован (Грэй и др., 1960-е г.г.) путем включения зависимости H_{ii} от эффективного заряда и электронной конфигурации атома в составе комплекса. Эта зависимость определялась на основании данных об энергиях электронных состояний атомов.

п-электронное приближение, но с включением параметров, описывающих электрон-электронное взаимодействие в явном виде, в одноэлектронный гамильтониан было использовано в методе Паризера — Парра — Попла (PPP), предназначенном для расчета органических соединений. Этот метод стал первым в ряду методов, основанных на

уравнениях Хартри — Фока — Рутана и включающих приближение *нулевого дифференциального перекрывания* (NDO), таких как CNDO, INDO, MINDO, MNDO, и его различные варианты. Метод CNDO (Попл — Сэнтри — Сигал, 1965) открыл период разработки методов расчета в полном валентном базисе, который фактически продолжается и в настоящее время. Этот метод впервые позволил производить расчеты любых соединений легких элементов и составил серьезную конкуренцию методам, основанным на построении модельных гамильтонианов (таких как PMX, который используется в данное время в основном для получения стартовых орбиталей в неэмпирических расчетах). Методы, основанные на приближении NDO, используются сейчас главным образом для исследования биологических объектов, а также электронных спектров органических соединений и комплексов переходных металлов.

19.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

В полуэмпирических методах молекулярные орбитали записывают в виде разложения по валентным атомным орбиталям, в качестве которых используют безузловые слэтеровские орбитали с радиальными частями:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (19.1)$$

Матричные элементы оператора Фока формально записывают так же, как в неэмпирических методах:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma,\tau} P_{\mu\nu}([\mu\nu|\sigma\tau] - \frac{1}{2}[\mu\tau|\sigma\nu]),$$

где элементы матрицы плотности равны

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_k^{\text{занят.}} c_{\mu k}^* c_{\nu k}. \quad (19.2)$$

Приближение NDO заключается в том, что входящие в оператор Фока интегралы (все или часть их) полагаются равными нулю, если они содержат произведение разных атомных орбиталей, зависящих от координат одного и того же электрона ($\chi_i(1) \cdot \chi_j(1)$, $i \neq j$). Это означает,

в частности, что атомные орбитали считаются ортогональными. В 1960-е гг. были попытки обосновать приближение NDO теоретически. Использовалось то обстоятельство, что возможен переход к ортогональному базису путем умножения на матрицу $S^{-1/2}$. Можно ожидать, что в симметрично ортогонализированном базисе интегралы указанного типа будут малы и ими можно будет пренебречь, что существенно уменьшит число рассчитываемых молекулярных интегралов и сделает возможным расчет достаточно больших молекул, что было весьма желательно при имевшемся уровне вычислительной техники. Однако расчеты, основанные на такой методике, не привели к успеху — приближение оказалось слишком грубым, а ошибки в расчете остающихся интегралов ничем не компенсировались. В то же время методы, в которых вместо рассчитываемых величин используют параметры, оцененные на основе экспериментальных данных, хорошо зарекомендовали себя при расчете различных свойств молекул.

19.3. МЕТОД CNDO

Рассмотрим основные приближения метода CNDO.

1. В явном виде рассматриваются лишь валентные электроны. Остальные электроны вместе с ядром образуют атомный *остов*, заряд которого Z_A равен числу валентных электронов.

2. Приближение нулевого дифференциального перекрытия применяется ко всем двухэлектронным интегралам.

3. Кулоновские интегралы $[\mu\mu|vv]$ определяются только природой атомов, к которым относятся АО μ и v , и не зависят от типа орбиталей:

$$\begin{aligned} [\mu\mu|vv] &= \gamma_{AA}, \text{ если } \mu \in A, v \in A, \\ [\mu\mu|vv] &= \gamma_{AB}, \text{ если } \mu \in A, v \in B. \end{aligned}$$

4. Матричные элементы одноэлектронного оператора \hat{h} определяются следующим образом:

$$h_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (\mu \in A).$$

Здесь $U_{\mu\mu}$ — одноцентровый вклад, который включает кинетическую энергию электрона на АО μ и энергию взаимодействия этого электрона с остовом атома A .

В «стандартной» версии CNDO/2 «интегралы проникновения» V_{AB} рассчитываются как $V_{AB} = Z_B \cdot \gamma_{AB}$.

$$h_{\mu\nu} = 0 \quad (\mu \neq \nu, \mu, \nu \in A),$$

$$h_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0) \cdot S_{\mu\nu} \quad (\mu \in A, \nu \in B).$$

Здесь $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания между атомными орбиталями μ и ν . В данном случае приближение NDO не применяется. Предположение об ортогональности АО проявляется в том, что в явном виде интегралы перекрывания в уравнения Рутана не входят.

5. Как и во всех методах, использующих приближение NDO, элементы матрицы плотности вычисляются по формуле (19.2). Матричный элемент $P_{\nu\nu}$ соответствует заселенности орбитали ν , а сумма заселенностей орбиталей атома В равна эффективному числу электронов на этом атоме, P_{BB} . Тогда эффективный заряд атома равен $q_B = Z_B - P_{BB}$.

Матричные элементы фокиана в методе CNDO/2 имеют вид:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \cdot \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \cdot \gamma_{AB} =$$

$$= U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \cdot \gamma_{AA} - \sum_{B \neq A} q_B \cdot \gamma_{AB} \quad (\mu \in A),$$

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AA} \quad (\mu \neq \nu, \mu, \nu \in A),$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \quad (\mu \neq \nu, \mu \in A, \nu \in B).$$

Параметрами метода CNDO/2 являются $U_{\mu\mu}, \gamma_{AA}, \beta_A^0$. Величины γ_{AB} вычисляются по интерполяционным формулам, в которые входят одноцентровые параметры γ_{AA} и γ_{BB} . Например, формула, предложенная Оно, выглядит следующим образом:

$$\gamma_{AB} = \frac{\gamma_{AB}^0}{\sqrt{(1 + 0,06945 \cdot (\gamma_{AB}^0 \cdot R_{AB})^2)}} \text{ эВ},$$

$$\gamma_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}).$$

Межатомное расстояние R_{AB} выражено в ангстремах.

Покажем, каким образом данные по потенциалам ионизации и средству к электрону можно использовать

для оценки параметров метода. В нейтральном атоме энергия μ -й орбитали равна диагональному элементу оператора Фока

$$\epsilon_{\mu}^0 = F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (N_e - 1) \cdot \gamma_{AA} = -I_{\mu},$$

а энергия этой же орбитали в анионе A^- равна

$$\epsilon_{\mu}^- = U_{\mu\mu} + N_e \cdot \gamma_{AA} = -A_{\mu}.$$

Здесь N_e — число валентных электронов в нейтральном атоме. Из приведенных равенств следует:

$$I_{\mu} - A_{\mu} = -\epsilon_{\mu}^0 + \epsilon_{\mu}^- = -(N_e - 1) \cdot \gamma_{AA} + N_e \cdot \gamma_{AA} = \gamma_{AA},$$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) - \left(N_e - \frac{1}{2}\right) \cdot \gamma_{AA}.$$

Параметры β_A^0 не удается связать с какими-либо экспериментальными величинами. Подгонка этого параметра может быть осуществлена, например, путем использования результатов неэмпирических расчетов. Последний набор параметров — экспоненциальные множители в формуле (19.1) берутся по правилам, сформулированным Слэтером в начале 1930-х гг.

Появление метода CNDO/2 явилось поистине революционным шагом в развитии квантовой химии. Впервые появилась возможность расчета электронной структуры и свойств не только соединений углерода с сопряженными связями, но достаточно широкого круга молекулярных систем. Это способствовало проверке разработанных ранее на качественном уровне теоретических представлений, внедрению методов и понятий квантовой химии в повседневную химическую практику. Именно этот метод дал начало целому семейству полуэмпирических методов, которые в ходе своего развития стали надежным средством получения информации о структуре и свойствах самых разных молекулярных систем, начиная с огромных биологически активных молекул и заканчивая комплексами переходных металлов со сложными органическими лигандами.

19.4. МЕТОД INDO

Существенным недостатком метода CNDO/2 является отсутствие обменных интегралов, что делает невозможным расчет различных состояний (термов), отвечающих одной и той же электронной конфигурации, а также систем с открытой электронной оболочкой. Этот недостаток по крайней мере частично преодолевается в методе частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (Intermediate Neglect of Differential Overlap, INDO). В этом методе сохраняются одноцентровые кулоновские и обменные интегралы. Матричные элементы оператора Фока в этом приближении записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda=A} P_{\lambda\lambda} \cdot \left([\mu\mu | \lambda\lambda] - \frac{1}{2} [\mu\lambda | \lambda\mu] \right) + \\
 &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \cdot \gamma_{AB} \quad (\mu \in A), \\
 F_{\mu\nu} &= P_{\mu\nu} \left(\frac{3}{2} [\mu\nu | \nu\mu] - \frac{1}{2} [\mu\mu | \nu\nu] \right) \quad (\mu \in A, \nu \in A, \mu \neq \nu), \\
 F_{\mu\nu} &= \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \quad (\mu \in A, \nu \in B).
 \end{aligned}$$

19.5. МЕТОД MINDO/3

Метод MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) — результат большой работы, проведенной М. Дьюаром и его сотрудниками в 1970–1975 гг. При разработке метода был использован принципиально новый подход к оценке параметров метода. Параметры γ_{AA} рассчитывались, как и ранее, по данным атомной спектроскопии. Для остальных величин параметризация производилась с использованием экспериментальных данных по теплотам образования и геометрической структуре большого числа реперных соединений. К калибруемым отнесен одноцентровый параметр $U_{\mu\mu}$, а также новые параметры — B_{AB} и α_{AB} , определяющие функциональную зависимость межатомных параметров электронного отталкивания, резонансного интеграла $\beta_{\mu\nu}$ и энергии взаимодействия остовов атомов:

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + 0,25\left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}}\right)^2}},$$

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \cdot (I_\mu + I_\nu) \cdot B_{AB},$$

$$E_{AB}^{\text{ост.}} = Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) \cdot e^{-\alpha_{AB} \cdot R_{AB}} \right].$$

Кроме того, к калибруемым параметрам отнесены экспоненциальные параметры радиальных функций — отдельно для $2s$ и $2p$ электронов (ζ_s, ζ_p). Идеи широкой калибровки параметров были использованы в дальнейшем при разработке методов AM1 и PM3.

19.6. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ МЕТОДА MNDO

В отличие от приближений CNDO и INDO, в методе MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) приравняются нулю лишь такие двухэлектронные интегралы, которые содержат произведение функций $\chi_i(1) \cdot \chi_j(1)$, центрированных на разных атомах. Двухцентровые параметры $[\mu|\nu\nu]$ ($\mu \in A, \nu \in B$) зависят от природы орбиталей, учитывается также 22 (для sp базиса) двухцентровых интегралов вида $[\mu\nu|\sigma\tau]$. Вычисление этих интегралов производится следующим образом.

Каждый интеграл $[\mu\nu|\sigma\tau]$ можно рассматривать как энергию взаимодействия двух зарядовых распределений A и B на расстоянии R , которое можно представить как сумму взаимодействий зарядовых мультиполей — точечных зарядов, диполей, квадруполов...:

$$[\mu\nu|\sigma\tau] = \sum_{l1} \sum_{l2} \sum_m [M_{l1,m}^A, M_{l2,m}^B].$$

Индексы l и m показывают порядок мультиполя и его ориентацию относительно линии связи А–В. Каждый мультиполь $M_{l,m}$ представлен набором 2^l точечных зарядов величины $e/2^l$, расположение которых для случая непереходных элементов показано на рисунке 19.1.

Зарядовое распределение, соответствующее произведению двух s функций, описывается функцией с угловой частью, равной

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{00}.$$

Таким образом, это распределение сферически симметрично и не содержит более высоких мультиполей. Такое распределение можно представить точечным зарядом, центрированным на атоме, заряд которого равен заряду электрона (рис. 19.1а).

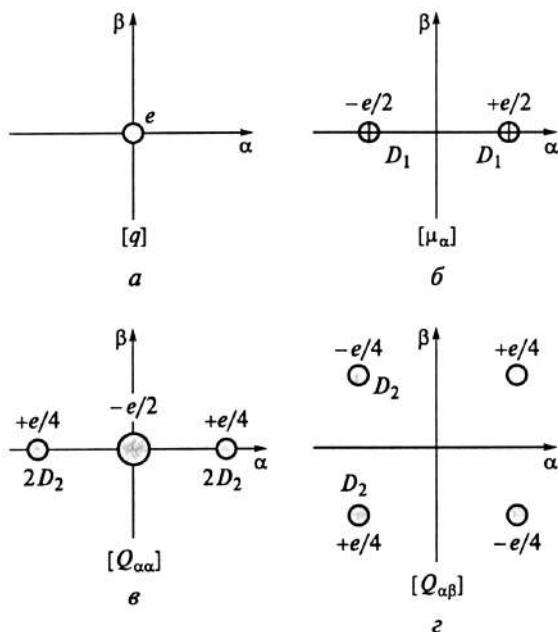


Рис. 19.1

Схемы расположения точечных зарядов, используемых для моделирования двухэлектронных интегралов

Произведение s и p_α (где $\alpha = x, y$ или z) может быть представлено в виде диполя, образованного двумя точечными зарядами $+e/2$ и $-e/2$ на расстоянии $2D_1$ друг от друга (рис. 19.1б).

Произведение двух одинаковых p -орбиталей может быть представлено комбинацией точечного заряда и квадруполь. Действительно, произведение двух функций с угловыми частями, равными

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta,$$

равно

$$\begin{aligned} Y_{10} \cdot Y_{10} &= \frac{3}{4\pi} \cdot \cos^2\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{4}{5}} \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(Y_{00} + \sqrt{\frac{4}{5}} \cdot Y_{20} \right). \end{aligned}$$

Первое слагаемое представлено точечным зарядом, а второе — линейный квадруполь — имеет угловую часть, как у функции d_{z^2} (рис. 19.1б).

Произведению двух разных p -орбиталей соответствует квадруполь, построенный из четырех точечных зарядов, расположенных в вершинах квадрата со сторонами $2D_2$ и равных $\pm \frac{e}{4}$. Угловая зависимость такого зарядового

распределения соответствует функции $d_{\alpha\beta}$ (рис. 19.1г).

Значения параметров D_1 и D_2 определяются из условия: мультипольные моменты реального зарядового распределения (т. е. соответствующего произведению функций, входящих в двухэлектронный интеграл) и системы точечных зарядов должны быть равны друг другу. Для элементов первого периода это требование приводит к следующему результату (ζ — экспоненциальные параметры для $2s$ и $2p$ функций):

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{5(4\zeta_{2s}\zeta_{2p})^{\frac{5}{2}}}{\sqrt{3}(\zeta_{2s} + \zeta_{2p})^6}, \\ D_2 &= \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \zeta_{2p}^{-1}. \end{aligned}$$

Энергия взаимодействия между двумя мультиполями рассчитывается как сумма взаимодействий между двумя наборами точечных зарядов. Нумеруя заряды первого мультиплета A как i , а второго B — j , запишем энергию взаимодействия между зарядовыми распределениями A и B :

$$[M_{l1,m}^A, M_{l2,m}^B] = \frac{e^2}{2^{l1+l2}} \sum_{i=1}^{2^{l1}} \sum_{j=1}^{2^{l2}} f_1(R_{ij}),$$

Величины R_{ij} легко определить, если известно расстояние между атомами А и В и значения параметров D_1 и D_2 . Функция $f_1(R_{ij})$ рассчитывается по формуле Дьюара — Сабелли — Клопмана:

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{i1}^A + \rho_{i2}^B)^2]^{-\frac{1}{2}}. \quad (19.3)$$

Величины ρ_l^X ($l = 0, 1, 2$) можно рассчитать из следующих соображений. Запишем формулу (19.3) для случая одноцентрового взаимодействия ($R_{ij} = 0$) при условии $l_1 = l_2$. Тогда получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned} l = 0: [q_A, q_A] &= [s^A s^A | s^A s^A] \equiv g_{ss}^A, \\ l = 1: [\mu_\alpha^A, \mu_\alpha^A] &= [s^A p_\alpha^A | s^A p_\alpha^A] \equiv h_{sp}^A, \\ l = 2: [Q_{\alpha\beta}^A, Q_{\alpha\beta}^A] &= [p_\alpha^A p_\beta^A | p_\alpha^A p_\beta^A] \equiv h_{pp}^A. \end{aligned}$$

Для случая $l_1 = l_2 = 0$

$$[M_0^A, M_0^A] = [q_A, q_A] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(0) = e^2 (2\rho_0^A)^{-\frac{1}{2}} = g_{ss}^A,$$

откуда получаем

$$\rho_0^A = \frac{e^2}{2g_{ss}^A}.$$

Аналогично можно вычислить и ρ_1^A и ρ_2^A .

Описанная схема позволяет рассчитать кулоновское взаимодействие между АО на разных атомах с учетом их взаимной ориентации, что существенно повышает качество расчета и теоретическую обоснованность метода.

Метод MNDO содержит еще ряд приближений. Для интегралов взаимодействия с остовом «чужого» атома используется следующая формула:

$$V_{\mu\nu}^B = -Z_B \cdot [\mu^A v^A | s^B s^B],$$

а резонансные интегралы выражаются через интегралы перекрывания и подгоночные параметры β_μ^A :

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_\mu^A + \beta_\nu^B) \cdot S_{\mu\nu}.$$

Была также предложена модифицированная формула для расчета энергии взаимодействия между атомными остовами

$$E_{AB}^{\text{ост.}} = Z_A Z_B \cdot [s^A s^A | s^B s^B] \cdot (1 + \exp(-\alpha_A \cdot R_{AB}) + \exp(-\alpha_B \cdot R_{AB}))$$

Для пар атомов N–H и O–H эта формула была несколько изменена.

Для каждого атома в методе MNDO имеются 7 подгоночных параметров: U_{ss} , U_{pp} , ζ_s , ζ_p , β_s , β_p , α . Параметризация метода ориентирована на расчет геометрической структуры молекул, их теплот образования, дипольных моментов, потенциалов ионизации. Во многих случаях удалось преодолеть недостатки метода MINDO/3, например улучшить расчет теплот образования ненасыщенных (в том числе ароматических) молекул и молекул, в которых имеются соседние атомы с неподеленными парами. Тем не менее остался ряд задач, в которых метод не давал приемлемой точности (например, описание систем с водородными связями). Поэтому была проведена большая, занявшая почти 9 лет работа, завершившаяся формированием нового полуэмпирического метода, также основанного на приближениях MNDO — метода AM1 (Austin Model 1).

Метод AM1. Метод AM1 рассматривался авторами как средство для получения количественных данных о структуре и свойствах молекул (в том числе больших молекулярных систем) и механизмов их взаимодействий. Это было достигнуто главным образом за счет уточнения вкладов, описывающих энергию отталкивания атомных остовов. Неявным образом эти уточнения позволили более реалистично описать ван-дер-ваальсово отталкивание между электронными оболочками. В результате число подгоночных параметров увеличилось по сравнению с исходным методом до 13 (для атомов H и O) и даже 19 (для атома углерода).

Метод PM3. Метод PM3 (Parametric Method number 3, J. J. Stewart, 1989) был разработан с применением новых принципов оценки параметров метода. В первых вариантах метода NDO параметры или определялись из свойств атомов, или даже рассчитывались. В последующем широко (особенно для получения параметров, описывающих отталкивание атомных остовов) использовались чисто молекулярные характеристики. Стюарт предложил полностью перейти на параметризацию метода, опираясь на

экспериментальные данные по свойствам молекул — теплотам образования, дипольным моментам, потенциалам ионизации, геометрическим параметрам. Была разработана методика, позволяющая автоматизировать поиск оптимальных значений параметров, опирающаяся на минимизацию разности между экспериментальными и рассчитанными значениями некоторой функции, суммирующей данные по опорным величинам. Число параметров возросло до 18 (11 для атома водорода):

$$U_{ss}, U_{pp}, \beta_s, \beta_p, \zeta_s, \zeta_p, \alpha, G_{ss} = [ss|ss], G_{sp} = [ss|pp], \\ G_{pp} = [pp|pp], G_{p2} = [pp|p'p'], H_{sp} = [sp|sp]$$

и 6 параметров функций отталкивания остовов. В настоящее время метод параметризован практически для всех атомов периодической системы, причем число реперных соединений в некоторых работах достигает 657. Метод характеризуется большой надежностью и может применяться для решения большого круга химических проблем.

19.7. ВАРИАНТЫ МЕТОДА INDO ДЛЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

При разработке методов, предназначенных для расчета соединений переходных металлов, необходимо предусмотреть независимость результатов расчета от выбора системы координат. Это можно обеспечить, производя усреднение кулоновских $[\mu\mu|vv]$ и обменных $[\mu\nu|v\mu]$ интегралов по орбиталям каждого атома. Однако такой прием не позволяет учесть тонких особенностей электронной структуры, характерных для соединений переходных металлов, особенно для их возбужденных состояний. Поэтому более перспективен другой путь — сохранение всех не равных нулю одноцентровых двухэлектронных интегралов. Основанная на этом подходе система параметров (O. V. Sizova, V. I. Baranovski, J. Comput. Chem., 15 (1995) 586) была построена для 3d и 4d элементов с использованием данных атомной спектроскопии. В сочетании с параметрами метода CINDO/S для непереходных элементов она была успешно использована для расчета электронных спектров комплексов переходных металлов.

19.8. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ

К полуэмпирическим методам примыкает метод *молекулярной механики*. В этом методе предполагается, что для атомов в молекулах существуют некоторые типичные длины связей с окружающими атомами, валентные и торсионные углы, которые определяются состоянием гибридизации данного атома и атомов, непосредственно связанных с ним. Зависимость энергии от отклонения внутренних координат от равновесных значений может быть описана параметрами силового поля, кроме того, принимаются во внимание ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия. Силовое поле описывается потенциальными функциями следующего вида:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{связ.}} &= \sum_{\text{по связям}} K_r (r - r_0)^2; \\
 V_{\text{изгиб.}} &= \sum_{\text{по углам}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2; \\
 V_{\text{торс.}} &= \sum_{\text{по торс. углам}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)].
 \end{aligned}$$

Здесь $V_{\text{связ.}}$, $V_{\text{изгиб.}}$, $V_{\text{торс.}}$ — потенциальные функции, описывающие зависимость энергии от изменений длин связей, валентных и торсионных углов. Параметры силового поля выбираются таким образом, чтобы они передавали известные из эксперимента свойства набора реперных соединений (геометрические характеристики, колебательные частоты). Метод позволяет определять равновесные геометрии, переходные состояния, выполнять конформационный анализ, оценивать относительные энергии различных изомерных структур, планировать синтез. Поскольку состояние электронной системы не принимается во внимание, методика не может быть использована для рассмотрения возбужденных состояний и вообще тех явлений, которые определяются электронной структурой молекул. Наибольшее применение метод получил в органической химии и биохимии.

РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

20.1. МЕТОД ГАЙТЛЕРА — ЛОНДОНА

Работа немецких физиков Гайтлера и Лондона, опубликованная в 1927 г., появилась практически сразу после того, как была сформулирована квантовая механика Шредингера. Эта работа имеет все черты, присущие лучшим современным работам по квантовой химии, — четко показана структура волновой функции, построены потенциальные кривые для двух состояний молекулы водорода, рассчитаны равновесное межатомное расстояние и энергия диссоциации. Метод, использованный в этой статье, получил в дальнейшем название метод валентных схем или метод валентных связей; часто этот метод (особенно в применении к молекуле водорода) называют просто методом Гайтлера — Лондона.

Любой квантово-химический метод прежде всего характеризуется тем, какие одноэлектронные функции (орбитали) используются для построения многоэлектронной волновой функции. Гайтлер и Лондон использовали для этого $1s$ -орбитали атомов водорода, радиальная часть которых записывается в виде (в атомной системе единиц)

$$R(r) = 2e^{-r}.$$

Таким образом, используется модель, в которой молекула есть *совокупность атомов*, представленных их атомными орбиталями. Атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность, и электрон считается входящим в состав того или другого атома.

Построим теперь все возможные двухэлектронные функции молекулы водорода из $1s$ атомных орбиталей. Очевидно, что для этого необходимы как минимум две атомные орбитали, по одной на каждый атом. Обозначим атомы водорода H_a и H_b , а их атомные орбитали — $1s_a$ и $1s_b$:

$$1s_a(1) \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r_{1a}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{1a}},$$

$$1s_b(1) \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r_{1b}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{1b}}.$$

При построении волновой функции будем руководствоваться следующими соображениями. Поскольку волновая функция есть собственная функция оператора \hat{S}^2 , будем записывать функцию в виде произведения двух частей: пространственной и спиновой. Спиновые функции для двухэлектронной системы известны: синглетная функция антисимметрична, а триплетная функция симметрична относительно перестановки спинов электронов. Полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановки координат и спинов электронов, поэтому пространственная функция синглетных состояний симметрична, а триплетных состояний — антисимметрична относительно перестановки координат электронов. Кроме того, при перестановке одинаковых атомов водорода внутри молекулы распределение электронной плотности не может меняться, поэтому при такой операции полная функция должна или оставаться неизменной, или менять знак. Сказанное позволяет построить следующие двухэлектронные пространственные функции (в скобках указан номер электрона, от координат которого зависит данная одноэлектронная функция — атомная орбиталь):

$$\begin{aligned}\Phi_I &= N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)), \\ \Phi_{II} &= N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) - 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)), \\ \Phi_{III} &= N(1s_a(1) \cdot 1s_a(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_b(2)), \\ \Phi_{IV} &= N(1s_a(1) \cdot 1s_a(2) - 1s_b(1) \cdot 1s_b(2)).\end{aligned}$$

При перестановке атомов водорода ($1s_a \leftrightarrow 1s_b$) функции Φ_I , Φ_{III} , Φ_{IV} остаются неизменными, а функция Φ_{II} меняет знак на противоположный. Поэтому Φ_I , Φ_{III} , Φ_{IV} могут служить в качестве пространственных компонент функций синглетных состояний, а функция Φ_{II} — в качестве пространственной компоненты функции триплетного состояния. Для всех приведенных функций нормировочный множитель N равен $1/\sqrt{2(1 \pm S^2)}$, где знак в подкоренном выражении определяется знаком функций Φ_k . Выпишем все возможные полные функции молекулы водорода (с учетом возможных проекций спина для состояния с $S = 1$):

$$\Psi_I = N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)),$$

$$\Psi_{II}(M_S = +1) = N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) - 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)) \cdot \alpha(1)\alpha(2),$$

$$\begin{aligned}
\Psi_{\text{II}}(M_S = 0) &= N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) - \\
&- 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)), \\
\Psi_{\text{II}}(M_S = -1) &= N(1s_a(1) \cdot 1s_b(2) - 1s_b(1) \cdot 1s_a(2)) \cdot \beta(1)\beta(2), \\
\Psi_{\text{III}} &= N(1s_a(1) \cdot 1s_a(2) + 1s_b(1) \cdot 1s_b(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)), \\
\Psi_{\text{IV}} &= N(1s_a(1) \cdot 1s_a(2) - 1s_b(1) \cdot 1s_b(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)).
\end{aligned}$$

Можно убедиться путем непосредственного перебора, что приведенные шесть функций представляют собой полный базис двухэлектронных функций, т. е. все те функции, удовлетворяющие принципу Паули, которые можно построить для молекулы водорода из атомных орбиталей $1s_a$ и $1s_b$ и спиновых функций α и β . Решения, полученные с этими шестью функциями, будут точными для выбранного электронного базиса с фиксированным значением экспоненциального параметра $\zeta = 1$.

Функции Ψ_{I} и Ψ_{III} при преобразованиях симметрии (поворотах вокруг оси молекулы и отражении в центре инверсии) остаются неизменными, т. е. относятся к полносимметричному неприводимому представлению (Σ_g в группе $D_{\infty h}$.) Функции Ψ_{II} и Ψ_{IV} меняют знак при отражении в центре инверсии, т. е. относятся к неприводимому представлению Σ_u .

Таким образом, всего имеются четыре состояния: три синглетных и одно триплетное. Первые две функции можно наглядно представить себе следующим образом: первый электрон находится на атомной орбитали одного из атомов водорода, а второй электрон — на орбитали второго атома водорода. Синглетную функцию Ψ_{I} рассматривают как модель ковалентной связи, в которой со стороны каждого атома участвует по одному электрону. Функции Ψ_{III} и Ψ_{IV} можно рассматривать как суперпозицию структур, описывающих ионные связи, в которых один из атомов — a или b — становится анионом ($1s_a(1)1s_a(2)$ или $1s_b(1)1s_b(2)$), а второй — катионом H^+ . Поскольку общепризнано, что в молекуле H_2 реализуется простая ковалентная связь, начнем более подробное рассмотрение с «ковалентных» структур Ψ_{I} и Ψ_{II} .

Запишем выражение для полной энергии молекулы водорода в состоянии Ψ_K ($\Psi_K(1, 2) = \Phi_K(1, 2) \cdot \Omega_K(1, 2)$), где $\Omega_K(1, 2)$ — спиновая компонента функции Ψ_K :

$$E_K = \int \Psi_K^*(1, 2) \hat{H} \Psi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = \\ = \int \Phi_K^*(1, 2) \hat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 \int \Omega_K^*(1, 2) \Omega_K(1, 2) d\sigma_1 d\sigma_2.$$

Поскольку гамильтониан не содержит операторов, действующих на спиновые функции, интегрирование по спиновым переменным можно произвести независимо. Так как спиновые функции $\Omega_K(1, 2)$ нормированы, соответствующий интеграл равен единице и таким образом

$$E_K = \int \Phi_K^*(1, 2) \hat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2. \quad (20.1)$$

Подставляя в формулу (20.1) выражения для Ψ_I или Ψ_{II} и гамильтониана получим (в атомных единицах)

$$E_{I,II} = \int \Phi_K^*(1, 2) \hat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 = \\ = \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int (1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_b(1)1s_a(2)) \times \\ \times \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{1b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \times \\ \times (1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_b(1)1s_a(2)) d\nu_1 d\nu_2. \quad (20.2)$$

Преобразование выражения (20.2) удобно проводить, группируя различным образом члены, получающиеся при перемножении входящих в интеграл сомножителей, и учитывая, что в большинстве случаев можно произвести интегрирование по координатам первого и второго электронов. Кроме того, атомные орбитали $1s_a$ и $1s_b$ — собственные функции одноэлектронных операторов \hat{H}_a и \hat{H}_b , например:

$$\hat{H}_a(1s_a(1)) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{r_{1a}} \right) 1s_a(1) = E_H \cdot 1s_a(1), \\ \hat{H}_b(1s_b(2)) = \left(-\frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{2a}} \right) 1s_b(2) = E_H \cdot 1s_b(2).$$

Здесь E_H — энергия свободного (изолированного) атома водорода.

Так как вид функций $1s_a$ и $1s_b$ одинаков, то при интегрировании появляется ряд одинаковых интегралов, например

$$\int \frac{1s_a(1) \cdot 1s_a(1)}{r_{1b}} dv_1 = \int \frac{1s_b(2) \cdot 1s_b(2)}{r_{2a}} dv_2.$$

В результате получаем следующее компактное выражение для энергий синглетного и триплетного состояний:

$$E_{I,II} = 2E_H + \frac{Q \pm A}{(1 \pm S^2)},$$

где использованы традиционные обозначения:

$$\begin{aligned} Q = & -2 \int \frac{1s_a(1) \cdot 1s_a(1)}{r_{1b}} dv_1 + \\ & + \int \frac{1s_a(1) \cdot 1s_a(1) \cdot 1s_b(2) \cdot 1s_b(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{1}{R_{ab}}, \\ A = & -2 \cdot S \cdot \int \frac{1s_a(1) \cdot 1s_b(1)}{r_{1a}} dv_1 + \\ & + \int \frac{1s_a(1) \cdot 1s_b(1) \cdot 1s_b(2) \cdot 1s_a(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{S^2}{R_{ab}}. \end{aligned}$$

Величины Q и A носят названия *кулоновского* и *обменного* интегралов, хотя, как видно, это комбинация нескольких интегралов и величин, включающих расстояние между ядрами R_{ab} . Смысл вкладов в кулоновский интеграл Q достаточно очевиден: первый описывает энергию взаимодействия электрона на орбитали атома H_a с ядром атома H_b ; множитель 2 отражает то обстоятельство, что с такой же энергией электрон атома H_b взаимодействует с атомом H_a . Второй интеграл описывает энергию взаимодействия двух зарядовых распределений — одного на орбитали атома H_a , а другого — на орбитали атома H_b . Наконец, член $1/R_{ab}$ (вместе с вкладом $\frac{S^2}{R_{ab}}$) передает энергию оттал-

кивания между ядрами атомов водорода.

Очевидно, что основное состояние определяется знаком обменного интеграла: в случае если этот член отрицателен, то низшим состоянием будет синглетное, если положителен — триплетное. Предсказать знак обменного

интеграла A сложно, поскольку он содержит два положительных члена и один (удвоенный) — отрицательный. Результаты расчета (табл. 20.1) показывают, что на расстояниях, больших 1,1 ат. ед., обменный интеграл отрицателен, т. е. основное состояние — синглетное. Потенциальная кривая для этого состояния имеет минимум при $R_{ab} = 0,87 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение — $0,74 \text{ \AA}$), т. е. синглетное состояние является связывающим. Энергия диссоциации (без учета поправки на нулевые колебания) равна 3,14 эВ (экспериментальное значение — 4,7466 эВ). Потенциальная кривая триплетного состояния показывает, что возбужденная молекула водорода неустойчива и спонтанно диссоциирует с образованием двух атомов водорода (что полностью соответствует эксперименту).

Таблица 20.1

Значения кулоновского и обменного параметров и энергий синглетного и триплетного состояний молекулы водорода как функций межатомного расстояния

R_{ab} (ат. ед.)	Q (ат. ед.)	A (ат. ед.)	E_I (ат. ед.)	E_{II} (ат. ед.)
0,5	0,8124	0,6649	-0,2314	0,8989
1,0	0,0958	-0,0897	-0,9965	-0,2952
1,5	-0,0104	-0,1616	-1,1128	-0,6810
2,0	-0,0192	-0,1202	-1,1036	-0,8460
2,5	-0,0127	-0,0728	-1,0706	-0,9240
3,0	-0,0014	-0,0363	-1,0417	-0,9626
4,0	-0,0016	-0,0102	-1,0114	-0,9812

Значение работы Гайтлера и Лондона трудно переоценить. Впервые было показано, что, используя методы квантовой механики, можно воспроизвести (хотя бы на качественном уровне) вид потенциальных кривых основного и возбужденного состояний молекулярной системы и получить параметры, характеризующие ее геометрию и энергию связи. Полученное значение энергии диссоциации составляет 66% от экспериментального, а длина связи несколько завышена. Тем не менее это надо признать очень хорошим результатом. Даже в настоящее время расчет энергетических эффектов химических реакций представляет собой достаточно сложную задачу. Следует

также учесть, что приведенные результаты получены в простейшем приближении, в частности использованные волновые функции не были вариационными. Поэтому возможно усовершенствование методики путем учета ряда эффектов, смысл которых достаточно ясен.

Начнем с того, что в расчетах Гайтлера и Лондона в качестве атомных орбиталей были взяты волновые функции для свободного атома водорода. Однако при сближении атомов водорода каждый электрон оказывается в поле двух ядер, а при R_{ab} , стремящемся к нулю, задача переходит в задачу о движении электрона в атоме гелия. Таким образом, начиная с некоторого расстояния, электрон можно рассматривать как находящийся в поле ядра с эффективным зарядом, промежуточным между единицей и 1,6875 — значением, полученным вариационным методом для атома гелия. Формально это можно описать как изменение параметра ζ в функции $R(r) = 2\zeta^{3/2} e^{-\zeta r}$. Расчеты с варьированием этого параметра были выполнены Уонгом (для равновесного расстояния) и Розеном (для произвольного межатомного расстояния) и было установлено, что общий ход изменения величины ζ согласуется с приведенными выше соображениями. Значение энергии при $R_{ab} = 0,741 \text{ \AA}$ ($\zeta = 1,166$) равно $-1,139$ ат. ед., что соответствует энергии диссоциации $3,782 \text{ эВ}$ (80% от экспериментального значения).

При построении функции Ψ_I предполагается, что если первый электрон находится у одного из атомов, то второй обязательно находится на орбитали другого атома. Таким образом, предполагается идеальная скоррелированность в движении электронов. Такое предположение исключает вариант (возможно, относительно маловероятный), при котором оба электрона находятся в области действия одного из атомов водорода. Учесть это обстоятельство можно, добавив к функции Ψ_I ($\Psi_{\text{ков.}}$) функцию Ψ_{III} ($\Psi_{\text{ионн.}}$):

$$\Psi = C_1 \cdot \Psi_{\text{ков.}} + C_2 \cdot \Psi_{\text{ионн.}} \approx \Psi_{\text{ков.}} + \lambda \Psi_{\text{ионн.}} \quad (20.3)$$

Такая линейная комбинация, как и функции Ψ_I и Ψ_{III} , имеет симметрию $^1\Sigma_g$. Квадрат варьируемого параметра λ характеризует отношение весов двух структур — ионной и ковалентной. Абсолютное значение параметра λ мало (0,16 при равновесном расстоянии); при увеличении меж-

атомного расстояния примесь ионной структуры стремится к нулю. Небольшой выигрыш в энергии ($D_e = 3,23$ эВ) сопровождается некоторым ухудшением рассчитанного значения межатомного расстояния ($R_e = 0,88$ Е). К заметному улучшению приводит одновременное варьирование как экспоненциального параметра ζ , так и линейного параметра λ (расчеты Вейнбаума, $\zeta = 1,193$, $D_e = 4,02$ эВ, $R_e = 0,748$ Å). Полученная в этих расчетах энергия диссоциации составляет 85% от экспериментального значения.

Очевидно, что будет иметься еще одна функция симметрии $^1\Sigma_g$, ортогональная к только что рассмотренной: $\Psi' = C_2 \cdot \Psi_{\text{ков.}} - C_1 \cdot \Psi_{\text{ионн.}} \approx \Psi_{\text{ионн.}} - \lambda \Psi_{\text{ков.}}$. Она соответствует возбужденному состоянию молекулы водорода, которое диссоциирует с образованием ионов.

Перечисленные варианты исчерпывают возможности расчетов, проведенных с набором одноэлектронных функций, состоящим из двух $1s$ атомных орбиталей — $1s_a$ и $1s_b$, домноженных на спинорные функции α и β . Можно считать, что результат, полученный Вейнбаумом, в рамках описанного подхода является точным и не может быть улучшен без расширения орбитального базиса. В методе валентных схем даже незначительное увеличение числа базисных функций приводит к существенному усложнению процедуры, поэтому мы обратимся к методу молекулярных орбиталей, в рамках которого построение орбитального базиса представляет собой рутинную процедуру. Однако, прежде чем перейти к расчетам молекулы H_2 методом молекулярных орбиталей, мы рассмотрим еще один подход, который основан на применении вариационного метода к функции, при построении которой не используется орбитальное приближение.

20.2. МЕТОД ДЖЕЙМСА — КУЛИДЖА

Согласно методу Джеймса — Кулиджа (1933), молекулу водорода, как и другие двухатомные молекулы, удобно описывать с использованием *сфероидальных координат*, которые позволяют произвести разделение переменных. В качестве координат используют величины

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R},$$

где r_a и r_b — расстояния от электрона до ядер. Координата λ изменяется от 1 до ∞ , а μ — от -1 до $+1$. Третьей координатой является φ — угол поворота вокруг оси молекулы ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Рассмотрим волновую функцию молекулы водорода в основном состоянии. Функция (20.3) $\Psi = \Psi_{\text{ков.}} + \lambda \Psi_{\text{ионн}}$ (построенная из $1s$ атомных орбиталей) соответствует проекции полного момента импульса на ось z , равной нулю. Поэтому оператор \hat{L}_z , равный

$$-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial\varphi_1} + \frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right),$$

должен, действуя на эту функцию, дать ноль. Это означает, что

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi_1} = -\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi_2},$$

т. е. волновая функция Ψ зависит не от каждого угла в отдельности, а от разности углов $\varphi_2 - \varphi_1$. Таким образом, волновая функция Ψ зависит не от шести, а от пяти переменных: $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2, \varphi_2 - \varphi_1$. Иначе говоря, функция молекулы водорода зависит от расстояний между каждым электроном и ядрами и от расстояния между электронами. Каждый электрон и два ядра лежат в вершинах треугольников, которые определяют плоскости, а расстояние между электронами задает угол между этими плоскостями ($\varphi_2 - \varphi_1$). Таким образом, геометрия молекулы определена с точностью до вращения вокруг оси. Но, как уже было показано, волновая функция от такого вращения не зависит.

Таким образом, задача заключается в том, чтобы построить волновую функцию от пяти переменных $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2, r_{12}$, включив в нее ряд параметров, а затем варьировать эти параметры с тем, чтобы получить минимум энергии. Функция должна удовлетворять ряду требований: быть симметричной относительно перестановки координат электронов, быть симметричной относительно перестановки ядер, уменьшаться при увеличении расстояния электронов от ядра. Последнее требование было учтено путем записи функции в виде произведения экспоненты $e^{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)}$ на полином от пяти перечисленных выше переменных. Вид полинома трудно определить заранее, поэто-

му Джеймсом и Кулиджем был испробован целый ряд полиномов, в результате чего были отобраны те, которые обеспечивали существенное понижение энергии при варьировании параметров. Усложнение вида волновой функции путем увеличения числа членов в полиноме (пять, одиннадцать и тринадцать) приводит к понижению полной энергии, причем последняя функция, с тринадцатью членами, дает значение энергии диссоциации, чрезвычайно близкое к экспериментальному (отличие составляет всего 0,03 эВ). Мы приведем вид пятичленной функции, которая дает достаточное представление о методике, используемой Джеймсом и Кулиджем. Энергия диссоциации, рассчитанная с этой функцией, равна 4,53 эВ. Для равновесного расстояния $R = 1,4$ ат. ед. эта функция (в которую включены оптимизированные значения параметров) имеет вид

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{2\pi} e^{-0.75(\lambda_1 + \lambda_2)} [2,23779 + 0,80483(\mu_1^2 + \mu_2^2) - 0,5599\mu_1\mu_2 - 0,60985(\lambda_1 + \lambda_2) + 0,56906r_{12}].$$

Как видно, число варьируемых параметров равно шести. Особый интерес представляет член, содержащий расстояние между электронами: увеличение расстояния при фиксированных координатах $\lambda_1, \mu_1, \lambda_2, \mu_2$ (что соответствует увеличению угла между плоскостями, в которых лежат электроны и ядра) повышает вероятность нахождения системы с данным расположением электронов. Таким образом, этот член непосредственно описывает корреляцию электронов, точнее, один из видов корреляции. Напомним, что ковалентная волновая функция метода Гайтлера — Лондона также отражает стремление электронов находиться по возможности дальше друг от друга. Однако в определенном смысле функции Джеймса и Кулиджа и Гайтлера — Лондона описывают разные эффекты корреляции: первая — угловую (зависимость от угла между плоскостями, описанными выше), а вторая — корреляцию типа «лево — право». Впрочем, трудно провести грань, разделяющую эти два типа корреляционных эффектов.

В 1950 г. Колос и Рутан, используя появившееся к этому времени ЭВМ, провели расчеты с функцией того же типа, что и функция Джеймса и Кулиджа. Полученный

результат несколько расходился с имеющимися на тот момент экспериментальными данными. Проведенные эксперименты подтвердили высокую точность полученной Колосом и Рутаном энергии основного состояния молекулы водорода.

Работы Гайтлера и Лондона, Джеймса и Кулиджа, Колоса и Рутана позволяют сделать два чрезвычайно важных вывода. Во-первых, уравнения квантовой механики позволяют очень точно описать химическую связь в молекулярных системах. Это позволяет отбросить любые модели, основанные на предположении о существовании неких специфических «химических» сил, несводимых к известным взаимодействиям между частицами. Во-вторых, было показано, что систематическое уточнение модели позволяет в принципе — при соответствующих усилиях и использовании возможностей вычислительной техники — получать описание молекулярных систем с любой необходимой точностью.

В последние годы идея о том, что включение расстояния между электронами в волновую функцию позволяет улучшить учет корреляционных эффектов, была реализована в ряде современных методов, таких как методы связанных кластеров и многочастичной теории возмущений.

20.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Рассмотрим взаимосвязь метода валентных схем и метода Хартри — Фока (молекулярных орбиталей, МО). Результаты расчета потенциальных кривых этими методами представлены на рисунке 20.1. Потенциальные кривые как синглетного, так и триплетного состояний метода Гайтлера — Лондона сходятся к правильному диссоциативному пределу: при увеличении межатомного расстояния энергия стремится к удвоенной энергии атома водорода. Это соответствует диссоциации на нейтральные атомы, что полностью согласуется с экспериментом. В то же время потенциальная кривая метода МО ведет себя аномально, на бесконечности энергия равна полусумме энергий двух атомов водорода и иона H^- . Заметим, что этот результат не зависит от используемого базиса. Для объяснения этого рассмотрим структуру волновой функции основного состояния в приближении метода Хартри — Фока:

$$\Psi(^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \frac{1}{2}(1s_a(1) + 1s_b(1))\alpha(1) & \frac{1}{2}(1s_a(2) + 1s_b(2))\alpha(2) \\ \frac{1}{2}(1s_a(1) + 1s_b(1))\beta(1) & \frac{1}{2}(1s_a(2) + 1s_b(2))\beta(2) \end{vmatrix}.$$

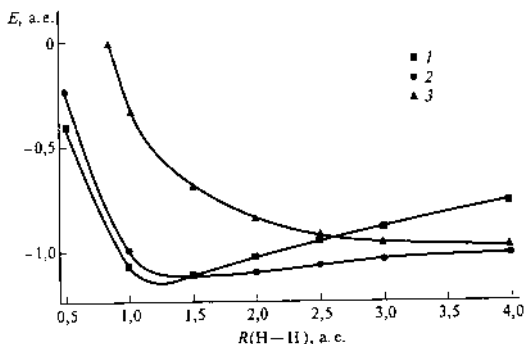


Рис. 20.1

Сравнение потенциальных кривых молекулы водорода, рассчитанных методами МО (1) и Гайтлера — Лондона (2 — для синглетного и 3 — триплетного состояний)

Здесь учтено, что на больших межатомных расстояниях перекрывание между орбиталями разных атомов равно нулю. Молекулярные орбитали, входящие в детерминант, не меняются при поворотах вокруг оси молекулы, а также при инверсии (неприводимое представление σ_g). Полная функция преобразуется по неприводимому представлению $^1\Sigma_g$. Раскрыв определитель и перегруппировав члены, приходим к следующему результату:

$$\Psi(^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{III}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\text{ков.}} + \Psi_{\text{ионн.}}),$$

что и объясняет полученное значение энергии в расчетах методом МО. Таким образом, причина неправильного результата заключается в том, что сама структура однодетерминантной волновой функции метода Хартри — Фока оказывается неправильной. Следовательно, необходимо выйти за рамки одноконфигурационного приближения.

Если оставаться в рамках минимального базиса, то единственной одноэлектронной функцией, построенной из атомных орбиталей $1s_a$ и $1s_b$, и ортогональной связывающей орбитали

$$\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a + 1s_b)$$

является разрыхляющая орбиталь

$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a - 1s_b)$$

(меняющая знак при инверсии). Построим детерминантную функцию:

$$\Psi(^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \frac{1}{2}(1s_a(1) - 1s_b(1))\alpha(1) & \frac{1}{2}(1s_a(2) - 1s_b(2))\alpha(2) \\ \frac{1}{2}(1s_a(1) - 1s_b(1))\beta(1) & \frac{1}{2}(1s_a(2) - 1s_b(2))\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Эта функция также имеет симметрию $^1\Sigma_g$ и согласно теореме Вигнера — Экарта может взаимодействовать с функцией основного состояния. Ее можно рассматривать как конфигурацию, полученную в результате двукратного возбуждения с орбитали σ_g на орбиталь σ_u . Конфигурации, полученные в результате однократных возбуждений, имеют матричные элементы гамильтониана с функцией основного состояния, равные нулю (по теореме Бриллюэна). Таким образом мы приходим к расчету методом конфигурационного взаимодействия в базисе двух конфигураций — $\Psi(^1\Sigma_g)$ и $\Psi'(^1\Sigma_g)$. На бесконечно больших расстояниях энергии МО σ_g и σ_u , так же как и диагональные матричные элементы между функциями $\Psi(^1\Sigma_g)$ и $\Psi'(^1\Sigma_g)$, имеют одинаковую энергию. Решение такой двухуровневой задачи было подробно рассмотрено в главе 9. В данном случае решение для основного состояния имеет вид

$$\Psi(^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi(^1\Sigma_g) - \Psi'(^1\Sigma_g)) = \Psi_{\text{ков.}}$$

Решение для возбужденного состояния симметрии $^1\Sigma_g$ имеет вид

$$\Psi(^2\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi(^1\Sigma_g) + \Psi'(^1\Sigma_g)) = \Psi_{\text{ионн.}}$$

Как видно, функции, построенные на орбиталях метода МО, могут быть записаны как линейные комбинации ковалентной и ионной структур метода Гайтлера — Лондона. Отсюда следует, что рассмотренная задача КВ пол-

ностью эквивалентна задаче о взаимодействии ковалентной и ионной структур.

Таким образом, используя базис молекулярных орбиталей, можно, так же как и в методе Гайтлера — Лондона, построить две функции симметрии $^1\Sigma_g$. Помимо этих функций, можно построить еще четыре детерминантные функции на молекулярных орбиталях σ_g и σ_u . Функции $|\sigma_g\alpha\sigma_u\alpha|$ и $|\sigma_g\beta\sigma_u\beta|$ имеют симметрию $^1\Sigma_u$. Если раскрыть эти определители, то можно убедиться, что они совпадают с функциями $\Psi_{II}(M_s = +1)$ и $\Psi_{II}(M_s = -1)$. Функции $\Psi_{II}(M_s = 0)$ и Ψ_{IV} можно записать в виде симметризованных по спину линейных комбинаций детерминантов $|\sigma_g\alpha\sigma_u\beta|$ и $|\sigma_g\beta\sigma_u\alpha|$. Эти четыре функции имеют пространственную симметрию Σ_u . Таким образом, в минимальном орбитальном базисе имеется полное соответствие между числом и симметрией двухэлектронных функций методов Гайтлера — Лондона и МО. Очевидно, что и результаты расчета в целом должны быть также одинаковы (рис. 20.2). При расширении базиса в рамках метода КВ будут появляться новые функции, описывающие возбужденные состояния; вследствие взаимодействия между конфигурациями одинаковой симметрии форма кривых будет несколько изменяться, однако классификация низших состояний симметрии Σ_g и Σ_u будет сохраняться.

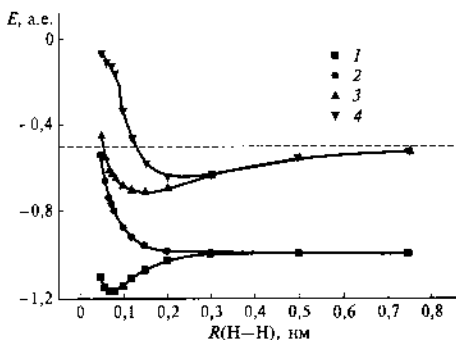


Рис. 20.2

Потенциальные кривые низших состояний молекулы водорода
(расчет методом КВ в базисе 6-31G*):

1 — состояние $1^1\Sigma_g$; 2 — $^3\Sigma_u$; 3 — $^1\Sigma_u$; 4 — $2^1\Sigma_g$
(пунктирная линия отвечает энергии аниона Н).

ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА — ФЕЙНМАНА И ТЕОРЕМА ВИРИАЛА

Теорема Гельмана — Фейнмана. Теорема Гельмана — Фейнмана устанавливает связь между производными полной энергии по координатам ядер Q и производными потенциала, действующего на систему. Пусть $\Psi(Q, r)$ — собственная функция гамильтониана, принадлежащая собственному значению $E(Q)$. Запишем среднее значение $E(Q)$ в виде

$$\begin{aligned} E(Q) &= \int \Psi(Q, r)^* \hat{H} \Psi(Q, r) dr = \\ &= \int \Psi(Q, r)^* \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(Q, r) \right) \Psi(Q, r) dr. \end{aligned}$$

Учитывая, что в подынтегральном выражении функциями от ядерных координат являются $\Psi(Q, r)$ и $V(Q, r)$ и что оператор Гамильтона — вещественный и эрмитов, производная $\partial E(Q)/\partial Q_k$ может быть записана в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(Q)}{\partial Q_k} &= \int \left\{ \frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \hat{H} \Psi(Q, r) dr + \Psi(Q, r)^* \hat{H} \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} dr + \right. \\ &\quad \left. + \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr \right\} = \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \hat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr + \\ &\quad + \int \left(\frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \hat{H} \Psi(Q, r) dr + \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} \hat{H} \Psi(Q, r)^* dr \right) = \\ &= \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \hat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr + E(Q, r) \times \\ &\quad \times \int \left(\frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr + \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r)^* dr \right) = \\ &= \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \hat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr + E(Q, r) \frac{\partial}{\partial Q_k} \int \Psi(Q, r)^* \Psi(Q, r) dr = \\ &= \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \hat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) dr. \end{aligned}$$

Таким образом, производные полной энергии по ядерным координатам равны средним значениям соответствующих производных потенциальной энергии.

Теорема вириала. В классической механике усредненное по времени значение кинетической энергии связано с действующими в системе силами следующим образом:

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \sum_i Q_i F_i, \quad (21.1)$$

где F_i — сила, действующая на i -ю частицу. Выражение под суммой в правой части формулы (21.1) называют *вириалом*. В квантовой механике имеется аналогичное соотношение, однако в случае молекулярных систем усреднение энергии производится по электронным координатам.

Будем исходить из уравнения Шредингера:

$$\sum \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} \right) + (V - E) \Psi = 0 \quad (21.2)$$

(здесь x — координаты всех частиц, входящих в систему, как ядер, так и электронов). Будем полагать, что решение соответствует финитному движению, т. е. на бесконечности функция Ψ обращается в ноль. Продифференцируем (21.2) по x_j , умножим обе части на $x_j \Psi^*$ и просуммируем по j :

$$\begin{aligned} \sum_j \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} x_j \Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} \right) + x_j \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + (V - E) x_j \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (21.3)$$

Из уравнения Шредингера для функции Ψ^* :

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \right) + (V - E) \Psi^* = 0$$

следует, что

$$(V - E) \Psi^* = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \right). \quad (21.4)$$

Подставим равенство (21.4) в формулу (21.3) и проинтегрируем получившееся выражение

$$\begin{aligned} \int dr \sum_j \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} x_j \Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} \right) + \right. \\ \left. + x_j \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} + x_j \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x_j} \right\} = 0. \end{aligned}$$

При интегрировании воспользуемся легко проверяемым тождеством

$$\begin{aligned} & \sum_j x_j \left(\Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) = \\ & = -2\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{\Psi^*} \sum_j x_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) \right]. \end{aligned}$$

Интеграл от производной выражения в квадратных скобках равен нулю, так как по условию задачи $\Psi(x)|_{x=\infty} = 0$. Результатом интегрирования является равенство

$$\begin{aligned} & \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} dr \right) = \\ & = -\frac{1}{2} \int \Psi^* \left\{ \sum_j x_j \left(-\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \right\} \Psi dr. \end{aligned}$$

В левой части равенства стоит среднее значение кинетической энергии, а в правой — половина среднего значения вириала (так как производная потенциала по координате есть сила, действующая на систему).

Внутренние силы в молекулярных системах определяются электростатическими взаимодействиями. Потенциал взаимодействия между двумя частицами равен

$$V(i, j) = \frac{e^2}{((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{1/2}}.$$

Производная от потенциала по x_i равна

$$\frac{\partial V(i, j)}{\partial x_i} = -\frac{(x_i - x_j)e^2}{((x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2)^{3/2}}.$$

Аналогично могут быть записаны производные по другим координатам. Тогда вклад в вириал от данной пары частиц равен

$$x_i F_{xi} + x_j F_{xj} + y_i F_{yi} + y_j F_{yj} + z_i F_{zi} + z_j F_{zj} = \frac{e^2}{R_{ij}} = V(i, j),$$

а полный вириал совпадает со средним значением потенциальной энергии системы.

В приближении Борна — Оппенгеймера расчеты потенциальных поверхностей производятся при фиксированных положениях ядер. Это означает, что на молекулу должны действовать некоторые внешние силы, удерживающие ядра в тех точках, где они находятся. Поэтому для молекулы, в которой внутренние силы имеют электростатическую природу и к которой приложены внешние силы, вириальное соотношение имеет вид

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2} \left(\sum_j x_j F_j \right)_{\text{среднее}}.$$

Здесь V — энергия внутренних кулоновских сил, а суммирование ведется лишь по координатам ядер, так как внешние силы действуют на ядра, но не непосредственно на электроны. Так как полная энергия (или электронная энергия, см. гл. 22) и является потенциалом для движения ядер, то внутренние силы, действующие на ядра, равны

$$F_j = -\frac{\partial E}{\partial Q_j},$$

а внешние силы, уравнивающие действие внутренних, имеют противоположный знак. Таким образом,

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2} \left(\sum_j Q_j \frac{\partial E}{\partial Q_j} \right).$$

Под символами T и V следует понимать средние значения кинетической и потенциальной энергии, причем энергия отталкивания ядер включается как во внутреннюю потенциальную энергию, так и в полную энергию.

В случае двухатомной молекулы вириальное соотношение имеет вид

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2}R \frac{dE}{dR}.$$

Учитывая, что $E = T + V$, получаем следующие выражения для кинетической и потенциальной энергий:

$$T = -E - R \frac{dE}{dR},$$

$$V = 2E + R \frac{dE}{dR}.$$

Эти соотношения открывают возможность вычисления кинетической и потенциальной энергии для любой двухатомной молекулы, если известна экспериментальная или теоретическая потенциальная кривая для этой молекулы.

Рассмотрим в качестве примера молекулу водорода.

В главе 5 обсуждалась аппроксимация потенциальной кривой двухатомных систем функцией Морзе

$$E(R) = D(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2 - D.$$

Для молекулы водорода параметры D , β и R_e имеют значения 4,747 эВ, $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ и $0,741 \text{ \AA}$ соответственно. Результаты расчета представлены на рисунке 21.1.

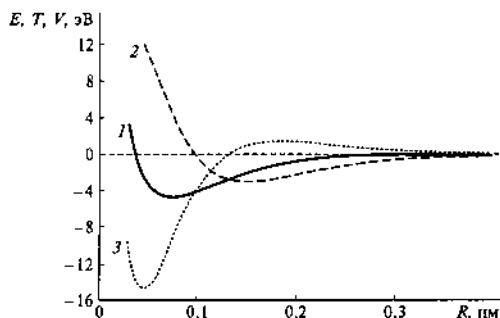


Рис. 21.1

Изменение полной E (1), кинетической T (2) и потенциальной V (3) энергии как функции межатомного расстояния R (молекула водорода)

В 1933 г. Дж. Слэтер предложил использовать теорему вириала для описания природы ковалентных связей. Часто встречающееся объяснение, согласно которому химическая связь обусловлена спариванием спинов участвующих в связи электронов, опровергается самим фактом существования устойчивого одноэлектронного молекулярного иона H_2^+ . Поэтому на первый план выходят такие факторы, как ход кинетической (КЭ) и потенциальной (ПЭ) энергии при сближении атомных ядер и перераспределение электронной плотности в области связи. Как видно, из рисунка 21.1, после сближения атомов водорода на расстояние 3,5–4,0 \AA начинается рост потенциальной и уменьшение кинетической энергии. Начиная с расстояния порядка $2R_e$, начинается обратный процесс — резкое

уменьшение потенциальной и такой же быстрый рост кинетической энергии. Эти два фактора обуславливают появление минимума на кривой полной энергии. Таким образом, ход полной энергии определяется не только потенциальной, но и кинетической энергией. Важная роль кинетической энергии в формировании геометрических параметров молекул (в данном случае — значения межатомного расстояния) хорошо видна из более быстрого роста КЭ по сравнению с убыванием ПЭ в области $0,5\text{--}0,75\text{ \AA}$, вследствие чего минимум полной энергии лежит при более далеком межатомном расстоянии, чем минимум кривой потенциальной энергии (приблизительно на $0,25\text{ \AA}$).

Перераспределение электронной плотности в процессе образования химической связи показано на рисунках 21.2, 21.3. При равновесном расстоянии электронная плотность в пространстве между атомными ядрами заметно увеличивается по сравнению с суммой плотностей не взаимодействующих атомов. Существенное увеличение электронной плотности происходит не только вблизи «центра» связи, но и в непосредственной близости к протонам (см. кривую $\Delta(\rho)$, ССП на рис. 21.2).

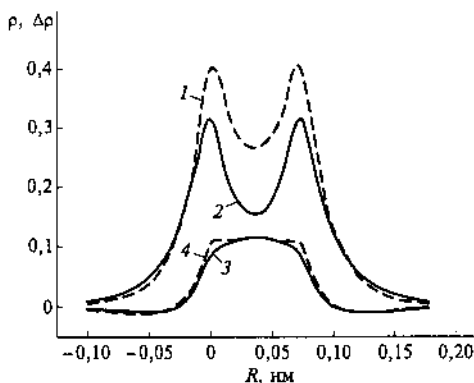


Рис. 21.2

Изменение распределения электронной плотности $\rho(R)$ при образовании молекулы водорода:

1 — результаты расчета методом Хартри — Фока; 2 — сумма электронных плотностей не взаимодействующих атомов; 3, 4 — расчет $\Delta\rho(R)$ методами Хартри — Фока и КВ соответственно.

Этот результат противоречит распространенному мнению, согласно которому положение электрона на равных расстояниях от ядер (в центре молекулы) энергетически выгоднее, чем положение вблизи одного из ядер (и соответственно на более далеком расстоянии от другого ядра). Простейший расчет, основанный на оценке поля, в котором находится электрон в этих двух ситуациях, показывает ошибочность этого мнения (F. Rioux, Chem. Educator, 8 (2003) 1). Учет корреляционных эффектов приводит к некоторому увеличению плотности вблизи ядер по сравнению с полученной в приближении ССП (кривая $\Delta(\rho)$, КВ на рис. 21.2 и 21.3), на котором более подробно показано влияние корреляции на электронную плотность в области одного из протонов). Динамика перераспределения электронной плотности по мере сближения атомов водорода показана на рисунке 21.4.

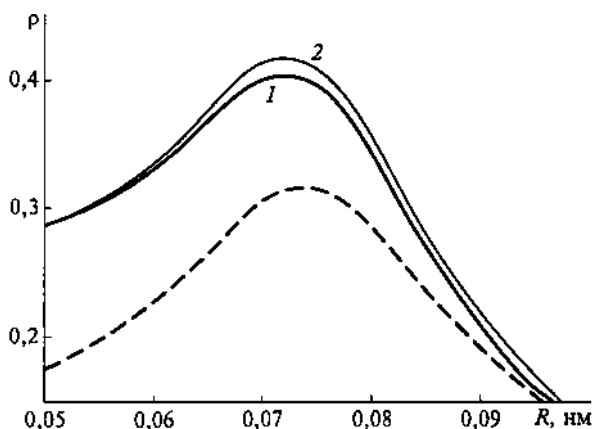


Рис. 21.3

Распределения атомной плотности в молекуле водорода вблизи от ядра (расчеты методами Хартри — Фока (1) и КВ (2)):

пунктирная линия отвечает изменению суммы электронных плотностей.

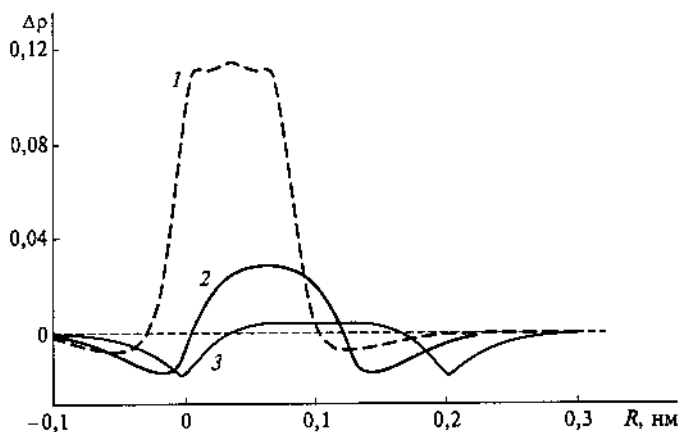


Рис. 21.4

Динамика изменения распределения атомной плотности при образовании молекулы водорода: $R = 0,741$ (1), $1,25$ (2) $2,0$ (3) Å

При $R \geq 1,2$ Å некоторое накопление электронной плотности в пространстве между ядрами сопровождается заметным уменьшением плотности во внешней области и в непосредственной близости от ядер. Лишь при дальнейшем сближении атомов картина меняется в пользу сдвига плотности в область, непосредственно прилегающую к ядрам. Эта картина полностью согласуется с поведением кинетической и потенциальной энергии при образовании молекулы (рис. 21.1).

Раздел III

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ГАМИЛЬТОНИАН МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Запишем гамильтониан молекулярной системы, состоящей из M атомных ядер и N электронов (здесь мы для большей ясности используем обычную систему единиц, а в дальнейшем перейдем к атомной системе единиц):

$$\hat{H}(r, R) = \sum_{A=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} = \hat{T}_{\text{яд.}} + \hat{H}_{\text{эл.}}.$$

Первая сумма представляет собой оператор кинетической энергии ядер ($\hat{T}_{\text{яд.}}$), вторая сумма — оператор кинетической энергии электронов. Третий член описывает электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами, а две последние суммы — электрон-электронное отталкивание и отталкивание между атомными ядрами. Гамильтониан не содержит никаких операторов, соответствующих электронным и ядерным спинам. Соответствующие члены в случае необходимости можно учесть в дальнейшем методами теории возмущений. Отметим, что электронный гамильтониан $\hat{H}_{\text{эл.}}$ включает член, соответствующий межъядерному отталкиванию.

Пусть $\Phi_{\mu}(r; R)$ — собственная функция электронного оператора, соответствующая собственному значению $E_{\mu}(R)$:

$$\hat{H}_{\text{эл.}} \Phi_{\mu}(r; R) = E_{\mu}(R) \cdot \Phi_{\mu}(r; R).$$

Функция $\Phi_{\mu}(r; R)$ зависит явным образом от совокупности координат электронов (r) и неявным образом — от координат ядер (R). Действительно, при изменении конфигурации ядерного остова изменяется и функция $\Phi_{\mu}(r; R)$; говорят, что она зависит от координат ядер как от параметров. В то же время энергия $E_{\mu}(R)$ является просто функцией от ядерных координат. Запишем теперь полную функцию от координат ядер и электронов в виде разложения по собственным функциям электронного гамильтониана:

$$\Psi(r, R) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(r; R). \quad (22.1)$$

Суммирование происходит по всем возможным электронным состояниям. Коэффициенты разложения $\chi_{\mu}(R)$ являются функциями от ядерных координат. Смысл этих коэффициентов будет выяснен в дальнейшем. Подставив функцию (22.1) в уравнение

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = W\Psi(r, R),$$

умножим это уравнение слева на $\Phi_v^*(r, R)$ и проинтегрируем по электронным координатам. Учитывая ортогональность собственных функций электронного гамильтониана, получим

$$(E_v - W)\chi_v + \sum_{\mu} \langle \Phi_v | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_{\mu} \chi_{\mu} \rangle = 0. \quad (22.2)$$

Рассмотрим, как оператор $\hat{T}_{\text{яд.}}$ действует на произведение функций $\Phi_{\mu}(r; R)\chi_{\mu}(R)$:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{яд.}} \Phi_{\mu} \chi_{\mu} = \sum_{A,i} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial x_{iA}^2} (\Phi_{\mu} \chi_{\mu}) \right) &= \chi_{\mu} (\hat{T}_{\text{яд.}} \Phi_{\mu}) + \Phi_{\mu} (\hat{T}_{\text{яд.}} \chi_{\mu}) + \\ &+ \sum_{A,i} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} (\nabla_{iA} \Phi_{\mu}) (\nabla_{iA} \chi_{\mu}) \right). \end{aligned}$$

Здесь дифференцирование производится по трем координатам (x_i) каждого из M ядер. В случае, когда собственные функции электронного гамильтониана вещественны, диагональные члены $\langle \Phi_{\mu} | \nabla_{iA} \Phi_{\mu} \rangle$ равны нулю. Действительно, поскольку функции Φ_{μ} нормированы, в этом случае

$$\langle \Phi_{\mu} | \nabla_{iA} \Phi_{\mu} \rangle = \left\langle \Phi_{\mu} \left| \frac{\partial \Phi_{\mu}}{\partial x_{iA}} \right. \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_{iA}} \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\mu} \rangle = 0.$$

Оставляя диагональные члены в левой части равенства (22.2) и перенося недиагональные члены в правую часть, получаем

$$\begin{aligned} (\hat{T}_{\text{яд.}} + E_v + \langle \Phi_v | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_v \rangle - W) \chi_v = \sum_{\mu} \langle \Phi_v | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_{\mu} \rangle + \\ + \sum_{\mu} \sum_{A,i} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_v | \nabla_{iA} \Phi_{\mu} \rangle (\nabla_{iA} \chi_{\mu}) \right). \end{aligned} \quad (22.3)$$

Это уравнение (или, точнее, система уравнений) служит для нахождения функций $\chi_\mu(R)$. Члены, стоящие в правой части уравнения (22.3), показывают, что движение электронов и ядер не независимо. Однако эти члены, как правило, малы; условие их малости будет рассмотрено в дальнейшем. Приравнявая правую часть уравнения (22.3) нулю, мы получим уравнение

$$(\hat{T}_{\text{яд.}} + E_v(R) + \langle \Phi_v(r; R) | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_v(r; R) \rangle - W) \chi_v(R) = 0,$$

которое можно рассматривать как уравнение Шредингера для ядерного движения. Действительно, оператор, стоящий в скобках, включает оператор кинетической энергии ядер и некоторую функцию от их координат. При этом становится ясным смысл функций $\chi_\mu(R)$: это волновые функции, описывающие движение атомных ядер молекулы в поле, создаваемым потенциалом

$$E_v(R) + \langle \Phi_\mu(r; R) | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_\mu(r; R) \rangle.$$

Рассмотренное приближение называют *адиабатическим*. Если электронная функция Φ_μ является достаточно гладкой (т. е. слабо меняется при изменении положений ядер), то членом

$$\langle \Phi_\mu(r; R) | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_\mu(r; R) \rangle$$

также можно пренебречь, что приводит к *приближению Борна — Оппенгеймера*:

$$(\hat{T}_{\text{яд.}} + E_v(R) - W) \chi_v(R) = 0,$$

в котором роль потенциала для ядерного движения играет полная электронная энергия, рассматриваемая как функция от координат ядер. Эта функция определяет поверхность потенциальной энергии, которая будет подробно рассмотрена в главе 23.

Рассмотрим ядерное движение, происходящее вдоль одной выделенной координаты z . Этот случай относится не только к двухатомным молекулам, но включает, например, диссоциацию комплексного иона путем растяжения одной из связей металл-лиганд. Уравнение (22.3) имеет следующий вид:

$$(\hat{T}_{\text{яд.}} + V_v + \hat{\Lambda}_{vv}) \chi_v(z) = \sum_{\mu \neq v} \hat{\Lambda}_{v\mu} \chi_\mu(z),$$

где оператор кинетической энергии

$$\hat{T}_{\text{яд.}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(M — приведенная масса). Матричные элементы оператора $\hat{\Lambda}$ имеют следующий вид

$$\hat{\Lambda}_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\langle \Phi_\nu | \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi_\mu \rangle + 2 \langle \Phi_\nu | \frac{\partial}{\partial z} \Phi_\mu \rangle \frac{\partial}{\partial z} \right].$$

Здесь, как и ранее, символ $\langle \rangle$ означает интегрирование по электронным координатам. Диагональные элементы $\hat{\Lambda}_{\nu\nu}$ называют *не-борн-оппенгеймеровскими (или адиабатическими)*, а недиагональные $\hat{\Lambda}_{\nu\mu}$ — *неадиабатическими операторами связи*.

В качестве примера рассмотрим электронно-ядерные взаимодействия в молекуле H_2 (основное состояние). Чрезвычайно точные расчеты для молекулы водорода были выполнены в 1960-х гг. Рутаном, Колосом и Вольниевичем. В частности, в работе Колоса и Вольниевича (J. Chem. Phys., 1964, 41, 3674) были получены энергии диссоциации молекул H_2 , D_2 и T_2 с выходом за рамки адиабатического приближения, а в работе (J. Chem. Phys. 1966, 45, 515) изучены вращательно-колебательные состояния H_2 , HD и D_2 . Во всех этих работах использовалась электронная функция, аналогичная предложенной Джеймсом и Кулиджем, но содержащая гораздо большее число варьируемых параметров. Уравнение Шредингера, учитывающее движение ядер, было записано в виде

$$[-(1/2\mu)\Delta + U(R) + U'(R)]\chi(R) = E\chi(R),$$

где μ — приведенная масса, потенциал $U(R)$ получен в приближении Борна — Оппенгеймера (т. е. для случая покоящихся ядер), а $U'(R)$ — поправка, связанная с учетом связи электронного и ядерного движений. Решение уравнения производилось тремя методами: с учетом только потенциала $U(R)$, с адиабатическим потенциалом $U(R) + U'(R)$ и в неадиабатическом приближении. Сравнение полученных результатов с экспериментом проведено в таблице 22.1.

Как видно, поправки, связанные с учетом ядерного движения, чрезвычайно малы (несколько обратных сан-

тиметров). Эти поправки систематически уменьшаются при увеличении массы изотопов. При этом расчеты в приближении Борна — Оппенгеймера дают достаточно хорошее согласие с экспериментом. Случай молекулы H_2 особенно показателен: так как массы ядер всех остальных элементов заметно больше, чем массы изотопов водорода, следует ожидать, что для других молекул соответствующие поправки будут пренебрежимо малы. Однако необходимо иметь в виду, что в данном случае рассматривается движение ядер по достаточно гладкому потенциалу, а эффекты, связанные с близостью потенциальных кривых электронных состояний или их вырождением, отсутствуют. Если эти условия не выполняются, то эффекты, связанные с взаимодействием движений электронов и медленной подсистемы, могут быть очень велики.

Таблица 22.1

Сравнение экспериментальных и вычисленных энергий диссоциации молекул H_2 , HD и D_2 . Все величины даны в см^{-1}

	H_2	HD	D_2
Эксперимент	36 113±0,3	36 400,5±1,0	36 744,2±0,5
Борн — Оппенгеймер	36 112,2	36 401,5	36 745,6
Адиабатический потенциал	36 118,0	36 405,7	36 748,3
Неадиабатический расчет	36 114,7	36 402,9	36 746,2

ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

23.1. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ОСОБЫЕ ТОЧКИ

Современные исследования свойств молекулярных систем в их основных состояниях, их спектральных характеристик, механизмов химических реакций для основных и возбужденных состояний и их термодинамических характеристик методами квантовой химии основаны на анализе и расчетах потенциальных поверхностей этих систем. Этот анализ, особенно на предварительных стадиях, может быть качественным (например, рассмотрение корреляционных диаграмм молекулярных орбиталей в рамках теории Вудварда — Хофмана) или полуколичественным (с использованием полуэмпирических методов или неэмпирических подходов низших уровней). Наконец, современные неэмпирические методы позволяют проводить расчеты, по уровню точности не уступающие экспериментальным данным. Особо следует подчеркнуть, что квантово-химические методы дают возможность исследования процессов и систем, которые весьма сложно провести экспериментально. В следующих разделах будут рассмотрены методы применения квантовой химии к следующим задачам.

Нахождение равновесных геометрических структур молекулярных систем, расчет их колебательных спектров и термодинамических свойств.

Поиск переходных состояний и путей химических реакций.

Неадиабатические эффекты, связанные с пересечениями и квазипересечениями потенциальных поверхностей электронных состояний.

Изучение динамики молекулярных процессов (химических реакций, электронного переноса, фотофизических процессов, динамики релаксации возбужденных состояний) с использованием техники волновых пакетов.

Под поверхностью потенциальной энергии молекулярной системы для некоторого электронного состояния

понимают энергию этого состояния, записанную как функцию координат атомов (или, иначе говоря, их ядер) $\{\vec{R}\}$, $E(\vec{R}) \equiv E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$. Электронную энергию получают как решение задачи на собственные значения электронного гамильтониана (глава 22). Выбор системы координат ядерной подсистемы определяется поставленной задачей.

Простейший выбор заключается в том, чтобы использовать запись координат всех атомов молекулы в общей системе $3N$ декартовых координат. Этот выбор обладает тем недостатком, что число координат в некотором смысле избыточно. Три координаты используются для определения положения центра масс, изменение этой координаты во времени описывает движение молекулы как целого. Еще три координаты описывают вращение молекулы вокруг центра масс. Остальные $3N-6$ ($3N-5$ в случае линейных молекул) координат определяют внутреннюю структуру молекулы, понимаемую как относительное расположение ее структурных единиц.

Выбор таких координат определяется условиями задачи. Часто удобно рассматривать набор внутренних координат — длин связей, валентных и торсионных углов. Именно эти величины дают наилучшее представление о молекуле, которым и пользуются при описании ее структуры, схеме химических связей, движении отдельных структурных единиц (например, растяжение химических связей при соответствующих валентных колебаниях или вращение метильных групп вокруг связи атома углерода этой группы с остальными фрагментами молекулы). В дальнейшем в данном разделе мы будем полагать, что рассмотрение проводится во внутренних координатах.

Таким образом, при введении понятия поверхности потенциальной энергии используется приближение Борна — Оппенгеймера, а $E(Q)$ используется в качестве потенциала при решении задачи о движении ядерной подсистемы. Как было показано в главе 22, включение в потенциал кинетической энергии ядер приводит к чрезвычайно малым эффектам. Роль неадиабатических вкладов в уравнение Шредингера будет рассмотрена в главе 25.

Рассмотрим сначала общие характеристики поверхности потенциальной энергии как функции координат атомов.

Для анализа характеристик поверхности потенциальной энергии прежде всего используют матрицу первых производных по координатам ядер

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right).$$

Элементы этой матрицы можно рассматривать как компоненты вектора — градиента полной энергии.

Те точки, в которых все производные

$$E(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_{3N-6})$$

равны нулю, называют *критическими точками* или точками стационарности. К таким точкам относятся минимумы, максимумы и седловые точки (рис. 23.1). Равновесная геометрия соответствует глобальному минимуму, а остальные — локальные — минимумы соответствуют менее стабильным изомерам, конформерам или интермедиям.

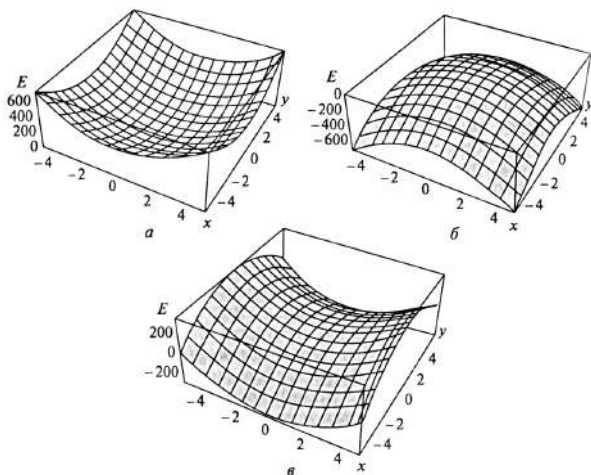


Рис. 23.1

Критические точки на потенциальной поверхности:

а — минимум; б — максимум; в — седловая точка.

Для определения типа критической точки необходимо знать матрицу вторых производных потенциальной энергии по координатам ядер (*матрицу Гессе, или гессиан, F*)

$$(F_{ij}) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right).$$

Диагонализация матрицы F соответствует переходу к новым координатам, которые представляют собой линейные комбинации исходных внутренних координат и называются *нормальными* колебательными координатами. Подробнее эти координаты будут рассмотрены в главе 24. Вблизи критической точки сечение потенциальной поверхности по каждой нормальной координате имеет вид параболы. Движение, которое сопровождается изменением одной из нормальных координат, представляет собой колебание ядер с частотой, определяемой соответствующим матричным элементом диагональной матрицы F^d . Эти матричные элементы имеют смысл вторых производных от энергии по нормальным координатам.

Если все элементы диагональной матрицы F^d положительны, то критическая точка является минимумом (глобальным или локальным). В этой точке потенциальная энергия имеет минимумы по всем нормальным координатам. В случае если один из элементов F^d отрицателен, критическая точка является *седловой*. В седловой точке энергия имеет минимум по всем координатам, за исключением одной, по которой энергия имеет максимум. В седловых точках более высоких порядков может иметься и более, чем одна вторая производная, имеющая отрицательное значение. Число отрицательных вторых производных определяет *порядок критической точки*. Седловые точки соответствуют переходным состояниям для химических реакций.

Таким образом, поверхность потенциальной энергии представляет собой *гиперповерхность* в пространстве $3N-6$ ($3N-5$ для линейных молекул) переменных. В графической форме могут быть представлены лишь срезы этой гиперповерхности вдоль одной, двух или трех координат или проекция гиперповерхности на некоторую плоскость. С практической точки зрения наибольший интерес представляет поиск стационарных точек, соответствующих глобальному и локальным минимумам и седловым точкам.

Даже в случае относительно простых систем поверхности потенциальной энергии часто имеют очень сложный

вид, на них может наблюдаться больше локальных минимумов и седловых точек. Так, в работе Взя и др. (Z.-G. Wei et al., J. Struct. Chem. THEOCHEM 722 (2005) 139) приведены результаты подробного исследования дублетной потенциальной поверхности системы, состоящей из трех атомов азота, атома кислорода и атома углерода (N_3CO). Расчеты были выполнены методом B3LYP в базисе 6-311G*. Были определены все особые точки на этой поверхности, соответствующие реагентам и продуктам типа $ABC + DE$, промежуточным изомерам и переходным состояниям TS (рис. 23.2).

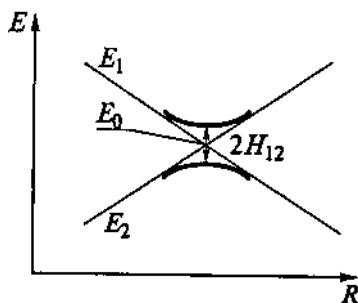


Рис. 23.2

Псевдопересечение двух потенциальных кривых

23.2. ПЕРЕСЕЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Двухатомные молекулы. Для двухатомных молекул энергия системы зависит от единственного параметра — расстояния между атомами, а эта зависимость может быть представлена в форме потенциальных кривых. Потенциальные кривые электронных состояний разной симметрии могут пересекаться, в то время как для состояний одной симметрии пересечение невозможно. Действительно, вблизи точки пересечения двух потенциальных кривых существенно лишь взаимодействие между двумя соответствующими состояниями (Ψ_1 и Ψ_2), т. е. можно ограничиться рассмотрением двухуровневой задачи при наличии вырождения по энергии. В этом случае в точке пересечения решение имеет вид

$$E_{1,2} = E_0 \pm H_{12}.$$

В случае состояний с разной симметрией, согласно теореме Вигнера — Эккарта, недиагональный матричный элемент гамильтониана равен нулю и функции Ψ_1 и Ψ_2 не смешиваются, а ход потенциальных кривых E_1 и E_2 не изменяется. В случае состояний одной и той же симметрии матричный элемент H_{12} , вообще говоря, отличен от нуля, поэтому произойдет как расщепление энергетических уровней, так и ход кривых, что в схематическом виде изображено на рисунке 23.2

Говорят, что имеет место *псевдопересечение*, в англоязычной литературе используется термин *avoided crossing*.

Потенциальные кривые молекулы NaCl. Низшие электронные состояния молекулы NaCl позволяют продемонстрировать некоторые особенности поведения потенциальных кривых вблизи от точки псевдопересечения.

Основное состояние молекулы NaCl вблизи положения равновесия может быть охарактеризовано как ионное. Расчеты методом РХФ в базисе 6-31 + G* (т. е. с включением диффузных и поляризирующих функций, кривая $1^1\Sigma$ на рис. 23.3) показывают, что абсолютные значения зарядов на атомах близки к единице, а продуктами диссоциации при движении по этой потенциальной кривой являются ионы Na^+ и Cl^- . Это состояние в рамках метода валентных схем можно описать ионной структурой:

$$\Psi(1^1\Sigma) = N(3p_{\sigma}\text{Cl}(1)3p_{\sigma}\text{Cl}(2))\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)).$$

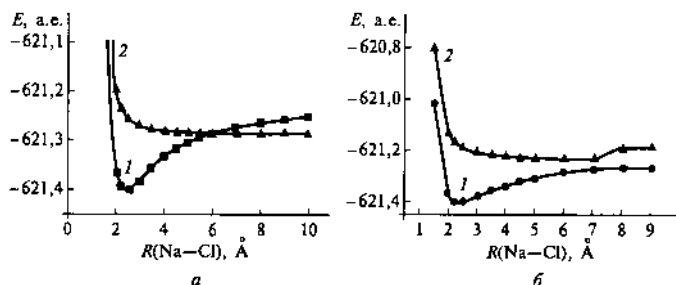


Рис. 23.3

Потенциальные кривые молекулы NaCl, рассчитанные методом Хартри — Фока (а) и методом конфигурационного взаимодействия (б):

1 — состояние $1^1\Sigma$, 2 — состояние $2^1\Sigma$.

Той же симметрией, что и основное, обладает низшее синглетное возбужденное состояние $2^1\Sigma$. Потенциальная кривая для этого состояния была рассчитана ограниченным методом Хартри — Фока для открытых оболочек. В этом состоянии имеются две однократно занятые орбитали — 8σ и 9σ ; спины электронов, находящихся на этих орбиталях, складываются таким образом, что состояние оказывается синглетным. Орбиталь 8σ — это почти чистая $3p_\sigma$ орбиталь атома хлора, а МО 9σ — преимущественно $3s$ АО натрия. Такая картина соответствует ковалентной структуре:

$$\Psi(2^1\Sigma) = N(3p_\sigma(1)3s(2) + 3s(1)3p_\sigma(2)) \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)).$$

Состояние $2^1\Sigma$ не имеет минимума на потенциальной кривой, рассчитанной в приближении ОХФ, а при увеличении межатомного расстояния его энергия стремится к сумме энергий нейтральных атомов натрия и хлора (кривая $2^1\Sigma$ на рис. 23.3).

Пересечение этих кривых происходит при межатомном расстоянии Na—Cl, равном приблизительно 6 \AA . Причина пересечения кроется в том, что не учтена возможность взаимодействия ионной и ковалентной структур. Это взаимодействие можно учесть методом конфигурационного взаимодействия (рис. 23.3б).

Потенциальная кривая для состояния $1^1\Sigma$ на межатомных расстояниях, меньших 8 \AA , практически совпадает с потенциальной кривой, полученной в однодетерминантном приближении. В то же время потенциальная кривая для состояния $2^1\Sigma$ изменяется очень сильно, в частности она становится связывающей, хотя и с очень растянутым минимумом. Кривые не пересекаются, что является характерным признаком *адиабатических* кривых.

Расчеты методом КВ показывают, что вблизи точки пересечения диабатических кривых (рис. 23.3а) происходит изменение характера основного и возбужденного состояний. При расстояниях, больших $5,2 \text{ \AA}$, низшему состоянию соответствует ковалентная, а возбужденному — ионная структуры. Этот переход происходит очень резко, что хорошо видно из графика на рисунке 23.4. Приведенная на нем кривая показывает, что при $R(\text{Na—Cl}) = 2,24 \text{ \AA}$ наблюдается перенос электрона с иона хлора на катион

натрия, а в дальнейшем происходит плавное уменьшение зарядов на атомах до $q = 0$ на больших расстояниях.

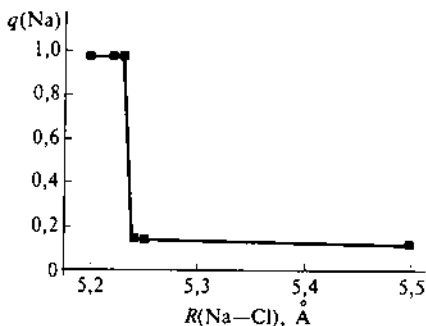


Рис. 23.4

Эффективный заряд на атоме натрия в молекуле NaCl как функция межатомного расстояния

Многоатомные молекулы. В многоатомных молекулах пересечения потенциальных поверхностей допустимы независимо от их симметрии. Особый интерес представляют собой *конические пересечения* (conical intersections).

Рассмотрим точку пересечения двух потенциальных поверхностей. Поместим начало координат в точку пересечения и обозначим волновые функции в этой точке для состояний, соответствующих двум поверхностям как Ψ_1^0 и Ψ_2^0 . Запишем гамильтониан системы вблизи точки пересечения в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} \right) \delta x_i + \dots,$$

где δx_i — малые смещения по координатам. Матричные элементы гамильтониана выглядят следующим образом:

$$H_{ik} = U_0 \cdot \delta_{ik} + \sum_l \left\langle \Psi_i^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_k^0 \right\rangle \delta x_l,$$

где U_0 — значение энергии в точке пересечения. Введем вектор с тремя компонентами

$$\xi_l = \frac{1}{2} \left[\left\langle \Psi_1^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_1^0 \right\rangle + \left\langle \Psi_2^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_2^0 \right\rangle \right],$$

$$\zeta_l = \frac{1}{2} \left[\left\langle \Psi_1^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_1^0 \right\rangle - \left\langle \Psi_2^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_2^0 \right\rangle \right],$$

$$\eta_l = \left\langle \Psi_1^0 \left| \frac{\partial H}{\partial x_l} \right| \Psi_2^0 \right\rangle.$$

Решая вековое уравнение для рассматриваемой двух-уровневой системы, получим выражение для энергий, в которые входят скалярные произведения введенного вектора и вектора смещения δ :

$$E = U_0 + \xi \cdot \delta \pm [(\xi \cdot \delta)^2 + (\eta \cdot \delta)^2]^{1/2} = \\ = \bar{E} \pm [(\xi \cdot \delta)^2 + (\eta \cdot \delta)^2]^{1/2}.$$

Это уравнение двойного конуса с вершиной в точке $E = \bar{E}$ в координатах $X_1 = \xi \cdot \delta$ и $X_2 = \eta \cdot \delta$ (рис. 23.5). Поэтому такие пересечения называют *коническими*. Ранее было известно всего несколько примеров конических пересечений (включая случай молекулы HNO , который будет разобран ниже). В последнее десятилетие теоретические исследования, а особенно интенсивное экспериментальное изучение механизмов фотохимических реакций, показали, что конические поверхности — весьма распространенное явление и что без их учета зачастую невозможно понять наблюдаемые направления протекания реакций. В точках конических пересечений возможен безызлучательный переход в основное или в другое возбужденное состояние.

Рассмотрим схему (рис. 23.6), на которой изображены две поверхности, пересекающиеся в точке CI (Conical Intersection). Возбуждение молекулы происходит при сохранении исходной геометрической структуры (франк-кондоновский переход, $R \rightarrow FC$). После возбуждения происходит релаксация геометрической структуры с переходом в метастабильное возбужденное состояние M^* , а затем (с преодолением активационного барьера) — в точку CI через переходное состояние TS . Из точки конического пересечения возможно как возвращение в исходное состояние R , так и образование фотопродуктов P и P' . Вероятности этих процессов зависят от формы потенциальной поверхности основного состояния (наличие «долин», связывающих точку CI с фотопродуктами, значения градиентов вдоль линий $CI-R$, $CI-P$, $CI-P'$).

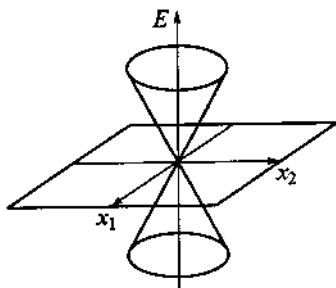


Рис. 23.5

Коническое пересечение потенциальных поверхностей

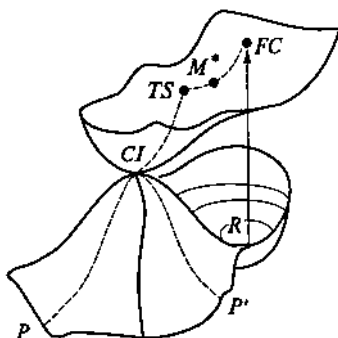


Рис. 23.6

Схема движения по потенциальной поверхности возбужденного состояния при наличии конического пересечения

Конические пересечения в трехатомных молекулах. Рассмотрим коническое пересечение в трехатомных системах на примере молекулы HNO . Равновесная геометрия молекулы — уголковая. В случае линейной конфигурации существует пересечение потенциальных кривых двух состояний — 1¶ и ${}^1\Delta$. Это пересечение допустимо, так как эти состояния относятся к разным неприводимым представлениям точечной группы $C_{\infty v}$. На рисунке 23.7 показана зависимость энергий этих состояний от межатомного расстояния $\text{N}-\text{H}$ (длина связи $\text{N}-\text{O}$ фиксирована). При изгибании молекулы (переход к точечной группе C_2) происходит расщепление этих состояний на компоненты с симметрией A' и A'' . Взаимодействие между симметричными

компонентами $A'(\Pi)$ и $A'(\Delta)$ приводит к взаимному отталкиванию потенциальных поверхностей, которые приобретают вид двух конусов, соединенных вершинами в точке пересечения. То же самое происходит и с потенциальными поверхностями симметрии A'' (на рис. 23.7 не показана).

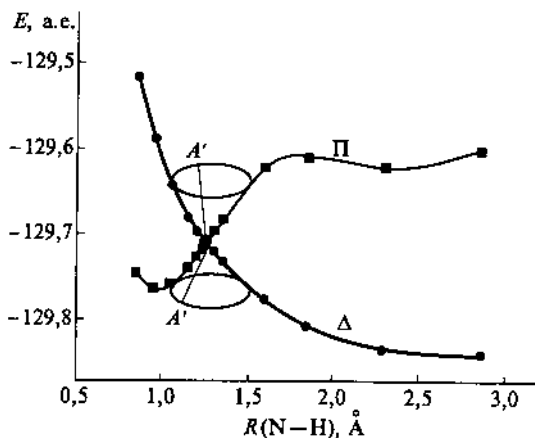


Рис. 23.7

Коническое пересечение в молекуле HNO

23.3. МЕТОДЫ НАХОЖДЕНИЯ ОСОБЫХ ТОЧЕК И КОНИЧЕСКИХ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ

В последние годы произошла настоящая революция в практике квантово-химических расчетов молекулярных структур. Если ранее расчеты производились, как правило, для систем с фиксированной геометрической структурой, построенной на основе экспериментальных данных, то сейчас правилом стало производить расчет с полной оптимизацией геометрической структуры в выбранном базисе. Расчет производится обычно в приближении ССП, методом MP2 или методом функционала плотности. Для проверки того, что полученная структура соответствует минимуму на потенциальной поверхности, дополнительно рассчитывается колебательный спектр молекулы. Таким образом, оптимизация геометрии молекулы и расчет колебательного спектра стали рутинными процедурами в квантово-химических расчетах молекул. Поэтому необхо-

димо хотя бы коротко описать методы, используемые при поиска минимума или переходного состояния и при расчете гессиана.

Наиболее эффективными процедурами минимизации являются те, которые основаны на методе Ньютона — Рафсона, описанном в главе 17.

Сходимость квазиньютоновских методов лучше всего в том случае, если исходное приближение достаточно близко к искомой точке стационарности. Если выбор исходного приближения неудачен, то чаще всего рассматриваемые методы приводят в ближайшую критическую точку, не обязательно соответствующую глобальному минимуму. При выборе начального приближения разумно использовать имеющиеся экспериментальные сведения, в том числе о типичных для данных групп длинам связи и валентным углам.

Более сложны процедуры поиска седловых точек (вообще точек с порядком, большим нуля). В этих случаях поиск ведется по нескольким направлениям, по некоторым производится минимизация, по одной из которых производится максимизация (т. е. поиск максимума), а по остальным $N - 1$ ортогональным к первому — минимизация полной энергии. Это существенно осложняет алгоритм расчета и не всегда гарантирует нахождение стационарной точки заданного порядка. Вообще, в любом случае необходимо проверить порядок найденной точки путем расчета колебательного спектра (глава 24). Кроме того, в случае поиска переходного состояния необходимо дополнительно убедиться, что путь реакции, проходящий через эту точку, действительно связывает заданные реагенты и продукты. Это требование привело к разработке методов поиска таких состояний и их исследования (глава 27).

Остановимся теперь на некоторых аспектах расчета градиента полной энергии.

Рассмотрим наиболее простой случай расчета системы с замкнутой оболочкой ограниченным методом Хартри — Фока. Полная электронная энергия записывается следующим образом:

$$E_{\text{элек}} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} \{2[ii | jj] - [ij | ji]\}.$$

Для вычисления градиента полной энергии и гессиана необходимо рассчитать первые и вторые производные полной энергии по ядерным координатам. Запишем выражение для производной полной энергии по координате a :

$$\frac{\partial E_{\text{элек}}}{\partial a} = 2 \sum_i \frac{\partial h_{ii}}{\partial a} + \sum_{ij} \left\{ 2 \frac{\partial [ii | jj]}{\partial a} - \frac{\partial [ij | ji]}{\partial a} \right\}.$$

Матричные элементы h_{ii} и $[ii|jj]$, $[ij|ji]$ рассчитывается в базисе молекулярных интегралов, которые являются линейными комбинациями базисных функций (для краткости будем называть их атомными орбиталями). Поэтому эти матричные элементы выражаются через коэффициенты молекулярных орбиталей и интегралы, вычисленные в базисе атомных орбиталей, например

$$h_{ii} = \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} h_{\mu \nu} \equiv \sum_{\mu, \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} \int \chi_{\mu} \hat{h} \chi_{\nu} dv.$$

Поэтому производная от матричного элемента h_{ii} записывается следующим образом:

$$\frac{\partial h_{ii}}{\partial a} = \sum_{\mu, \nu} \left\{ \frac{\partial c_{\mu i}}{\partial a} c_{\nu i} h_{\mu \nu} + c_{\mu i} \frac{\partial c_{\nu i}}{\partial a} h_{\mu \nu} + c_{\mu i} c_{\nu i} \frac{\partial h_{\mu \nu}}{\partial a} \right\}. \quad (23.1)$$

Последний член в формуле (23.1) — это производная от интеграла, которая может быть взята обычным образом, если известны функции, входящие в интеграл. Однако необходимо еще вычислить производные от коэффициентов в молекулярных орбиталях. Для этого проанализируем изменение этих коэффициентов при изменении координаты a , δa , которое мы будем рассматривать как малое возмущение. Изменения коэффициентов МО, как обычно, выразим через коэффициенты невозмущенной МО:

$$c'_{\mu i} = c_{\mu i} + \delta a \sum_k U_{ki}^a c_{\mu k} + \frac{1}{2} \delta a^2 \sum_k U_{ki}^{aa} c_{\mu k} + \dots$$

Здесь (как и в последующих формулах) суммирование проводится по *всем* молекулярным орбиталям (занятым и виртуальным).

Сравнивая полученное выражение с разложением в ряд Тейлора

$$c'_{\mu i} = c_{\mu i} + \delta a \frac{\partial c_{\mu k}}{\partial a} + \frac{1}{2} \delta a^2 \frac{\partial^2 c_{\mu k}}{\partial a^2} + \dots,$$

получаем выражения для производных коэффициентов МО по координатам:

$$\frac{\partial c_{\mu k}}{\partial a} = \sum_k U_{ki}^a c_{\mu k},$$

$$\frac{\partial^2 c_{\mu k}}{\partial a \partial b} = \sum_k U_{ki}^{ab} c_{\mu k}.$$

Таким образом, задача нахождения производных коэффициентов молекулярных орбиталей по координатам ядер сводится к задаче о нахождении матриц U^a , U^{ab} . Используя условие диагональности матрицы оператора Фока и условия ортогональности молекулярных орбиталей, можно получить систему уравнений для нахождения элементов этих матриц

$$(\epsilon_j - \epsilon_i)U_{ij}^a - \sum_k \sum_l^{\text{вирт. дв.зан.}} A_{ij,kl} U_{kl}^a = B_{0,ij}^a, \quad (23.2)$$

где

$$A_{ij,kl} = 4[ij|kl] - [ik|jl] - [il|jk],$$

$$B_{0,ij}^a = F_{ij}^a - S_{ij}^a \cdot \epsilon_j - \sum_k \sum_l^{\text{дв.зан. дв.зан.}} S_{kl}^a (2[ij|kl] - [ik|jl]),$$

$$F_{ij}^a = h_{ij}^a + \sum_k^{\text{дв.зан.}} (2[ij|kk]^a - [ik|jk]^a),$$

$$S_{ij}^a = \sum_{\mu\nu}^{AO} c_{\mu i} c_{\nu j} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial a}.$$

Верхним индексом a обозначены производные интегралов по декартовой координате a , в качестве примера приведено развернутое выражение для производной интеграла перекрывания.

Система уравнений (23.2) называется связанными возмущенными уравнениями Хартри — Фока (Coupled Perturbed Hartree — Fock (CPHF) equations). Размер системы уравнений равен произведению числа дважды занятых орбиталей на число однократно занятых орбиталей, а решение системы уравнений производится итерационными методами.

Расширение знаний о природе и роли конических пересечений привело к включению в ряд программных комплексов (в том числе в GAUSSIAN и GAMESS) процедуры их поиска. В некотором смысле эта процедура похожа на поиск седловых точек. Напомним, что выделяется координата, по которой будет происходить поиск максимума энергии при одновременном поиске минимума в пространстве остальных координат. В случае конических пересечений выделяют две координаты X_1 и X_2 , одна из которых соответствует разности градиентов энергии, а другая — недиагональный матричный элемент градиента. Эти координаты определяют пространство ветвления (branching space), остальные координаты $\{X_3, X_4, \dots, X_n\}$ образуют $n - 2$ мерное пространство пересечения. В этом пространстве градиент полной энергии в ходе оптимизации энергии возбужденного состояния стремится к нулю, однако в точке пересечения производные от энергии по X_1 и X_2 не равны нулю. Поиск пересечения идет для достижения следующих условий:

$$E_2 - E_1 = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial E}{\partial X_3} = \frac{\partial E}{\partial X_4} = \dots = \frac{\partial E}{\partial X_n} = 0. \quad (2)$$

В программе GAMESS реализован другой метод поиска конических пересечений. Очевидно, что по мере приближения к точке пересечения разность энергий двух состояний уменьшается, стремясь к нулю, то можно обеспечить достижения условия (1) путем минимизации квадрата разности энергий с градиентом \mathbf{f} с одновременной минимизацией энергии по координатам X_3, X_4, \dots, X_n (с градиентом \mathbf{g}). Это позволяет объединить поиск по условиям (1)–(2), оптимизируя градиент $\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{f}$. Расчет производится методом функционала плотности.

В программном комплексе GAUSSIAN09 поиск конических пересечений производят в приближении CASSCF, причем оптимизация МО производится с усреднением по состояниям. Это делается для того, чтобы оба состояния, потенциальные поверхности которых пересекаются, описывались с одинаковой точностью.

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ

24.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

Равновесная геометрическая структура молекулы, содержащей N атомов, характеризуется тем, что все производные полной энергии по координатам атомов (атомных ядер) равны нулю

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (24.1)$$

Будем проводить рассмотрение в декартовой системе координат. Индекс i фактически содержит две характеристики: номер атома и указание на одну из координат — x , y и z . В ближайшей окрестности точки, соответствующей оптимизированной геометрической структуре, полная энергия системы может быть разложена в ряд Тейлора

$$E(R) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j +$$

+производные более высоких порядков.

Здесь E_0 — энергия молекулы при равновесной геометрии, R — полный набор координат ядер. Второй член, линейный по смещениям ядер, равен нулю вследствие равенства (24.1). Третий член, согласно теореме Гельмана — Фейнмана, выражается через производные от потенциальной энергии; кроме того, в главе 22 показано, что $E(R)$ представляет собой потенциал, в котором происходит движение атомных ядер. Хотя этот потенциал получен путем квантово-химического расчета, его происхождение несущественно для решения задачи о движении ядер, равно как и подход к этой задаче — классически или с использованием методов квантовой механики (например, методом волновых пакетов, см. главу 29).

В гармоническом приближении

$$E(R) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(R)}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j.$$

Вторые производные от потенциальной энергии образуют матрицу *силовых постоянных*

$$F_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V(R)}{\partial x_i \partial x_j}.$$

Задача о движении точечных масс M_i в поле $V(R)$ проще всего может быть решена с использованием уравнений движения

$$\frac{\partial \vec{p}_i}{\partial t} = \vec{F}_i = -F_{ii}x_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}x_j. \quad (24.2)$$

В этом уравнении \vec{F}_i — сила, действующая на ядро i , а под x_i , x_j будем понимать смещения ядер от положений равновесия. Напомним, что

$$\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i = m_i \cdot \frac{\partial x_i}{\partial t}.$$

Введем новые переменные $q_i = \sqrt{m_i} \cdot x_i$. Тогда уравнение (24.2) приобретет вид

$$\frac{\partial^2 q_i}{\partial t^2} = -f_{ii} \cdot q_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_{ij} \cdot q_j,$$

где

$$f_{ij} = \frac{F_{ij}}{\sqrt{m_i} \cdot \sqrt{m_j}}$$

— элементы матрицы *масс-взвешенных* силовых постоянных. Пусть L_q — преобразование, диагонализующее матрицу масс-взвешенных силовых постоянных. Эта матрица связывает переменные q и новые «координаты» Q , в базисе которых новая матрица λ_{ij} диагональна, следующим образом:

$$q_i = \sum_{\mu=1}^{3N} (L_q)_{\mu i} Q_{\mu}. \quad (24.3)$$

Координаты Q_{μ} называют *нормальными* координатами. Поскольку при переходе к нормальным координатам матрица силовых постоянных становится диагональной, для каждой координаты Q_{μ} имеется уравнение, не связанное с уравнениями для других нормальных координат:

$$\frac{\partial^2 Q_\mu}{\partial^2 t} = -\lambda_{\mu\mu} \cdot Q_\mu \equiv -\lambda_\mu \cdot Q_\mu.$$

Для вещественных переменных решение этого уравнения имеет вид

$$Q_\mu(t) = Q_\mu^0 \cdot \sin(\sqrt{\lambda_\mu} \cdot t) = Q_\mu^0 \cdot \sin(2\pi\nu_\mu \cdot t) = Q_\mu^0 \cdot \sin(\omega_\mu \cdot t).$$

Периодическому изменению нормальных координат во времени соответствуют *нормальные* колебания. Движение координат ядер ($x_i(t) = q_i(t)/\sqrt{m_i}$) в ходе колебания определяется, согласно уравнению (24.2), элементами матрицы L_q , которые, следовательно, определяют *форму нормальных колебаний*.

Таким образом, последовательность действий при расчете колебательного спектра следующая.

1. Оптимизация геометрической структуры молекулы.
2. Расчет (аналитически или численными методами) матрицы вторых производных энергии по ядерным координатам.
3. Переход к масс-взвешенной матрице вторых производных.
4. Диагонализация полученной матрицы.
5. Расчет частот нормальных колебаний.

При работе в декартовых координатах имеется $3N$ переменных и соответственно должно быть $3N$ колебательных координат. Между тем колебательные движения ядер около положения равновесия не должны зависеть от поступательного движения молекулы в пространстве и от ее вращения как целого. Всего имеется $3N-6$ ($3N-5$ в случае линейных молекул) независимых внутренних координат, остающиеся 6 координат используются для описания поступательного (3 координаты) и вращательного (3 координаты) движений молекулы. Как следствие этого, при диагонализации матрицы силовых постоянных должны появиться 6 собственных значений, равных нулю. На практике вместо нулей получают 6 малых собственных значений (среди которых могут быть и близкие к нулю комплексные величины). В случае линейных молекул число внутренних координат равно $3N-5$. Для описания колебаний используют *внутренние колебательные координаты* молекулы (отклонения межатомных расстояний, валентных углов, диэдрических углов от их равновесных значений).

Колебательный спектр молекулы воды. В качестве примера рассмотрим расчет колебательного спектра молекулы воды. Расчет выполнен ограниченным методом Хартри — Фока в базисе 6-311++G** (с поляризующими и диффузными функциями на всех атомах). Получены следующие равновесные значения координат (в ангстремах):

	X	Y	Z
o	0,0000000000	0,0000000000	0,0005503895
h1	-0,7527656276	0,0000000000	0,5656324605
h2	0,7527656276	0,0000000000	0,5656324605

Рассчитанные длины связей О—Н равны 0,941 Å, валентный угол Н—О—Н — 106.2°.

Матрица вторых производных (в атомных единицах) приведена в таблице 24.1.

Матрица симметрична, все производные с участием координат Y равны нулю. В результате расчетов по пунктам (3–5) получены следующие значения частот (в см^{-1}), интенсивностей переходов в инфракрасном спектре и матрица форм нормальных колебаний (L_q) (табл. 24.2).

Каждый столбец соответствует некоторому нормальному колебанию. Первые шесть «частот» слегка отличаются от нуля, что является следствием приближений, сделанных в ходе расчета (неточность в определении равновесной геометрии, неточности в расчете гессiana, ошибки, связанные с представлением чисел в ЭВМ и др.). Нетрудно видеть, что «колебание» номер один соответствует движению молекулы как целого вдоль оси x и т. д.

Рассмотрим колебание номер 7 (с частотой 1725,8 см^{-1}). Числа, стоящие в соответствующем столбце, определяют смещения ядер вдоль координат X , Y и Z в процессе изменения нормальной координаты Q_7 (т. е. в ходе данного нормального колебания). Так, если мы примем $Q_7 = 1$ (некоторых единиц, например нанометров), то атом кислорода слегка сместится по оси Z вниз, в сторону отрицательных значений Z на величину 0,0067 нм (что необходимо для сохранения положения центра масс молекулы), а оба атома водорода сместятся вверх по оси Z на 0,0538 нм, но один из них сдвинется по оси X вправо на 0,0411 нм ($\Delta X = 0,0411$), а другой — на такую же величину влево ($\Delta X = -0,0411$).

Таблица 24.1

Матрица силовых постоянных молекулы воды
в декартовых координатах

	X_o	Y_o	Z_o	X_{ii}	Y_{ii}	Z_{ii}	X_{iz}	Y_{iz}	Z_{iz}
X_o	0,813	0.	0.	-0,407	0.	-0,305	-0,407	0.	0,305
Y_o	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
Z_o	0.	0.	0,530	-0,242	0.	-0,265	-0,242	0.	-0,265
X_{ii}	-0,407	0.	-0,242	0,438	0.	0,273	-0,032	0.	-0,032
Y_{ii}	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
Z_{ii}	-0,305	0.	-0,265	0,273	0.	0,247	0,032	0,0	0,018
X_{iz}	-0,407	0.	0,242	-0,032	0.	0,032	0,438	0.	-0,273
Y_{iz}	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
Z_{iz}	0,305	0.	0,265	0,032	0.	0,018	0,273	0.	0,247

Таблица 24.2
Результаты расчета колебательного спектра молекулы воды (декартовы координаты)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Частота, см^{-1}	0,01	0,03	0,04	4,89	10,05	16,91	1725,8	4141,8	4243,9
Интенсивность	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	8,4	2.	0,6	2,1
O	X	0,000	0,000	0,000	0,047	0,000	0,000	0,000	0,068
	Y	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,083	0,000	0,000	0,000
	Z	0,000	0,235	0,000	0,000	0,000	-0,067	0,048	0,000
H1	X	0,234	0,000	0,000	-0,384	0,000	0,411	0,571	0,541
	Y	0,000	0,234	0,000	0,000	0,664	0,000	0,000	0,000
	Z	-0,002	0,000	0,235	-0,575	0,000	0,538	-0,387	-0,406
H2	X	0,234	0,000	0,000	-0,384	0,000	-0,411	-0,571	0,541
	Y	0,000	0,234	0,000	0,000	0,664	0,000	0,000	0,000
	Z	0,002	0,000	0,235	0,575	0,000	0,538	-0,387	0,406

Это движение для нормального колебания Q_7 показано на рисунке 24.1. При вдвое меньшем изменении координаты Q_7 ($Q_7 = 0,5$) сдвиги атомов вдоль координат также будут вдвое меньше. Как видно, это колебание соответствует изменению валентного угла Н–О–Н (деформационное колебание). Аналогичные схемы могут быть построены и для нормальных колебаний Q_8 и Q_9 (рис. 24.1). Эти нормальные колебания происходят практически вдоль линий связей О–Н. В одном из них атомы водорода одновременно удаляются от атома кислорода (симметричное валентное колебание), в другом — один атом Н удаляется от атома кислорода, в то время как другой приближается к нему (антисимметричное валентное колебание).

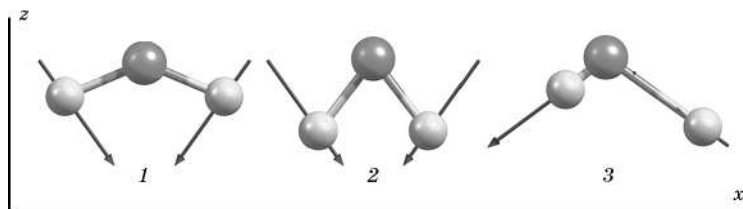


Рис. 24.1

Нормальные колебания молекулы воды:

1 — Q_8 ; 2 — Q_9 ; 3 — Q_7 .

Представление матрицы L_q в декартовых координатах не очень удобно для интерпретации полученных результатов. Поэтому практически во всех программных комплексах для проведения квантово-химических расчетов предусмотрена возможность расчета молекулярных колебаний в естественных колебательных координатах. Для этого после расчета гессиана производится переход от матрицы вторых производных к этой же матрице во внутренних координатах, для чего необходимо знать, как эти координаты выражены через декартовы. В итоге элементы матрицы L_q показывают, как изменяются внутренние координаты при изменении нормальных координат в ходе колебаний.

В случае молекулы воды имеются $3N - 6 = 3$ внутренние координаты (длины связей $O-H_1$ и $O-H_2$ и валентный угол H_1-O-H_2), оптимизированные значения которых приведены выше. Матрица нормальных колебаний приведена в таблице 24.3

Таблица 24.3

**Матрица форм нормальных колебаний молекулы воды
в естественных колебательных координатах**

Нормальное колебание	Q_7	Q_8	Q_9
Частота (см^{-1})	1725,8	4141,9	4243,9
Связь $O-H_1$	0,035	0,719	0,732
Связь $O-H_2$	0,035	0,719	-0,732
Валентный угол H_1-O-H_2	0,823	-0,007	0.

Значения элементов матрицы L_q полностью согласуются с результатами проведенного выше анализа. Видно, что вклад валентных колебаний в Q_7 ничтожно мал, так что это колебание сводится к изменению валентного угла. С другой стороны, вкладом изменений валентного угла в Q_8 и Q_9 можно пренебречь. Как видно, разделение колебаний на валентные и деформационные в данном случае полностью оправдано.

Зависимость качества расчета от метода и атомного базисного проиллюстрирована в таблице 24.4. Все расчеты можно разделить на две группы: метод самосогласованного поля (Хартри — Фока) и методы, учитывающие электронную корреляцию (MP2, функционала плотности). Частоты, полученные в ССП расчетах, заметно выше экспериментальных. Введем *масштабирующий* множитель, равный среднеквадратичному (взвешенному по всем нормальным колебаниям) отношению экспериментальных значений колебательных частот к рассчитанным. Если значения масштабировющего множителя известны, то можно надеяться, что, умножив расчетные значения частот на этот множитель, мы получим (в среднем) значения, близкие к экспериментальным. Для ССП расчетов практически независимо от базиса масштабированный множитель равен 0,900. Среднеквадратичное отклонение, показывающее зависимость результатов от

базиса (меняющегося в табл. 24.4 в широких пределах), равно 0,012. Для группы расчетов методом B3LYP соответствующие величины равны 0,967 и 0,002, т. е. усредненные по нормальным колебаниям результаты расчета относительно слабо зависят от базиса. Для методов SVWN и MP2 масштабирующие множители равны, соответственно 0,974 и 0,948.

Аналогичные результаты были получены многими авторами. Так, в работе Холлза, Велковской и Шлегеля (Theor. Chim. Accounts, 105 (2001) 413) на основе расчетов колебательных частот 111 соединений атомов 1-го и 2-го периодов в широком базисе pVTZ были получены следующие значения масштабирующих множителей: ССП — 0,9066, MP2 — 0,9649, B3LYP — 0,9726, SVWN — 0,9946. Средние стандартные отклонения расчетных значений от экспериментальных составляют 40–70 см⁻¹. Авторы рассматривают метод B3LYP в использованном базисе в качестве оптимального для расчетов колебательных спектров, дающего хорошие результаты при умеренных затратах машинных ресурсов. Отметим, что во многих руководствах предлагается использовать значение масштабирующего множителя для хартри-фоковских расчетов, равное 0,893.

Масштабирующие множители для расчетов разного типа вместе с литературными ссылками имеются на сайтах: <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vsf.asp> и <http://srdata.nist.gov/cccbdb/vibscale.asp>.

Колебательный спектр 2,2'-бипиридила. Рассмотрим в качестве примера расчет колебательного спектра более сложной молекулы — молекулы 2,2'-бипиридила (табл. 24.5, рис. 24.2).

Как и в случае молекулы воды оба расчета методом функционала плотности дают практически одинаковые результаты (среднеквадратичное отношение частот 6-31G* и cc-pvDZ равно 1,003±0,009), частоты, полученные в приближении ССП, в среднем выше на 7%.

На рисунке 24.3 показаны рассчитанный и полученный экспериментально спектры 2,2'-бипиридила. Расчет достаточно хорошо передает форму спектра, хотя соотношение между интенсивностями полос передается лишь качественно.

Таблица 24.4

Результаты расчетов геометрических параметров (длины связей — в нанометрах, углы — в градусах) и колебательных частот (см^{-1}) молекулы воды в зависимости от базиса и метода расчета

Метод	ССП	ССП	ССП	MP2	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	SVWN	Экспер.
Базис	6-31G	6-31G*	6-31+ +G**	6-31G**	6-31G*	B3LYP	B3LYP	B3LYP	B3LYP	aug-cc- pVTZ	cc-pVTZ	—
R(O—H)	0,09493	0,09473	0,09413	0,09690	0,09686	0,09686	0,09613	0,09605	0,09618	0,09692	0,09692	0,09572
$\angle \text{H—O—H}$	111,6	105,5	106,2	104,0	103,6	102,7	104,5	104,8	105,2	104,4	104,4	104,5
ν_i	1735,9	1826,7	1725,8	1785,5	1713,1	1658,6	1639,4	1633,0	1626,1	1653,3	1653,3	1594,8
ν_z	3992,9	4070,2	4141,9	3774,8	3729,8	3752,3	3800,9	3808,6	3796,4	3733,3	3733,3	3656,6
ν_s	4150,1	4188,3	4243,9	3916,2	3851,6	3853,8	3901,1	3909,8	3899,7	3841,8	3841,8	3753,8

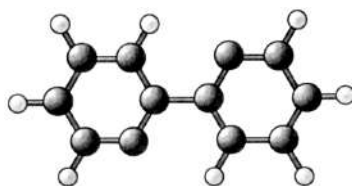


Рис. 24.2

Молекула 2,2'-бипиридила

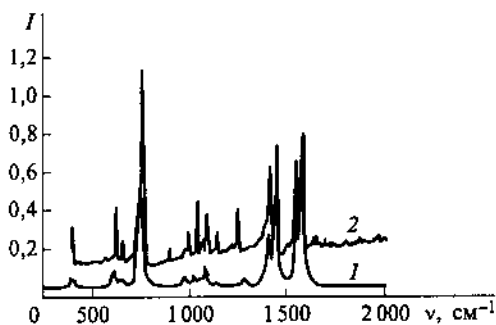


Рис. 24.3

Рассчитанный методом B3LYP (1) в базе *cc-pvDz* (масштабирующий множитель 0,9613) и полученный в эксперименте (2) колебательный спектр молекулы 2,2'-бипиридила

Таблица 24.5

Результаты расчетов колебательных частот (см^{-1}) и интенсивностей колебаний в ИК-спектрах для молекулы 2,2'-бипиридила

ССП, 6-32G*		B3LYP, 6-31G*		B3LYP, <i>cc-pvDZ</i>	
Частота	Интенс.	Частота	Интенс.	Частота	Интенс.
48,0	3,8	58,4	3,3	61,2	2,7
108,2	3,5	96,8	2,6	96,6	2,6
177,3	7,6	164,9	6,4	164,9	6,0
257,2	.0	228,3	.0	227,8	.0
355,8	.0	334,0	.0	333,8	.0
458,9	9,9	411,6	7,6	412,0	6,9
462,9	.0	418,7	.0	417,7	.0
476,7	.0	447,1	.0	447,2	.1
495,3	.2	449,5	.0	448,3	.0

Продолжение табл. 24.5

ССП, 6-32G*		B3LYP, 6-31G*		B3LYP, cc-pvDZ	
Частота	Интенс.	Частота	Интенс.	Частота	Интенс.
622,6	.0	572,7	.0	575,8	.0
674,4	.0	628,4	.0	625,4	.0
681,8	17,2	634,8	13,3	624,1	12,4
723,1	7,1	672,2	6,4	667,5	6,3
826,0	15,9	760,1	1,8	761,3	.0
839,0	.0	760,6	.0	763,4	.0
842,0	.0	778,4	81,6	778,2	74,7
859,7	108,9	786,0	.0	782,4	.0
919,8	.0	841,5	.0	849,5	.0
1018,5	3,3	922,5	1,7	924,2	.6
1028,8	.0	931,2	.0	933,3	.0
1093,1	8,3	977,2	.3	983,3	.4
1097,7	.0	982,5	.0	990,0	.0
1101,9	.1	1012,5	8,8	1009,5	8,0
1106,4	.0	1014,4	.0	1010,7	.0
1134,0	11,6	1016,3	.0	1026,5	.2
1139,9	.0	1016,5	.3	1026,5	.0
1140,2	1,3	1059,9	8,1	1056,8	8,6
1152,3	.0	1074,5	.0	1066,1	.0
1179,2	43,0	1096,4	6,0	1083,4	9,8
1185,3	.0	1121,9	16,7	1111,0	.0
1188,6	28,8	1126,3	.0	1111,5	15,9
1213,4	.0	1181,5	2,1	1157,9	2,3
1219,5	2,3	1181,7	.0	1158,4	.0
1315,4	.0	1293,4	.0	1284,1	.5
1325,2	11,0	1298,6	1,7	1287,2	.0
1413,9	1,0	1334,9	6,0	1329,4	.0
1430,1	.0	1340,0	.0	1330,5	7,0
1456,3	.0	1351,4	.0	1336,2	.0
1589,7	54,2	1465,1	38,0	1442,9	39,7
1617,6	.0	1491,6	.0	1474,3	.0

Продолжение табл. 24.5

ССП, 6-32G*		B3LYP, 6-31G*		B3LYP, cc-pvDZ	
Частота	Интенс.	Частота	Интенс.	Частота	Интенс.
1636,0	98,9	1506,1	76,1	1485,2	71,3
1672,8	.0	1529,5	.0	1512,9	.0
1766,3	74,5	1616,7	39,6	1608,5	39,7
1794,9	.0	1635,8	.0	1627,4	.0
1799,9	137,4	1646,5	.0	1639,9	91,8
1808,7	.0	1647,9	86,7	1641,0	.0
3360,4	35,6	3168,0	59,8	3149,3	52,5
3361,0	.0	3168,3	.0	3149,6	.0
3371,4	.0	3193,1	.0	3180,2	.0
3371,5	56,0	3193,2	28,6	3180,2	22,3
3395,4	62,1	3213,8	51,7	3201,3	39,4
3395,8	.0	3214,2	.0	3201,6	.0
3435,4	1,2	3243,3	2,9	3228,5	2,8
3435,8	.0	3243,9	.0	3229,2	.0

Современная квантовая химия позволяет достаточно уверенно производить расчет фундаментальных частот в колебательных спектрах даже больших молекул, в том числе и комплексов переходных металлов.

24.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛ

Расчет параметров химических реакций и теплофизических процессов требует знания энтальпии ($H(T)$) и энтропии ($S(T)$) каждого вещества. Как известно, термохимические функции вещества, находящегося в стандартном состоянии идеального газа, могут быть вычислены через статистические суммы молекул (атомов) по энергетическим состояниям и их производным:

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{kT}\right),$$

где ε_i — энергия i -го состояния молекулы, ε_0 — энергия ее низшего (основного) состояния, g_i — статистический вес (степень вырождения) i -го состояния, k — постоянная

Больцмана. Термодинамические функции, отнесенные к одному молю газа, состоящего из тождественных молекул и находящегося в стандартном состоянии, выражаются через сумму состояний и ее производными следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} S^\circ(T) &= R \ln \frac{Q(T)}{N} + RT \frac{\partial \ln Q(T)}{\partial T}, \\ H^\circ(T) &= H^\circ(0) + RT^2 \frac{\partial \ln Q(T)}{\partial T}, \\ C_p^\circ(T) &= RT^2 \frac{\partial^2 \ln Q(T)}{\partial T^2} + 2RT \frac{\partial \ln Q(T)}{\partial T}. \end{aligned}$$

Здесь $H^\circ(0)$ – энтальпия газа при $T = 0$.

В случае молекулярных систем статистическая сумма может быть записана в виде произведения сумм состояний по трансляционному, колебательному и вращательному видам движений. Используя соответствующие парциальные статистические суммы, можно получить вклады в энтальпию, энтропию и теплоемкость, отвечающие перечисленным видам движения. Полученные рабочие формулы приведены ниже.

$$S(T) = S_{\text{пост.}} + S_{\text{вращ.}} + S_{\text{колеб.}} + S_{\text{электр.}} - nR(\ln(nN) - 1),$$

$$S_{\text{пост.}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{(2\pi M k T)}{h^2} \right)^{3/2} \left(\frac{nRT}{R} \right) \right] \right\},$$

$$S_{\text{вращ.}} = nR \left[\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{\sqrt{\pi V_a V_b V_c}}{\sigma} \right) \right],$$

$$S_{\text{колеб.}} = nR \sum_{\alpha}^{3N-6} \left[U_{\alpha} \frac{1}{\exp(U_{\alpha} - 1)} - \ln(1 - \exp(-U_{\alpha})) \right],$$

$$S_{\text{электр.}} = nN \ln W,$$

$$H(T) = H_{\text{пост.}} + H_{\text{вращ.}} + H_{\text{колеб.}} + E_0 + RT,$$

$$H_{\text{пост.}} = H_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2} RT,$$

$$H_{\text{вращ.}} = RT \text{ (для линейных молекул),}$$

$$H_{\text{колеб.}} = N_0 \sum_{\alpha}^{3N-6} \frac{h\nu_{\alpha}}{\exp(U_{\alpha}) - 1},$$

$$C_{P,\text{пост.}} = \frac{5}{2}R,$$

$$C_{P,\text{вращ.}} = \frac{3}{2}R,$$

$$C_{P,\text{колеб.}} = EnR \sum_{\alpha}^{3N-6} \frac{g_{\alpha} U_{\alpha}^2 \exp(-U_{\alpha})}{(1 - \exp(-U_{\alpha}))^2}$$

Здесь $V_a = \frac{8\pi \cdot I_a \cdot k \cdot T}{h^2}$, $U_{\alpha} = \frac{h\nu_{\alpha}}{kT}$, n — число молей вещества, R — газовая постоянная, N_0 — постоянная Авогадро, M — масса молекулы, k — постоянная Больцмана, T — температура, P — давление, h — постоянная Планка, I_a — момент инерции, σ — число симметрии, ν_{α} — частота колебания, g_{α} — кратность вырождения колебания, W — кратность вырождения электронного состояния молекулы (как правило, равная единице), E_0 — электронная энергия (получается в квантово-химическом расчете).

Изменение энтальпии в результате химической реакции $A \rightarrow B$ (где A — реагенты, B — продукты) определяется по формуле

$$\Delta H(T) = H_B(T) - H_A(T) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in B} h\nu_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\beta \in A} h\nu_{\beta}.$$

Два последних члена в этой формуле — поправки на нулевую энергию колебаний (ZPE)

$$ZPE = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-6} h\nu_{\alpha}.$$

Расчет термодинамических характеристик молекулярных систем включен в основные квантово-химические программные комплексы (GAMESS, GAUSSIAN и др.).

ДВИЖЕНИЕ ЯДЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ

25.1. АДИАБАТИЧЕСКИЕ И ДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Обычно квантовую химию рассматривают как науку об электронном строении молекул. Действительно, значительная часть работ в области квантовой химии посвящена этой проблеме, но одновременно интенсивно развивалось и другое направление квантово-химических исследований, направленное на изучение движения ядерной подсистемы. Речь идет о разработке расчетных методов, позволяющих определить равновесную геометрию молекул, рассчитать колебательные спектры молекул, наметить пути изменения геометрической структуры, приводящие к химическим превращениям в рассматриваемой системе, оценить энергетику этих процессов. При решении таких задач молекулу необходимо рассматривать как целостную систему, включающую атомные ядра и электроны, состояние и динамику которой определяют взаимодействия частиц, из которых эта система построена. Поскольку движение атомных ядер, как и движение электронов, подчиняется законам квантовой механики, при построении гамильтониана молекулярной системы должны быть учтены частицы обоих типов. Понятно, что решение уравнения Шредингера с таким гамильтонианом является чрезвычайно сложной, практически неразрешимой задачей. Поэтому естественно обратиться к введению различного рода приближений, первое из которых должно заключаться в попытке разделения движения электронной и ядерной подсистем. Начав с решения электронной задачи, можно в дальнейшем использовать полученные решения для описания динамики тяжелой подсистемы. Очевидным доводом в пользу такого подхода является громадная — на три-четыре и более порядков — разница в массе атомных ядер и электронов. Электроны, как более легкие частицы, движутся гораздо быстрее ядер, и при изменении положения последних практически мгновенно «приспосабливаются» к новой ситуации. Поэтому в пер-

вом приближении можно рассматривать ядра как неподвижные, закрепленные в определенных точках пространства, а электроны — как движущиеся в поле статического ядерного остова. Этот метод был подробно рассмотрен в главе 22.

С таким взглядом тесно связан подход к рассмотрению химических реакций (для краткости мы включим сюда все процессы, так или иначе связанные с изменением координат атомных ядер в системе — химические превращения в обычном смысле этого слова, процессы рассеяния атомов и ионов на молекулах, процессы релаксации в возбужденных молекулах), который можно назвать адиабатической гипотезой (чтобы не путать с адиабатическим приближением). Гипотеза заключается в том, что считают, что движение системы происходит только по одной потенциальной поверхности, а состояние системы остается одним и тем же. Этому соответствует моделирование химических превращений путем анализа классического движения материальной точки по некоторой потенциальной поверхности. Как следствие, для выяснения механизма реакции производят расчет только одной потенциальной поверхности — как правило, основного состояния. Недостаток такого подхода очевиден — исходная система и продукты явно соответствуют разным внутренним состояниям системы, даже плавный переход от реагентов к продуктам реакции так или иначе сопровождается перестройкой электронной структуры. При этом исходное состояние может находиться в прямой генетической связи не с основным, а с возбужденным состоянием молекулы, расположение атомных ядер в которой соответствует ядерной конфигурации продуктов реакции. Это «родство» не может так или иначе не сказаться на ходе реакции — конечно, при условии, что существует некоторая связь между движением системы по разным потенциальным поверхностям. Эта связь реализуется через *неадиабатические* матричные элементы связи

$$\hat{\Lambda}_{\nu\mu} = \frac{\hbar^2}{2M} \left[\left\langle \Phi_\nu \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi_\mu \right. \right\rangle + 2 \left\langle \Phi_\nu \left| \frac{\partial}{\partial z} \Phi_\mu \right. \right\rangle \frac{\partial}{\partial z} \right].$$

Здесь функции Φ_μ — собственные функции электронного оператора Гамильтона, соответствующие различным

электронным состояниям молекулы. Роль этих матричных элементов будет подробнее обсуждена в дальнейшем изложении.

В последние годы (можно даже сказать — десятилетия) выяснилось, что эффекты, связанные с выходом за рамки адиабатического приближения, часто проявляются в спектроскопии, явлениях рассеяния, безызлучательных переходах, динамике систем в возбужденных состояниях, фотохимии адсорбированных молекул и т. д. Это вызвало новый интерес к теоретическому изучению таких явлений, в частности, разработке неэмпирических методов расчета этих матричных элементов связи, более подробному рассмотрению и классификации тех ситуаций, при которых наблюдается вырождение или почти вырождение электронных состояний, методам численного расчета динамики молекул при их движении по потенциальным поверхностям. Интересно, что такое явление, как ион-молекулярные столкновения, которое ранее изучалось в рамках теории рассеяния плоских волн на некотором центре, также стали рассматривать как протекающее с образованием квазимолекулярного комплекса. Это позволило применить всю технику, разработанную для расчета электронной структуры и потенциальных поверхностей молекул, и использовать известные приближения (например, адиабатическое). Одним из следствий новых теоретических разработок было широкое использование и дальнейшее уточнение концепции диабатических состояний.

История понятия диабатических состояний (и поверхностей) насчитывает более 70 лет, причем диабатические состояния заново «открывали» несколько раз. Среди авторов, которые способствовали разработке этой концепции в начале 1930-х гг., — Герцберг, Теллер, Ландау, Зинер. Особо следует отметить забытую на долгие годы работу Гельмана и Сыркина (1935), в которой понятие диабатических состояний введено в связи с некоторыми аномалиями в стерических факторах при протекании химических реакций. Эти авторы дали по сути дела вполне современное определение этих состояний как линейной комбинации собственных функций электронного гамильтониана, для которых связь через движение ядер пренебрежимо мала. Диагональные матричные элементы электронного гамильто-

ниана в базисе таких функций соответствуют адиабатическим потенциальным кривым. Эти кривые могут пересекаться там, где наблюдаются области псевдопересечения адиабатических кривых. Ненулевые недиагональные матричные элементы электронного гамильтониана в базисе адиабатических функций являются причиной переходов между такими состояниями. Из работ более позднего времени (1960–1970-е гг.) следует отметить работы Мак-Лачлана, Хоби, Лихтена, Левина и Смита.

Неадиабатические эффекты в движении ядерной подсистемы. Напомним, что полный гамильтониан молекулярной системы может быть представлен как сумма оператора кинетической энергии атомных ядер

$$\hat{T}_{\text{яд.}} = \sum_A \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A \right)$$

и электронного гамильтониана

$$\hat{H}_{\text{эл.}} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m\Delta_i} \right) - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}},$$

в который входит и энергия электростатического взаимодействия атомных ядер. Собственные функции $\Phi_\mu(r; R)$ электронного гамильтониана $\hat{H}_{\text{эл.}}$ получают как решения уравнения

$$\hat{H}_{\text{эл.}} \Phi_\mu(r; R) = E_\mu \Phi_\mu(r; R)$$

при фиксированных значениях координат ядер (совокупность которых обозначена буквой R). Запишем теперь точную полную волновую функцию молекулы как линейную комбинацию собственных функций электронного гамильтониана

$$\Psi_I(r, R) = \sum_\mu \chi_\mu^I(R) \Phi_\mu(r; R),$$

в которой зависящие от ядерных координат коэффициенты $\chi_\mu^I(R)$ имеют смысл волновых функций, описывающих движение ядерной подсистемы. Здесь индекс I нумерует колебательные и вращательные состояния молекулы. Подставляя выражение для полной функции в уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi(r, R) = W\Psi(r, R),$$

можно получить систему уравнений для нахождения волновых функций $\chi_\mu(R)$ (при этом мы временно опускаем индекс I):

$$(\hat{T}_{\text{яд.}} + E_\mu + \langle \Phi_\mu | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_\mu \rangle - W) \chi_\mu = \sum_v \langle \Phi_v | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_\mu \rangle + \sum_v \sum_{iA} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_v | \nabla_{iA} \Phi_\mu \rangle \cdot \nabla_{iA} \chi_v \right). \quad (25.1)$$

Здесь индексом iA обозначена i -я компонента координат ядра A .

Обычно начальное состояние не совпадает ни с одной из стационарных точек на потенциальной поверхности возбужденного состояния, поэтому геометрия системы с течением времени будет изменяться. Так как форма потенциальных поверхностей в реальных задачах достаточно сложна, решение задачи о ядерном движении производится численными методами. Такие методы весьма чувствительны к форме потенциала: например, в области вблизи псевдопересечения численные методы оказываются неприменимыми. В случае если имеется коническое пересечение, матричные элементы операторов связи оказываются сингулярными, что требует специального рассмотрения. Выход заключается в том, чтобы перейти к новому представлению, в котором потенциальные кривые являются достаточно гладкими, чтобы не привести к трудностям при решении задачи численными методами. Кроме того, желательно, чтобы взаимодействие между разными потенциальными поверхностями, определяемое неадиабатическими матричными элементами связи, было бы минимальным (или вообще отсутствовало). Эти два условия тесно связаны друг с другом. Поясним это на примере.

Предварительно оценим, в каких областях взаимодействие между поверхностями наиболее существенно. Производная от недиагонального матричного элемента электронного гамильтониана по некоторой координате q равна

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} \langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл.}} | \Phi_\mu \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Phi_v}{\partial q} | \hat{H}_{\text{эл.}} | \Phi_\mu \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл.}} | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл.}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle, \end{aligned}$$

где Φ_v , Φ_μ — собственные функции электронного гамильтониана. Учитывая это обстоятельство, а также эрмитовость оператора $\hat{H}_{\text{эл.}}$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial q} \langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл.}} | \Phi_\mu \rangle &= E_\mu \left\langle \frac{\partial \Phi_v}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle + E_v \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл.}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle = (E_v - E_\mu) \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл.}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle = 0 \end{aligned}$$

откуда следует

$$\left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle = \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл.}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle / (E_v - E_\mu).$$

Как видно, неадиабатические параметры связи велики в той области, где потенциальные поверхности или кривые подходят близко друг к другу, т. е. как раз вблизи точки избежания пересечения.

Итак, задача ставится следующим образом: найти такое унитарное преобразование $U(R)$ собственных функций электронного оператора, которые мы в дальнейшем будем называть адиабатическими и использовать для их обозначения индекс a ,

$$\Phi^d = U(R)\Phi^a,$$

чтобы в базисе новых, *adiaбатических* функций (с индексом « d ») матричные элементы

$$\left\langle \Phi_v^d | \frac{\partial \Phi_\mu^d}{\partial q} \right\rangle$$

обращались бы в ноль. Для того чтобы полная волновая функция системы $\Psi(r, R)$ оставалась бы инвариантной, волновые функции ядерного движения также должны быть преобразованы с помощью матрицы U^+ :

$$\chi^d = U^+(R)\chi^a.$$

Преобразована должна быть и диагональная матрица адиабатического потенциала V^a (соответствующая членам E_μ или $E_\mu + \langle \Phi_\mu | \hat{T}_{\text{яд.}} | \Phi_\mu \rangle$ в уравнении (25.1))

$$V^d = U^+(R)V^a U(R). \quad (25.2)$$

При этом уравнение Шредингера для нахождения волновых функций ядерной подсистемы приобретает вид системы уравнений

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_{\mu}^d = [\hat{T}_n + V_{\mu\mu}^d] \chi_{\mu}^d + \sum_{\mu \neq \nu} V_{\mu\nu}^d \chi_{\nu}^d.$$

Теперь связывание между различными потенциальными поверхностями осуществляется не за счет матричных элементов производных функций по координатам ядер, а за счет недиагональных элементов потенциала.

Рассмотрим преобразование (25.2) для простейшего случая взаимодействия двух потенциальных кривых (рис. 23.3). В этом случае преобразование (25.2) удобно записать в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1^d \\ \Psi_2^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\alpha(R) \sin\alpha(R) \\ -\sin\alpha(R) \cos\alpha(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1^a \\ \Psi_2^a \end{pmatrix}. \quad (25.3)$$

Требование равенства нулю матричных элементов

$$\left\langle \Phi_v^d \left| \frac{\partial \Phi_{\mu}^d}{\partial q} \right. \right\rangle$$

приводит к дифференциальному уравнению:

$$\left\langle \Phi_1^d \left| \frac{\partial \Phi_2^d}{\partial q} \right. \right\rangle + \frac{\partial}{\partial q} \alpha(R) = 0.$$

Учитывая, что матричные элементы связи отличны от нуля лишь в области, близкой к точке псевдопересечения, аппроксимируем их функцией Лоренца:

$$\left\langle \Phi_1^d \left| \frac{\partial \Phi_2^d}{\partial q} \right. \right\rangle = \frac{w_{12}/4}{(q - q_c)^2 - w_{12}^2/4},$$

где q_c — точка псевдопересечения, а w_{12} — малый параметр. В данном случае уравнение имеет аналитическое решение

$$\alpha(q) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{2(q - q_c)}{w_{12}} \right)$$

Если $q < q_c$, то значение члена в круглых скобках велико и

$$\arctan \left(\frac{2(q - q_c)}{w_{12}} \right) \approx \frac{\pi}{2},$$

т. е. $\alpha(q) \approx \frac{\pi}{2}$. При $q = q_c$ значение угла $\alpha(q)$ равно $\frac{\pi}{4}$, а при больших значениях координаты q угол $\alpha(q)$ равен нулю (рис. 25.1).

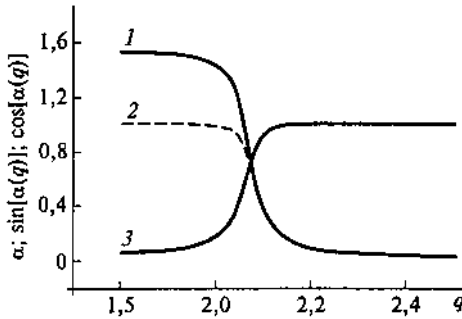


Рис. 25.1

К расчету параметров уравнения (25.3) для $q_c = 2,07$:

1 — $\alpha(q)$; 2 — $\sin[\alpha(q)]$; 3 — $\cos[\alpha(q)]$.

В таблице 25.1 представлена взаимосвязь между диабатическими и адиабатическими функциями и потенциалами.

Таблица 25.1

Связь диабатических и адиабатических функций и потенциалов для двухуровневой модельной задачи

$\alpha(q)$	Ψ_1^d	Ψ_2^d	V^d
$\pi/2$	Ψ_2^a	$-\Psi_1^a$	$\begin{pmatrix} V_2^a & 0 \\ 0 & V_1^a \end{pmatrix}$
$\pi/4$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1^a + \Psi_2^a)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_1^a + \Psi_2^a)$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} V_1^a + V_2^a & V_1^a - V_2^a \\ V_1^a - V_2^a & V_1^a + V_2^a \end{pmatrix}$
0	Ψ_1^a	Ψ_2^a	$\begin{pmatrix} V_1^a & 0 \\ 0 & V_2^a \end{pmatrix}$

Как видно, в точке пересечения диабатических потенциальных кривых

$$V_{1,2}^a = \frac{1}{2}(V_1^d + V_2^d) \pm V_{12}^d,$$

т. е. можно считать, что адиабатические потенциалы получены методом конфигурационного взаимодействия в базисе диабатических базисных функций. Такой подход согласуется с идеей, что диабатические функции являются упрощенными исходными приближениями для построения «правильных» адиабатических функций (и потенциальных поверхностей).

На рисунке 25.2 в увеличенном виде показана область вблизи точки псевдопересечения для адиабатических кривых двух электронных состояний. На рисунке 25.3 представлены диабатические кривые, полученные из адиабатических в результате преобразования (25.3), а также (в увеличенном масштабе) недиагональный матричный элемент V_{12}^d .

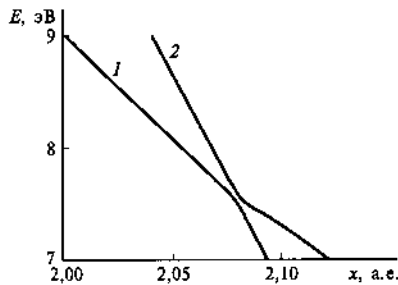


Рис. 25.2

Область вблизи точки псевдопересечения адиабатических кривых двух электронных состояний

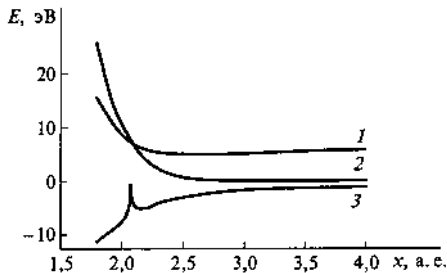


Рис. 25.3

Диабатические кривые, полученные из адиабатических в результате преобразования (25.3), и недиагональный матричный элемент V_{12}^d

Как видно, адиабатические кривые вблизи точки пересечения имеют перегибы, в то время как диабатические потенциалы — гладкие.

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В дальнейшем мы будем говорить о волновых функциях ядерной подсистемы как о *волновых пакетах*. Это понятие было введено в главе 5, причем имелась в виду волновая функция, которая описывает свободно движущуюся частицу, локализованную в пространстве. Вероятность найти частицу в точке x максимальна при $x = \hbar k_0 t / m$ и быстро спадает при удалении от этой точки, которая движется равномерно со скоростью $v = \hbar k_0 / m = p_0 / m$. В момент времени $t = 0$ эта волновая функция имеет вид

$$\Psi_{wp}(x, t = 0) = \frac{1}{\pi^{1/4} a^{1/2}} \times \exp\left[-\frac{(x)^2}{2a^2} + ik_0 x\right],$$

а при движении частицы происходит уширение волнового пакета.

В настоящее время понятию волнового пакета дается более широкое истолкование. Для того чтобы проиллюстрировать современный подход, рассмотрим колебательное движение с круговой частотой ω в одномерном потенциале

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}(x - x_0)^2, \quad (26.1)$$

минимум которого находится в точке x_0 . Волновая функция основного состояния такого осциллятора в момент времени t имеет вид

$$\Psi(x, t = 0) = (\sigma\pi^{1/2})^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} + ip_0 x\right), \quad (26.2)$$

где $\sigma = (\hbar/m\omega)^{1/2}$. Как видно, эта функция чрезвычайно похожа на функцию для свободно движущегося волнового пакета

$$\Psi_{wp}(x, t = 0) = \frac{1}{\pi^{1/4} a^{1/2}} \times \exp\left[-\frac{(x)^2}{2a^2} + ik_0 x\right],$$

что позволяет рассматривать ее также как своего рода волновой пакет. Но функция (26.2) — это собственная функция гамильтониана одномерного движения в потенциале (26.1) и поэтому от времени не зависит. Это значит, что соответствующий волновой пакет с течением времени

не меняет своего положения — его максимум все время находится в точке $x = x_0$.

Поставим теперь задачу следующим образом. Рассмотрим поведение системы, состояние которой в момент времени t описывается функцией гармонического осциллятора (26.3) в потенциале

$$V_0(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2,$$

минимум которого находится в точке $x = 0$, т. е. сдвинут по отношению к потенциалу (26.1) на величину $\Delta = x_0$. Поскольку функция (26.2) уже не будет собственной функцией нового гамильтониана $\hat{T} + V_0(x)$, то с течением времени состояние системы будет изменяться. Таким образом, возникает задача проследить за изменением состояния осциллятора со временем. Можно показать (Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. М. : Наука, 1981), что решение этой задачи имеет вид

$$\Psi(x, t) = (\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma^2} - \frac{x_0^2}{4\sigma^2} - \frac{p_0\sigma^2}{4\hbar^2} + \frac{ip_0x_0}{2\hbar} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{x_0}{\sigma} + \frac{ip_0\sigma}{\hbar} \right)^2 e^{-2i\omega t} + \left(\frac{x_0}{\sigma} + \frac{ip_0\sigma}{\hbar} \right) \frac{x}{\sigma} e^{-i\omega t} - \frac{i\omega t}{2} \right].$$

Более удобной является следующая запись этой функции

$$\Psi(x, t) = (\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} - \frac{x_0}{a} \cos \omega t - \frac{p_0\sigma}{\hbar} \sin \omega t \right)^2 + \right. \\ \left. + \frac{ix}{\sigma} = \left(\frac{p_0\sigma}{\hbar} \cos \omega t - \frac{x_0}{a} \sin \omega t \right) + \frac{ip_0x_0}{\hbar} \sin^2 \omega t + \right. \\ \left. + \frac{ix_0^2}{4\sigma^2} \sin 2\omega t - \frac{ip_0^2\sigma^2}{4\hbar^2} \sin 2\omega t - \frac{i\omega t}{2} \right].$$

Функция имеет вид волнового пакета с распределением вероятности по координате x

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{1}{\sigma^2} \left(x - x_0 \cos \omega t - \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t \right)^2 \right].$$

Максимум волнового пакета перемещается со временем по закону

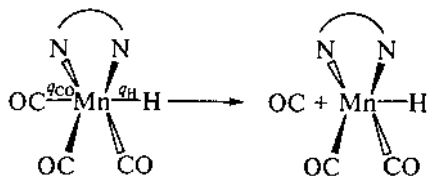
$$x = x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t, \quad (26.3)$$

т. е. волновой пакет совершает периодические движения (осциллирует) с частотой ω . Плотность вероятности быстро спадает при удалении от точки максимума. Таким образом, прослеживается полная аналогия между описанием движения *частицы* с помощью волновой функции, имеющей вид волнового пакета, и описанием *поведения системы, совершающей гармонические колебания*. Однако имеется и существенное различие: в то время как «обычный» волновой пакет при движении постепенно расплывается, «колебательный» волновой пакет сохраняет свою форму. Это делает модель, в которой сохраняется частота колебания, очень удобной для анализа процессов, происходящих в молекулярных системах.

В химических приложениях естественно сопоставить волновые пакеты колебательного типа, например, с состоянием двухатомной молекулы, колеблющейся с частотой ω , или с колебанием вдоль одной из нормальных колебательных координат q многоатомной молекулы. Напомним, что в последнем случае координата q соответствует отклонению положения ядер от равновесного для данной нормальной координаты положения, $q \equiv q - q_0$.

Рассмотрим несколько реальных процессов, которые могут быть промоделированы с помощью описанного формализма.

Процессы диссоциации комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$. В работе Ш. Даниел и др. (M. C. Heitz, D. Guillaumont, I. Cote-Bruand, C. Daniel, J. Organomet. Chem. 609 (2000) 66) была изучена динамика отрыва аксиальной группы CO от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$, где 1,4-диаза-1,3-бутадиен $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$.



Этот комплекс моделирует комплексы марганца с α -дииминовыми лигандами. Экспериментально было уста-

новлено, что при облучении видимым светом (500 нм) с большой вероятностью наблюдается реакция отщепления аксиальной группы CO. На рисунке 26.1 пунктирными линиями показана потенциальная поверхность возбужденного состояния c^1A' с переносом заряда с металла на лиганд ($d_{xz} \rightarrow \pi^*(\text{HDAB})$) как функция двух переменных: межатомных расстояний Mn–H (q_{H}) и Mn–CO (аксиальное) (q_{CO}). Сплошными линиями показана плотность вероятности для волнового пакета $\Psi(q_{\text{H}}, q_{\text{CO}})$. Как видно, происходит спонтанная диссоциация карбонильной группы, однако волновой пакет заметно делокализован также и по координате q_{H} , что объясняется неадиабатическим взаимодействием потенциальных поверхностей c^1A' и b^1A' (которая соответствует диссоциации с отрывом атома водорода). Процесс развивается очень быстро, в пределах десятков фемтосекунд.

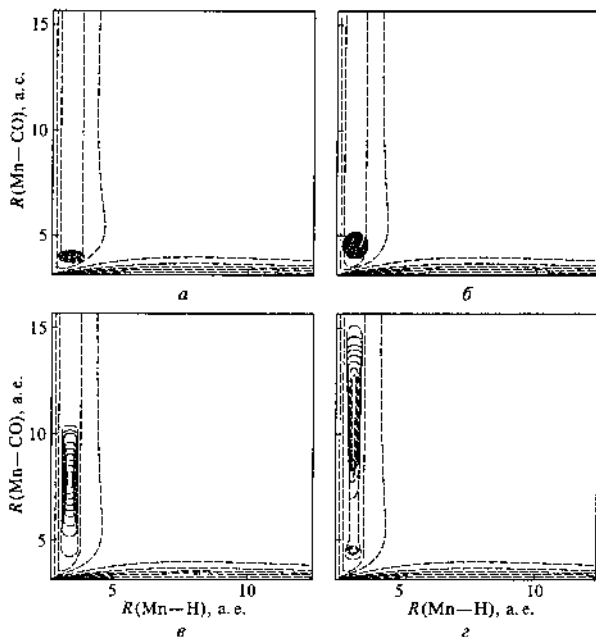


Рис. 26.1

Движение волнового пакета при отрыве группы CO от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{H-DAB})$

Рассмотрим теперь, каким образом происходит диссоциация с отрывом атома водорода. Отличие от рассмотренного ранее случая в том, что адиабатические кривые вдоль координаты $R(\text{Mn}-\text{H})$ имеют псевдопересечения вблизи точки с координатами $R(\text{Mn}-\text{H}) = 2 \text{ \AA}$ (рис. 26.2а). Переход к диабатическим потенциальным кривым был произведен в соответствии с описанной ранее процедурой. Полученные кривые (рис. 26.2б) имеют следующий характер: V_{22}^d — возбуждение $\sigma \rightarrow \pi^*$; V_{33}^d — возбуждение $d_{xz} \rightarrow \pi^*$; V_{44}^d — возбуждение $d_{yz} \rightarrow \pi^*$. Недиagonalные элементы связи между потенциальными кривыми показаны на рисунке 26.2в. Как видно, эти матричные элементы меняются плавно, причем максимум взаимодействия наблюдается вблизи равновесного расстояния.

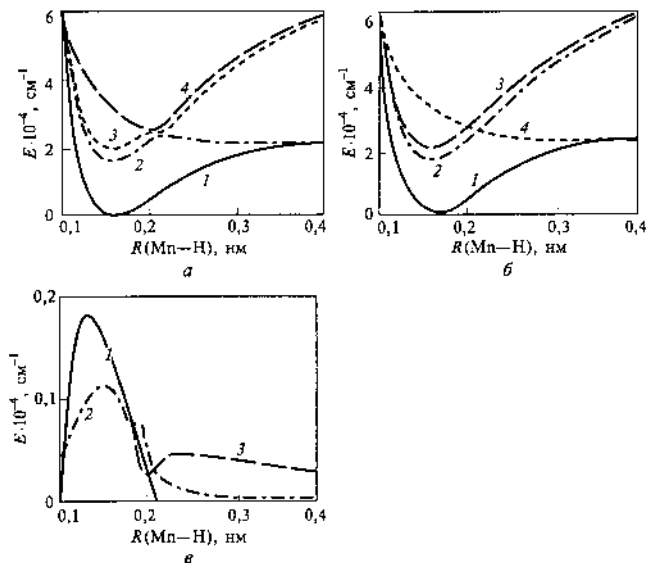


Рис. 26.2

Потенциальные кривые для процесса отрыва атома водорода от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$:

а — адиабатические (1 — a^1A' основное состояние; 2 — a^3A' ; 3 — b^3A' ; 4 — c^3A');

б — диабатические (1 — V_{11}^d основное состояние; 2 — V_{33}^d ; 3 — V_{44}^d ; 4 — V_{22}^d);

в — недиагональные элементы связи между потенциальными кривыми

(1 — V_{24}^d ; 2 — V_{34}^d ; 3 — V_{23}^d).

Первичное возбуждение происходит по схеме $d_{xz} \rightarrow \pi^*$, т. е. на потенциальную кривую V_{33}^d , на которую и переносится волновой пакет. В дальнейшем за счет связи между потенциальными кривыми пакет частично переносится на другие потенциальные кривые, в том числе диссоциативного типа, что и приводит к диссоциации части молекул (рис. 26.3а). Эти процессы протекают с большой скоростью (в масштабах десятков фемтосекунд). Хотя первоначально происходит переход в связывающее состояние, диссоциация становится возможной за счет взаимодействия между потенциальными кривыми.

В адиабатической схеме (рис. 26.3б) уже при первичном возбуждении волновой пакет распределен по трем возбужденным состояниям. Дальнейшее движение пакета также приводит к частичной диссоциации, при этом часть заселенности волнового пакета на диссоциативной кривой за счет неадиабатических эффектов переходит на связывающие состояния.

Адсорбция NO на поверхности платины. Здесь будет рассмотрена лишь одна — самая простая — из возможных моделей процесса отрыва адсорбированной молекулы на поверхности металлической платины молекулы NO при облучении светом. Предполагается, что фотовозбуждение приводит к переносу электрона из поверхностного слоя металла на NO (точнее, на связывающую орбиталь Pt-NO). При этом на платине возникает положительный заряд $+\delta q$, а на молекуле NO — отрицательный заряд $-\delta q$. Притяжение зарядов разных знаков приводит к упрочению связи адсорбированной молекулы с поверхностью, при этом расстояние от NO до поверхности уменьшается — происходит сдвиг потенциальной кривой в направлении поверхности (рис. 26.4). Следовательно, волновой пакет, соответствующий колебанию Pt-NO будет двигаться *влево*, в сторону нового равновесного расстояния. Поскольку время жизни системы в возбужденном состоянии невелико, в какой-то момент система вернется в основное состояние — однако теперь максимум волнового пакета будет находиться слева от положения минимума потенциальной кривой основного состояния.

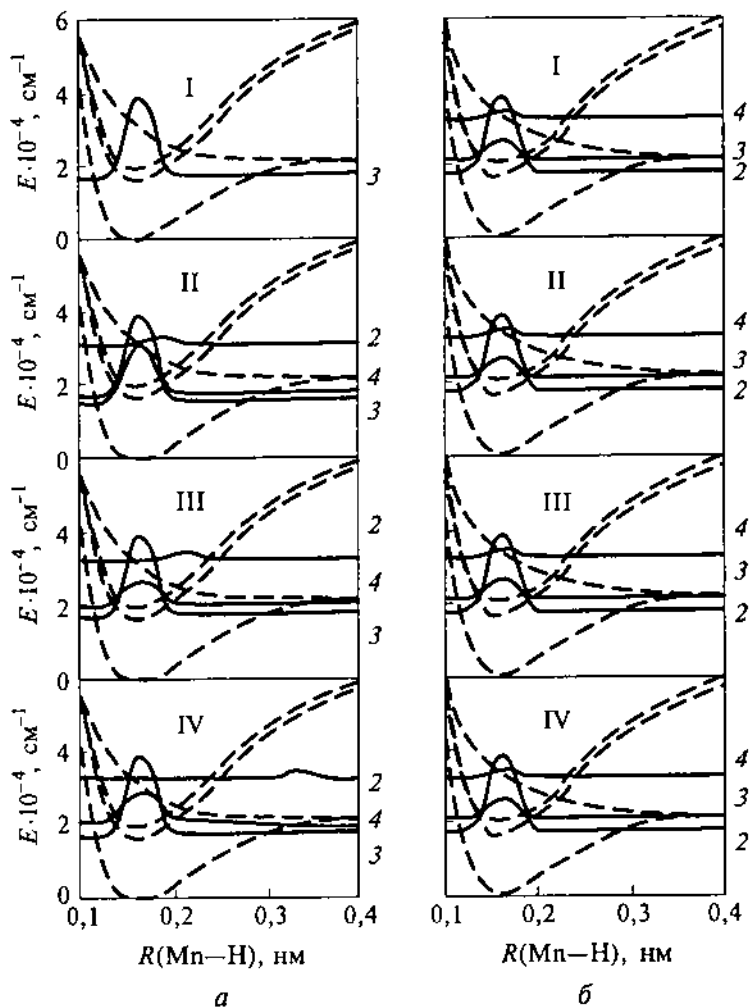


Рис. 26.3

Эволюция волновых пакетов при движении по диабатическим (а) и адиабатическим (б) потенциальным поверхностям (2–4) при отрыве атома водорода от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})\text{З}(\text{H-DAB})$:

I — $t = 0$; II — $t = 3,6 \cdot 10^{-15}$ с; III — $t = 6,5 \cdot 10^{-15}$ с; IV — $t = 14,5 \cdot 10^{-15}$ с.

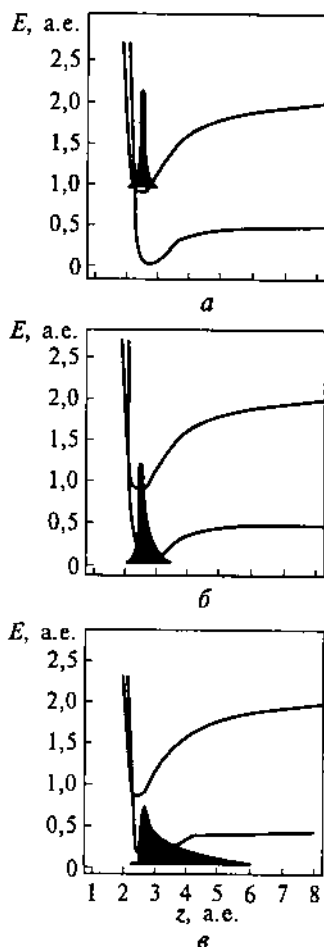


Рис. 26.4

*Движение волнового пакета в молекуле NO,
адсорбированной на поверхности*

Поэтому теперь волновой пакет начнет двигаться *вправо* и накопленный при этом движении запас кинетической энергии может привести к отрыву молекулы от поверхности — фотодиссоциации адсорбированного вещества. В рамках такой модели предполагается, что вблизи своих минимумов потенциальные кривые обоих состояний имеют

одинаковую форму, однако глубина минимума на верхней потенциальной кривой больше, чем на потенциальной кривой для основного состояния. Как видно из рисунка, потенциал, в котором происходит движение волнового пакета, сильно отличается от потенциала гармонического осциллятора и может быть хорошо аппроксимирован кривой Морзе. Это приводит к постепенному искажению формы волнового пакета — его правая часть растягивается и постепенно удаляется от поверхности, что и является показателем начала процесса диссоциации.

В рассмотренных примерах обращение к методу волновых пакетов позволяет учесть неадиабатические эффекты, связанные с тем, что движение по разным потенциальным поверхностям не является независимым.

ПУТИ РЕАКЦИЙ

Под путем (координатой) реакции понимают линию на поверхности потенциальной энергии, соединяющую минимумы, соответствующие реагентам и продуктам, и проходящую через седловую точку. Одной из основных задач квантовой химии при теоретическом исследовании механизмов реакций является нахождение пути реакций (рис. 27.1).

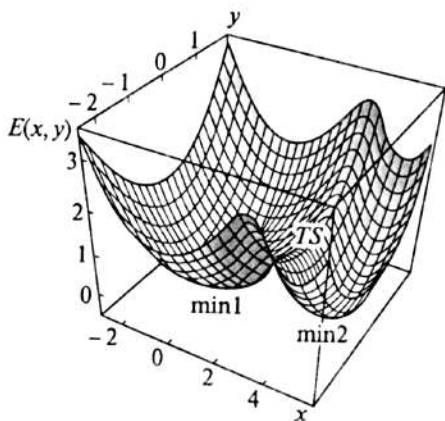


Рис. 27.1

Два минимума на потенциальной поверхности, разделенные потенциальным барьером, на котором находится седловая точка (переходное состояние TS)

Понятие пути минимальной энергии было введено в 1931 г. Эйрингом и Поляни. Имеется в виду, что максимальное значение энергии на пути реакции будет меньше, чем максимум на любой другой линии, соединяющий минимумы реагентов и продуктов. Понятие пути реакции неоднозначно и тесно связано с методом его поиска.

Простейшим подходом к решению этой задачи является следующий. Как известно, часто движение ядер при протекании химической реакции может быть описано как изменение некоторого геометрического параметра (длины связи или валентного угла) q_0 . При построении профиля

потенциальной энергии как функции этого параметра используют следующий прием. Для каждого фиксированного значения этого параметра производят расчет полной энергии при оптимизации всех остальных геометрических параметров системы. Совокупность полученных структур и характеризует путь реакции S , а значение этой координаты приравнивают значению параметра q_0 . Равновесной геометрии реагентов соответствует минимум на кривой $E(q_0)$. В случае наличия переходного состояния на кривой $E(q_0)$ имеется максимум, который обычно совпадает (хотя и не всегда) с седловой точкой или, по крайней мере, находится в окрестности седловой точки.

Рассмотренный метод дает хорошие результаты в тех случаях, когда путь реакции в основном совпадает с изменением некоторой внутренней координаты. В более сложных случаях можно обратиться к методам, специально разработанным для нахождения пути реакции, исходя из данных о структурах системы, соответствующих двум или трем точкам на этом пути. При этом предполагается наличие активационного барьера, максимум которого соответствует переходному состоянию. Нахождение переходного состояния (TS — Transition State), как правило, является первым шагом решения задачи поиска пути реакции. Методы поиска переходного состояния были рассмотрены в главе 23.

Если эта задача уже решена, то возможно, стартуя с геометрии переходного состояния, проследить обе части пути реакции — от переходного состояния к реагентам и от переходного состояния к продуктам реакции. Это позволяет проверить, действительно ли рассматриваемый путь реакции проходит через обнаруженное переходное состояние. Одним из таких подходов является метод внутренней координаты реакции — IRC (Intrinsic Reaction Coordinate). В этом методе используют масс-взвешенные декартовы координаты $q_i = m_i^{1/2} \cdot x_i$. Путь реакции находят, решая классические уравнения движения

$$dX_k/ds = g_k/|g_k|,$$

где g_k — градиент, записанный в масс-взвешенных координатах (см. главу 24). Предполагается, что скорость движения системы (т. е. ее кинетическая энергия) во всех

точках равна нулю. Решение производится численными методами, в которых реализуется последовательность малых шагов в направлении спуска

$$\Delta X_k = -s \cdot g_k / |g_k|,$$

где s — величина шага. Поскольку в седловой точке градиент равен нулю, на первом шаге направление движения совпадает с переходным вектором, т. е. с нормальным колебанием с мнимой частотой. Такого рода расчеты требуют задания очень малой длины шага, в противном случае происходит отклонение от координаты реакции с последующей осцилляцией вокруг этой координаты. В современных программных комплексах, как правило, реализуется метод, предложенный Гонзалесом и Шлегелем (C. Gonzalez, H. B. Schlegel, J. Chem. Phys, 1989, 90 (4) 2154) и свободный от этих недостатков.

Предположим, что найдена точка X_k на истинном пути реакции (2) (рис. 27.2). Аппроксимируем путь реакции на участке $X_k - X_{k+1}$ сегментом окружности (1). Получим вспомогательную точку X_{k+1}^* , лежащую на линии вдоль градиента g_k :

$$X_{k+1}^* = X_k - (s/2) \cdot g_k / |g_k|.$$

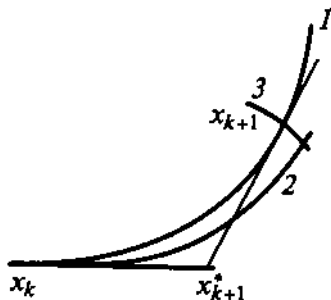


Рис. 27.2

Методика построения внутреннего пути реакции

Проведем из точки X_{k+1}^* касательную к окружности (1). Расстояние от вспомогательной точки до точки касания, очевидно, равно $s/2$. Будем искать точку путем минимизации энергии при условии

$$|X_{k+1} - X_{k+1}^*| = s/2,$$

т. е. на кривой (3). Такая дополнительная оптимизация обеспечивает прохождение пути реакции по «дну» долины, ведущей из седловой точки к реагентам (или продуктам). Фактически этот метод совпадает с методом скорейшего спуска. При этом возможно использовать достаточно большие значения параметра s (до 0,4).

Напомним, что кинетическая энергия системы полагается равной нулю, что соответствует очень медленному «сползанию» из седловой точки к реагентам и продуктам. В реальности колебательные движения атомов и величина и направленность начального импульса системы приводят к тому, что движение происходит в среднем вдоль пути реакции с осцилляциями, определяемыми начальными условиями. Тем не менее понятие пути (координаты) реакции является чрезвычайно полезным инструментом, позволяющим детально исследовать механизмы реакций.

Метод IRC предполагает, что геометрия переходного состояния известна. В настоящее время разработаны методы, позволяющие производить нахождение переходного состояния одновременно с путем реакции.

В методе QST2 задается геометрия реагента (реагентов) и продукта (продуктов). Пробная структура переходного состояния определяется путем линейной интерполяции, после чего поиск TS производится стандартными методами. В методе QST3 задается геометрическая структура реагента, продукта и предполагаемая структура переходного состояния. Оба метода предусматривают возможность задания (без указания геометрии) еще нескольких точек, которые и будут характеризовать путь реакции более подробно. Исходные координаты этих точек также определяются путем интерполяции, после чего производится уточнение структуры TS, а затем — уточнение структурных параметров всех точек на пути реакции, в том числе реагентов и продуктов. Эта процедура аналогична подходу, используемому в методе IRC, и предусматривает поиск точек, которые соответствуют локальным линиям скорейшего спуска.

Если при движении по адиабатической потенциальной поверхности сохраняются некоторые элементы симметрии, то и электронное состояние сохраняет свою класси-

фикацию (симметрию) относительно этих элементов. Более того, при анализе таких процессов необходимо учитывать также и симметрию отдельных молекулярных орбиталей.

Путь реакции с активационным барьером (отрыв молекулы водорода от 1,4-циклогексадиена). Рассмотрим путь реакции, при котором сохраняется ось симметрии второго порядка и две плоскости симметрии (точечная группа C_{2v} , рис. 27.3). В результате образуется молекула бензола, над которой расположена молекула водорода.

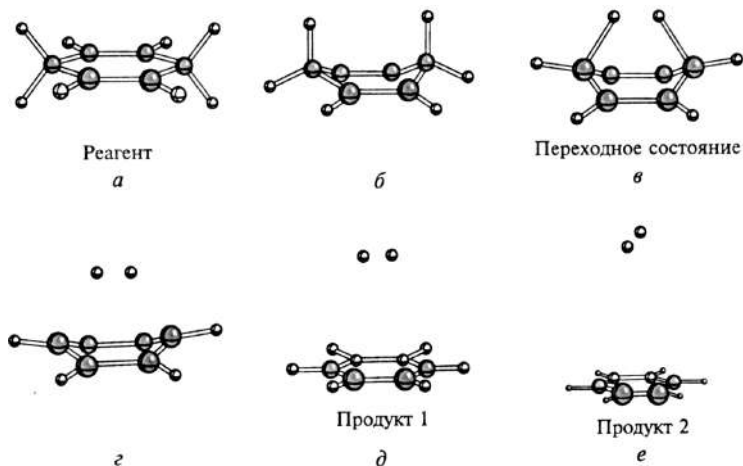


Рис. 27.3

Этапы отрыва (*a–e*) молекулы водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена

Расчеты были выполнены в базисе 6-31G*. На первом этапе путь реакции был получен в приближении ОХФ методом QST2, после чего для каждой точки был выполнен расчет методом конфигурационного взаимодействия. На рисунке 27.4 показана схема уровней семи МО граничных орбиталей реагента, переходного состояния и продуктов — четырех дважды занятых и трех вакантных, а в таблице 27.1 — вид некоторых из этих орбиталей. Занятая орбиталь реагента симметрии a_1 коррелирует с вакантными орбиталями продукта реакции и переходного состояния, а вакантная орбиталь b_2 —

с занятой орбиталью TS, а затем и продукта. С точки зрения корреляции занятых МО по симметрии реакция является запрещенной. По общему правилу, это должно приводить к появлению активационного барьера; расчет показал наличие барьера высотой приблизительно 250 кДж/моль (рис. 27.6). На рисунке 27.6 показаны также потенциальные кривые вдоль пути реакции для нескольких низших возбужденных состояний различной симметрии, которые могут быть представлены как однократно возбужденные конфигурации. Низшее возбужденное состояние 1A_1 соответствует однократному возбуждению $a_1 \rightarrow a_1$ ($\phi_{22} \rightarrow \phi_{25}$ в случае реагента), т. е. не может рассматриваться как непосредственный аналог основного состояния продуктов. Энергия состояния реагента, которое соответствует конфигурации основного состояния продукта реакции

$$|\dots a_1^2 a_2^2 b_2^2 b_1^2|,$$

очень высока, ниже нее расположен ряд термов симметрии 1A_1 , соответствующих возбуждениям различной кратности.

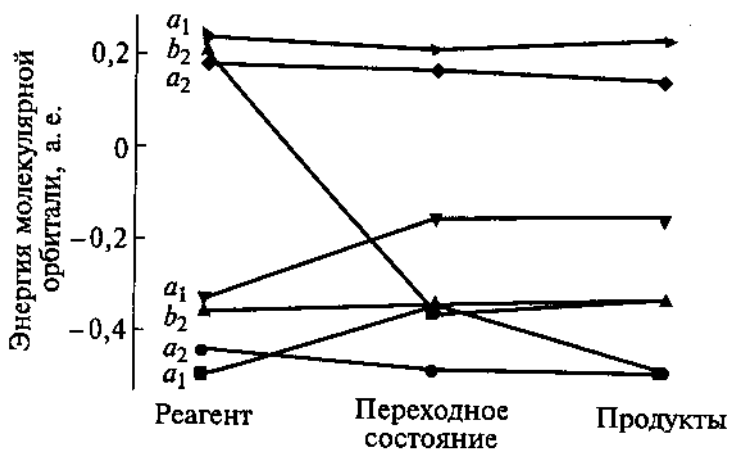


Рис. 27.4

Корреляция энергетических уровней молекулярных орбиталей для трех структур молекулы 1,4-циклогексадиена

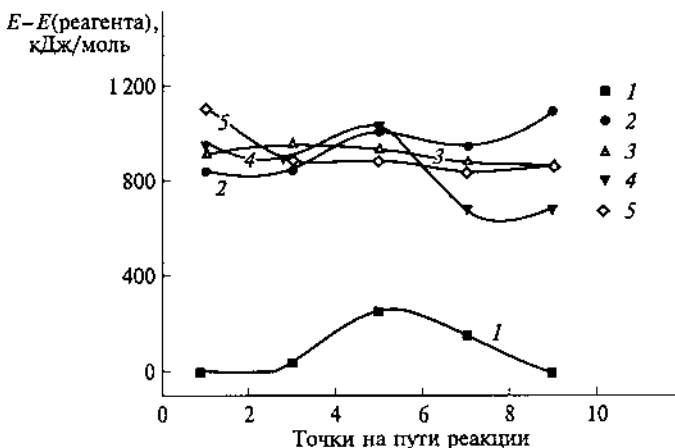


Рис. 27.5

Потенциальные кривые основного и возбужденных состояний в ходе реакции отрыва водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена

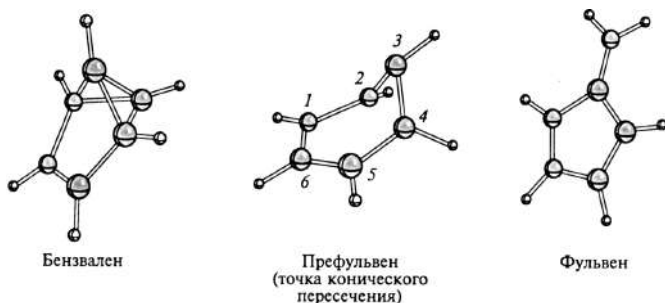



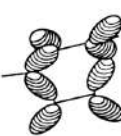


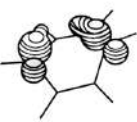


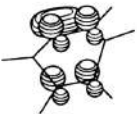


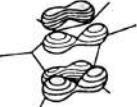


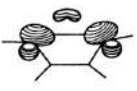


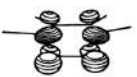

Рис. 27.6

Молекулярные структуры, связанные с коническим пересечением потенциальных поверхностей молекулы бензола

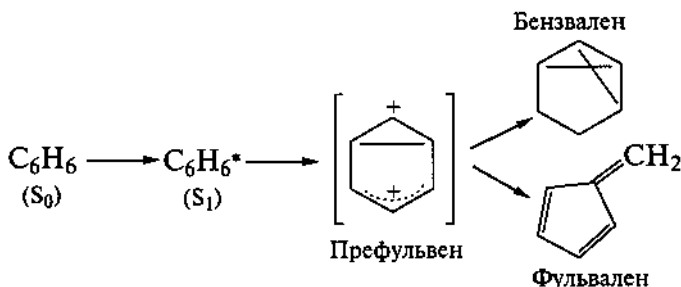
Энергии реагента и продуктов реакции очень близки — разность энергий составляет 14,6 кДж/моль. Конечное состояние, полученное на пути реакции с заданной в данном примере симметрией, является, в свою очередь, переходным состоянием, которое связывает минимумы на потенциальной поверхности бензол- H_2 . Эти минимумы соответствуют разным слабосвязанным состояниям этой системы и различаются ориентацией молекулы водорода относительно бензола.

Таблица 27.1

Изменение молекулярных орбиталей 19–24 при отрыве
молекулы водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена

Номер молекулярной орбитали	Реагент	Переходное состояние	Продукт
19	 a_2	 a_2	 b_1
20	 a_2	 b_2	 a_2
21	 b_1	 a_2	 b_2
22	 a_1	 b_2	 b_1
23	 a_2	 a_2	 a_2
24	 b_2	 a_2	 a_1

Коническое пересечение S_1/S_0 бензола. Экспериментально было показано (I. J. Palmer et al., J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 673), что на поверхности нижнего возбужденного состояния бензола существует потенциальный барьер с энергией около 38 кДж/моль, преодоление которого приводит к исчезновению флюоресценции, что было истолковано как появление нового, очень эффективного канала перехода в основное состояние с образованием фотопродуктов — фульвена и бензвалена:



Проведенные расчеты подтвердили это предположение и показали, что качественно структура потенциальных поверхностей S_1 и S_2 согласуется с представленной на рисунке 23.6. Энергии, соответствующие особым точкам на потенциальных поверхностях основного и низшего возбужденного синглетного состояния бензола, показаны на рисунке 27.7

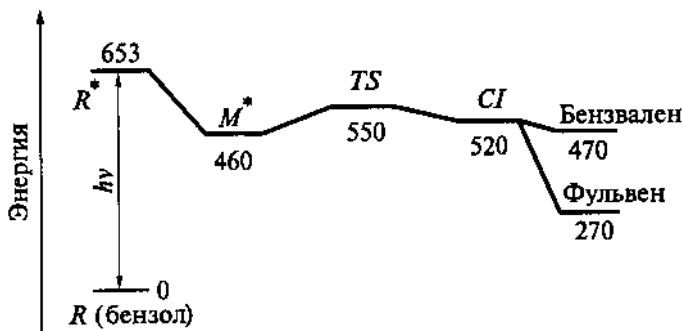


Рис. 27.7

Энергии молекулярных структур, связанных с коническим пересечением потенциальных поверхностей молекулы бензола (см. рис. 27.6)

Особо отметим, что геометрические структуры М, TS и CI (рис. 27.7) могут быть получены только путем расчета. Переход к CI структуре происходит путем изгибания плоскости вокруг линии связи 2–4 с выходом атома углерода 3 из плоскости. Такие структурные изменения характерны при образовании конических пересечений у многих углеводородов.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

При расчете электронных спектров молекул и изучении их фотохимического поведения обычно необходимо получить данные не для одного, а для целого набора низших возбужденных состояний. При этом существенна одинаковая точность расчета для всех состояний, в частности должна быть обеспечена одинаковая степень учета корреляционных эффектов. Это предъявляет весьма высокие требования к выбору метода расчета, структуры активного пространства, атомного базиса. Кроме того, необходимо иметь в виду, что изучение потенциальных кривых, а тем более потенциальных поверхностей, требует выполнения большого числа расчетов, что подразумевает еще одно требование к методу расчета — его экономичность.

Особые сложности возникают при изучении возбужденных состояний соединений переходных металлов, особенно металлоорганических соединений, которым в настоящее время уделяется огромное внимание. Для этих соединений характерна высокая плотность возбужденных состояний, причем в одной и той же энергетической области могут лежать состояния, относящиеся к различным типам возбуждений: состояния с переносом заряда с металла или с σ -связи на лиганд, с лиганда на металл, внутрилигандные возбуждения, $d-d$ -переходы. Возбуждение может сопровождаться фотохимическими процессами различного типа переносом заряда или энергии, разрывом или образованием новых химических связей, изомеризацией, образованием радикалов, безызлучательными переходами в основное состояние. Форма потенциальных кривых определяет временные характеристики существования систем в возбужденных состояниях и характер протекающих процессов. Наличие отталкивательных кривых приводит к быстрому отрыву лигандов; с другой стороны, во многих случаях возбуждение приводит к переходу в состояния с относительно большими временами

жизни и определенной структурой. Энергии этих состояний лежат в ограниченной области, что приводит к появлению псевдопересечений потенциальных поверхностей, седловых точек, конических пересечений (рис. 28.1). Это сказывается как на форме спектров, так и на химических последствиях возбуждения.

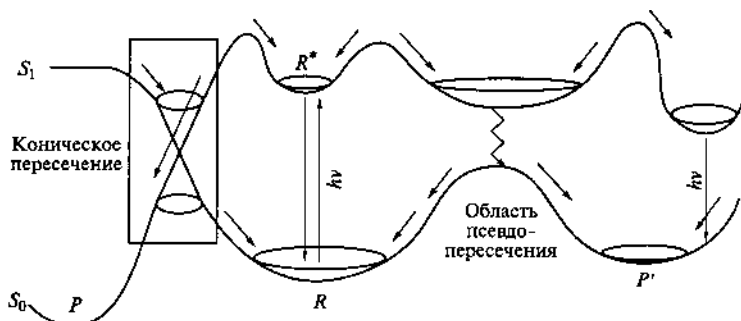


Рис. 28.1

*Разнообразие структур потенциальной поверхности
возбужденного состояния*

Практика показала, что прямой расчет методом конфигурационного взаимодействия не позволяет достаточно хорошо передать характеристики возбужденных состояний. Это связано прежде всего с тем, что используемые в таких расчетах орбитали, полученные в приближении ССП, оптимальны лишь для основного состояния. Это приводит к естественной мысли использовать для расчета многоконфигурационный метод самосогласованного поля. Современные программы позволяют выполнять расчет с оптимизацией МО для каждого отдельно взятого состояния. Это гарантирует, что для этого состояния будут получены наилучшие орбитали и оптимальная энергия. Такой подход требует тщательного выбора активного пространства, чтобы было обеспечено одинаковое качество расчета для всех состояний. С другой стороны, при этом существенно возрастает объем вычислительной работы. Поэтому обычно применяют своего рода компромисс: происходит усреднение матрицы плотности с указанием весового вклада каждого состояния. Таким образом получают орбитали, которые в среднем оптимальны для группы со-

стояний. Это существенно уменьшает число выполняемых в каждой точке вычислений и позволяет надеяться на приблизительно одинаковое качество расчета для всех рассматриваемых молекулярных термов. Тем не менее изложенная методика не обеспечивает достаточной точности расчетов.

Для дальнейшего уточнения на практике используют два метода: конфигурационное взаимодействие с многодетерминантной ссылочной (multireference) функцией (MRCI) и многодетерминантную теорию возмущений. Как правило, в качестве ссылочной используют функцию, полученную методом CASSCF. В приближении MRCI в конфигурационный базис включают все конфигурации, полученные из ссылочной с использованием однократных и двукратных возбуждений. Такая методика позволяет выполнить расчеты потенциальных кривых возбужденных состояний для достаточно сложных систем (рис. 28.2).

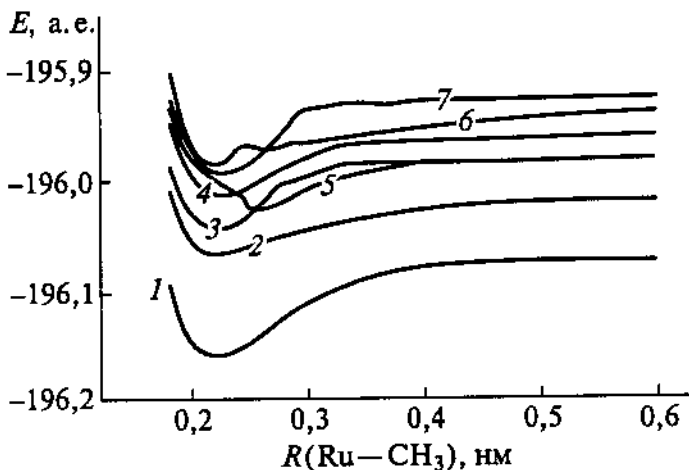


Рис. 28.2

Потенциальные кривые возбужденных состояний:

$a^1A''(1)$, $b^1A'(2)$, $c^1A'(3)$, $d^1A''(4)$, $e^1A''(5)$, $f^1A'(6)$, $g^1A''(7)$ комплекса $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\text{CH}_3)(\text{CO}_2)(\text{MDAB})$ вдоль координаты отрыва группы CH_3 . Расчет методом CASSCF/CASPT2; MDAB=N,N'-диметил-1,4-диаза-1,3-бутадиен.
(С. Daniel, Coord. Chem. Rev. 238 (2003) 143).

Нестационарный метод функционала плотности для расчета возбужденных состояний (time dependent DFT, TD DFT). Нестационарная теория функционала плотности была разработана для изучения тех явлений, для которых необходимо рассмотреть отклик системы на меняющееся во времени внешнее возбуждение. Именно к этому классу явлений относится поглощение света молекулярными системами. Вероятность поглощения определяется мнимой компонентной динамической поляризуемостью системы, которая, в свою очередь, связана с реакцией (откликом) электронной плотности на внешнее возмущение. Полюса функции отклика плотности совпадают с энергиями переходов в возбужденные состояния. Нахождение полюсов производится путем диагонализации матрицы специально сконструированного функционала. По своему смыслу эта теория близка к методу КВ в приближении однократных возбуждений. По-видимому, метод дает лучшие результаты в случае, если электронные переходы могут рассматриваться как «чистые» (или «почти чистые») переходы между двумя орбиталями.

Особые трудности возникают при изучении высоко-возбужденных состояний. Это связано с тем, что наиболее сильный отклик на внешнее поле наблюдается в той области, где электронная плотность наиболее диффузна, т. е. на периферии молекулы. Между тем многие из известных обменно-корреляционных функционалов имеют неправильное асимптотическое поведение. Следствием является занижение рассчитанного порога ионизации и большие ошибки для состояний с высокой энергией.

Большим преимуществом метода TD DFT является то, что, в отличие от методов, основанных на разложении по конфигурациям, он практически не ограничен размерами системы, кроме того, начиная с некоторого уровня, результаты перестают также зависеть от атомного базиса.

В таблице 28.1 произведено сравнение результатов расчета молекулы бензола методами TD DFT и CASPT2. Ошибки в расчете энергий в выполненных ранее расчетах методами КВ и КВ с многодетерминантной ссылочной функцией составляли 0,5 эВ или более. В расчетах Руса и др., выполненных методом CASPT2, расхождение с экспериментальными данными не превышает 0,1 эВ. Эти

расчеты производились в базисе следующей структуры: C: [4s3p1d], H: [2s1p], в котором сжатые базисные функции включали по 8–13 примитивных гауссиан для *s*-орбиталей и по 6–8 гауссиан для *p*-орбиталей. Поскольку известно, что в спектре бензола наблюдаются ридберговские состояния, в которых состояние возбужденного электрона в поле «иона» $C_6H_6^+$ напоминает состояние электрона на 3*s*–3*d*-орбиталях атома водорода, базис был дополнен диффузными орбиталями, помещенными в центре молекулы.

Таблица 28.1

Результаты расчета электронного спектра молекулы бензола.

Со- стояние	Характер перехода	CASSCF+M P2 ^{*)}	TD DFT	TD DFT	Экспери- мент
Базис		ANO	6-31G*	aug-cc-pvDZ	
¹ B _{2u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,84	5,52	5,45	4,90
¹ B _{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,30	6,31	6,11	6,20
¹ E _{1g}	Ry (3 <i>s</i>)	6,38		6,06	6,33
¹ A _{2u}	Ry (3 <i>p</i>)	6,86 (0,07)		6,58 (0,013)	6,93
¹ E _{1u}	Ry (3 <i>p</i>)	6,99		6,60	
¹ E _{2u}	Ry (3 <i>p</i>)	6,92		6,66	6,95
¹ E _{1u}	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,02 (0,82)	7,38 (0,12)	7,00 (0,12)	6,94 (1,05)

^{*)} B. Roos, M. Fulscher, P.-A. Malmquist, M. Merchán, L. Serrano-Andres, in Quantum mechanical electron structure calculations with chemical accuracy, ed. by S. R. Langhoff. Kluwer: Dordrecht, 1995.

В расчетах методом функционала плотности даже стандартный базис 6-31G* приводит к ошибкам, не превышающим 0,6 эВ. Введение набора диффузных функций (базис aug-cc-pvDZ) позволяет описать с приемлемой точностью также и ридберговские орбитали.

Расчеты электронного спектра пиридина (табл. 28.2) демонстрируют умеренную зависимость от выбора функционала метода функционала и не очень сильную зависимость от базиса (расчеты методом B3LYP). Метод КВ в приближении однократно возбужденных конфигураций (SCI) дает разумные значения энергии лишь для низшего возбужденного состояния. Расчеты методом TD DFT вполне конкурентноспособны с гораздо более трудоемким методом CASSCF + MP2.

Таблица 28.2

Результаты расчетов электронного спектра пиридина

Метод		S-VWN	B3LYP	B3LYP	SCI	SCI	CASPT2	Экспер.
Базис		Садлей	Садлей	cc-pvDZ	Садлей	cc-pvDZ	ANO-L	
¹ A ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,16	6,19	6,53	6,45	6,68	6,42	6,38
¹ A ₂	$n \rightarrow \pi^*$	4,29	5,07	5,06	6,79	7,34	5,17	5,43
¹ B ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,35	5,47	5,73	6,10	6,38	4,86	4,99
¹ B ₁	$n \rightarrow \pi^*$	4,20	4,76	4,86	6,16	6,09	4,91	4,59
² A ₂	$n \rightarrow \pi^*$	4,18	4,93	4,84	6,66	7,10		5,40
³ B ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,52	4,47	4,69	4,63	4,90		4,84
² A ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,48	3,91	4,02	3,53	3,60		4,1
³ B ₁	$n \rightarrow \pi^*$	3,37	4,05	3,98	5,12	5,02		4,1
Среднек. отклонение		0,67	0,32	0,38	1,04	1,22	(0,22)	

Примечания. 1. Данные расчетов с базисами Садлея (A.Sadlej, Theor. Chin. Acta 79 (1991) 123) и ANO-TZV взяты из работы R. Bauernschmitt, R. Alrichs, Chem. Phys. Lett., 256 (1996) 454.

2. Базис Садлея имеет структуру [52111/411/22].

В таблице 28.3 сравнение между методами *ab initio* и TD DFT выполнено для комплекса рутения (M. Turki et al., J. Amer. Chem. Soc., 123 (2001) 11431). Результаты хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными, оба метода дают одинаковые характеры переходов.

Таблица 28.3

Экспериментальные максимумы в спектре поглощения $\text{Ru}(\text{SnPh}_3)_2(\text{CO}_2)(\text{iPr-DAB})$ и результаты расчетов энергий возбуждения модельного комплекса $\text{Ru}(\text{SnH}_3)_2(\text{CO}_2)(\text{Me-DAB})$. Энергии в см^{-1} , молекулярные экстинкции ($\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$) и силы осцилляторов приведены в скобках

Эксперимент		CASSCF/CASPT2	TD DFT, B3LYP
18900 (6050)	b^1A_1	21 260 (0,17)	22 020 (0,063)
25000 (960)	a^1B_2	24 630 (0,005)	24 680 (0,006)
32260 (38500)	c^1A_1	29 220 (0,13)	29 760 (0,042)
	a^1B_1	32 940 (0,003)	30 410 (0,01)
	b^1B_1	33 930 (0,018)	32 182 (0,002)
38460 (18700)	c^1B_1	37 330 (0,005)	36 540 (0,098)
	d^1B_1	38 360 (0,13)	37 590 (0,045)
	b^1B_2	39 640 (0,003)	39 760 (0,004)
	e^1B_1		38 630 (0,132)

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотрим комплекс двухвалентного рутения $[\text{Ru(II)(bpy)}_3]^{2+}$ (электронная конфигурация центрального атома d_π^6). При переходе в электронно-возбужденное состояние под воздействием излучения с длиной волны в области 445 нм происходит перенос электрона с одной из d_π атомных орбиталей металла на низшую незанятую молекулярную орбиталь, которая представляет собой π^* -орбиталь бипиридина. Такие возбуждения относят к «переходам с переносом заряда с металла на лиганд» (ПЗМЛ или в английской транскрипции MLCT). Было доказано, что электрон целиком переходит лишь на один из трех одинаковых лигандов, так что состояние возбужденного комплексного иона можно символически записать как $[\text{Ru(III)(bpy)}_2(\text{bpy}^-)]^{2+}$. Экспериментальные данные показывают, что при таком возбуждении колебательные частоты остаются практически постоянными, изменяясь не более чем на 10 см^{-1} . Поэтому можно считать, что кривизна потенциальной поверхности для комплекса в возбужденном состоянии почти совпадает с кривизной потенциальной поверхности для основного состояния. Другими словами, для каждой нормальной колебательной координаты форма потенциальной кривой в низшем и возбужденном состоянии практически одинакова. Разница может заключаться лишь в положении минимумов этих кривых; говорят о *сдвигах* Δ минимумов потенциальных кривых нормальных колебаний. Эти сдвиги вызваны тем, что переход в возбужденное MLCT состояние сопровождается изменением геометрических параметров комплекса (в том числе и длин связей и валентных углов в координированном лиганде). Для некоторого выделенного нормального колебания потенциальные кривые для основного и возбужденного состояний приведены на рисунке 29.1.

Как видно из рисунка 29.1а, после перехода типа MLCT геометрия комплекса оказывается отличной от равновесной геометрии для возбужденного состояния. Начинается релаксация геометрической структуры — т. е. из-

менение длин связей и валентных углов, конечным результатом чего будет равновесная геометрия возбужденного состояния. С точки зрения рассматриваемой здесь задачи для каждого нормального колебания волновой пакет оказывается на боковой стороне («склоне») соответствующей параболы и начинает движение в сторону минимума потенциальной кривой (на рис. 29.1 — направо). Если же при этом положение минимума остается на месте, т. е. если сдвиг Δ равен нулю, то и волновой пакет не будет двигаться.

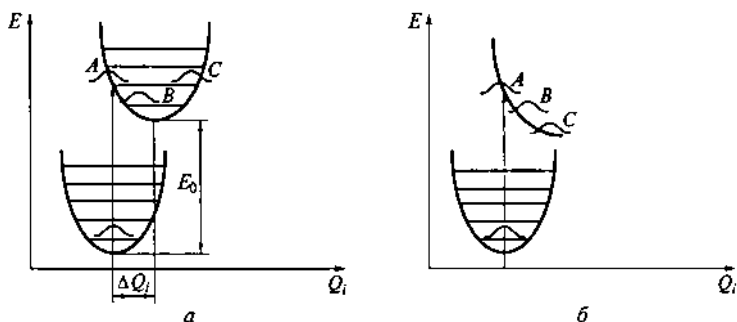


Рис. 29.1

Движение волнового пакета по потенциальной поверхности возбужденного состояния (показан срез потенциальной поверхности вдоль нормальной координаты Q_i); а — случай связанного возбужденного состояния, б — случай диссоциативного возбужденного состояния

Поскольку имеется не одно, а много независимых нормальных колебаний, то в принципе необходимо учесть вклад всех колебаний в процесс релаксации. Однако реально вклад в достижение равновесной геометрии дают только полносимметричные колебания — только для таких колебаний сдвиги минимумов потенциальных кривых отличны от нуля. Отличные от нуля значения сдвигов для неполносимметричных колебаний означали бы, что полученная равновесная геометрия искажена — эквивалентные геометрические параметры имеют разные значения. Представим себе, что в молекуле воды в процессе релаксации участвует несимметричное валентное колебание, при котором одна из связей О—Н удлиняется, а другая

укорачивается. Отличное от нуля значение этой нормальной координаты при равновесной геометрии означало бы различную длину межатомных расстояний О—Н — что явно соответствует неравновесной геометрии. Таким образом, вклад в релаксационные процессы дают лишь полностью симметричные колебания, для которых сдвиги Δ могут быть отличны от нуля. Конечно, для некоторых нормальных колебаний эти сдвиги могут оказаться нулевыми в силу тех или иных причин, не связанных с соображениями симметрии молекулы.

Таким образом, необходимо рассмотреть движение целого набора волновых пакетов — для каждого нормального колебания. Можно ввести понятие многомерного волнового пакета — при этом каждому измерению соответствует некоторое нормальное колебание. После возбуждения начинается движение этого многомерного волнового пакета по потенциальной поверхности комплекса. Результирующее изменение геометрии ΔQ — от равновесной геометрии основного до равновесной геометрии возбужденного состояния будет результатом этого движения, которое можно рассматривать как совокупность движений по различным нормальным координатам, причем вклады различных колебаний будут разными. Поэтому в принципе ядерное движение, соответствующее ΔQ , не сводится к какому-то одному нормальному колебанию. Кроме того, поскольку потенциальные кривые для этих колебаний, вообще говоря, не являются гармоническими (а могут быть и кривыми диссоциативного типа), то с течением времени форма волнового пакета может изменяться.

Изложенный подход составляет основу метода *динамики волновых пакетов* в спектроскопии.

Формализм метода динамики волновых пакетов. Для удобства будем использовать форму записи волновой функции и матричных элементов через скобки «бра» и «кэт» (глава 6). Кроме того, нам понадобится операторное тождество

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_{\lambda} |\chi_{\lambda}\rangle e^{-iE_{\lambda}t/\hbar} \langle \chi_{\lambda}|,$$

где $|\chi_{\lambda}\rangle$ — собственные функции оператора \hat{H} . Подействуем левой частью этого равенства на функцию $|\chi_{\nu}\rangle$:

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\chi_v\rangle = (1 - i\hat{H} \cdot t/\hbar - \frac{1}{2!} \hat{H}^2 \cdot t^2/\hbar^2 + \dots) |\chi_v\rangle = \\ = \left(1 - iE_v \cdot t/\hbar - \frac{1}{2!} E_v^2 \cdot t^2/\hbar^2 + \dots\right) |\chi_v\rangle = e^{-iE_v t/\hbar} |\chi_v\rangle.$$

При действии правой частью равенства получаем

$$\sum_{\lambda} |\chi_{\lambda}\rangle e^{-iE_{\lambda}t/\hbar} \langle \chi_{\lambda} | \chi_v \rangle = e^{-iE_v t/\hbar} |\chi_v\rangle,$$

где учтена ортогональность собственных функций гамильтониана. Так как произвольная функция может быть разложена по этим собственным функциям, доказательство справедливо для произвольной функции.

Процессы поглощения и испускания света, так же как и безызлучательные переходы, и электронный перенос объединяет то, что их вероятности могут быть описаны в рамках теории возмущений:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi' | V | \Psi \rangle|^2 \delta(E' - E), \quad (29.1)$$

где Ψ , Ψ' , E и E' — волновые функции и энергии двух состояний, между которыми наблюдается переход, а V — оператор возмущения, ответственного за переход. Следует иметь в виду, что прямой теоретический расчет параметров, определяющих скорости перечисленных выше процессов, возможен лишь в относительно простых случаях, что связано прежде всего с трудностями в расчете матричных элементов оператора возмущения в формуле (29.1). В случае молекулярных систем применение приближений Борна — Оппенгеймера и Франка — Кондона позволяет произвести разделение электронного и ядерного движений:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi'_{\text{el}} | V | \Psi_{\text{el}} \rangle \langle \Psi'_{\text{vibr}} | \Psi_{\text{vibr}} \rangle|^2 \delta(E' - E), \quad (29.2)$$

где Ψ'_{vibr} и Ψ_{vibr} — полные колебательные волновые функции для конечного и начального состояний соответственно.

$$\Psi_{\text{vibr}} = \prod_j \chi_{i,\lambda}, \\ \Psi'_{\text{vibr}} = \prod_j \chi'_{f,v}. \quad (29.3)$$

Вероятности электронных переходов. В случае электронного возбуждения вероятность перехода определяется матричным элементом дипольного момента перехода. Примем для простоты, что этот матричный элемент не меняется в ходе ядерного движения и равен μ . При переходе из начального электронно-колебательного состояния $\Psi_i \cdot \chi_{i,\lambda}$ в возбужденное состояние Ψ_f полная вероятность перехода определяется суммой вероятностей переходов по колебательным состояниям Ψ_f :

$$\sigma_{i,\lambda}(E) = \frac{4\pi^2(E/\hbar)}{3ch} \cdot \mu^2 \cdot \sum_v |\langle \chi_{f,v} | \chi_{i,\lambda} \rangle|^2 \cdot \delta(E - (E_{f,v} - E_{i,\lambda})).$$

Запишем дельта-функцию в виде интеграла Фурье:

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} dt.$$

Тогда

$$\begin{aligned} & \sum_v |\langle \chi_{f,v} | \chi_{i,\lambda} \rangle|^2 \cdot \delta(E - (E_{f,v} - E_{i,\lambda})) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E - E_{i,\lambda})t/\hbar} \cdot \langle \chi_{i,\lambda} | \cdot \left(\sum_v |\chi_{f,v}\rangle \cdot e^{-iE_{f,v}t/\hbar} \cdot \langle \chi_{f,v}| \right) \times \\ & \times |\chi_{i,\lambda}\rangle dt = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E - E_{i,\lambda})t/\hbar} \cdot \langle \chi_{i,\lambda} | e^{-i\hat{H}_{\text{возб.}}t/\hbar} \cdot |\chi_{i,\lambda}\rangle dt = \\ & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E - E_{i,\lambda})t/\hbar} \cdot \langle \chi_{i,\lambda} | \chi_{i,\lambda}(t) \rangle dt. \end{aligned} \quad (29.4)$$

Здесь $\hat{H}_{\text{возб.}}$ — колебательный гамильтониан для возбужденного состояния. Величина $\langle \chi_{i,\lambda} | \chi_{i,\lambda}(t) \rangle$ называется *автокорреляционной функцией*. Напомним, что действие пропагатора $e^{-i\hat{H}_{\text{возб.}}t/\hbar}$ на колебательную функцию $|\chi_{i,\lambda}\rangle$ (волновой пакет) определяет ее эволюцию в потенциальном поле возбужденного состояния. Задача о движении волнового пакета была рассмотрена в главе 26 (уравнение (26.4)). После возбуждения колебательное движение ядер продолжается, причем в первый момент форма колебания сохраняется. Затем движение волнового пакета происходит в новом потенциале, при этом, вообще говоря, форма его будет меняться с течением времени. Профиль

полосы поглощения определяется изменением во времени перекрывания исходной и измененной колебательных функций, которое, в свою очередь, зависит от формы потенциальной поверхности (или, если рассматривать одно выделенное колебание потенциальной кривой) возбужденного состояния. Если потенциальная кривая имеет отталкивательный характер (рис. 29.2), то при движении волнового пакета из положения **a** в положение **b**, а затем в положение **c** перекрывание с исходной функцией систематически уменьшается и быстро становится равной нулю, а спектр не имеет колебательной структуры. На рисунке 29.3 показана теоретическая полоса поглощения, полученная в модельном расчете, в котором предполагалось, что перекрывание между колебательными функциями спадает экспоненциально.

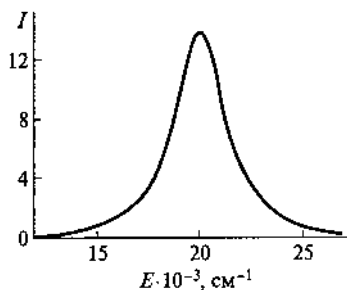


Рис. 29.2

Контур полосы поглощения в случае диссоциативного возбужденного состояния

Если потенциальные кривые нормальных колебаний возбужденного состояния имеют минимумы (рис. 29.1а), то при движении волнового пакета слева направо перекрывание колебательных функций будет сначала уменьшаться (позиция **b**) и достигнет минимума в позиции **c**. Затем начнется обратное движение волнового пакета, сопровождающееся увеличением перекрывания. Изменение автокорреляционной функции носит периодический характер и приводит к появлению вибронной структуры в электронном спектре.

Формула (29.4) справедлива для любой формы потенциальных поверхностей основного и возбужденного

состояний. Отметим, что формула (29.4) описывает также и форму эмиссионной полосы, при этом основное и возбужденное состояния меняются ролями.

Рассмотрим упрощенную модель системы, для которой справедливо гармоническое приближение, а колебательные частоты не изменяются при переходе в возбужденное состояние. Предполагается, что минимумы потенциальных кривых нормальных колебаний сдвинуты на величины ΔQ_j по отношению к потенциальным кривым основного состояния (рис. 29.1a). В этом случае колебательный интеграл перекрывания имеет вид

$$\langle \chi_{u'_j} | \chi_{u_j} \rangle = \exp(-S_j) S_j^{u'_j - u_j} \frac{u'_j!}{u_j!} \left[L_{u_j}^{u'_j - u_j}(S_j) \right]^2.$$

Выражение в квадратных скобках — полином Лагерра:

$$L_{u_j}^{u'_j - u_j}(S_j) = \sum_{u=0}^{u_j} \frac{u'_j! (-S_j)^u}{(u_j - u)! (u'_j - u_j + u)! u!},$$

$$S_j = \frac{1}{2} \left(\frac{M_j \omega_j}{\hbar} \right) (\Delta Q_j)^2.$$

Безразмерные параметры ΔQ_j связаны с изменениями внутренних координат, выраженных в ангстремах и радианах, через элементы матрицы нормальных колебаний (A. B. Myers, R. A. Mathies, in: Th. G. Spiro (ed.), Biological Applications of Raman Spectroscopy, vol. 2, 1987, p. 1)

$$\Delta Q_j = (1/5,8065) \sum_i (L_q^{-1})_{ji} (\omega_j)^{-1/2} \cdot \delta r_i.$$

Если переход происходит в состояние, которое является основным колебательным состоянием, то автокорреляционная функция в одномерном случае имеет следующий вид:

$$\langle \chi_0 | \chi_0(t) \rangle = \exp\{ -\Delta Q^2/2 \cdot [1 - \exp(-i\omega t)] - i\omega t/2 \}. \quad (29.5)$$

В гармоническом приближении сечение поглощения при электронном возбуждении выражается формулой

$$\sigma_A(E) = \frac{4\pi e^2 M^2 E}{6\hbar^2 c n} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(E - E_0)t/\hbar - \Gamma t/\hbar] \times$$

$$\times \prod_j \exp\{-s_j[1 - \exp(-i\omega_j t)]\} dt \quad (29.6)$$

В этой формуле учтено, что потенциал в гамильтониане возбужденного состояния сдвинут вверх на величину E_0 по сравнению с потенциалом основного состояния (рис. 29.1). Релаксационные эффекты в возбужденном состоянии сопровождаются рассеянием энергии за счет взаимодействия с окружающей средой, кроме того, происходит перераспределение энергии между различными колебаниями. Этот эффект моделируется введением дополнительного параметра Γ , величина которого может передавать влияние температуры и среды на профиль полосы поглощения. Повышение температуры может также приводить к заселению более высоких колебательных уровней основного состояния, что может быть учтено в рамках модели динамики волновых пакетов путем введения больцмановских множителей.

На рисунке 29.3 приведен рассчитанный профиль полосы поглощения молекулы фенилдиацетилена, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Энергия перехода E_0 была рассчитана методом TD DFT и равна $34\,482\text{ см}^{-1}$, параметр Γ был взят равным 450 см^{-1} . В экспериментальном спектре энергия 0–0 перехода составляет $35\,200\text{ см}^{-1}$, положение первого пика в расчетном спектре — $34\,600\text{ см}^{-1}$, при этом хорошо воспроизводится вибронная структура полосы, расстояния между пиками как в расчетном, так и в экспериментальном спектрах равны 2000 см^{-1} . Это объясняется тем, что наибольший вклад в формирование вибронной структуры полосы вносят колебания диацетиленовой группы с энергиями около 2000 см^{-1} (табл. 29.1).

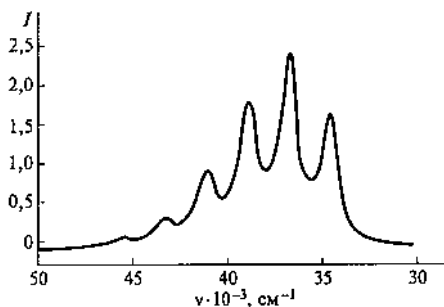


Рис. 29.3

Рассчитанный профиль полосы поглощения фенилдиацетилена

Таблица 29.1

Колебательные частоты и безразмерные сдвиги потенциальных кривых соответствующих нормальных колебаний

$\omega_i, \text{см}^{-1}$	Δ_i
350,994	-0,282
666,107	-0,365
918,093	0,152
973,638	-0,232
1010,162	-0,277
1160,632	0,063
1221,981	0,269
1489,256	0,033
2115,249	-1,161
2288,491	1,195

Более сложную структуру имеет полоса поглощения комплекса $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}$ (рис. 29.4). Расчет формы полосы производился при следующих значениях параметров: $E_0 = 19\,500 \text{ см}^{-1}$, колебательные частоты (в см^{-1} , в скобках — значения безразмерных сдвигов минимумов потенциальных кривых нормальных колебаний) — 400 (1,6), 530 (2,6), 1500 (0,26) и 1900 (0,8), $\Gamma = 93 \text{ см}^{-1}$. Поскольку вклад нормального колебания в формирование структуры полосы зависит от квадрата сдвига, то вибронная структура должна определяться колебанием 530 см^{-1} . Действительно, интервалы между максимумами в спектре равны приблизительно 550 см^{-1} . Пик при $E = 19\,500 \text{ см}^{-1}$ соответствует ноль — ноль переходу.

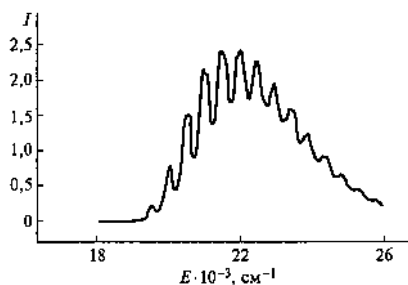


Рис. 29.4

Рассчитанная полоса поглощения комплекса $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}$
($\Gamma = 93 \text{ см}^{-1}$)

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Прогресс в развитии вычислительной техники постепенно делает возможным проведение квантово-химических расчетов свойств молекулярных систем большей сложности. С другой стороны, реальным становится расчет небольших молекул с так называемой химической точностью. Если ранее под химической точностью понималось возможность расчета с ошибкой в оценке энергии молекулы в 1–2 ккал/моль (4–8 кДж/моль), то в настоящее время речь идет о погрешности в несколько десятых кДж/моль. Проведение расчетов такого качества сейчас ограничено возможностями вычислительной техники, имеющейся в распоряжении исследователя, и размерами молекулярной системы. Однако следует ожидать, что увеличение как быстродействия ЭВМ, так и оперативной и дисковой памяти приведет к расширению круга пользователей, имеющих потребность и возможность проведения расчетов повышенной точности. Наиболее актуальна эта задача для исследований в области теплот химических реакций и теплот образования молекул, а также при расчете констант равновесия и коэффициентов скоростей химических реакций. Имея в виду перспективы вычислительной квантовой химии, мы приводим краткий обзор современного состояния расчетов повышенной точности.

Композитные методы расчета

Несмотря на развитие вычислительных методов, позволяющих учесть значительную долю энергии корреляции, постепенно к концу 1980-х гг. стало ясно, что один какой-либо метод, взятый в отдельности, не может обеспечить необходимую для ряда прикладных задач точность расчета. Особое внимание уделялось методам, призванным обеспечить высокую точность расчета энтальпий образования молекул (или их энергий атомизации). Знание этих величин необходимо при изучении энергетики и скоростей химических реакций, которые с трудом поддаются экспериментальным исследованиям или которые необходимы для проверки фундаментальных основ теории хи-

мических процессов, или важны при изучении экологических проблем.

В основе современных высокоточных методов расчета лежит та идея, что полная энергия системы может быть записана в виде суммы нескольких вкладов, каждый из которых соответствует некоторому физически объяснимому эффекту. Таким образом, разрабатываемая процедура должна состоять из ряда последовательных расчетов. Их совокупность обычно рассматривают как *модельную химическую теорию*, в которой каждый шаг проводится с использованием совершенно определенного метода и базисного набора. Это обеспечивает одинаковый подход к расчету всей совокупности изучаемых молекул.

К настоящему времени разработан ряд таких модельных теорий (их называют также *композиционными методами*). Мы остановимся только на некоторых из них, и прежде всего на тех, которые в программном комплексе GAUSSIAN оформлены в виде замкнутых в себе процедур (типа «черного ящика»), запуск которых осуществляется с помощью соответствующего «ключевого слова» (см. разделы «CBS Methods», «G1-G4 Methods» и «W1 Methods» в списке Gaussian 09 Keywords).

Группы процедур CBS и Gaussian- n ($G-n$, $n = 1 - 4$) были разработаны практически одновременно. Мы начнем с рассмотрения методов группы $G-n$ как наиболее часто используемых на практике.

Создатели программы GAUSSIAN поставили целью разработать процедуру, в которой полная электронная энергия была бы представлена как сумма ряда составляющих, каждая из которых может быть рассчитана при относительно небольших затратах вычислительных мощностей. Соответствующие программные блоки содержат ряд последовательно выполняемых заданий, переходы между которыми заданы в программе и происходят без участия пользователя. Эти процедуры получили наименование Gaussian- n ($G-n$, $n = 1, 2, 3, 4$). Точность результатов расчетов с течением времени (т. е. с увеличением порядкового номера n) постоянно возрастала, хотя общая структура программы сохранялась. Поэтому для понимания подхода, заложенного в этих процедурах, достаточно рассмотреть один из существующих вариантов.

Метод G4. Проследим последовательность шагов процедуры G4 (L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachary, Gaussian-4 theory, J. Chem. Phys., 2007, 126, 084108), будут отмечены также отличия от предыдущих версий теории.

1. Первый шаг заключается в оптимизации геометрической структуры молекулы методом B3LYP/6-31G(2df, p). Для систем с синглетным основным состоянием используется ограниченный, а в остальных случаях — неограниченный методы ССП. Было установлено, что метод B3LYP при расчете геометрии дает лучшие результаты, чем метод MP2, который использовался в ранних вариантах теории. С использованием полученной геометрии молекулы и того же базиса производится расчет гармонических колебательных частот, которые затем умножаются на масштабирующий множитель, равный 0,9854. С исправленными частотами рассчитывается поправка на нулевые колебания (ZPE).

2. Серия корреляционных расчетов при фиксированной геометрической структуре, начиная с полного расчета MP4 в базисе 6-31G(d). К результату добавляется ряд корректирующих поправок, получаемых в результате серии дополнительных расчетов:

а) поправка на вклад диффузных функций $\Delta E(+) = E[\text{MP4}/6\text{-}31 + \text{G(d)}] - E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G(d)}]$;

б) поправка на поляризующие функции с более высокими значениями l :

$$\Delta E(2\text{df,p}) = E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df,p})] - E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G(d)}];$$

в) поправка на корреляционные эффекты более высоких порядков, которая рассчитывается с использованием метода связанных кластеров:

$$\Delta E(\text{CC}) = E[\text{CCSD(T)}/6\text{-}31\text{G(d)}] - E[\text{MP4}/6\text{-}31\text{G(d)}];$$

г) поправка на эффект от расширения базиса и возможной неаддитивности, связанной с предположением о независимости вкладов от диффузных и поляризующих функций:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{G3LargeXP}) &= E[\text{MP2(full)}/\text{G3LargeXP}] - \\ &- E[\text{MP2}/6\text{-}31\text{G}(2\text{df,p})] - E[\text{MP2}/6\text{-}31 + \text{G(d)}] - \\ &- E[\text{MP2}/6\text{-}31\text{G(d)}]. \end{aligned}$$

Здесь G3LargeXP — специально сконструированный базис, содержащий повышенное число поляризующих функций.

3. Два ССП расчета с модифицированными базисами aug-cc-pvQz и aug-cc-pv5z. Результаты этих расчетов используются для экстраполяции на полный хартри-фоковский базис. Разность между полученной предельной энергией и энергией, рассчитанной с базисом G3LargeXP, обозначается как $\Delta E(\text{HF})$.

4. Отдельно определяется вклад от спин-орбитального взаимодействия $\Delta E(\text{SO})$. Этот вклад берется из экспериментальных данных или из имеющихся в литературе точных расчетов.

5. Наконец, рассчитанная электронная энергия записывается как $E[\text{MP4/6-31G(d)}]$ и рассмотренных выше поправок:

$$E(\text{combined}) = E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \Delta E(+) + \Delta E(2\text{df}, p) + \Delta E(\text{CC}) + \Delta E(\text{G3LargeXP}) + \Delta E(\text{HF}) + \Delta E(\text{SO}).$$

Полная $E_c(\text{G4})$ получается путем добавления к $E(\text{combined})$ эмпирической поправки HLC:

$\text{HLC} = A n\beta$ — для молекул с замкнутыми оболочками

$\text{HLC} = -A' n\beta - B(n\alpha - n\beta)$ — для молекул с открытыми оболочками

$\text{HLC} = -C n\beta - D(n\alpha - n\beta)$ — для атомов.

Здесь $n\alpha$, $n\beta$ — число валентных электронов со спинами α и β , причем предполагается, что $n\alpha \geq n\beta$. Вводится также поправка, учитывающая число электронных пар.

Наконец, полная электронная энергия $G4(0 \text{ K})$ при 0 получается путем добавления энергии нулевых колебаний:

$$E_0(\text{G4}) = E_c(\text{G4}) + E(\text{ZPE}).$$

Добавление температурных поправок к $E_0(\text{G4})$ для температуры 298,15 K дает «G4 Energy».

Как видно, расчеты высокого уровня с использованием умеренных базисов сочетаются с расчетами более низкого уровня, но с расширенными базисами. Приведем образец вывода результатов расчета молекулы CF.

Temperature = 298,150000	Pressure = 1,000000
E(ZPE) = 0,003019	E(Thermal) = 0,005389
E(CCS(T)) = -137,447249	E(Empiric) = -0,038081
DE(Plus) = -0,013390	DE(2DF) = -0,082032

Продолжение табл.

E(Delta-G3XP) = -0,153552	DE(HF) = -0,016859
G4(0 K) = -137,748144	G4 Energy = -137,745774
G4 Enthalpy = -137,744830	G4 Free Energy = -137,768361

Здесь использованы (в слегка измененном виде) обозначения описанных ранее вкладов в полную энергию. Подробное описание распечатки результатов содержится в Инструкции к программе GAUSSIAN09 (раздел G1–G4 Methods).

Аналогичную структуру имеют и методы типа CBS (CBS-4M, CBS-QB3, CBS-APNO). Обе группы методов содержат в качестве составных частей эмпирические поправки, что, несомненно, является недостатком этих модельных теорий. Кроме того, эти методики позволяют достичь лишь «химической» точности (1–2 ккал. моль).

Методы группы W1 (W1U, W1BD, W1RO) и W2. Разработчики методов W1 (W1U, W1BD, W1RO) и W2 поставили перед собой задачу разработать процедуру расчета энергий, которая позволяет, как правило, получить «субхимическую» точность (1 кДж/моль). Процедура должна позволить проводить расчеты на современных настольных компьютерах, эмпирические поправки должны быть полностью исключены.

Рассмотрим кратко только варианты протокола W1, включенного в программный комплекс GAUSSIAN09.

Оптимизация геометрической структуры молекулы производится методом B3LYP в базисах умеренного размера. После этого выполняется серия расчетов методом CCSD (W1U) или BD (W1BD) в базисах aug-cc-pvXz ($X = d, t, q$), дополненными d и f функциями с умеренно большими значениями экспоненциальных параметров. Производится экстраполяция хартри-фоковских и корреляционных энергий на полный базис. Наконец, выполняются два расчета типа CCSD(T) в специальном базисе, содержащем только примитивные гауссианы. Цель расчетов — оценить вклад внутренних оболочек в корреляцию. Наконец, оценивается вклад скалярных релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия.

Конечные результаты расчета выдаются в виде таблицы, похожей на таблицу метода G-4. Напомним, что рас-

чет в приближении CCSD(T) позволяет учесть в неявном виде вклады от более высоких возбуждений (Q и т. д.).

Другие методики высокоточных расчетов. Помимо рассмотренных выше, известен ряд методик высокоточных расчетов энергий молекулярных структур, которые не оформлены в виде замкнутых процедур. Рассмотрим один из таких подходов — HEAT: High accuracy extrapolated *ab initio* thermochemistry, т. е. высокоточная неэмпирическая экстраполяционная термохимия (A. Tajti, P. G. Szalay, A. G. Czarzar, M. Kallay, J. Gauss, E. Valeev, B. Flowers, J. Vazques, J. Stanton, J. Chem. Phys. 2004, 121, 11599). Метод предназначен для расчета энергий атомизации и энтальпий образования молекул и энтальпий реакций. Авторы заранее учитывали возможность взаимной компенсации ошибок при расчете реагентов и продуктов реакций. Отмечается также желательность (а в ряде случаев и необходимость) использования экспериментальных данных теплот образования атомов из простых веществ при расчетах теплот образования молекул.

При оптимизации геометрической структуры и расчете энергии нулевых колебаний используют расчет методом CCSD(T) в базисе *cc-pVQz*. Формула, по которой вычисляется энергия молекулы в рамках протокола HEAT, содержит восемь членов:

$$E_{\text{HEAT}} = E_{\text{HF}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + \Delta E_{\text{CCSDT}} + \Delta_{\text{CCSDTQ}} + \\ + \Delta E_{\text{REL}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta E_{\text{DVO}} + \Delta E_{\text{SO}}.$$

Первые два слагаемых представляют собой экстраполированные на полный базис энергии ССП и корреляции, рассчитанной в приближении CCSD(T) (но не полную энергию метода CCSD(T)!). Расчет хартри-фоковской энергии производится в базисах *aug-cc-pcVXz* ($x = T(3), Q(4)$ и 5), экстраполяция проводится по формуле

$$E_{\text{HF}}^X = E_{\text{HF}}^{\infty} + a \exp(-bX).$$

Очевидно, что для определения неизвестных E_{HF}^{∞} , a и b необходимо выполнить три расчета (например, с $X = T, Q, 5$).

Для экстраполяции энергии корреляции применяют двухпараметрическую формулу

$$E_{\text{CCSD(T)}}^X = E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} + a/X^3.$$

Тогда

$$E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty} = \frac{E_{\text{CCSD(T)}}^X X^3 - E_{\text{CCSD(T)}}^Y Y^3}{X^3 - Y^3}.$$

Для определения $E_{\text{CCSD(T)}}^{\infty}$ достаточно провести два расчета с «соседними» значениями X и Y .

Третий и четвертый члены предназначены для оценки вкладов от полного учета тройных возбуждений и возбуждений более высоких порядков. Учтены также вклады от скалярной релятивистской энергии (ΔE_{REL}), диагональной поправки Борна — Оппенгеймера на конечную массу атомных ядер ($\Delta E_{\text{ДВОС}}$) и спин-орбитальное взаимодействие (ΔE_{SO}).

Очевидно, что эта процедура применима к очень малым системам, включающим не более трех «тяжелых» атомов (т. е. атомов первого периода).

В литературе описаны и другие методики точных расчетов энергий атомизации и энтальпий образования молекул. При этом можно проследить следующие тенденции.

1. Полный отказ от использования методов многочастичной теории возмущений в пользу метода связанных кластеров.

2. Большое внимание к определению энергии нулевых колебаний, прежде всего учет эффектов ангармонизма.

3. Отказ от разбиения энергии корреляции на вклады от валентных и остовных электронов, производится расчет этой величины для всей электронной системы.

4. Включение в схему расчета методов явного учета межэлектронного расстояния (R12 или F12).

В качестве примеров можно рекомендовать следующие работы: W. Klopper, B. Ruscic, D. P. Tew, F. A. Bischoff, S. Wolfsegger, Atomization energies from coupled-cluster theory calculations augmented with explicitly-correlated perturbation theory, *Chemical Physics*, 2009, 356, 14; J. Zhang, E. F. Valeev, Prediction of Reaction Barriers and Thermochemical Properties with Explicitly Correlated Coupled-Cluster Methods: A Basis Set., *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, 8, 3175; B. Nagy, B. Csontos, J. Csontos, P. Szakas, M. Kallay, High-Accuracy Theoretical Thermochemistry of Fluoroethanes, *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 4824.

Сравнение с экспериментом. Тестирование высокоточных методов расчетов проводится путем сравнения

с экспериментальными данными по энтальпиям образования или атомизации. Обычно рассматриваются также полученные значения энтропии при нормальных условиях. Дополнительно анализируются данные по межатомным расстояниям и валентным углам и колебательным частотам. Но понятно, что результаты расчетов этих параметров являются лишь одной из составляющих значений термохимических величин, поэтому высокая точность их расчета не гарантирует высокого качества расчетов энтальпий образования и атомизации. Поэтому основное внимание должно быть уделено оценке качества расчета электронной энергии системы.

Как правило, сравнение результатов расчета и эксперимента проводится для специально подобранных групп из нескольких десятков молекул, для которых имеются достаточно надежные данные по термохимическим характеристикам. Качество метода оценивается путем сравнения средних (и прежде всего среднеквадратичных) отклонений расчетных величин от экспериментальных.

Источником сведений об экспериментальных данных служат разнообразные справочные таблицы. Ссылки на большое число доступных (в частности, в Интернете) таблиц по термохимии содержатся в статье B. Ruscic et al., *Introduction to Active Thermochemical Tables; Several «Key» Enthalpies of Formation Revisited*, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 9979. Обзор данных о точности расчетов разнообразных свойств молекул неэмпирическими методами квантовой химии можно найти в разделе 3.6.3 учебного пособия: В. Г. Цирельсон «Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела», М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010.

Большое число разнообразных экспериментальных данных можно найти на сайте Национального института стандартов (США): <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Чрезвычайно полезные сведения по сопоставлению экспериментальных и расчетных (квантово-химических) данных содержатся на том же сайте.

К сожалению, в работах западных авторов нет ссылок на фундаментальное издание «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», опубликованное (под редакцией В. П. Глушко) в 1978–1979 гг. В связи с тематикой данного руководства особый интерес представляют тома 1 и 2.

В последние годы в качестве «эталонных» значений термодимических данных все чаще используются данные, полученные в проекте АТсТ (Активные термодимические таблицы). Подробное описание методики построения таблиц содержится в статье B. Rustcic et al., Intriduction to Active Thermochemical Tables: Several «Key» Enthalpies of Formation Revisited, J. Phys. Chem. A, 2004, 108, 9979. Краткое изложение идей, реализованных в протоколе АТсТ, можно найти в статье B. Ruscic, J. V. Michael, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, K. Raghavachari, Simultaneous Adjustment of Experimentally Based Enthalpies of Formation of CF_3X , X = nil, H, Cl, Br, I, CF_3 , CN, and a Probe of G3 Theory, J. Phys. Chem. A, 1998, 102, 10889. Мы будем следовать этой публикации.

Оценка точности результатов, полученных разными методами. Из данных, приведенных в указанных или упомянутых в тексте работах, видно, что с точки зрения точности расчета энтальпий образования молекул методы G3/G4 и W1 следует отнести к методам химической точности. Так, для методов G3/G4 среднеквадратичные отклонения (270 соединений) составляют 1,67 и 1,19 ккал/моль соответственно. Для более трудоемкого метода W1 эта величина (97 соединений) равна приблизительно $0,6 \pm 0,5$ ккал/моль. По-видимому, более поздние варианты метода дают более высокую точность.

Методы, описанные в работах Зонтаса и др., и HEAT позволяют получать теплоты образования с погрешностью порядка 0,5 кДж/моль. Следует отметить, что эти методы весьма трудоемки и требуют использования не всем доступных программ и расширенных вычислительных возможностей.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Сравнение возможностей различных методов квантовой химии для расчета свойств молекулярных структур.

В главах 14, 15, 17 и 18 описаны различные методы расчета электронной структуры молекулярных систем. В данном приложении на примере молекулы фторметана CH_3F сравним, с одной стороны, результаты квантово-химических расчетов с экспериментом, а с другой стороны, возможности различных методов (включая зависимость от используемых базисных наборов). Отметим, что

большой материал для такого сравнения содержится на сайте <http://cccbdb.nist.gov/intro.asp> (сайт Национального бюро стандартов США). Для многих молекул, включенных в эту базу данных, справочный материал находится в разделе «Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase», который дает возможность получить достаточно полное представление о возможности различных методов квантовой химии.

Мы рассмотрим следующие аспекты: геометрическая структура молекул; расчет дипольных моментов, позволяющий судить о том, насколько хорошо расчет отражает распределение электронной плотности в молекуле; расчет теплот образования и других термодинамических характеристик химических соединений.

Вычисленные значения длин связи и валентных углов в молекуле фторметана хорошо согласуются с экспериментальными данными. Среднеквадратичные отклонения расчетных данных от экспериментальных составляют: для $R(C-H)$ — 0,0026 нм (RHF), 0,0017 нм (MP2), 0,0013 нм (B3LYP); $R(C-F)$ — 0,0029 нм (RHF), 0,0010 нм (MP2), 0,0032 нм (B3LYP; угол $H-C-H$ — $0,41^\circ$ (RHF), $0,58^\circ$ (MP2), $0,73^\circ$ (B3LYP).

Экспериментальное значение дипольного момента CH_3F — 1,850 Д. Практически все расчеты в базисах, более широких, чем STO-3G, дают значения, отличающиеся от экспериментальных не более чем на 15–20% (табл. П1). Более близкие к экспериментальным значения дипольного момента можно получить только методами, учитывающими электронную корреляцию, и при условии использования достаточно широкого базиса.

Наиболее сложную задачу представляет расчет энергетических характеристик, таких как теплота образования (или со связанной с этой величиной энтальпией атомизации). Как видно из таблицы П2, расчет методом Хартри — Фока дает неправильный знак теплоты образования. Очень большую ошибку дает и метод конфигурационного взаимодействия с учетом однократных и двукратных возбуждений (CISD). Постепенно выяснилось (иллюстрацией чего является табл. П2), что один какой-либо метод, взятый в отдельности, не может обеспечить необходимую для ряда прикладных задач точность расчета.

Таблица П1

**Результаты расчета дипольного момента молекулы
фторметана, Д**

Базис	Метод расчета		
	RHF	B3LYP	MP2
3-21G	2,340	1,879	2,031
6-31G	2,653	2,229	—
6-31G(d)	1,990	1,715	1,882
6-31G(d,p)	1,981	1,704	1,821
6-31+G(d,p)	2,191	2,092	2,170
6-311+G(d,p)	2,067	1,884	—
cc-pvDz	2,023	1,717	1,786

Таблица П2

Рассчитанные значения теплоты образования и энергий атомизации молекулы фторметана (температура 298,15 К)

Метод расчета	Базис	Теплота образования, кДж/моль	Энтальпия атомизации, кДж/моль
RHF	6-31G	+325,6	1125
RHF	6-311+G(d,p)	+227,6	1223
MP2	6-31G	+27,8	1423
MP2	6-311+G(d,p)	-153,0	1603
B3LYP	6-31G	-184,7	1635
B3LYP	6-31G(d)	-232,0	1682
B3LYP	6-31G+(d,p)	-235	1686
B3LYP	6-311+G(d,p)	-237,8	1688
B3LYP	cc-pvTz	-237,9	1682
B3LYP	cc-pvQz	-241,4	1686
M06	cc-pvDz	-219,7	1664
M06	cc-pvTz	-241,9	1686
M06	cc-pvQz	-244,2	1689
CISD	aug-cc-pvDz	-50,0	1500
CCSD(T)	aug-cc-pvDz	-139,03	1584
CCSD(T)	aug-cc-pvTz	-211,42	1656
G4		-241,06	1685
W1BD		-247,11	1692

Продолжение табл. П2

Метод расчета	Базис	Теплота образования, кДж/моль	Энтальпия атомизации, кДж/моль
Эксперимент		$-239,6 \pm 2,7$ $-234,3$ $-247,0$	1705 ± 15

Особую проблему составляет расчет термохимических параметров, описанный в главе 24. Качество расчета в значительной степени зависит от результатов расчета колебательного спектра системы. Кроме того, результаты расчета структурных параметров (длин связей, валентных углов) могут заметно повлиять на величину вращательных вкладов (особенно в энтропию).

В таблице П3 показано сравнение данных, полученных методом связанных кластеров (CCSD(T)) в базисе aug-cc-pvTz, с данными справочных таблиц термодинамических свойств индивидуальных веществ. Как видно, полученные значения параметров различаются в худших случаях не более, чем на 1–1,5 единицы перед запятой. Это, с одной стороны, свидетельствует о высоком качестве расчета, а с другой — о надежности термодинамических таблиц, полученных с использованием доступных в 1970-е гг. как экспериментальных, так и полученных путем экстраполяции данных.

Процесс диссоциации молекулы CH_3F сопровождается разрывом ковалентных связей, что и объясняет невозможностью использования приближения Хартри — Фока для описания этого процесса. В то же время этот метод может с успехом применяться в случаях, если при образовании или диссоциации системы сохраняется число электронных пар, принадлежащих отдельным фрагментам. К таким, например, относятся системы с водородными связями и гидраты ионов металлов.

В таблице П4 приведены соответствующие данные для димера воды. Наилучшее согласие с экспериментом получено в расчетах методом RHF с достаточно широкими базисами. Метод MP2 дает существенно завышенные значения энергии связи.

Таблица ПЗ
Сравнение результатов расчетов термодинамических параметров молекулы фторметана методом CCSIKT/au6-ss-rxTx со справочными данными H° , G° , S° , N° .
Стандартные значения энтальпии, энергии Гиббса, энтропии и изобарной теплоемкости соответственно

T, К	Результаты расчета				Справочные данные*			
	$H(0)-G(T)$ (Дж (К·моль))	$C_p(T)$ Дж (К·моль)	$H(T)$ Дж (К·моль)	$S(T)$ Дж (К·моль)	$H(0)-G(T)$ (Дж (К·моль))	$C_p(T)$ Дж (К·моль)	$H(T)-H(0)$ кДж·моль	$\lambda(T)$ Дж (К·моль)
100,0	152,212	33,258	3,326	185,470	152,258	33,238	3,326	185,515
200,0	175,272	33,760	6,864	208,590	178,318	33,825	6,665	208,645
228,15	188,660	37,175	10,115	222,586	188,719	37,504	10,135	222,712
300,0	188,870	37,272	10,184	222,817	188,929	37,606	10,205	222,944
400,0	198,831	43,561	14,212	234,462	198,924	44,174	14,281	234,626
500,0	206,997	50,497	18,916	244,829	207,140	51,289	19,056	245,251
1000,0	237,374	76,107	51,246	288,620	237,835	77,154	51,874	289,709
1500,0	260,204	80,368	92,968	322,272	261,637	90,162	94,078	323,756
2000,0	279,219	96,170	119,513	349,046	280,206	98,785	140,893	350,703

* Гурьев, Л. Н. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Л. Н. Гурьев, В. Б. Райн, В. А. Моздеев [и др.]. М.: Наука, 1979. Т. 2. Кн. 2. С. 78.

Таблица П4

**Результаты расчета^{*)} характеристик водородной связи
в димере воды**

Метод (базис)	Длина связи О–Н, Å	Энергия связи, кДж/моль
RHF (STO-3G)	1,750	–24,79
RHF (6-31G)	1,825	–45,90
RHF (6-31G(d))	2,026	–23,53
RHF (6-31+G(d))	2,014	–22,51
MP2 (6-31G(d))	1,959	–30,60
MP2 (6-31+G(d))	1,930	–29,30

^{*)} — Pye, C. C., Rudolph W. W. // J. Phys. Chem. A — 1998. — V. 102. — P. 9933. Экспериментальное значение энергии связи — $22,8 \pm 2,1$ кДж/моль.

Аналогичные результаты дает расчет энергии связи катиона Na^+ с молекулой воды. В данном случае расчеты в базисе 6-31G(d) дают следующие значения энергии связи: RHF — 120 кДж/моль, MP2 — 128 кДж/моль, CCSD(T) — 127 кДж/моль. Ближе все к экспериментальному значению энергии связи (100,4 кДж/моль) оказывается значение, полученное методом Хартри — Фока.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Абаренков, И. В.* Начала квантовой химии / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. — М. : Высш. шк. 1989. — 260 с.
2. *Жидомиров, Г. М.* Прикладная квантовая химия / Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьянц, И. А. Абронин. — М. : Химия, 1979. — 296 с.
3. *Заградник, Р.* Основы квантовой химии / Р. Заградник, Р. Полак. — М. : Мир, 1990. — 384 с.
4. *Минкин, В. И.* Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — М. : Химия, 1986. — 246 с.
5. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов н/Д : Феникс, 1997. — 558 с.
6. *Степанов, Н. С.* Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н. С. Степанов, В. И. Пупышев. — М. : Изд-во МГУ, 1991. — 384 с.
7. *Уилсон, У.* Электронные корреляции в молекулах. — М. : Мир, 1987. — 304 с.
8. *Цирельсон, В. Г.*, Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы, твердые тела. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 495 с.
9. *Baer, M.* Beyond Born-Oppenheimer. — Hoboken, New-Jersey, Wiley, 2006. — 234 p.
10. *Cioslowski, J.* (Ed.) Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data. — N. Y. : Kluwer Academic Publishers, 2001. — 252 pp.
11. *Čársky, P.* (Ed.), Recent Progress in Coupled Cluster Method / P. Čársky, J. Paldus, J. Pittner. — Dordrecht, Springer, 2010. — 657 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	7
ГЛАВА 1. К ИСТОРИИ СТАНОВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	9
ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	17
2.1. ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	17
2.2. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ	17
2.3. ОПЕРАТОРЫ	20
2.4. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПЕРАТОРОВ	25
2.5. ТЕОРЕМЫ О СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЯХ И СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЯХ ЭРМИТОВЫХ ОПЕРАТОРОВ ...	28
ГЛАВА 3. ОПЕРАТОРЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ.....	36
3.1. ОПЕРАТОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН.....	36
3.2. ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЕ ОПЕРАТОРОВ ПО ВРЕМЕНИ ...	39
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	41
4.1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА	41
4.2. НЕРАВЕНСТВО ГЕЙЗЕНБЕРГА	43
ГЛАВА 5. ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ	46
ГЛАВА 6. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ОПЕРАТОРОВ В МАТРИЧНОЙ ФОРМЕ.....	61
ГЛАВА 7. МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ.....	71
7.1. ОПЕРАТОР МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ	71
7.2. СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОПЕРАТОРА МОМЕНТА ИМПУЛЬСА	73
7.3. СПИН ЭЛЕКТРОНА.....	75
7.4. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ	76

7.5. СЛОЖЕНИЕ МОМЕНТОВ	79
7.6. ПОСТРОЕНИЕ СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ ОПЕРАТОРА \hat{J}^2	82
7.7. СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ. ДИАГРАММА ВЕТВЛЕНИЯ	83
7.8. СЛОЖЕНИЕ ОРБИТАЛЬНОГО И СПИНОВОГО МОМЕНТОВ ЭЛЕКТРОНА. СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	88
ГЛАВА 8. ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ. АТОМ ВОДОРОДА.....	91
ГЛАВА 9. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ	98
ГЛАВА 10. НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ	120
ГЛАВА 11. СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	130
11.1. ЭЛЕМЕНТЫ СИММЕТРИИ И ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ	130
11.2. ТЕОРИЯ ГРУПП.....	131
11.3. НАБОР ЭЛЕМЕНТОВ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ	134
11.4. ТОЧЕЧНАЯ ГРУППА МОЛЕКУЛЫ АММИАКА. ПРИВОДИМЫЕ И НЕПРИВОДИМЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ.....	138
11.5. ТЕОРЕМА ВИГНЕРА — ЭККАРТА.....	147
11.6. ГРУППА ПЕРЕСТАНОВОК И СПИНОВЫЕ ФУНКЦИИ	148
РАЗДЕЛ II. МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.....	153
ГЛАВА 12. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ.....	155
12.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ	155
12.2. СИММЕТРИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ.....	164
ГЛАВА 13. МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕЖДУ ДЕТЕРМИНАНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ.....	168

ГЛАВА 14. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА176

14.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	176
14.2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ	177
14.3. КАНОНИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА (КАНОНИЧЕСКИЕ ОРБИТАЛИ)	179
14.4. ТЕОРЕМА БРИЛЛЮЕНА	184
14.5. УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА для ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОРБИТАЛЕЙ	187
14.6. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА для ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК	188
14.7. НЕОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА	189
14.8. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА для ОТКРЫТЫХ ОБОЛОЧЕК	190
14.9. МЕТОД ХАРТРИ — ФОКА И ОПЕРАТОР \hat{S}^2	194
14.10. ТЕОРЕМА КУПМЕНСА	200

**ГЛАВА 15. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ
ХАРТРИ — ФОКА.....204**

15.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	204
15.2. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ	204
15.3. МЕТОД РУТАНА	207
15.4. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ	210
15.5. ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОСТОВА	219

**ГЛАВА 16. МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ.
АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТИ226**

16.1. РЕДУЦИРОВАННЫЕ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ	226
16.2. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ, СТРУКТУРЫ и КРАТНОСТЕЙ СВЯЗЕЙ	232

**ГЛАВА 17. ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ
С ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ.....245**

17.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	245
17.2. МЕТОД КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	251
17.3. МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ (МКССП, MCSCF)	259
17.4. МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ	264
17.5. МЕТОД МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ	269

17.6. МЕТОДЫ РАСЧЕТА С ЯВНЫМ УЧЕТОМ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ	271
17.7. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ, УЧИТЫВАЮЩИХ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ.....	273
ГЛАВА 18. МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ...	275
18.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	275
18.2. ХИМИЧЕСКИЕ КОНЦЕПЦИИ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	283
ГЛАВА 19. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	288
19.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА	288
19.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ	290
19.3. МЕТОД CNDO	291
19.4. МЕТОД INDO	294
19.5. МЕТОД MINDO/3	294
19.6. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ МЕТОДА MNDO	295
19.7. ВАРИАНТЫ МЕТОДА INDO ДЛЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	300
19.8. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ	301
ГЛАВА 20. РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА	302
20.1. МЕТОД ГАЙТЛЕРА — ЛОНДОНА	302
20.2. МЕТОД ДЖЕЙМСА — КУЛИДЖА.....	309
20.3. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ.....	312
ГЛАВА 21. ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА — ФЕЙНМАНА И ТЕОРЕМА ВИРИАЛА	316
РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	325
ГЛАВА 22. ГАМИЛЬТониан МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ.....	327
ГЛАВА 23. ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ	332
23.1. ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ОСОБЫЕ ТОЧКИ	332
23.2. ПЕРЕСЕЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ.....	336

23.3. МЕТОДЫ НАХОЖДЕНИЯ ОСОБЫХ ТОЧЕК И КОНИЧЕСКИХ ПЕРЕСЕЧЕНИЙ	342
ГЛАВА 24. РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ..	347
24.1. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ	347
24.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛ.....	359
ГЛАВА 25. ДВИЖЕНИЕ ЯДЕРНОЙ ПОДСИСТЕМЫ ...	362
25.1. АДИАБАТИЧЕСКИЕ И ДИАБАТИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ	362
ГЛАВА 26. ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ	372
ГЛАВА 27. ПУТИ РЕАКЦИЙ.....	381
ГЛАВА 28. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ...	391
ГЛАВА 29. ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ	398
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	407
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	407
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	415
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	421

Виктор Иванович Барановский
**КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие
Издание третье, стереотипное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 22.01.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 ¹/₃₂.
Печать офсетная. Усл. п. л. 22,47. Тираж 100 экз.

Заказ № 097-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.