

Министерство науки и образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

С. А. Пешков

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, и по направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург
2021

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

П23

Рецензент – доцент, кандидат физико-математических наук
А. Н. Никиян

Пешков, С.А.

П23 Теоретические основы квантовой и физической химии: учебное пособие / С. А. Пешков; Оренбург. гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2021. – 111 с.
ISBN

В пособии изложены теоретические основы квантовой и физической химии, некоторые основы строения вещества, квантовой механики. Оно включает теоретический материал, примеры решения задач, вопросы для самоконтроля.

Целью данного издания является формирование основополагающих знаний, умений и навыков в области квантовой и физической химии, активизация самостоятельной работы обучающихся.

Последовательность изложения и объем пособия соответствуют требованиям программы подготовки студентов по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.03.01 Химия.

Данное пособие может быть полезно и для нехимических специальностей при решении задач по квантовой механике и квантовой химии, выполнении лабораторных работ.

Пособие будет полезно при выполнении курсовых и дипломных работ. Учебное пособие предназначено для обучающихся по программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, и по направлению подготовки 04.03.01 Химия

УДК 544.3(075.8)

ББК 24.53я73

ISBN

© Пешков С.А., 2021

© ОГУ, 2021

Содержание

Введение.....	5
Глава 1. Теоретические основы квантовой химии.....	7
1.1 Возникновение квантовой механики	7
1.1.1 Излучение абсолютно черного тела.....	8
1.1.2 Фотозффект.....	9
1.1.3 Спектр атома водорода.....	10
1.2 Уравнение Шредингера	11
1.3 Постулаты квантовой механики	18
1.4 Свойства собственных функций и собственных значений эрмитовых операторов.....	19
1.5 Представление оператора в матричном виде	21
1.6 Средние значения физических величин.....	25
1.6.1 Интерпретация Сушкина-Фабриканта.....	28
1.6.2 Интерпретация Борна.....	28
1.6.3 Интерпретация Де-Бройля	31
1.6.4 Интерпретация Маделунга.....	32
1.7 Принцип неопределенности Гейзенберга. Интегралы движения	33
1.8 Уравнение Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов	37
1.9 Атомные орбитали. Классификация атомных орбиталей.....	41
1.10 Примеры решения уравнения Шредингера.....	44
1.10.1 Одномерное движение свободной частицы.....	44
1.10.2 Трехмерное движение свободной частицы.....	46
1.10.3 Движение частицы в одномерной потенциальной яме.....	46
1.10.4 Одномерный потенциальный барьер	54
1.10.5 Линейный гармонический осциллятор	57
1.11 Спин электрона.....	58
Глава 2. Вычислительные методы в квантовой химии	64
2.1 Приближения в квантовой химии.....	64
2.2 Вариационный принцип	67
2.2.1 Упрощение детерминанта Хюккеля. Использование элементов симметрии.....	71
2.2.2 Проблема гетероатомов.....	72

2.2.3 Альтернативные углеводороды	74
2.2.3.1 Расчет коэффициентов МО несвязывающей орбитали α нечетных АУ	75
2.2.3 Индексы электронной структуры	76
2.3 Детерминант Слейтера. Вычисление АО в одноэлектронном приближении...	78
2.4 Метод МО ССП Рутаана и основные характеристики полуэмпирических методов	81
2.4.1 Метод Рутаана	81
2.4.2 Методы ЧПДП и МЧПДП	85
2.4.3 Приближение МЧПДП/3 (MINDO/3).....	88
2.5 Неэмпирические методы моделирования	92
2.5.1 Выбор базиса.....	93
2.5.2 Учет сольватационных эффектов	97
2.5.3 Суперпозиционная ошибка базисного набора	99
Список использованных источников	100
Приложение А.....	102
Приложение Б	105
Приложение В.....	107
Приложение Г	108
Приложение Д.....	110

Введение

Квантовая химия как самостоятельная наука берет свое начало примерно на рубеже 20-х годов XX века. Большую часть времени ее не воспринимали всерьез, так как вычисления, полученные на базе квантовой механики, практически всегда расходились с результатами классических расчетов. Можно привести пример – корпускулярно-волновой дуализм, явление, которое с точки зрения классической физики объяснить невозможно. Это связано с тем, что электрон настолько маленькая частица, что, вторгаясь в его микромир, мы неизбежно создаем целый каскад реакций, приводящих к изменению его состояния. Если в классической физике мы можем измерить объект несколько раз, причем чем больше измерений, тем лучше, то в квантовой механике два раза поймать электрон с такой же энергией (координатами, моментом импульса и так далее) невозможно.

Чем быстрее развивалась химия, чем больше химики открывали новых соединений, тем больше появлялось вопросов. Почему вода ведет себя как жидкое вещество, а диоксид углерода при тех же условиях нет? Почему разные аллотропные модификации углерода и оксида алюминия ведут себя по-разному? Одни проводят электричество другие нет, одни небывало твердые по шкале Мооса, другие рассыпаются при давлении. На эти и другие вопросы ученые смогли найти ответы, благодаря теоретическим расчетам методами квантовой химии. Она стала теоретическим фундаментом для других ветвей химии (органической, неорганической, коллоидной и других).

Квантовая химия – это наука, изучающая природу химической связи в молекулах и кристаллах – наука будущего. Она очень молода, основной подъем ее развития пришелся на последние 15-20 лет. Прежде всего это тесно связано с развитием компьютерных технологий. Первые компьютеры появились в 40-50-х годах XX столетия, в это же время появились первые полуэмпирические методы исследования. На сегодняшний день полуэмпирические методы используются только для исследования больших химических систем или как

«предоптимизационный метод». В настоящее время очень большую роль играют неэмпирические методы исследования. Многие десятилетия химики узнавали о новых соединениях или свойствах веществ по многочисленным экспериментам. Сейчас многие свойства и структуру новых соединений можно смоделировать, прежде чем проводить эксперимент. Особенно это полезно в процессе исследования биохимических реакций. Экспериментально производить поиск оптимального катализатора трудно и затратно.

В учебном пособии содержится краткий курс квантовой механики, далее разбираются основные квантово-химические методы исследования и молекулярно-динамические расчеты. Приводятся примеры компьютерного моделирования. Первый том пособия направлен на изучение практических основ применения молекулярной динамики и квантовой химии студентами химических направлений подготовки.

Глава 1. Теоретические основы квантовой химии

1.1 Возникновение квантовой механики

В настоящее время твердо установлено, что материя состоит из нескольких относительно устойчивых элементарных частиц (рисунок 1): электрон ($m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг), протон ($m = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг), нейтрон (масса как у протона). Кроме этих частиц при ядерном распаде наблюдаются частицы, которые как считают, не имеют значения для химии: позитрон (с массой как у электрона), мезотрон, мезон ($m_e < m < m_p$), нейтрино (масса как у электрона, $q = 0$).

масса	2,3 МэВ/c ²	1,275 МэВ/c ²	173,07 ГэВ/c ²	0	126 ГэВ/c ²
заряд	2/3	2/3	0	0	0
спин	1/2	1/2	1/2	1	0
	u верхний	c очарованный	t истинный	v_μ глюон	H бозон Хиггса
КВАРКИ	4,8 МэВ/c ²	95 МэВ/c ²	4,18 ГэВ/c ²	0	
	d нижний	s странный	b прелестный	γ фотон	
	0,511 МэВ/c ²	105,7 МэВ/c ²	1,777 ГэВ/c ²	91,2 ГэВ/c ²	
	e электрон	μ мюон	τ тау-лептон	Z Z-бозон	
ЛЕПТОНЫ	2,2 эВ/c ²	0,17 МэВ/c ²	15,5 МэВ/c ²	80,4 ГэВ/c ²	
	v_e электронное нейтрино	v_μ мюонное нейтрино	v_τ тау-нейтрино	W W-бозон	
				КАЛИБРОВОЧНЫЕ БОЗОНЫ	

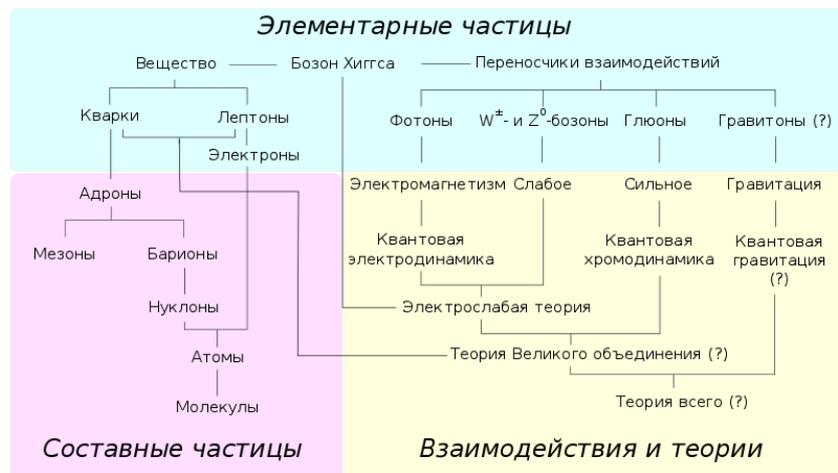


Рисунок 1 – Элементарные частицы

Помимо этих частиц наблюдается бесконечное число неустойчивых частиц (резонаторов) разных масс и зарядов. Как предполагают, это частицы, которые рождают вакуум при воздействии на него. Поскольку материя состоит из атомов и молекул, а атом из ядра (протонов, нейтронов) и электронов, то все свойства материи должны определяться свойствами совокупности этих частиц, то есть суммой протонов и электронов. Знание законов взаимодействия между этими частицами и законов их движения в принципе дают возможности предвидеть поведение вещества при любых условиях. В итоге любые свойства вещества определяются законами взаимодействия и движения ядер и электронов. Первые попытки объяснить правила взаимодействия элементарных частиц были сделаны Ньютоном, однако, как выяснилось позже, его законы не могут объяснить поведение ядер и электронов.

Выступая на заседании королевского собрания, Лорд Томпсон объявил, что имеются три нерешенных проблемы, решение которых позволит сказать, что физика способна объяснить любое явление. Но именно эти три проблемы являются причиной возникновения новых философских взглядов на материю, а решение этих проблем привело к возникновению новых наук, в том числе и квантовой механики. Рассмотрим эти три проблемы, в которых наблюдаются противоречия между классической физикой и экспериментом.

1.1.1 Излучение абсолютно черного тела

Абсолютно черное тело – это идеализация, система, которая поглощает все длины волн, согласно классической физике, непрерывно. Рэлей и Джинс, исследуя законы излучения и поглощения абсолютно черного тела, установили, что энергия электромагнитного излучения, находящегося в равновесии с черным телом, на единицу объема в промежутке частот ν и $\nu + d\nu$ при абсолютной температуре T равно:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (1)$$

Согласно установленной формуле, при $\nu \rightarrow \infty$, E_ν должна также стремиться к ∞ . Однако эксперимент показывает, что при $\nu \rightarrow \infty$, $E_\nu \rightarrow 0$. Наблюдается противоречие. В 1901 году Планк предположил, что можно считать абсолютно черное тело как совокупность гармонических осцилляторов, то есть частиц, колеблющихся около положения равновесия по закону Гука так же, как в классической физике, но при этом они должны излучать и поглощать энергию порциями, так называемыми квантами, а не непрерывно, то есть с любой частотой. Путем подбора он придумал формулу, которая позволяет объяснить эксперимент – энергия в единице объема в области частот ν и $\nu + d\nu$.

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (2)$$

При $\nu \rightarrow \infty$, $E_\nu \rightarrow \infty$

В этом случае если $h\nu \ll kT$, то уравнение (1) = (2).

В итоге для объяснения состояния равновесия между излучением и поглощением абсолютно черного тела необходимо предположить, что энергия поглощается порциями (квантами):

$$E = h\nu, h = 6,67 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

1.1.2 Фотозффект

Согласно законам классической оптики излучение – это *электромагнитная волна*, и энергия этой волны должна быть пропорциональна амплитуде, то есть интенсивности яркости. Однако эксперимент по фотозффекту указывал, что, если

осветить металлическую пластину потоком частиц, то можно выбить из этой пластины электроны. Попадая в прибор, эти электроны дают электрический ток. Энергия, которая необходима, чтобы вырвать электроны, называется работой выхода $A_{\text{вых}}$.

В классической физике оптики можно взять красный свет и увеличивать его яркость, то есть амплитуду волны, и тогда наступит момент, когда из пластины вырвется электрон. Но эксперимент говорит, что для некоторых металлов, какова бы ни была яркость красного света, электроны вырвать невозможно, ток не наблюдается. Однако, если взять зеленый свет малой тусклости или синий, то прибор фиксирует ток. В этом случае получается противоречие: малая энергия тусклого света вырывает электроны, а большая энергия, амплитуда и яркость красного свет электроны не вырывает.

Эйнштейн в 1905 году разрешил это противоречие. Он вывел формулу:

$$E = \frac{mv^2}{2} + A_{\text{ВЫХ}}$$

То есть энергия не только поглощается квантами, как по Планку, но и излучается квантами.

$$E = h\nu$$

1.1.3 Спектр атома водорода

Согласно классической физике, электрон как частица должен вращаться вокруг ядра и как заряженная частица при ускоренном движении должен излучать энергию – электромагнитную волну. Таким образом, вращаясь вокруг ядра, электрон должен терять энергию, излучая её, и приближаться к ядру. Следовательно, согласно классической физике, атом должен являться неустойчивой частицей и должен упасть на ядро, но этого не происходит. Также

атом должен излучать свет, что противоречит эксперименту. Объяснение такого рода явления основано на постулатах Бора:

- 1) электрон не излучает энергию, двигаясь вокруг ядра;
- 2) электрон излучает энергию, когда переходит с одной стационарной орбиты на другую, более низкую.

Более подробно следствие из постулатов Бора мы рассмотрим позднее.

1.2 Уравнение Шредингера

В классической механике положение частицы в пространстве описывают путем задания координат и скорости. При движении частицы по определённой траектории используют еще зависимость этих величин от времени. Но для описания микрочастиц (частиц с очень маленькой массой) такой подход не всегда работает. Более полное описание «квантовых частиц» дает квантовая механика, которая включает в себя, в отдельных случаях, классическую механику. Вообще можно выделить несколько подходов для описания элементарных частиц: с помощью классической механики Ньютона, релятивистской механики Эйнштейна, квантовой механики Шредингера, релятивистской квантовой механики Дирака. Все они подразделяются по скорости движения частицы, близкой к световой, и ее размерам. Квантовая теория, как уже понятно, тоже делится на релятивистскую, согласующуюся со специальной теорией относительности, и нерелятивистскую, используемую для описания частиц с малыми скоростями. С помощью нерелятивистской квантовой механики можно описывать движение электронов атомов до четвертого периода периодической системы, включая некоторые химические элементы 4 периода. Далее, ввиду удаленности электронов от ядра, необходимо учитывать релятивистские эффекты.

В 1924 году французский физик Луи-де-Бройль выдвинул гипотезу корпускулярно-волнового дуализма и, хотя эпоху квантовой механики условно

можно отсчитывать с открытия Планком универсальной постоянной, именно с подачи де-Бройля Шредингер вывел свое знаменитое волновое уравнение, описывающее поведение электрона в пространстве как волну, которое положило начало квантовой механике¹. Де-Бройль утверждал, что если фотоны обладают волновыми свойствами, то и все другие частицы (протоны, электроны и т.д.) тоже могут проявлять волновые свойства, которые должны проявляться в дифракции частиц. Допустим, электрон обладает энергией от 1 до 10^4 эВ, тогда его длина волны составляет $0.1 \cdot 10^{-8}$ м, что соответствует размерам кристаллических решеток некоторых химических соединений. Следовательно, для потока электронов кристалл должен быть естественной дифракционной решеткой. Именно это и наблюдали в 1927 году два физика Клинтон Джозеф Девиссон и Лестер Джермер. Но началом волновой механики можно считать 1926 год, когда Эрвин Шредингер сформулировал свое уравнение нерелятивистской квантовой механики.

Для описания состояния системы в квантовой физике вводится волновая функция Ψ , зависящая от пространственных координат и времени. Согласно принципу неопределенности Гейзенберга, если коммутатор операторов двух физических величин не равен нулю, соответственно, эти две величины одновременно с большой точностью вычислить невозможно. Такие пары называют каноническими. К таким величинам как раз и относится коммутатор импульса и координаты ($x, P_x = i\hbar$), поэтому волновая функция носит вероятностный характер. Невозможно с высокой точностью одновременно определить состояние микрочастицы заданием в любой момент времени ее координат и скорости. В классической физике используется траекторный способ: в какой-то момент времени t частица имеет некое положение и скорость, дальнейшую ее судьбу предопределяет уравнение движения Ньютона. В квантовой механике используют вероятность нахождения частицы в различных точках пространства в данный момент времени. В связи с этим волновая функция Ψ физического смысла не имеет, физический смысл имеет квадрат ее модуля $|\Psi|^2$ — *плотность вероятности*. Её удобно находить, умножая волновую функцию Ψ на

¹ Окончательное становление квантовой механики произошло годом позже, когда в 1927 году Гейзенберг сформулировал соотношение неопределенностей.

комплексно-сопряженную ей функцию Ψ^* , в соответствии с теорией комплексных чисел:

$$\Psi \cdot \Psi^* = \Psi^2$$

Ψ^2 определяет интенсивность волн де-Бройля.

Чтобы волновую функцию можно было объективно интерпретировать, она должна удовлетворять следующим условиям.

1) Волновая функция должна быть *конечна*. Две величины должны быть точно измеримы (не принимать бесконечных значений), а квадрат модуля волновой функции на бесконечности должен стремиться к нулю. По-другому, коммутатор операторов двух физических величин должен быть равен нулю.

2) Волновая функция должна быть *однозначна*. Значения должны быть независимыми друг от друга, а вероятность обнаружения частицы в каждой задаче должна быть однозначна. То есть величина первой переменной, получаемой из второй, не должна давать новых данных для определения Ψ , и необходимо задать столько физических величин, сколько независимых переменных содержит волновая функция.

3) Волновая функция должна быть *непрерывной*. То есть волновая функция в любой момент времени должна быть непрерывной функцией пространственных координат.

В 1926 году на одном из семинаров Шредингер по аналогии с гидродинамикой попытался как можно проще изложить результат работы де-Бройля. Интересно, что об этом его попросил Дебай. Результатом этого стало волновое линейное уравнение, записанное в операторном виде.

$$H\psi = E\psi \quad (3)$$

где, ψ – волновая функция;

E – энергия;

H – оператор Гамильтониана или оператор полной энергии;

$H = T + U$ – сумма операторов кинетической и потенциальной энергии.

Данная запись называется стационарным уравнением Шредингера и является основой квантовой нерелятивистской механики. Шредингер, используя стационарное уравнение, решил задачу о нахождении уровня энергии атома водорода и получил результат, совпадающий с результатом постулатов Бора, где

$$E = C \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots - \text{энергетический уровень,}$$

$$E_H = - \frac{1}{e^2} R_y, \quad R_y = 13,6 \text{ eV}$$

n – главное квантовое число, которое возникает при решении сложного дифференциального уравнения. Отличительной особенностью нерелятивистской механики от релятивистской является следующее соотношение

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (4)$$

Из линейности уравнения (3) следует, что «если частица может находиться в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_1 , а также в другом квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_2 , то эта частица может также находиться в состоянии, описываемом волновой функцией»:

$$\psi = C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_n \psi_n, \quad \text{где } C_1, C_2 - \text{const}$$

Это *принцип суперпозиции* (основа явления интерференции). Здесь C_n^2 определяет вероятность, что при действии, проведенном над системой с волновой функцией Ψ , мы сможем обнаружить ее в квантовом состоянии, описываемом волновой функцией Ψ_n . Поэтому правило нормировки для таких волновых функций выглядит

$$\sum_{n=1}^N C_n^2 = 1$$

Помимо стационарной записи, уравнение Шредингера имеет и временную запись. В классической физике плоскую волну, соответствующую свободной частице, или, по-другому, волну де-Бройля можно записать как

$$\Psi(t, r) = C \cdot e^{-i\omega t + k \cdot r} = C \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} Et - p \cdot k} \quad (5)$$

где C – амплитуда, а k – модуль волнового вектора, связанного с длиной волны соотношением

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

В выражении (5) показывается связь частоты и длины волны де-Бройля с энергией и импульсом частицы. Эти величины можно с достаточной точностью измерить одновременно, так как их коммутатор равен нулю.

$$[T, p] = 0$$

Но в волновом уравнении их не должно быть, так как они показывают конкретное состояние частицы. Для этого найдем волновую функцию для свободной частицы, исключая одновременно параметры E и p .

Для производной по времени:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, r) = E \Psi(t, r) \quad (6)$$

По пространственной координате x :

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(t, r) = p_x \Psi(t, r)$$

Повторив дифференцирование по координатам, получим:

$$\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(t, r) = p_x^2 \Psi(t, r) \quad (7)$$

Складываем выражение (7) с другими аналогичными уравнениями по вторым производным для x, y, z и получаем:

$$-\hbar^2 \Delta \Psi(t, r) = p^2 \Psi(t, r) \quad (8)$$

здесь знаком Δ обозначен оператор Лапласа:

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

Используя выражение (4), свяжем дифференцирование по времени (6) с дифференцированием по пространственным координатам (8). В итоге мы исключим зависимость от энергии и импульса частицы.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(t, r)$$

По уравнению (4) для стабильной системы с постоянным значением потенциальной энергии полная энергия равна

$$E = \frac{p^2}{2m} + U_0 \quad (9)$$

или

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(t, r) + U_0 \Psi(t, r) \quad (10)$$

Если вблизи точки r для некоторой частицы, двигающейся в потенциальном поле, потенциальная энергия будет постоянной величиной, то уравнение (10) примет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi(t, r) + U(r) \Psi(t, r) \quad (11)$$

Это и есть общее временное уравнение Шредингера. Кстати, из этого уравнения можно легко перейти к классической механике. В квантовой механике потенциальная энергия есть соотношение $U(r)$ на волновую функцию.

Уравнение (3), (11) не может быть выведено, его лишь можно угадать. Шредингер постулировал его в 1926 году, в дальнейшем его так и называют уравнением Шредингера. Для большинства расчетов в физике и структурной химии используют стационарные состояния системы. В них гамильтониан не зависит от времени. Поэтому в большинстве случаев для расчета используют уравнение (3). В стационарном уравнении Шредингера гамильтониан представлен как линейный самосопряженный оператор, для каждой собственной функции, есть собственное значение E . Если нескольким собственным функциям соответствует одно собственное значение, то такое состояние называется вырожденным. Собственные функции эрмитовых операторов ортонормированы (ортогональны и нормированы).

$$\int \psi_n^* \psi_m dV = \delta_{mn}$$

δ_{mn} – символ Кронекера, если $\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m=n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$

Шредингер как основатель квантовой механики получил уравнение, описывающее движение электрона вокруг ядра на основе волновых законов микромира, из которых следовало, что они обязаны содержать новую константу – константу Планка. Кроме того, координата и импульс, как и любой оператор,

могут быть записаны в виде матрицы, и их произведение некоммутативно, что означает, что эти величины не могут быть измерены в микромире (существовать) одновременно:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar$$

Кроме координаты и импульса есть и ряд других величин, которые измерить одновременно точно невозможно.

1.3 Постулаты квантовой механики

В классической физике для описания состояния системы координаты и скорости задаются в начальный момент. Из этих данных уравнения движения полностью описывают поведение системы во времени. В квантовой механике, как уже стало ясно, координаты и скорости, им соответствующие, не существуют одновременно. Из-за этого количество величин, которые можно задать меньше и описание системы менее подробно. Именно поэтому в квантовой механике нельзя строго предсказать поведение электрона в следующий момент времени, можно лишь определить вероятность. Поэтому весь математический аппарат в квантовой механике пришлось радикально изменить. На основе этого были сформированы основные постулаты квантовой механики.

1. «Состояние микросистемы полностью описывается заданием волновой функции (согласно классической механики для описания движения частицы необходимо задать набор волновых функций)»

То есть для описания состояния всей системы достаточно решить уравнение Шредингера (3) и найти вид волновой функции ψ . Квадрат модуля ψ^2 – плотность

вероятности. Гильберт по просьбе Шредингера и его коллег рассмотрел условие непротиворечивости законов квантовой механики и определил:

- волновая функция должна быть однозначна, непрерывна и конечна;
- операторы должны быть эрмитовы (самосопряженные).

2. *«Каждый физической величине соответствует свой линейный самосопряженный оператор»*

3. *«Изменение волновой функции во времени (движение частицы во времени) полностью и однозначно описывается временным уравнением Шредингера».*

1.4 Свойства собственных функций и собственных значений эрмитовых операторов

Если оператор действует на функцию и эта функция не меняется под его воздействием, то она называется собственной, а число, возникающее перед собственной функцией, называется собственным значением.

$$\underbrace{H \varphi} = \underbrace{\lambda \psi} \quad (12)$$

с.ф. с.з.

Выражение (12) называется уравнением на собственные функции и собственные значения. Каждый оператор имеет область определения, то есть тот набор функций, на которые он может воздействовать. Поэтому уравнение на собственные функции записывается:

$$B\psi_n = B_n\psi_n$$

$$L\psi_n = B_n\psi_n$$

$$p\psi_n = p_n\psi_n$$

$$K\psi_n = K_n\psi_n$$

$$C\psi_n = C_n\psi_n$$

Свойства эрмитовых операторов:

– собственные значения эрмитовых операторов действительны (не содержат мнимой единицы i);

– собственные функции эрмитовых операторов ортонормированы, то есть интеграл равен единице:

$$\int \psi_n^* \psi_m d\nu = \delta_{mn} \begin{cases} 1, & m=n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

$\int \psi_n^* \psi_m$ – скалярное произведение

– если операторы коммутируют, то имеют общие собственные функции:

$A, B = 0$, то при $\psi \in A$ будет $\psi \in B$

$$[A, B] = AB - BA$$

– любая линейная комбинация вырожденных собственных функций эрмитовых операторов тоже будет собственной функцией этого оператора с тем же собственным значением:

$$C_n \psi_n = \Psi$$

$$B_n \psi_n = B_n \psi_n$$

$$B \int \Psi = B_n \left(\int C_n \psi_n \right),$$

$$\Psi \qquad \Psi$$

функции называются вырожденными, если они имеют одинаковые собственные значения.

– любая система собственных функций эрмитова оператора полна, то есть этих функций достаточно (не надо никаких других действий), чтобы любую функцию из области определения оператора представить, как линейную комбинацию собственных функций этого оператора. По-другому это свойство называется – *свойство полноты*.

$$A = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_k \psi_{k+1} \psi_{k+n}$$

$$\psi_1 = C_n \psi_k$$

$$\psi_n = B_n \psi_k$$

— · — · — · — · —

1.5 Представление оператора в матричном виде

Пусть имеется оператор A , действующий на функцию f . Если это не собственная функция, то она изменяется:

$$A\psi = \varphi \tag{13}$$

Выразим ψ и φ через собственные функции оператора B . Пусть оператор B имеет собственные функции

$$Bf_n = B_n f_n$$

Согласно свойству полноты функцию ψ и φ из (13) можно выразить через собственные функции f оператора B .

$$\psi = \sum_n C_n f_n \text{ и } \varphi = \sum_n k_n f_n \quad (14)$$

Подставим выражения (14) в (13):

$$\sum_n C_n f_n = \sum_n k_n f_n \quad / \text{ умножим на } f_m^*$$

$$f_m^* \cdot \sum_n C_n f_n = f_m^* \sum_n k_n f_n$$

$$\sum_n C_n \underbrace{f_m^* A f_n}_{A_{mn}} dv = \sum_n k_n \underbrace{f_m^* f_n}_{\delta_{mn}} dv$$

$$\sum_n C_n A_{mn} = \sum_n k_n \delta_{mn}$$

Просуммируем правую часть:

$$\sum_n k_n \delta_{mn} = \cancel{k_1 \delta_{m1}}_0 + \cancel{k_2 \delta_{m2}}_0 + \dots + k_m \underbrace{\delta_{mm}}_1 + \dots = k_m$$

$$\boxed{\sum_n C_n A_{mn} = k_m} \quad (15)$$

Система линейных уравнений из выражения (15) выглядит:

$$\begin{aligned} C_1 A_{11} + C_2 A_{12} + C_3 A_{13} + \dots &= b_1 \\ C_1 A_{21} + C_2 A_{22} + C_3 A_{23} + \dots &= b_2 \\ C_1 A_{m1} + C_2 A_{m2} + C_3 A_{m3} + \dots &= b_m \end{aligned} \quad (16)$$

Представим (16) в матричном виде:

$$\begin{array}{cccc} C_1 A_{11} & C_2 A_{12} & C_3 A_{13} & b_1 \\ C_1 A_{21} & C_2 A_{22} & C_3 A_{23} & b_2 \\ C_1 A_{m1} & C_2 A_{m2} & C_3 A_{m3} & b_m \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc} C_1 & A_{11} & A_{12} & A_{1n} & = & b_1 \\ C_2 & A_{21} & A_{22} & A_{2n} & & b_2 \\ C_n & A_{m1} & A_{m2} & A_{mn} & & b_m \end{array} \quad (17)$$

Сравниваем (17) с (13):

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & A_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} & A_{m2} & A_{mn} \end{pmatrix} \quad \psi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_n \end{pmatrix} \quad \varphi = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \dots \\ b_m \end{pmatrix}$$

Матричные элементы – это числа:

$$A_{11} = \int f_1^* A f_1 dv$$

$$A_{12} = \int f_1^* A f_2 dv$$

.....

$$A_{mn} = \int f_m^* A f_n dv$$

Для того, чтобы представить оператор в виде матрицы, необходимо вычислить все матричные элементы, то есть нужно знать вид функций f и вид оператора. Поскольку при вычислении матричных элементов мы использовали собственные функции оператора B , то говорят, что оператор A задан в представлении оператора B . Если использовать собственные функции оператора L , тогда оператор A будет задан в виде представления оператора L . Если при вычислении матричных элементов используются собственные функции этого же оператора, то говорят, что он задан в собственном представлении.

Пример 1. Пусть функция f – собственная функция оператора A . Вычислим A_{11} , A_{12} и так далее:

$$A_{11} = \int \cancel{f_1^*} A \cancel{f_1} dv = \int f_1^* A_1 f_1 dv = A_1 \int \cancel{f_1^*} \cancel{f_1} dv = A_1$$

$$A_{12} = \int f_1^* A f_2 dv = \int f_1^* A_2 f_2 dv = A_2 \int \cancel{f_1^*} \cancel{f_2} dv = 0$$

$$A_{21} = A_{31}, A_{23} = A_{32}$$

Окончательно оператор A запишется в собственном представлении следующим образом:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{mn} \end{pmatrix}$$

Оператор A в своем собственном представлении есть диагональная матрица, на диагонали которой стоят собственные значения.

Пример 2. Запишем в матричном виде оператор L_z в собственном представлении

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad \varphi - \text{угол}, 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$L_{11} = \int_0^{2\pi} f_1^* L f_1 d\nu = \int_0^{2\pi} (C e^{i\varphi})^* L C e^{i\varphi} d\nu = \int_0^{2\pi} C e^{-i\varphi} L_n C e^{i\varphi} d\nu$$

$$\begin{aligned} f_m &= C e^{im\varphi} \\ f_1 &= C e^{i\varphi} \\ f_2 &= C e^{2i\varphi} \end{aligned}$$

$$L_{11} = \int_0^{2\pi} C e^{-i\varphi} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) C e^{i\varphi} d\nu = -i^2 C^2 \hbar \cdot \varphi \Big|_0^{2\pi} = -i^2 C^2 \hbar 2\pi = C^2 \hbar 2\pi$$

Найдем коэффициенты нормировки C

$$C(e^{i\varphi})^* C e^{i\varphi} d\nu = C^2 \int_0^{2\pi} e^0 d\varphi = C^2 \varphi \Big|_0^{2\pi} = C^2 2\pi$$

$$C^2 2\pi = 1$$

$$C^2 = \frac{1}{2\pi}$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$L_{11} = \frac{1}{2\pi} \hbar 2\pi = \hbar$$

$$L_{12} = \int_0^{2\pi} (C e^{i\varphi})^* L C e^{2i\varphi} d\nu = \int_0^{2\pi} C e^{-i\varphi} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}\right) C e^{2i\varphi} d\nu$$

$$L_{12} = C^2 i \hbar \int_0^{2\pi} e^{-i\varphi} e^{2i\varphi} 4i d\nu = -4C^2 i^2 \hbar \int_0^{2\pi} e^{i\varphi} d\nu = -4C^2 \hbar \cdot 0 = 0$$

$$L_{22} = 2\hbar$$

$$L_{33} = 3\hbar$$

$$L = \begin{pmatrix} \hbar & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2\hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3\hbar & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m\hbar \end{pmatrix}$$

1.6 Средние значения физических величин

Если многократно повторить измерения физической величины, то в классической механике можно определить среднее как сумму значений, деленную на число опытов.

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n)$$

Средним значением в квантовой механике называется величина:

$$\frac{\int \psi^* L \psi d\nu}{\int \psi^* \psi d\nu} \text{ — средняя величина } L \quad (18)$$

В квантовой механике наблюдаемая величина — это величина, для которой существует среднее значение, которое определяется выражением (18). Для того, чтобы провести многократно измерения какой-то величины в квантовой механике, необходимо задать одинаковые начальные состояния микросистемы. Однако, если на микросистему подействует прибор, измеряющий эту величину, то состояние микрочастицы изменится, и вернуть ее в прежнее начальное состояние очень трудно. Выход заключается в том, что электроны принципиально

неразличимые частицы, поэтому, заготовив множество электронов с одинаковым начальным состоянием, можно получить среднее значение физической величины, как будто мы проводим опыт с одной частицей. Только в том случае, если при каждом измерении величина не изменяется, то среднее значение и будет наблюдаемым, то есть величина не будет иметь разброса. Для более точного определения необходимо вычислить среднеквадратичное отклонение как:

$$(L - L)^2$$

Поскольку в квантовой механике каждой физической величине соответствует свой линейный самосопряженный оператор, то можно ввести оператор среднеквадратичного отклонения:

$$B = (L - L)^2 = (L - L)^2 = (L - L)^2 \quad (19)$$

Вычислим среднее значение для оператора B , то есть найдем величину среднеквадратичного отклонения:

$$\frac{\int \psi^* (L - L)^2 \psi dv}{\int \psi^* \psi dv} = (L - L)^2 \quad \text{среднее от среднеквадратичного отклонения}$$

Если величина не имеет разброса (всегда одна и та же), то среднее квадратичное отклонение равно нулю и среднее от среднего квадратичного отклонения тоже будет равно нулю, то есть выражение (19) должно быть равно нулю. В этом случае мы имеем наблюдаемую величину.

Наблюдаемая (измеряемая) величина – это величина, при каждом измерении которой значения не изменяются.

$$\underbrace{\int \psi^* (L - L)^2 \psi dv}_B = 0$$

$$\psi^* (B\psi) dv = 0$$

$$\psi^* B\varphi dv = 0$$

Поскольку оператор B эрмитовый, имеем право записать:

$$\varphi^* B^+ \psi dv = B\psi B\psi dv$$

$(B\psi)^2 dv = 0$ данный интеграл может быть либо больше нуля, либо равен нулю. Нам необходим второй вариант.

$$B\psi^2 = 0$$

$$B\psi = 0$$

$$L - L\psi = 0$$

$$L\psi = L\psi$$

Средняя величина есть собственное значение оператора, то есть наблюдаемые величины – это собственные значения эрмитовых операторов. Если функция будет несобственной, то величина будет неизмеряемая (ненаблюдаемая) в том смысле, что при каждом измерении мы можем получить или те же, или совсем другие значения.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что различные значения величины, получаемые при измерении – это случайные числа (нет никаких причин, скрытых параметров), которые могли бы объяснить, какое конкретное значение мы в следующий раз получим, то есть это числа, определяемые вероятностью, случайностью. Однако, вероятность в квантовой механике принципиально отличается от классической теории вероятности. В классической теории вероятности новые законы справедливы для огромного числа частиц. Они не выполняются для одной частицы. В квантовой механике вероятность выполняется и для одной частицы. Пояснить это можно на опыте.

1.6.1 Интерпретация Сушкина-Фабриканта

Если открыть одну щель и пустить поток электронов, то, проходя через эту щель, электрон может попасть в какие-то участки на экране. Направляя этот поток электронов, получим дифракционную картину распределения электронов.

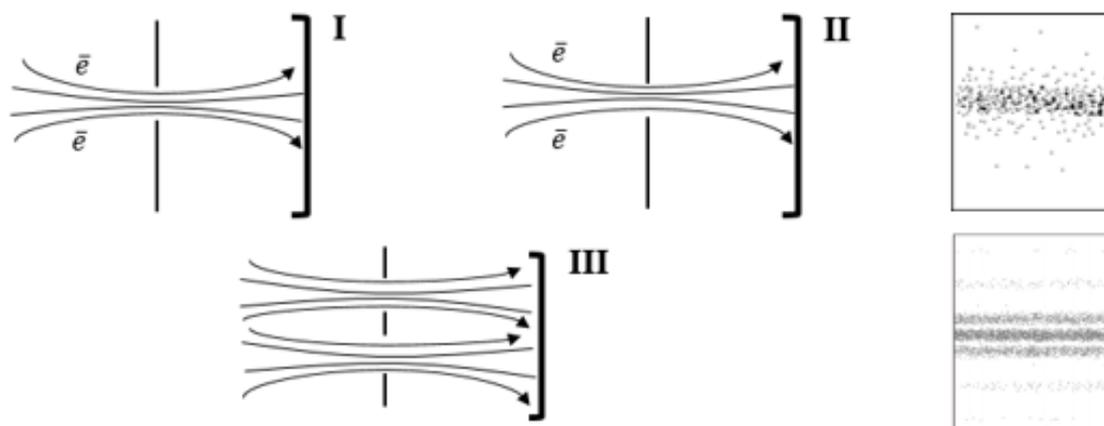


Рисунок 2 – Дифракционная картина распределения электронов

Если открыть вторую щель, а первую закрыть и пропустить поток электронов, то получим дифракционную картину второй щели. Но если открыть две щели, дифракционная картина кардинально отличается и не равна сумме двух первых. То есть электроны ведут себя подобно потоку световой волны, для которой будет наблюдаться такая картина, то есть электрон обладает волновыми свойствами.

1.6.2 Интерпретация Борна

Работая у Резерфорда и наблюдая опыты по рассеиванию электронов, Борн показал, что если электроны считать частицей локализованной и объяснять опыты по рассеиванию, то можно заключить, что

$$\psi^2 = \rho \text{ – плотность вероятности}$$

То есть вероятность нахождения электрона в области $(x + \Delta x)$, $(y + \Delta y)$, $(z + \Delta z)$, где Δx , Δy , $\Delta z \rightarrow 0$, то есть вероятность нахождения электрона в бесконечно малом объеме пространства (в точке).

The Copenhagen Interpretation:

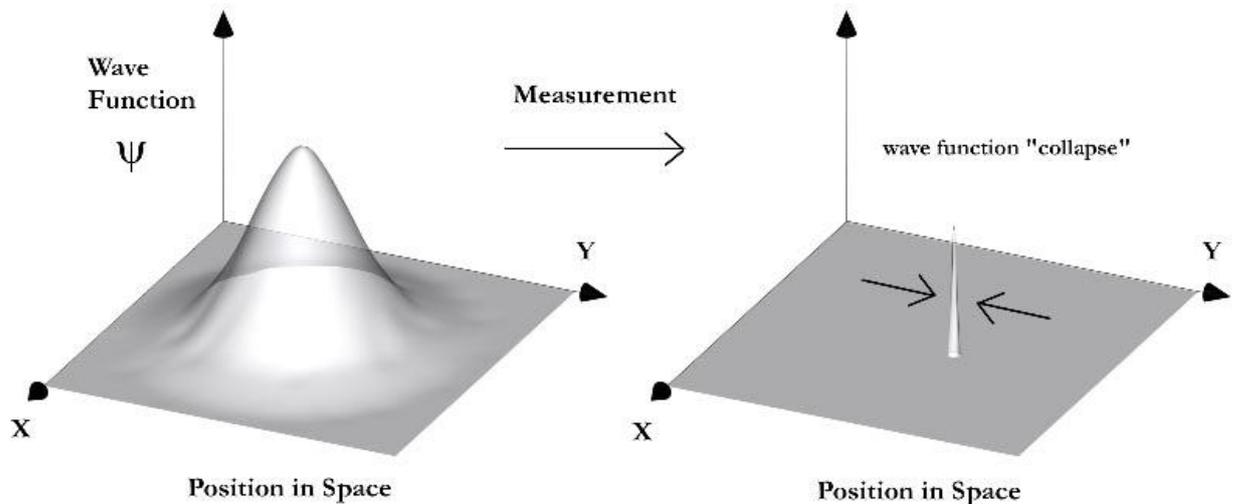


Рисунок 3 – Коллапс волновой функции при наблюдении (измерении)

На современном этапе считают, что волновая функция ψ – это амплитуда вероятности и не имеет физического смысла. Физический смысл имеет ψ^2 – это плотность вероятности нахождения частицы в бесконечно малом объеме.

$$\rho = \frac{W}{V} \text{ – вся вероятность, деленая на объем}$$

Такая интерпретация называется статистической интерпретацией Борна волновой функции. Таким образом, квантовая механика не может дать ответ: какова величина, она может дать ответ: какова вероятность появления той или иной величины. До измерения волновая функция ψ^2 имеет вероятностный характер. В процессе измерения волновая функция изменяется, редуцирует, и мы получаем точное наблюдаемое определенное значение. Согласно копенгагенской

теории при измерении (наблюдении) за волновой функцией, находящейся в суперпозиции, одно из ее состояний коллапсирует, и остается лишь то, что видит наблюдатель (рисунок 3). Правило Борна в данном случае более изящно. Оно не отрицает редуцирование второго варианта, но и не говорит о его коллапсе. Его теория является логичным продолжением квантовой декогеренции. При наблюдении за объектом фотоны (электроны и т.д.) наблюдателя запутываются с фотонами (электронами) объекта. Это приводит к существованию только одного варианта наблюдаемой волновой функции, но ведь может быть другой альтернативный наблюдатель, который видит свой вариант и по-своему «запутан». Квантовая декогеренция делит вселенную на множество альтернативных вариантов, при чем все возможные варианты, с точки зрения этой теории, имеют равную вероятность, но не появляются в один раз. В каждый момент времени при взаимодействии наблюдателя с объектом возникает новая альтернативная вселенная, которая живет уже по своему пути и может делиться бесконечное число раз. По правилу Борна возможно возникновение альтернативных вариантов волновой функции, но вероятность возникновения альтернативной вселенной мала по сравнению с наблюдаемым вариантом и с продолжением ветвления все больше гаснет. То есть наблюдатель, на примере эксперимента про кота Шредингера, видит кота конечно же мертвым, но вариант с живым котом существует в альтернативной линии, с альтернативной точной копией наблюдателя. Вероятность второй линии, в данном случае, ничтожно мала, но такой вариант может быть. Это похоже на разрастающееся дерево. Там, где вероятность высока ветки толще, где мала появляются не существенные боковые ответвления. Соответственно теоретически можно рассчитать наибольшую вероятность и знать наперед, что будет. В таком случае волновая функция становится детерминированной, что не противоречит эксперименту, но ставит в тупик предыдущие теории. Ведь это означает предопределенность будущих действий (взаимодействий). Все это похоже на абсурд, но прекрасно могло бы пригодиться в лотерее. Такую интерпретацию еще называют многомировой интерпретацией волновой функции.

Кроме интерпретации Борна существуют другие виды интерпретаций волновой функции. Шредингер предполагал, что волновая функция – это разлетающееся облако электронов, то есть набор, совокупность волн (волновой пакет). Однако, математика показывает, что такой волновой пакет должен расплываться со временем, а эксперимент показывает, что электрон устойчивая частица. Несмотря на это, химики до сих пор представляют электрон как размытую электронную плотность.

1.6.3 Интерпретация Де-Бройля

Де-Бройль в своих трудах вывел знаменитое выражение:

$$p = \hbar k, \quad (20)$$

где k – волновой вариатор по модулю

$$\frac{k}{2\pi} = \lambda$$

Исходя из выражения (20) была измерена экспериментально длина волны по дифракционной картине рассеивания электронов. Оказалось, что λ точно совпадают с соотношением Де-Бройля.

На основании этого Де-Бройль заявил, что любая частица обладает волновыми свойствами, и волновая функция ψ определяет волновое поле, на гребне которого находится электрон (рисунок 4). Это волновое поле подчиняется своим законам квантовой механики. Интерпретация Де-Бройля до настоящего времени имеет своих сторонников.

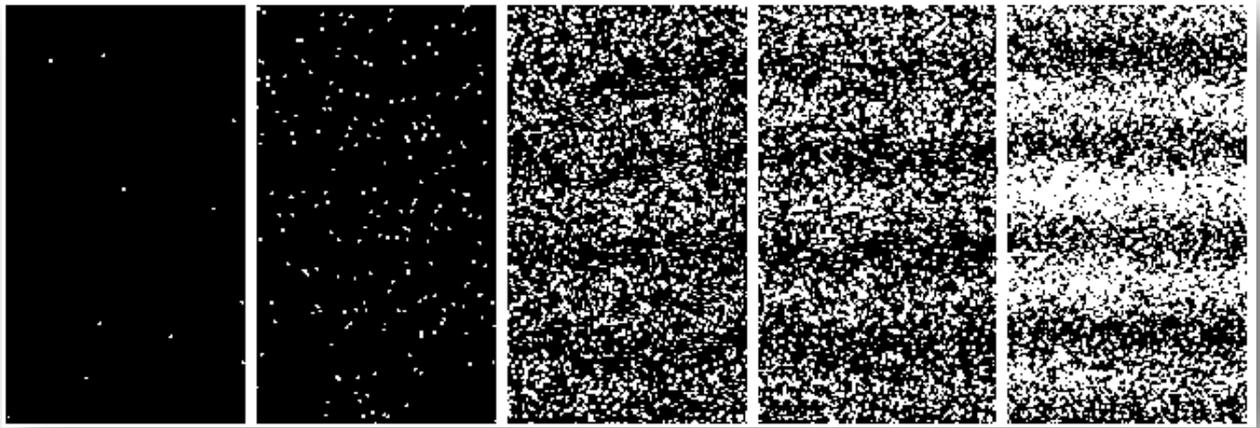


Рисунок 4 – Дифракционная картина при прохождении электрона через металлическую пластину

1.6.4 Интерпретация Маделунга

Маделунг, работая в области сплошных сред, заметил, что уравнение гидродинамики практически совпадает с уравнением Шредингера. На основании этого он заключил, что волновая функция – это функция, описывающая сплошную среду. Исходником этой теории является представление волновой функции в полярных координатах:

$$\psi = \overline{\rho e^{\frac{iS}{\hbar}}} \quad (21)$$

где $\rho(x)$ предполагается неотрицательной амплитудой вероятности нахождения частицы в точке x , а действительная величина S определяет фазу волновой функции. Подстановка выражения (21) в уравнение Шредингера и запись полученного результата в форме уравнений движения классической механики $V = V + Q$ приводит к виду:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\operatorname{div}(v\rho) \quad (22)$$

$$m \frac{du}{dt} = -\operatorname{grad}(V + Q) \quad (23)$$

Уравнения (22) и (23) являются гидродинамическим описанием квантовой механики.

1.7 Принцип неопределенности Гейзенберга. Интегралы движения

Исходя из раздела 1.6 возникает вопрос, в каком случае две физические величины могут быть измерены одновременно, не будут иметь разброса. Принцип неопределенности Гейзенберга раскрывает некоторый предел успешного точного измерения наблюдаемых величин. Он не ограничивает точность однократного определения одной величины (многомерной величины), но если мы будем измерять её многократно, то появится еще одна функция – время или, например, координаты и импульс. Принцип неопределенности является краеугольным камнем в квантовой механике и следствием принципа корпускулярно-волнового дуализма. Давайте разберем его поподробнее.

Найдем можно ли измерить две величины L и M одновременно. Заменим средние значения $(L - L)$ и $(M - M)$ на оператор A и B

$$L - L = A \quad (24)$$

$$M - M = B \quad (25)$$

Запишем очевидное неравенство:

$$A\psi + \frac{1}{i}\lambda B\psi^2 dv \geq 0, \quad \lambda - \text{любое вещественное число}$$

Квадрат модуля не может быть меньше нуля, поэтому очевидное неравенство примет вид:

$$\psi^2 = \psi^* \psi$$

$$A\psi + \frac{1}{i}\lambda B\psi^* \quad A\psi + \frac{1}{i}\lambda B\psi \quad dv \quad \Rightarrow$$

$$A^*\psi^* - \frac{1}{i}\lambda B^*\psi^* \quad A\psi + \frac{1}{i}\lambda B\psi \quad dv \quad \Rightarrow$$

$$\cancel{A^*\psi^*} A\psi dv + A^*\psi^* \frac{1}{i}\lambda B\psi dv - \frac{1}{i}\lambda B^*\psi^* A\psi dv - \frac{1}{i^2}\lambda^2 B^*\psi^* B\psi dv$$

$$A^*\psi^* A\psi dv = \varphi^* A\psi dv = \psi A^+ \varphi^* dv = \psi A A^* \psi^* dv = A^2 \quad \Rightarrow$$

Поступаем также со всеми остальными интегралами и в итоге получаем:

$$A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} BA - \frac{\lambda}{i} AB = A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} BA - AB \quad (26)$$

Подставляем (24) и (25) в уравнение (26):

$$A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} ((L - L)(M - M) - (M - M)(L - L))$$

$$AB = L - L \quad M - M = LM - LM - LM + LM$$

$$BA = M - M \quad L - L = ML - ML - ML + ML$$

$$BA - AB = ML - ML - ML + ML - LM - LM - LM + LM = ML - LM$$

$$BA - AB = M, L \text{ - коммутатор} \quad (27)$$

Заменяем в (26) результатом из (27):

$$A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} M, L$$

И в итоге получаем:

$$\psi^* \left(A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} M, L \right) \psi \geq 0$$

$$A^2 + \lambda^2 B^2 + \frac{\lambda}{i} M, L \geq 0 \quad (28)$$

Если заменим $\frac{\lambda}{i} M, L = C^2$, то из математики известно, что выражение (28) будет больше либо равно нулю при любом вещественном λ , если выполняется условие: $4A^2 B^2 \geq C^2$. Принимая во внимание

$$A^2 = (L - L)^2$$

$$B^2 = (M - M)^2$$

Окончательно имеем, что должно выполняться условие:

$$(L - L)^2 (M - M)^2 \geq \frac{M, L^2}{4} \quad (29)$$

$(L - L)^2$ – называется неопределенностью, то есть это среднее квадратичное отклонение.

Из выражения (29) следует, что величина L и M одновременно не будут иметь разброса (могут быть измерены одновременно), если коммутатор их операторов равен нулю. Например, найдем коммутатор x, P_x :

$$x, P_x = i\hbar$$

Поскольку коммутатор не равен нулю, то координата x и проекция импульса одновременно быть измерены не могут. То есть, если одна величина будет точно измерена (не будет иметь разброса $x - x^2 = 0$), то вторая будет

иметь разброс бесконечно большой. Помимо координаты и импульса, такими величинами являются еще энергия и время.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

В итоге принцип неопределенности Гейзенберга гласит:

«В природе всегда существует пара канонических величин, которые невозможно измерить одновременно»

Законы природы по Борну и Гейзенбергу определяют не появление событий, а вероятность их появлений. Вероятность проявления можно определить, проинтегрировав уравнение Шредингера. Волновая функция не отвечает на вопрос, каково будет состояние частицы после столкновения, она отвечает на вопрос, какова будет вероятность определенного состояния после столкновения.

1.8 Уравнение Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов

В квантовой химии есть такое понятие как атомная волновая функция или водородоподобная атомная орбиталь. «Атомная орбиталь – это одноэлектронная волновая функция, полученная решением уравнения Шредингера». К такому виду орбиталей относятся орбитали, имеющие единственный электрон или один электрон, находящийся на внешней атомной орбитали. Например, ионизированная форма Li^{2+} , He^+ и так далее, щелочных металлов, у которых на внешней орбитали имеется один электрон. Этот электрон с зарядом e^- движется в некотором эффективном потенциальном поле, создаваемом ядром с зарядом Z^+ и внутренними электронами атома. В результате экранирования внутренними электронами положительного заряда ядра эффективное потенциальное поле, действующее на внешний электрон, создается зарядом $Z'_{\text{эфф}}$, который по величине меньше истинного заряда ядра.

Оператор потенциальной энергии в таком случае будет выглядеть следующим образом:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Гамильтониан для атома водорода будет иметь вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

В результате стационарное уравнение Шредингера примет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$$

Дальнейшее решение уравнения Шредингера удобно проводить в сферической системе координат или, по-другому, в полярных координатах. То есть x , y и z заменяются на расстояние r и два угла φ и θ . Формулы пересчета из одной системы координат в другую приведены в приложении XX. Графически связь между сферической и декартовой системой координат можно показать на рисунке 5.

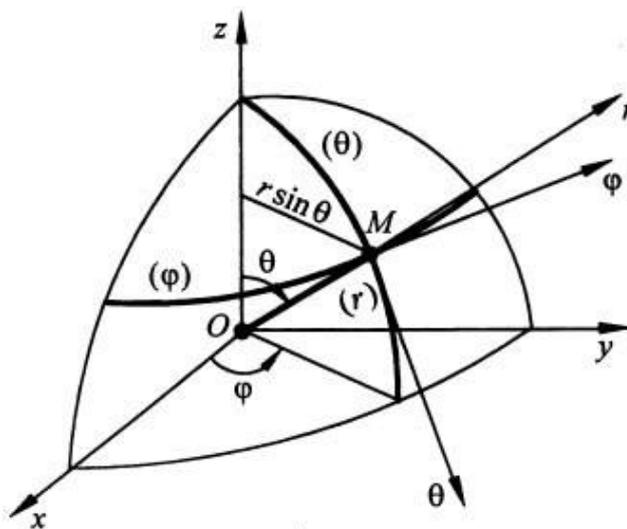


Рисунок 5 – Связь декартовой и сферической системы координат

Оператор Лапласа в сферической системе координат имеет вид:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Если перевести уравнение Шредингера в сферическую систему координат, то оно примет вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0$$

Представим волновую функцию в виде произведения радиальной и угловой части, для того чтобы разделить переменные.

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{R\Phi}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) + \frac{R\Theta}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) R\Theta\Phi = 0$$

По итогу в уравнении Шредингера полярный и азимутальный угол – θ, φ и члены, зависящие от расстояния r , разделяются, и волновые функции стационарных состояний можно представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от r , а другая – от угловых переменных.

$$\psi = R(r) Y_{\ell, m}(\theta, \varphi) \text{ или } \psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

Подставляя переменные в предыдущее выражение и умножив на $r^2 R\Theta\Phi$, получим

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R}{\partial r} \right) + \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) - \frac{1}{\Phi \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2}$$

Соответственно, правая часть зависит от угловых переменных θ и φ , которые можно разделить на два уравнения, а левая только от радиальной переменной r . Если опустить решения левой и правой части уравнения, радиальная его часть зависит от присоединенных полиномов Лагерра, а угловая – от присоединенных полиномов Лежандра. Остается Φ -уравнение, решением которого будет некоторая функция.

Для решения радиальной части требуется введения параметра $n = 1, 2, 3$, а полиномы Лаггера будут иметь вид:

$$R_{10} = 2e^{-r},$$

$$R_{20} = \frac{1}{2} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right),$$

$$R_{30} = \frac{2}{3} \frac{2}{3} e^{-\frac{r}{3}} \left(1 - \frac{2}{3}r + \frac{2}{27}r^2\right) \text{ и т. д.}$$

Для решения угловой части, содержащей полярный угол θ , необходимо выполнение условия:

$$l(l+1), l = 0, 1, 2, 3, \dots, l \leq m \leq l$$

Полиномы Лежандра в этом случае имеют следующий аналитический вид:

$$Y_{00} = \frac{1}{2\pi},$$

$$Y_{10} = \frac{3}{4\pi} \cos \theta,$$

$$Y_{20} = \frac{5}{5\pi} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right),$$

$$Y_{30} = \frac{7}{4\pi} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right) \text{ и т. д.}$$

Ход зависимости R от r и Y от θ, φ показан на рисунке 6.

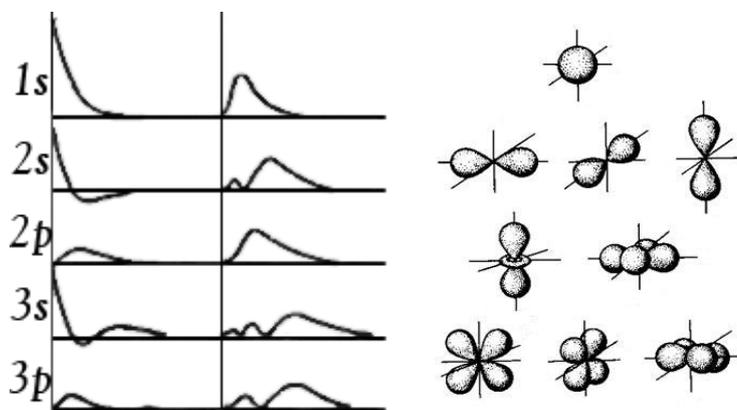


Рисунок 6 – Графическая зависимость R от r и Y от θ, φ

В приложении XX приведены симметрические функции для s -, p - и d -орбиталей электронов.

Произведение $\Phi(\varphi)$ и $\Theta(\theta)$ есть угловая часть волновой функции:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

где, Y_{lm} – шаровые функции (сферические гармоники).

Таким образом, становится понятно, что для описания полного вида волновой функции необходимо три параметра: n , l , m , которые назвали квантовыми числами.

1.9 Атомные орбитали. Классификация атомных орбиталей

Повторим, что атомной орбиталью (АО) называют волновую функцию с определенным набором квантовых чисел n , l , m . Значит, АО классифицируют по главному и орбитальному квантовым числам. Таким образом, у атома водорода может быть несколько АО, соответствующих его определенным электронным состояниям. Главное квантовое число n определяет энергетический уровень орбитали, а орбитальное квантовое число показывает форму электронного облака, то есть обозначение АО производят по l следующим способом:

$$\begin{array}{cccccccc} l & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \text{и т.д. } n-1 \\ & s & p & d & f & g & h & \end{array}$$

Электронные оболочки обозначают буквами в соответствии с n :

$$\begin{array}{c|cccc} n & 1 & 2 & 3 & 4 \\ & K & L & M & N \end{array}$$

На одной электронной оболочке могут быть несколько АО с одинаковым значением n, l . Например, в электронной конфигурации фосфора (схема 1) может быть шесть $3p$ -электронов с главным квантовым числом 3 и орбитальным равным 1. Три из них будут вырожденными, то есть равны по энергии. У d -орбитали уже может быть 10 электронов с одинаковыми n, l и 5 будут вырожденными.

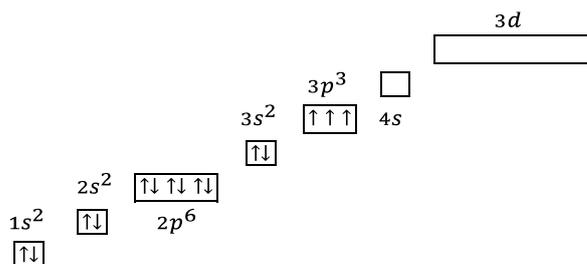
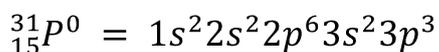


Схема 1 – Электронная конфигурация цинка

Из этого правила есть исключения. Не всегда пять электронов, находясь на одной электронной оболочке, будут вырожденными. Причина – в различии угловых форм волновой функции. Подробно данная тема не затрагивается в текущем учебном пособии, но кратко это можно охарактеризовать следующим образом. Согласно теории кристаллического поля, если электроны двигаясь в пространстве от одной орбиты к другой, изменяют вид волновой функции, то это нарушение вызывает разделение энергии орбиталей, что приводит к энергетическому разрыву между ними. Данная теория позволяет объяснить энергетические переходы в переходных и других металлах, показывая почему d -, f - элементы имеют разную окраску.

Ориентацию АО в пространстве показывает магнитное квантовое число m . Для орбитали с $l = 1$ магнитное число может принимать значения $-1; 0; +1$. Сферические гармоники $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ и $Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ относятся к вырожденному состоянию, поэтому можно воспользоваться свойством, согласно которому их линейная комбинация также является решением уравнения Шредингера с тем же собственным значением:

$$Y'_{lm} = \frac{1}{2} Y_{l,m} + Y_{l,-m} ; \quad Y''_{lm} = \frac{1}{2} Y_{l,m} - Y_{l,-m}$$

Исходя из условия нормировки выводим коэффициенты и принимая во внимание формулу Эйлера для комплексных чисел:

$$\frac{e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}}{2i} = \sin m\varphi ;$$

$$\frac{e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}}{2} = \cos m\varphi$$

Получим два действительных решения вместо комплексных функций:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \begin{matrix} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{matrix}$$

где $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $m = 0, 1, 2, \dots$

Отрицательным значениям m соответствует функция синуса, положительным – косинуса. Тогда, к примеру, волновая функция с $n = 3$, $l = 2$, $m = \pm 1$ превратится в две, соответствующие орбитали $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$:

$$\Psi_{3,2,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{\sqrt{2}}{81} \frac{Z}{\pi} \frac{Z^7}{a_0^2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi$$

$$\Psi_{3,2,-1}(r, \theta, \varphi) = \frac{\sqrt{2}}{81} \frac{Z}{\pi} \frac{Z^7}{a_0^2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$$

При комбинировании декартовой и полярной системы координат достигается компактная форма представления АО. Учитывая это, получаем:

$$\Psi_{3,2,1} = N \cdot x \cdot z \cdot e^{-Zr/3a_0} = \Psi_{3d_{xz}}$$

$$\Psi_{3,2,-1} = N \cdot x \cdot z \cdot e^{-Zr/3a_0} = \Psi_{3d_{yz}}$$

1.10 Примеры решения уравнения Шредингера

Уравнение Шредингера удобно тем, что для каждого постулата квантовой механики оно имеет свое решение. В каждом конкретном случае можно получить волновую функцию, которая будет описывать выбранное состояние объекта и его энергию. Для большинства систем точно решить уравнение Шредингера не представляется возможным. Реальные системы очень сложные модели, в них частицы находятся постоянно во взаимодействии. Исключений немного: линейные молекулы с постоянным межъядерным расстоянием, гармонический осциллятор и другие одноэлектронные системы. Но в некоторых случаях и не требуется аналитического решения уравнения Шредингера, а достаточно рассмотреть модельную задачу, которая будет учитывать какое-то свойство объекта. Поэтому в квантовой химии в большинстве случаев прибегают к приближенным решениям. Начнем с рассмотрения простых задач квантовой механики.

1.10.1 Одномерное движение свободной частицы.

Если потенциальная энергия частицы в любой точке пространства одинакова, то она называется свободной. В этом случае стационарное уравнение Шредингера примет вид:

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

Если считать потенциал поля $U = 0$ (так как он зависит от точки отсчета), то тогда выражение примет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0$$

Согласно принципу суперпозиции, решение этого уравнения будет выглядеть:

$$\psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx},$$

где c_1, c_2 – коэффициенты.

На основе формулы Эйлера для комплексных чисел:

$$e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx; \quad e^{-ikx} = \cos kx - i \sin kx \quad (30)$$

если $c_1 = c_2$, тогда:

$$\psi(x) = c \cdot \cos kx = c \cdot \cos \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x$$

Волновая функция непрерывна на всем протяжении пространственных координат, поэтому энергетический спектр частицы непрерывен, и чем больше энергия, тем выше частота колебания волны, но меньше длина. В классической механике $(2mE)^{1/2}$ соответствует импульсу частицы p_x . Тогда решение будет выглядеть:

$$\psi(x) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_x \cdot x} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar} p_x \cdot x} \quad (31)$$

1.10.2 Трехмерное движение свободной частицы.

В трехмерном описании свободной частицы уравнение Шредингера будет иметь вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E \psi$$

Решение данного уравнения аналогично рассмотренному выше.

$$\psi(x, y, z) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r)} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}(p \cdot r)}$$

1.10.3 Движение частицы в одномерной потенциальной яме.

Потенциальная яма – это мысленный образ, модель. Допустим, движение свободной частицы ограничено с обеих сторон бесконечно высокими вертикальными стенками (рисунок 7).

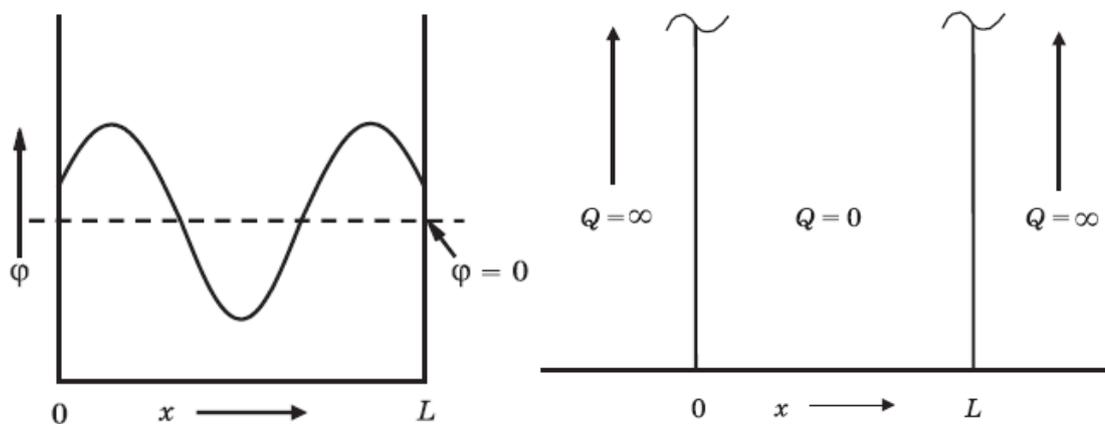


Рисунок 7 – слева волновая функция внутри ящика с бесконечно высокими стенками, справа идеальный одномерный ящик

Чтобы волновые функции, представляющие частицу в ящике, были физически приемлемыми, их значения у стенок должны быть нулевыми, и тогда они не будут испытывать разрыва на стенках. Выполнить это условие нетрудно. Волновая функция колеблется между положительными и отрицательными значениями. Каждый раз, переходя от положительных значений к отрицательным или от отрицательных к положительным, она проходит через ноль. На самом деле нулевые точки отделены друг от друга половиной длины волны. Поэтому для получения хороших волновых функций частицы в ящике мы должны выбирать волны, длина которых позволяет им укладываться в ящике так, чтобы нулевые точки находились как раз на стенках.

На рисунке 8 приведены три примера волн, которые подходят на роль волновых функций для частицы в ящике. Величина n – это число полуволн конкретной волновой функции.

Ну а теперь от простого объяснения перейдем к математическому аппарату. Потенциальная энергия свободной частицы в зависимости от координаты x принимает вид

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x \in (0, l) \\ \infty & \text{при } x \notin (0, l) \end{cases}$$

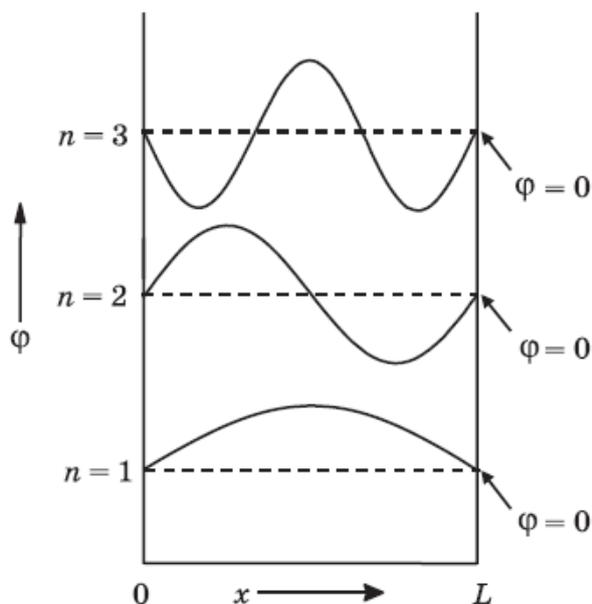


Рисунок 8 – Пример волновых функций внутри потенциальной ямы. Функции являются непрерывными.

При потенциале больше нуля частица за барьер проникнуть не может, следовательно, за границей L при $Q \rightarrow \infty$ $\varphi(x) = 0$. В случае при $x \in (0, l)$ $U(x) = 0$. В результате этого за пределами ямы уравнение Шредингера должно выглядеть следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \infty\psi = E\psi$$

Его решение подобно (31), (30) и равно

$$\varphi(x) = c_1 \cos kx + c_2 \sin kx$$

Отсюда

$$\varphi(x) = A \cdot \sin(kx + \alpha) \tag{32}$$

Необходимо учитывать, что

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

В выражении (32) A и α – постоянные интегрирования, чтобы их найти, необходимо найти значения $U(x)$ при $x = 0$ и $x = l$ (граничные условия). Вне ямы частицы быть не может, так как $\varphi(x) = 0$, тогда она остается запертой в интервале $(0, l)$. На границах этого интервала функция тоже равна нулю. Соответственно:

$$A \cdot \sin \alpha = 0, \quad A \cdot \sin(kl + \alpha) = 0$$

Если амплитуда равна нулю, то и вероятность найти частицу в интервале $(0, l)$ равна нулю, то есть ее просто не существует, но этого не может быть, поэтому предположим $\alpha = 0$. При этом правое равенство выполняется, а левое примет вид

$$\sin kl = 0, \quad k = \frac{\pi n}{l}$$

Отсюда следует, что n – целое число, а волновая функция, описывающая стационарное состояние свободной частицы в потенциальной яме, примет вид

$$\varphi(x) = A \sin \frac{\pi n x}{l} \quad (33)$$

Как мы уже раньше говорили, физический смысл имеет не сама волновая функция, а квадрат её модуля. Отсюда все волновые функции описывают одно и то же состояние частицы, так как их модули тождественны друг другу. Из этого следует, что квантовое число n принимает только целые значения, иначе волновые функции имели бы различные квантовые числа, и невозможно было бы посчитать число возможных стационарных состояний частицы. Волновая функция в таком виде отображает суперпозицию двух бегущих навстречу волн с одинаковой амплитудой.

$$\varphi(x) = \frac{A}{2i} (e^{ikx} - e^{-ikx})$$

Таким образом уравнение (33) показывает стоячую волну, образующуюся в результате интерференции двух бегущих навстречу друг другу волн. Это показано на рисунке 8. То есть состояния частицы внутри потенциальной ямы квантованы. Энергия частицы в таком случае будет:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} A \cdot \sin \frac{\pi n x}{l} = \frac{\hbar^2}{2m} A \frac{n^2 \pi^2}{\alpha^2} \sin \frac{\pi n x}{l} = E_n A \cdot \sin \frac{\pi n x}{l},$$

Отсюда

$$E_n = \frac{(\hbar n \pi)^2}{2m l^2}$$

Данное выражение описывает дискретный энергетический спектр, а энергия частицы пропорциональна n^2 . Точки, в которых функция меняет знак на рисунке 8, называются узловыми. Функция плотности вероятности в таких точках равна нулю, а их общее число $n - 1$. Вообще, от величины n зависит, какую энергию будет иметь атом водорода или водородоподобный атом.

$$E_n = -\frac{me^4Z^2}{2\hbar^2n^2}$$

$$E_{1s} = -\frac{9,1095 \cdot 10^{-28} \cdot (4,8032 \cdot 10^{-10})^4}{2 \cdot (1,0546 \cdot 10^{-27})^2} = 2,1799 \cdot 10^{-11} \text{ эрг} = 13,6058 \text{ эВ}$$

Это выражение было сформулировано Бором в 1912 г. на основании классической теории и квантовых постулатов, в частности, о существовании стационарных состояний электрона и условия частот.

$$h\nu = E_n - E_m$$

ν – частота перехода из состояния с энергией E_m в состояние с энергией E_n .

Бор предложил, что стационарными движениями электрона вокруг ядра являются те, для которых момент импульса составляет целое число квантов $\hbar = h \cdot 2\pi$. Таким образом, радиус первой орбиты, ближайшей к ядру, рассчитанной Бором, составляет $\hbar^2 / me^2 = 5,281 \cdot 10^{-2}$ нм. Это единица длины связи в атомной системе единиц, куда также относятся масса электрона, заряд протона, постоянная Планка и так далее. Формула, открытая Бором, хорошо согласуется с формулой, открытой Бальмером ранее, для частот излучений в спектре атома водорода.

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \text{ где } n_1 = 1, 2, 3 \quad n_2 = n_1 + 1$$

Как в случае с Бором, так и в случае с Бальмером на основе решения уравнений формируется серия линий, находящихся в разных частях спектра. Помимо этого, есть и другие ученые, которые сформулировали свои формулы, характеризующие спектральные линии в разных частях спектра. Их называют серия Лаймана ($n = 1$) – ультрафиолетовая часть, серия Бальмера ($n = 2$) – видимая часть, серия Пашена ($n = 3$) – инфракрасная часть, серия Брэкета ($n = 4$), серия Пфунда ($n = 5$) (рисунок 10). Переход электрона с более высокой орбиты на низкую сопровождается выделением энергии. В нашем случае в виде кванта света, имеющего такую длину волны, соответствующую энергии перехода. Чем она выше, тем меньше длина волны (рисунок 10).

Стационарные состояния атома называют *термами* и отображают на графике в форме кривых сечения поверхности потенциальной энергии (рисунок 11). Очень хорошо связь между различными состояниями показывает диаграмма Яблонского (рисунок 9).

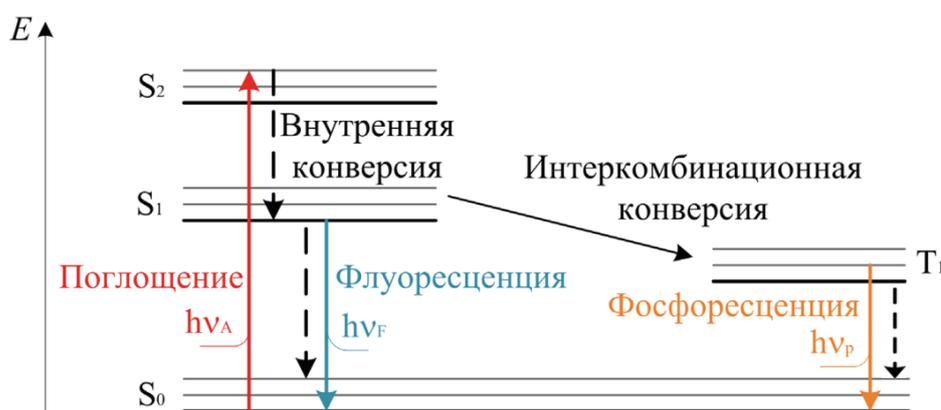


Рисунок 9 – Диаграмма Яблонского. S_0 , S_1 , S_2 – синглетные электронные возбужденные состояния, T_1 – триплетное электронное возбужденное состояние, E – энергия.

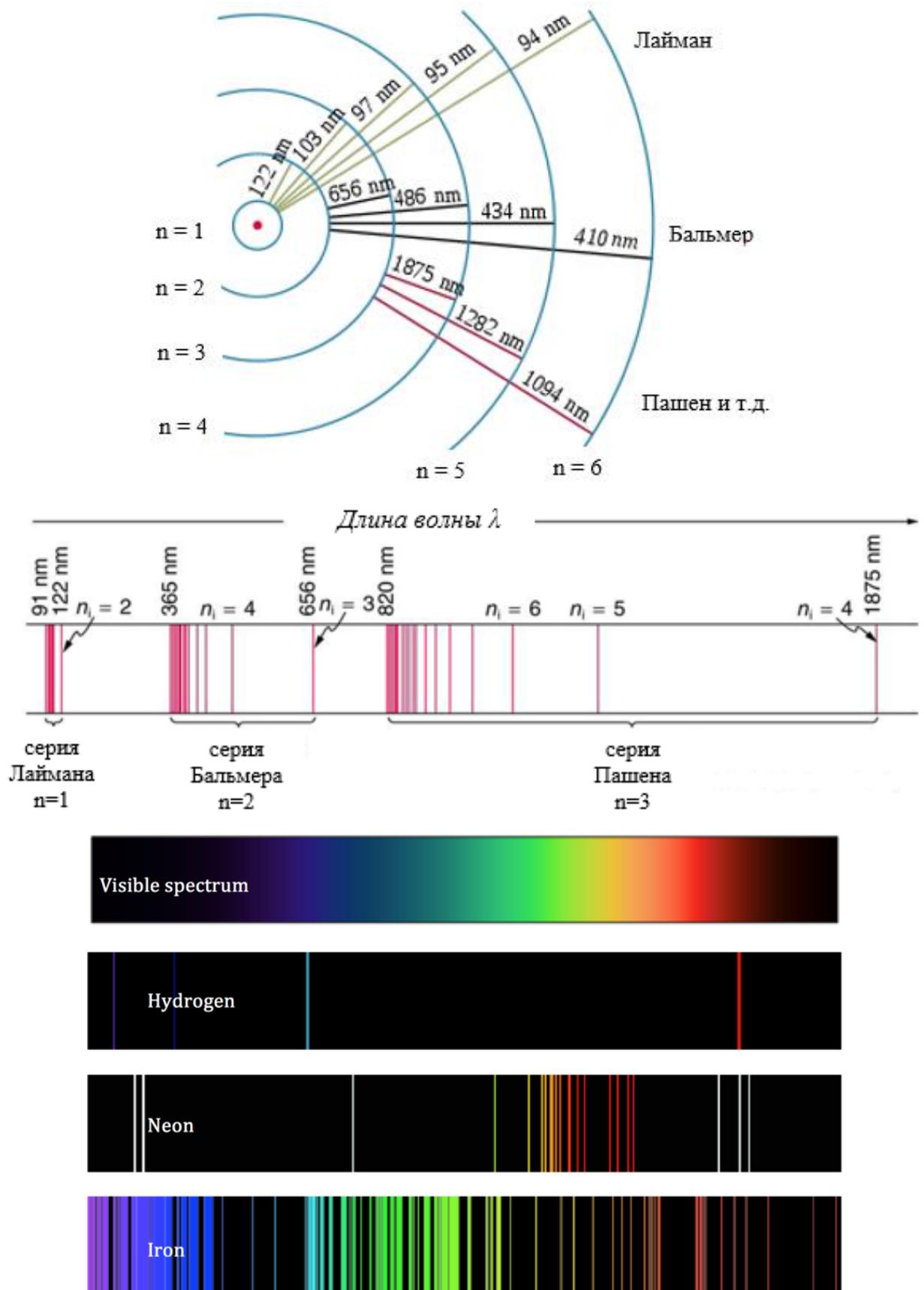


Рисунок 10 – Спектральные линии в атоме водорода (других химических элементов) и их связь с состоянием электрона в атоме

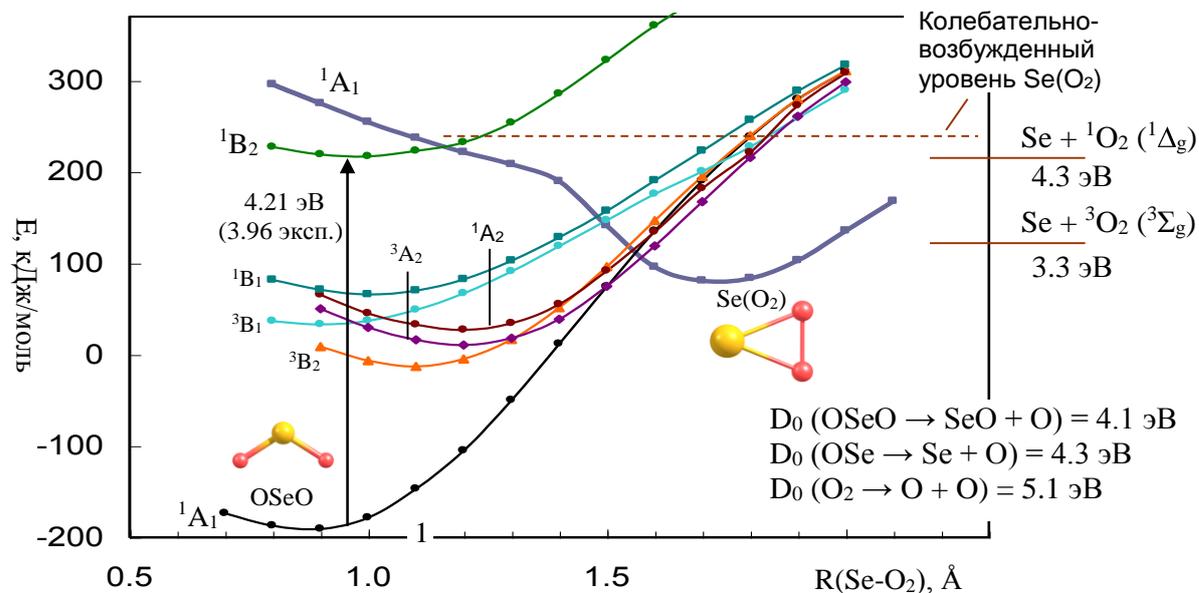


Рисунок 11 – Пример расчета сечения ППЭ реакций изомеризации $\text{Se}(\text{O}_2) \rightarrow \text{OSeO}$, рассчитанные методом CASSCF в симметрии C_{2v}^2

Энергия атомов водорода и водородоподобных атомов определяется на основе двух параметров: постоянной Ридберга и главным квантовым числом. Как уже упоминалось ранее, если несколько собственных функций в решении уравнения Шредингера имеют одно и то же значение энергии, то такие состояния называются вырожденными, то есть одну и ту же энергию могут иметь несколько состояний. В сферической системе координат все пространственные направления эквивалентны. Вследствие этого все состояния с разными значениями магнитного квантового числа m_l имеют одинаковую энергию. Так как число состояний равно $2l + 1$, а для каждого значения n орбитальное квантовое число $n - l$, то каждому значению n соответствует n^2 волновых функций.

$$\begin{matrix} n-1 \\ (2l + 1) = n^2 \\ l-0 \end{matrix}$$

² Урваев Д.Г. Роль оксокомплексов Se, Ga и 3d-металлов в генерации синглетного кислорода / дисс. на соис.уч. ст. к.х.н. – Уфа. 2015. – 124 с.

А принимая во внимание то, что на каждой орбитали могут существовать два электрона с разными значениями магнитного спинового квантового числа, то каждый терм вырожден $2n^2$. Выражение $E_n = -\frac{me^4Z^2}{2\hbar^2n^2}$ не содержит квантовых чисел l и m , значит, все орбитали с одинаковым главным квантовым числом будут иметь одинаковую энергию ($4S$, $4P$, $4D$, $4F$) и должны быть вырожденными. Однако в атоме, где больше одного электрона, вырождение исчезает.

1.10.4 Одномерный потенциальный барьер

Рассмотрим еще один пример решения уравнения Шредингера – одномерный потенциальный барьер. Допустим высота прямоугольной потенциальной ямы U_0

$$U(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \\ U_0 & \text{при } 0 \leq x \leq l \\ 0 & \text{при } x > l \end{cases}$$

В таком случае уравнение Шредингера будет иметь три решения, которые должны сойтись в точках $x = 0$ и $x = l$

$$\begin{aligned} \psi_1(0) = \psi_2(0), \quad \frac{d\psi_1}{dx} \Big|_{x=0} &= \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=0} \\ \psi_2(l) = \psi_3(l), \quad \frac{d\psi_2}{dx} \Big|_{x=l} &= \frac{d\psi_3}{dx} \Big|_{x=l} \end{aligned}$$

Решение трех уравнений запишется в виде

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= Ae^{ik_0x} + Be^{-ik_0x}, \\ \psi_2(x) &= \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}, \\ \psi_3(x) &= ae^{ik_0x} + be^{-ik_0x}, \end{aligned}$$

При этом вспомним, что $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, а в нашем случае $k^2 = \frac{2m(E-U_0)}{\hbar^2}$. Используя граничные условия, получим четыре уравнения с шестью неизвестными:

$$\begin{aligned} A + B &= \alpha + \beta \\ ik_0(A - B) &= ik(\alpha - \beta) \\ \alpha \cdot e^{ikl} + \beta \cdot e^{-ikl} &= a \cdot e^{ik_0l} + b \cdot e^{-ik_0l} \\ ik \alpha \cdot e^{ikl} + \beta \cdot e^{-ikl} &= ik_0 a \cdot e^{ik_0l} + b \cdot e^{-ik_0l} \end{aligned}$$

Для того, чтобы решить эти уравнения, нам необходимы еще два уравнения. Их можно найти из условия поведения ψ . Допустим, частица приближается к барьеру слева, значит вероятность ее обнаружить справа будет равна нулю ($b = 0$). Отсюда $A \cdot e^{ik_0x}$ – падающая волна, а $B \cdot e^{-ik_0x}$ – отраженная волна. В шестом уравнении $A = 1$, оно определяет амплитуду падающей волны. В результате система из четырех уравнений примет вид:

$$\begin{aligned} 1 + B &= \alpha + \beta \\ 1 - B &= k/k_0 (\alpha - \beta) \\ \alpha \cdot e^{ikl} + \beta \cdot e^{-ikl} &= a \cdot e^{ik_0l} \\ k/k_0 \alpha \cdot e^{ikl} - \beta \cdot e^{-ikl} &= a \cdot e^{ik_0l} \end{aligned}$$

Из данной системы уравнений получается, что ни один из коэффициентов B , α , β , a не равен нулю. Это значит, что вероятность обнаружить частицу не равна нулю при любых x , даже внутри барьера и справа от него. То есть обнаружить частицу при $x > 0$ можно, даже если $E < U_0$. Отсюда следует вывод, что частицу можно обнаружить за потенциальным барьером. Такое явление называется *туннельным эффектом* (рисунок 12) и доказывается только квантовой механикой, в классической механике нет ни одной аналогии. Такой парадокс

имеет разнообразные экспериментальные подтверждения, а не просто теоретическую природу, например радиоактивный α – распад ядра. Способность частицы преодолеть барьер характеризуется коэффициентом прозрачности.

$$D = D_0 \exp -\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}l$$

$$D = D_0 \exp -\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(U_0 - E)} dx$$

Первое выражение – для барьера прямоугольной формы, второе – для барьера произвольной формы. Чтобы частица преодолела барьер, она должна быть очень маленькой. Чем больше масса и выше барьер (шире), тем меньше коэффициент прозрачности. Для обнаружения туннельного эффекта необходимо выполнить условие $l \sqrt{2m(U_0 - E)} \approx \hbar$. То есть, если убрать постоянную Дирака, то $D = 0$, и мы попадаем в классическую механику, где такие явления не могут быть.

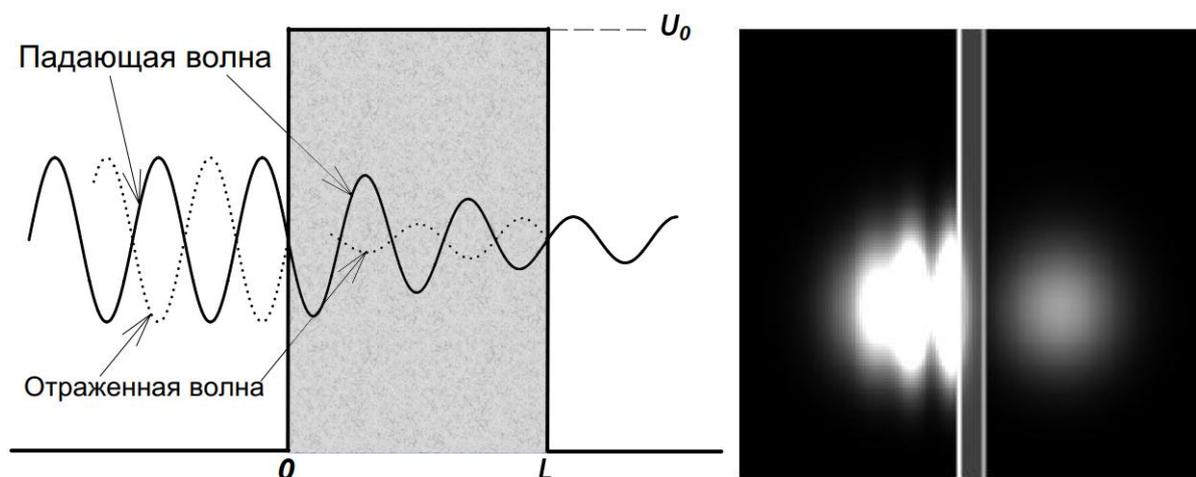


Рисунок 12 – Демонстрация туннельного эффекта. Слева часть электронного пучка отражается, справа – электроны, прошедшие за барьер.

1.10.5 Линейный гармонический осциллятор

Последним примером решения уравнения Шредингера является линейный гармонический осциллятор (рисунок 13). «В классической механике *линейным гармоническим осциллятором* называется точка с массой m , совершающая под действием силы $F = -kx$ гармонические колебания по прямой».

$$x = a \cdot \cos(\omega_0 t),$$

где $\omega_0^2 = k/m$ - квадрат частоты колебания.

В квантовой химии широко используются представления колебания атомов в виде гармонического осциллятора. Например, при расчете барьеров активации необходимо учитывать энергию нулевых колебаний, так как при протекании химической реакции происходит разрыв одних связей и образование других, что сопровождается потерей энергии колебания атомов реакционного центра. Энергия нулевых колебаний – наименьшая энергия квантового осциллятора.

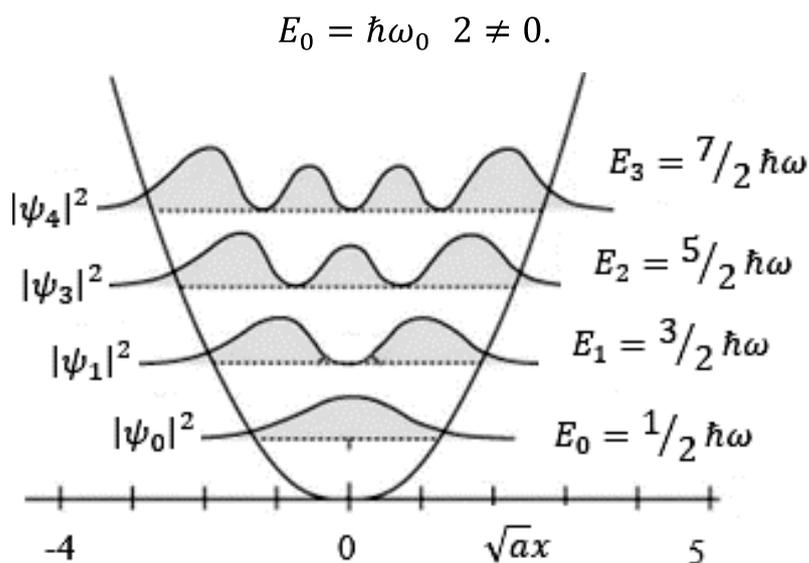


Рисунок 13 – Линейный гармонический осциллятор

1.11 Спин электрона

Электрон в магнитном поле ведет себя как маленький магнит и отклоняется либо к одному полюсу, либо к другому (рисунок 14). Таким образом, электрон взаимодействует с внешним магнитным полем.

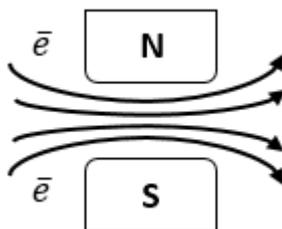


Рисунок 14 – Электроны в магнитном поле

Это возможно в том случае, если электрон обладает собственным магнитным полем. Рассмотрим, откуда может возникнуть собственное магнитное поле электрона.

Согласно классической физике, частица, обладающая зарядом, двигаясь с постоянной скоростью, индуцирует магнитное поле. Таким образом, электрон в атоме будет иметь магнитное поле, если орбитальное квантовое число $\ell \neq 0$, то есть он, двигаясь каким-то образом по орбите, как заряженная частица индуцирует магнитное поле, и это поле может взаимодействовать с внешним магнитным полем. Однако опыты Штерна-Герлаха показали, что если вырвать внешний электрон с серебряной пластины (s -электрон), то он тоже обладает магнитным полем. Поскольку в s -состояниях $\ell = 0$, то это магнитное поле не связано с орбитальным квантовым числом ℓ , и такой механический момент был назван спином. Известно, что отношение магнитного момента к механическому называется гиромагнитным отношением.

$$\frac{M_{\text{орб}}^{\text{магн}}}{L_{\text{орб}}^{\text{мех}}} = \frac{e\hbar}{2mc}$$

Для спинового магнитного и спинового механического магнитного моментов это гиромагнитное отношение было в два раза больше.

$$\frac{S_{\text{собст}}^{\text{магн}}}{S_{\text{собст}}^{\text{мех}}} = \frac{e\hbar}{mc}$$

Магнитный отклоняется от механического момента на \hbar , а оператор спина выглядит следующим образом:

$$S = S_x i + S_y j + S_z k$$

S_x, S_y, S_z – операторы проекции спина.

Предполагалось, что собственный механический момент по аналогии с собственным орбитальным есть движение по круговой орбите электрона вокруг себя (своей оси), однако расчеты показали, что скорость такого вращения должна быть больше скорости света, поэтому наглядного представления собственный механический момент (спин) не имеет. Но это одна из характеристик частиц, таких как масса и заряд.

Найдем операторы проекции спина S_x, S_y, S_z . Эксперимент показывает, что магнитный момент может принимать два значения и быть направленным вдоль поля либо против него и принимать значения:

$$S_x, S_y, S_z = \pm \frac{h}{2}$$

Наблюдаемые значения есть собственные значения, следовательно, если обозначить направление поля как ось O_z , то собственные значения оператора S_z есть:

$$S_z \Omega = S_z \Omega$$

И, следовательно, две собственные функции:

$$S_z \Omega_+ = \frac{\hbar}{2} \Omega_+ \quad (34)$$

$$S_z \Omega_- = -\frac{\hbar}{2} \Omega_- \quad (35)$$

Найдем Ω_+ , Ω_- и вид оператора S_z :

$$S_z = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix}$$

Коммутационное отношение для проекции спина выглядит:

$$L_x, L_y = i\hbar L_z$$

$$L_y, L_z = i\hbar L_x$$

$$L_z, L_x = i\hbar L_y$$

Воспользовавшись им для спина и записав матрицы для S_x , S_y в представлении S_z , найдем спиновые функции электрона:

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & a \\ b & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_y = \begin{pmatrix} 0 & c \\ d & 0 \end{pmatrix}$$

Обозначим $\Omega_+ = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ и найдем a , b . В выражении (34) запишем вместо S_z матрицу:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & a \\ -\frac{\hbar}{2} & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & a \\ \frac{\hbar}{2} & b \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{2}a = \frac{\hbar}{2}a, \quad -\frac{\hbar}{2}b = \frac{\hbar}{2}b$$

$$-\frac{\hbar}{2}b - \frac{\hbar}{2}b = 0$$

$$-\hbar b = 0$$

$$b = 0$$

$$\Omega_+ = \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix}$$

Для того, чтобы найти a , воспользуемся условием ортогональности:

$$\Omega_+^* \Omega_+ d\sigma = 1$$

$$\begin{pmatrix} a & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} d\sigma = a^2 d\sigma = a^2 \int d\sigma = a^2 \int \frac{\hbar}{2} d\sigma = a^2 \frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} = a^2 \hbar = 1$$

Таким образом $a = \pm 1$, нам необходимо 1:

$$\Omega_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha$$

Спин направлен вверх по полю. Повторим все для Ω_- :

$$\Omega_- = \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix}$$

$$c = 0$$

$$\Omega_- = \frac{0}{d}$$

$$\Omega_-^* \Omega_- d\sigma = 1$$

$$0 \quad d \quad \frac{0}{d} \quad d\sigma = d^2 d\sigma = d^2 \sigma \begin{matrix} \hbar & 2 \\ -\hbar & 2 \end{matrix} = d^2 \hbar = 1$$

В итоге получается $\Omega_- = \frac{0}{1}$. Спин направлен вниз $\Omega_- = \beta$.

Запишем вид оператора S^2 :

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

Найдем S_z^2 :

$$S_z^2 = \begin{matrix} \hbar & 2 & 0 & \hbar & 2 & 0 \\ 0 & -\hbar & 2 & 0 & -\hbar & 2 \end{matrix} = \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix}$$

$$S_x = \begin{matrix} 0 & \hbar & 2 & \hbar^2 & 4 & 0 \\ \hbar & 2 & 0 & 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix} \quad S_x^2 = \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix}$$

$$S_y = \begin{matrix} 0 & -\hbar i & 2 & \hbar^2 & 4 & 0 \\ -\hbar i & 2 & 0 & 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix} \quad S_y^2 = \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix}$$

$$S^2 = \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix} + \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix} + \begin{matrix} \hbar^2 & 4 & 0 \\ 0 & \hbar^2 & 4 \end{matrix} = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}$$

Вид оператора $S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$, но собственное значение $S^2 = \hbar^2 S(S+1)$

$$\frac{3}{4}\hbar^2 = \hbar^2 S(S + 1)$$

$$\frac{3}{4} = S^2 + S$$

$$S^2 + S - \frac{3}{4} = 0$$

$$S_1 = \frac{1}{2}, \quad S_2 = -\frac{3}{2} \quad \text{второй корень не имеет физического смысла}$$

Таким образом, собственное значение оператора спина $\frac{1}{2}$. Спиновые функции двухэлектронной системы выглядят следующим образом:

$$\begin{array}{cc} \alpha^1 & \alpha^2 \\ \alpha^1 & \beta^2 \\ \beta^1 & \alpha^2 \\ \beta^1 & \beta^2 \end{array} \text{ не являются собственными, } \alpha^1\beta^2 \pm \alpha^2\beta^1 \text{ симметричные функции}$$

для $ms = 1, ms = 0, ms = -1$

Мультиплетность системы рассчитывается по формуле:

$$M = 2s + 1$$

Глава 2. Вычислительные методы в квантовой химии

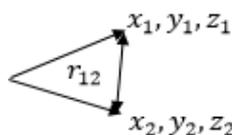
2.1 Приближения в квантовой химии

В квантовой химии все находится решением уравнения Шредингера. Однако правильное решение возможно найти только для одноэлектронной (одночастичной) системы. Кроме того, правильно решить уравнение Шредингера (до аналитического уровня) возможно для немногих систем. Реальные системы содержат очень большое количество атомов, молекул и, как следствие, электронов.

В связи с тем, что в многоэлектронном атоме имеется множество частиц, и возникает взаимодействие между всеми ними, разделить переменные в уравнении Шредингера (как в атоме водорода) не удастся. Например, расстояние между электронами будет определяться как:

$$r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} = f(x_1, y_1, z_1) f(x_2, y_2, z_2)$$

Это нельзя представить, как



Из-за этого в квантовой химии приходится прибегать к различным приближениям:

1. Приближение Борна-Оппенгеймера. Позволяет для большинства молекул представить волновую функцию как произведение функций от ядер и функций от электронов, а полную энергию как сумму энергии ядер и электронов.

$$H^{яe} \psi^{яe} = E^{яe} \psi^{яe} \quad (36)$$

$$H^{яe} = H^я + H^e, \quad \psi^{яe} = \psi^я \psi^e$$

Из выражения (36) можно выразить

$$H^{\text{я}}\psi^{\text{я}} = E^{\text{я}}\psi^{\text{я}}, \quad H^e\psi^e = E^e\psi^e$$

Такое разделение возможно в том случае, если ψ^e и $\psi^{\text{я}}$ не связаны друг с другом. На самом деле выражение $\psi^{\text{я}e}$ выглядит:

$$\psi^{\text{я}e} = \psi^e\psi^{\text{я}} + \delta(\psi^{\text{я}e}) \quad (37)$$

Если $\delta(\psi^{\text{я}e})$ можно пренебречь в (37), тогда все выше справедливо. Таким образом, приближение Борна-Оппенгеймера позволяет разделить уравнение для электронной и ядерной части на два независимых уравнения при условии пренебрежения малым слагаемым δ в уравнении (37). Приближение Борна-Оппенгеймера считает, что ядра, которые в тысячу раз массивнее электронов, движутся независимо от электронов, и каждому изменению конфигурации ядер соответствует мгновенное перераспределение электронной плотности.

2. Одноэлектронное приближение. Функцию ψ от нескольких переменных $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots)$ представляют как $\varphi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots)$ в виде произведения одноэлектронных функций.

$$\psi = \frac{1}{N} \begin{vmatrix} \chi_1\alpha^1 & \chi_1\beta^1 \\ \chi_1^n\alpha^n & \chi_1^n\beta^n \end{vmatrix} \quad (38)$$

При раскрытии детерминанта получим $n!$ слагаемых, каждое из которых – произведение одноэлектронных спинорбиталей. Слагаемые отличаются друг от друга перестановкой какой-либо пары электронов. Если в детерминанте поменять местами строки и столбцы, знак изменится. Таким образом, этот детерминант удовлетворяет принципу Паули, поскольку волновая функция антисимметрична. Для молекулы детерминант в качестве элементов содержит не атомные орбитали, а молекулярные.

3. Приближение МО ЛКАО. Наверное, является наилучшим приближением в вычислительной химии. На нем основаны практически все неэмпирические методы исследования. В основе приближения лежит представление молекулярной орбитали как суммы атомных. Каждая молекулярная орбиталь центрируется на ядрах атомов. Данное приближение в рамках метода Хартри-Фока ведет к уравнениям Рутаана. Необходимо найти вид МО и представить полную волновую функцию молекулы в виде определителя Слейтера.

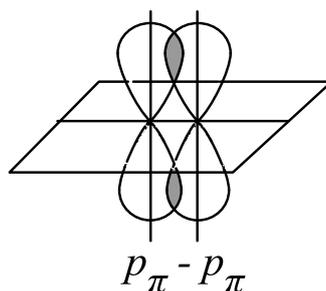
$$\varphi = C_1\chi_1 + C_2\chi_2 + C_n\chi_n \quad \text{или} \quad \varphi_i = C_{i\mu}\chi_\mu \quad (39)$$

μ – индексы АО, i – индексы МО

$$\chi_\mu = 1s \ 2s \ 2p_x \dots$$

МО – это место, где можно обнаружить электрон у какого-либо ядра. $C_{i\mu}^2$ – представляет вероятность обнаружить электрон на данной АО.

Хюккель упростил это приближение. Метод Хюккеля является π -приближением (приближение Хюккеля), поскольку при расчете структуры молекулярных орбиталей (МО) используются коэффициенты с p -атомных орбиталей (АО), расположенных перпендикулярно линии, соединяющей ядра и плоскости молекулы.



В данном приближении молекулярная орбиталь также представляется как сумма атомных орбиталей χ с коэффициентами. МО по Хюккелю – это сумма только p -АО на атоме углерода, которые не участвуют в гибридизации. Поэтому такую МО называют хюккелевской МО или p -МО. Каждый атом углерода поставляет в систему только один электрон, находящийся на $2p$ -орбитали, он не участвует в гибридизации. Поэтому в методе Хюккеля число АО равно числу МО.

2.2 Вариационный принцип

Вариация – это изменение. Вариационный принцип позволяет определить минимум энергии для многоэлектронной системы, исходя из того, что энергию можно представить как функцию от каких-то параметров, а затем искать минимум этой функции как производную этой функции. В результате получим систему уравнений, называемые секулярными. Начнем с решения уравнения Шредингера.

$H\varphi = E\varphi$, помножим обе стороны на φ^* и проинтегрируем:

$$\varphi^* H \varphi dv = \varphi^* E \varphi dv$$

$$E = \frac{\varphi^* H \varphi}{\varphi^* \varphi} \quad (40)$$

Если функции ортонормированы, то знаменатель равен 1. Подставляем (39) в выражение (40) для двух АО:

$$E = \frac{(C_1^* \chi_1^* + C_2^* \chi_2^*) H (C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) dv}{(C_1^* \chi_1^* + C_2^* \chi_2^*) (C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) dv}$$
$$E = \frac{C_1^* \chi_1^* H C_1 \chi_1 dv + C_1^* \chi_1^* H C_2 \chi_2 dv + C_2^* \chi_2^* H C_1 \chi_1 dv + C_2^* \chi_2^* H C_2 \chi_2 dv}{C_1^* \chi_1^* C_1 \chi_1 dv + C_1^* \chi_1^* C_2 \chi_2 dv + C_2^* \chi_2^* C_1 \chi_1 dv + C_2^* \chi_2^* C_2 \chi_2 dv}$$

Выражаем каждый интеграл в отдельности. C – это некие числа.

$$\chi_1^* H \chi_1 dv = H_{11}$$

$$\chi_1^* H \chi_2 dv = H_{12} = H_{21} \dots$$

$$\chi_1^* \chi_1 dv = S_{11}$$

$$\chi_1^* \chi_2 dv = S_{12} = S_{21}$$

$$E = \frac{C_1^2 H_{11} + 2C_1 C_2 H_{12} + C_2^2 H_{22}}{C_1^2 S_{11} + 2C_1 C_2 S_{12} + C_2^2 S_{22}}$$

обозначим как $\frac{A}{B}$

$$E = \frac{A}{B} = AB^{-1}$$

$$E = B^{-1}A' + A^{-1} B^2 B' \Rightarrow \frac{A}{B} - \frac{EB'}{B} = 0 \Rightarrow A' - EB' = 0$$

$$E'_{C_1} = A'_{C_1} - EB'_{C_1}$$

$$A'_{C_1} = 2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{12}$$

$$B'_{C_1} = 2C_1 S_{11} + 2C_2 S_{12}$$

$$E'_{C_1} = 2C_1 H_{11} + 2C_2 H_{22} - E(2C_1 S_{11} + 2C_2 S_{12}) = 0$$

$$E'_{C_1} = C_1 H_{11} - ES_{11} + C_2 H_{12} - ES_{12} = 0$$

По итогу образуется система линейных уравнений

$$\begin{aligned} C_1 H_{11} - ES_{11} + C_2 H_{12} - ES_{12} &= 0 \\ C_1 H_{21} - ES_{21} + C_2 H_{22} - ES_{22} &= 0 \\ C_m H_{m1} - ES_{m1} + C_m H_{mn} - ES_{mn} &= 0 \end{aligned}$$

Такая запись называется системой секулярных уравнений:

$$C_m H_{mn} - ES_{mn} = 0$$

n

Хюккель упростил секулярные уравнения для молекул с разветвленной p -электронной оболочкой (свойства которых зависят только от p -оболочек). Данное приближение позволяет заменить матричные элементы H_{mn} кулоновским или резонансным интегралом α и β . S_{mn} – интеграл перекрывания, его заменяет символ Кронекера.

$$H_{mm} = H_{nn} = \alpha$$

$$H_{mn} = \begin{cases} \beta, & m,n \text{ связаны химической связью} \\ 0, & m,n \text{ не связаны химической связью} \end{cases}$$

$$S_{mn} = \delta \begin{cases} 1, & m=n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

Пример 1. Рассмотрим аллильный радикал C_3H_5



У углерода на валентной электронной оболочке четыре электрона. Три участвуют в образовании гибридной связи, значит, один остается на p -орбитали, которая не участвует в гибридизации.



Перейдем сразу к системе уравнений

$$\begin{aligned} C_1 \alpha - E1 + C_2 \beta - E0 + C_3(0 - E0) &= 0 \\ C_1 \beta - E0 + C_2 \alpha - E1 + C_3(\beta - E0) &= 0 \text{ поделим на } \beta \\ C_1 0 - E0 + C_2 \beta - E0 + C_3(\alpha - E1) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1 \frac{\alpha - E}{\beta} + C_2 \frac{\beta}{\beta} &= 0 \\ C_1 \frac{\beta}{\beta} + C_2 \frac{\alpha - E}{\beta} + C_3 \left(\frac{\beta}{\beta}\right) &= 0 \text{ заменим } \frac{\alpha - E}{\beta} \text{ на } x \\ C_2 \frac{\beta}{\beta} + C_3 \left(\frac{\alpha - E}{\beta}\right) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_1 x + C_2 &= 0 \\ C_1 + C_2 x + C_3 &= 0 \\ C_2 + C_3 x &= 0 \end{aligned}$$

Таким образом, мы можем перейти от системы уравнений к матрице:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, \text{ найдем определитель матрицы}$$

$$x^3 - 2x = 0$$

$$x(x^2 - 2) = 0$$

$$x_1 = 0, x_2 = \sqrt{2}, x_3 = -\sqrt{2}$$

Подставляем полученные корни в $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$ и выразим $E = \alpha - x\beta$

$$E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta, E_2 = \alpha, E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

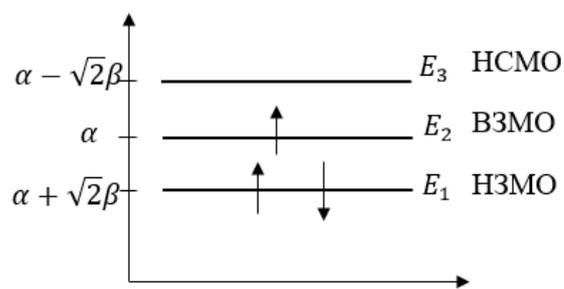


Рисунок 15 – Диаграмма МО C_3H_5

Полученные значения возвращаем в систему уравнений и находим C_1, C_2, C_3

$$\begin{aligned} C_1(\alpha - \alpha - \sqrt{2}\beta) + C_2\beta &= 0 \\ C_1\beta + C_2(\alpha - \alpha + 0) + C_3(\beta) &= 0 \\ C_2\beta + C_3(\alpha - \alpha + \sqrt{2}\beta) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} -C_1\sqrt{2}\beta + C_2\beta &= 0 \\ C_1\beta + C_3\beta &= 0 \Leftrightarrow C_2 = C_1\sqrt{2} \Rightarrow C_1\sqrt{2} + C_3\sqrt{2} = 0 \Rightarrow C_1 = -C_3 \\ C_2\beta + C_3\sqrt{2}\beta &= 0 \end{aligned}$$

Используя условие нормировки $\varphi_i \varphi_i = 1$, находим C_1, C_2, C_3

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$$

$$C_1^2 + 2C_2^2 + C_3^2 = 1$$

$$4C_1^2 = 1$$

$$C_1 = \pm \frac{1}{2}, C_2 = \pm \frac{\sqrt{2}}{2}, C_3 = \pm \frac{1}{2}$$

Подставляем C_1, C_2, C_3 в секулярные уравнения. В соответствии, что МО – это линейная комбинация атомных орбиталей, получается:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\chi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 \quad \text{НЗМО}$$

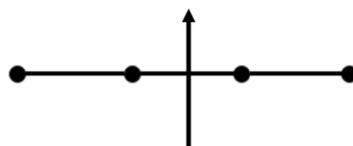
$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_3 \quad \text{ВЗМО}$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{2}\chi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\chi_2 + \frac{1}{2}\chi_3 \quad \text{НСМО}$$

Вычислив коэффициенты на АО, можно получить все значения, определяющие химические свойства объектов.

2.2.1 Упрощение детерминанта Хюккеля. Использование элементов симметрии

Если имеется ось, поворот вокруг которой переведет молекулу в эквивалентное положение, то эта ось называется поворотной осью симметрии. При этом коэффициенты на эквивалентных атомах должны совпадать по модулю, поскольку молекула перейдет в эквивалентное положение.



Однако коэффициенты на АО могут отличаться, поэтому рассматривают симметричное и антисимметричное положение.

$$\begin{array}{ll} \text{S: } C_1 = C_4 & \text{A: } C_1 = -C_4 \\ C_2 = C_3 & C_2 = -C_3 \end{array}$$

Выписываем уравнение Хюккеля для бутадиена:

$$\begin{aligned} C_1x + C_2 &= 0 \\ C_1 + C_2x + C_3 &= 0 \\ C_2 + C_3x + C_4 &= 0 \\ C_3 + C_4x &= 0 \end{aligned}$$

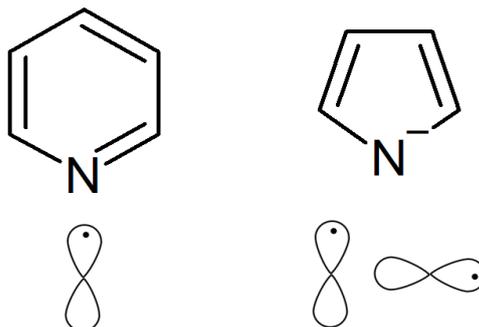
В этой системе вместо C_4 можно подставить C_1 , аналогично $C_2 - C_3$

$$\begin{aligned} C_1x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2x + C_2 = 0 \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} C_1x + C_2 = 0 \\ C_1 + C_2(x \pm 1) = 0 \end{aligned} \Rightarrow \begin{array}{cc} x & 1 \\ 1 & x \pm 1 \end{array}$$

Дальнейшее решение проводится аналогично с примером, приведенным в разделе 2.2.

2.2.2 Проблема гетероатомов

Любой атом не углерода в углеродной цепочке называется *гетероатомом*. Гетероатомами могут быть кислород, фтор, хлор, азот и так далее. Если гетероатом поставляет в систему один электрон, он называется *гетероатомом первого рода* (1p-орбиталь). Если поступает в систему два электрона – *гетероатомом второго рода* (2p-орбиталь).



При внедрении гетероатома электронная система возмущается.

$\alpha_{xc} = \alpha_c + h_x \beta_c$, α_c , β_c – кулоновский и резонансный интеграл для углеводородной цепочки, h_x – поправка;

$\beta_{xc} = k_{xc} \cdot \beta_c$, k_{xc} – поправка,

h_x и k_{xc} – поправки Стрейтвизера, который путем подбора установил:

НО (1-го рода) = 1 НО (2-го рода) = 2

k_{co} (1-го рода) = 1 k_{co} (2-го рода) = 8

Рассмотрим, как изменится уравнение Хюккеля в присутствии гетероатома, на примере формальдегида:



$$C_1 H_{11} - \varepsilon S_{11} + C_2 H_{12} - \varepsilon S_{12} = 0$$

$$C_1 H_{21} - \varepsilon S_{21} + C_2 H_{22} - \varepsilon S_{22} = 0$$

$$C_1 \alpha - \varepsilon + C_2 \beta = 0$$

$$C_1 \beta + C_2 \alpha - \varepsilon = 0$$

$$C_1 \alpha_c - \varepsilon + C_2 \beta_{xc} = 0 \Leftrightarrow C_1 \alpha_c + h_o \beta_c - \varepsilon + C_2 k_{co} \beta_c = 0$$

$$C_1 \beta_{xc} + C_2 \alpha_c - \varepsilon = 0 \Leftrightarrow k_{co} \beta_c C_1 + C_2 \alpha_c - \varepsilon = 0$$

$$C_1 \frac{\alpha_c - \varepsilon}{\beta_c} + \frac{h_o \beta_c}{\beta_c} - \varepsilon + C_2 k_{co} = 0$$

$$k_{co} C_1 + C_2 \frac{\alpha_c - \varepsilon}{\beta_c} = 0 \quad \text{делим на } \beta_c \text{ и заменяем } \frac{\alpha_c - \varepsilon}{\beta_c}$$

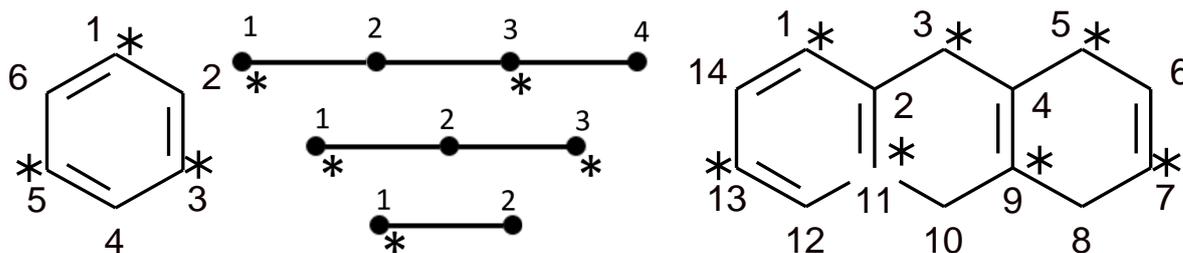
$$C_1 x + h_o + C_2 k_{co} = 0 \Leftrightarrow C_1 x + 1 + \bar{2} C_2 = 0 \Leftrightarrow x + 1 \quad \bar{2}$$

$$k_{co} C_1 + C_2 x = 0 \Leftrightarrow \bar{2} C_1 + C_2 x = 0 \Leftrightarrow \bar{2} \quad x$$

далее аналогично решению, приведенному в разделе 2.2.

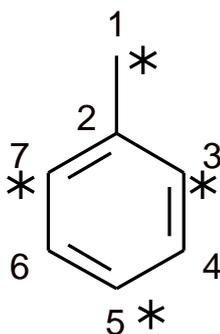
2.2.3 Альтернантные углеводороды

Если в цепочке углеводородов можно расставить * через один, углеводород называется альтернантным. Они обладают особыми свойствами, например, бензол.



Свойства альтернантных углеводородов (АУ):

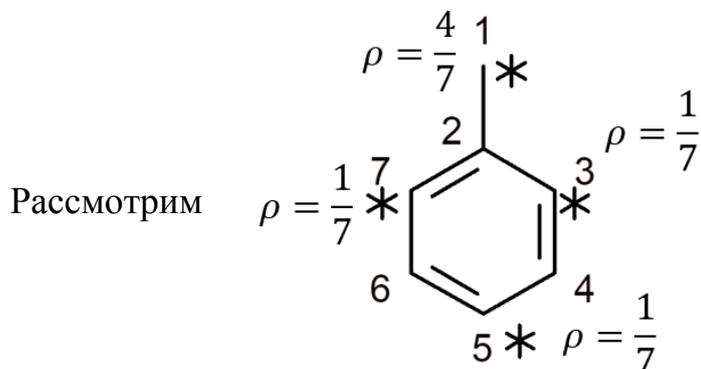
- 1) электронные плотности на каждом атоме равны 1;
- 2) для четных альтернантных углеводородов (число атомов четное) энергии МО симметричны относительно уровня α (α не заполнен), для нечетных АУ, например, бензильный радикал, уровни МО симметричны относительно α , на α – один неспаренный электрон;



- 3) коэффициенты на симметричных МО равны по модулю на соответствующих центрах.

2.2.3.1 Расчет коэффициентов МО несвязывающей орбитали α нечетных АУ

Для четных АУ можно применить элементы симметрии, в случае же нечетных АУ поступают иначе.



Для нечетных АУ:

- 1) звезды расставить так, чтобы их было больше, чем атомов без *;
- 2) сумма коэффициентов вокруг атома без * равна нулю:

$$\begin{aligned} 2: C_1 + C_3 + C_7 &= 0 \\ 4: C_3 + C_5 &= 0 \quad ; \\ 6: C_5 + C_7 &= 0 \end{aligned}$$

- 3) Коэффициенты на атомах без * равны нулю:

$$\begin{aligned} C_2 = C_4 = C_6 &= 0 \\ 2: C_5 &= -C_7 \\ 4: C_3 &= C_7 \\ 6: C_1 &= -2C_7 \end{aligned}$$

Коэффициенты нормировки рассчитывается для всех атомов

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 + C_6^2 + C_7^2 &= 1 \\ 7C_7^2 &= 1 \end{aligned}$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{\sqrt{7}}(-2\chi_1 + \chi_3 - \chi_5 + \chi_7)$$

- 4) спиновая плотность на центрах нечетных АУ равна квадрату коэффициентов на данном атоме;
- 5) центр с повышенной спиновой плотностью является реакционным.

2.2.4 Индексы электронной структуры

1) Полная энергия (только в методе Хюккеля):

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i,$$

где ε_i – энергия МО, n_i – число электронов на данной i – ой МО;

2) Электронная плотность на данной p_z – орбитали (МО), электронная плотность на атоме:

$$\rho_{mm} = \sum_i n_i C_{im}^2 - \text{электронная плотность на атоме}$$

$$q = 1 - P_{mm} - \text{заряд на атоме,}$$

где mn – ядра (АО), i – номер (МО);

3) Порядок связи (характеризует прочность связи):

$$\rho_{mn} = \sum_i n_i C_{im} C_{in} ;$$

4) Свободная валентность (сумма всех P_{mn} , окружающих данный атом):

$$F_m = \bar{3} - P_{mn} ;$$

5) Энергия локализации:

$$E_{\text{лок}} = E^{\text{этилена}}$$

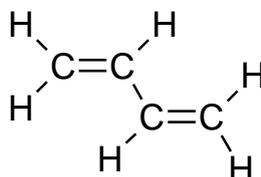
Энергия локализации равна одной энергии молекулы этилена:

$$(E^{\text{этилена}} \cdot (\text{число двойных связей в молекуле}))$$

6) Энергия делокализации:

$$E_{\text{дел}} = E_n - E_{\text{лок}}$$

Пример 1. Вычислить индексы электронной структуры для молекулы бутадиена (C_4H_6)



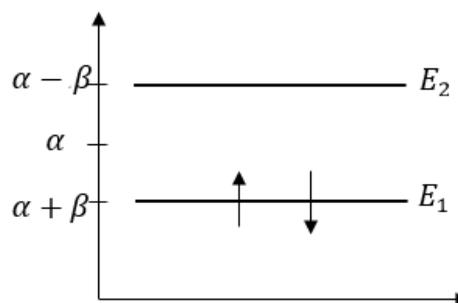
$$E_{\text{лок}} = 2E^{\text{этилена}} = 2(\alpha + \beta) \cdot 2 = 4\alpha + 4\beta$$

Необходимо решить систему уравнений Хюккеля (секулярные) и найти коэффициенты перед АО:

Записав детерминант, найдем значения X и подставим их в систему:

$$X_1 = -1.62, X_2 = -0.62, X_3 = +0.62, X_4 = -1.62$$

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= 0,37\chi_1 + 0,68\chi_2 + 0,68\chi_3 + 0,37\chi_4 \\ \varphi_2 &= 0,68\chi_1 + 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,68\chi_4 \\ \varphi_3 &= 0,68\chi_1 - 0,37\chi_2 - 0,37\chi_3 + 0,68\chi_4 \\ \varphi_4 &= 0,37\chi_1 - 0,68\chi_2 + 0,68\chi_3 - 0,37\chi_4 \end{aligned}$$



Согласно приближения Хюккеля

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \text{ (для углерода - C } \alpha = -5,6 \text{ эВ)}$$

$$H_{12} = H_{21} = \beta \text{ (для связи C-C } \beta = -4,9 \text{ эВ)}$$

$$S_{12} = S_{21} = 0.28$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \alpha + 1,62\beta \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,62\beta = -5,6 - 3,4 = -9,0 \text{ эВ} \quad (\text{потенциал ионизации}) \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0,62\beta = -5,6 - (-3,4) = 2,2 \text{ эВ} \quad (\text{средство к электрону}) \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1,62\beta\end{aligned}$$

$$E_{\text{полн}} = \sum_i 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta$$

$$E_{\text{полн}} = 4 \cdot (-5,6) + 4,48 \cdot (-3,4) = 37,632 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{лок}} = 4 \cdot (-9,0) = 36 \text{ эВ}$$

$$E_{\text{дел}} = E_{\text{полн}} - E_{\text{лок}} = 4\alpha + 4,48\beta - 4(\alpha + \beta) = 0,48\beta = 1,632 \text{ эВ}$$

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} = P_{44} = 1$$

$$P_{12}^p = P_{34}^p = 0,888, \quad P_{23}^p = 0,446$$

$$F_1 = F_4 = \bar{3} - P_{12}^p = \bar{3} - 0,88 = 0,85$$

$$F_2 = F_3 = \bar{3} - (P_{12}^p + P_{23}^p) = \bar{3} - (0,88 + 0,44) = 0,41$$

Как показывает расчет, порядок связи между $C_1 - C_2$ и $C_3 - C_4$ равен 1,88, значит, связь в молекуле C_4H_6 не совсем двойная, как в классической структурной формуле по Бутлерову. Также значение между $C_2 - C_3$ составляет 1,44, что является промежуточным значением между одинарной и двойной связью.

2.3 Детерминант Слейтера. Вычисление АО в одноэлектронном приближении

Путем многочисленного анализа подбора параметров в АО и экспериментов, Слейтер представил формулу:

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{АО}}^{\text{сл}} &= R^{\text{сл}} Y_e^m(\text{иц}) \\ R^{\text{сл}} &= A \cdot r^{n^*-1} e^{-\frac{Z^{\text{эф}}}{n^* a_0} r}\end{aligned}$$

n^* – эффективное квантовое число, которое определяется по следующей таблице

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

$z^{\text{эф}}$ – эффективный заряд ядра, который определяется как $z^{\text{эф}} = z - \phi$

ϕ – константа экранирования

Правила определения константы экранирования:

1. Все электроны, находящиеся на внешней оболочке (квантовое число больше, чем у выбранного электрона), не дают вклад в ϕ .
 2. Все электроны делятся на группы $(1s)$; $(2s;2p)$; $(3s;3p)(3d)$ и так далее.
 3. Каждый электрон в выбранной группе, кроме выбранного, дает вклад в константу экранирования 0,35.
 4. Электроны, находящиеся в группе с главным квантовым числом на единицу меньше $(n - 1)$, дают вклад 0,85.
 5. Более глубокие электроны $(n - 2)$ дают вклад 1.
 6. Электрон на орбитали $1s$ дает вклад 0,3
- АО Слейтера не имеет узловых поверхностей. По форме совпадает с АО водорода, поэтому они называются теми же буквами.

Пример 1. Рассчитать АО Слейтера для атома лития $1s^2 2s^1$.

$$\psi_{1s} = R^{\text{сл}} 1s Y_0^0$$

$$R^{\text{сл}} = A \cdot r^0 e^{-\frac{z^{\text{эф}}}{1a_0}r}$$

$$z^{\text{эф}} = z - \phi = 3 - 0,3 = 2,7$$

$$\text{Ответ: } \psi_{1s}^{\text{сл}} = A \cdot e^{-\frac{2,7}{a_0}r} Y_0^0$$

$$\psi_{2s} = R^{\text{сл}} 2s Y_1^0$$

$$R^{cl} = A \cdot r^{2-1} e^{-\frac{z^{\text{э}}\phi}{2a_0}r}$$

$$z^{\text{э}}\phi = 3 - 1,7 = 1,3$$

$$\phi = 2 \cdot 0,85 = 1,7$$

$$\text{Ответ: } \psi_{2s}^{cl} = A \cdot r e^{-\frac{1,3}{2a_0}r} Y_1^0$$

Согласно принципу Паули, на каждой АО или МО не могут находиться электроны с четырьмя одинаковыми квантовыми числами n, l, m, s , таким образом, на одной АО (МО) может быть не более двух электронов с отличающимися спинами. В общем случае это приводит к тому, что ψ системы должна быть антисимметрична, то есть должна изменить знак при перестановке любой пары электронов. Электроны в принципе неразличимы, поэтому если два электрона поменять местами, то система будет неотличима от прежней, но ψ изменит знак. Слейтер заметил, что существует математический объект, который удовлетворяет принципу Паули. Это детерминант, где элементы есть одноэлектронные АО.

В первой строке детерминанта записываются все занятые АО. При этом, если АО занята двумя электронами, то она перечисляется со спинами α и β . Все переменные в первой строке зависят от координат первого электрона. Вторая строка полностью повторяет первую, но все элементы зависят от координат второго электрона. Число строк равно числу электронов. Число столбцов равно числу занятых АО с учетом α и β .

Пример 2. Распишите детерминант Слейтера для атома гелия



$$\psi_{\text{He}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s^1\sigma^1 & 1s^1\nu^1 \\ 1s^2\sigma^2 & 1s^2\nu^2 \end{vmatrix}$$

Пример 3. Распишите детерминант Слейтера для атома бериллия

$$\begin{aligned}
& {}^4\text{Be}: 1s^2 2s^2 \quad \uparrow\downarrow \\
& \quad \quad \quad \uparrow\downarrow \\
\text{Ш Be} &= \frac{1}{4!} \begin{array}{cccc} 1s^1 \sigma^1 & 1s^1 \text{B}^1 & 2s^1 \sigma^1 & 2s^1 \text{B}^1 \\ - & - & - & - \\ 1s^4 \sigma^4 & 1s^4 \text{B}^4 & 1s^4 \sigma^4 & 1s^4 \text{B}^4 \end{array} \\
1s^2 2s^1 2p^1 &= \frac{1}{4!} \begin{array}{cccc} 1s^1 \sigma^1 & 1s^1 \text{B}^1 & 2s^1 \sigma^1 & 2p_x^1 \text{B}^1 \\ - & - & - & - \\ 1s^4 \sigma^4 & 1s^4 \text{B}^4 & 1s^4 \sigma^4 & 2p_x^4 \text{B}^4 \end{array}
\end{aligned}$$

2.4 Метод МО ССП Рутаана и основные характеристики полуэмпирических методов

2.4.1 Метод Рутаана

Гамильтониан системы из N ядер и $2n$ электронов записывается в приближении Борна – Оппенгеймера в следующем виде:

$$\begin{aligned}
H &= H_0 + H', H' = H_{so} + H_{ss}, \quad \text{где} \\
H_0 &= \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - e^2 \sum_{iA} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

H_0 включает движение электронов и ядер и используется как нерелятивистский оператор в методе Хартри-Фока (ХФ) в отсутствие внешнего электромагнитного поля, а H' включает в себя релятивистские эффекты. Его вывод был получен в приближении Паули-Бэте Солпитером. H_{so} – оператор СОВ описывает взаимодействие спиновых угловых моментов одного электрона с орбитальным угловым моментом этого же электрона и с орбитальными угловыми моментами всех остальных:

$$H_{so} = -\frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_i^M \sum_A^N \frac{A}{r_{iA}^3} l_i A S_i \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{i \neq j}^N \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^3} P_i \right) (S_i + 2S_j)$$

H_{ss} – оператор спин-орбитального взаимодействия

$$H_{ss} = \frac{e^2}{2m^2c^2} \sum_{i \neq j}^N \frac{I}{r_{ij}} S_i S_j - 3 \frac{(S_i r_{ij})(S_j r_{ij})}{r_{ij}^2}$$

Члены, описывающие взаимодействие электронных орбитальных и спиновых моментов с ядерными угловыми моментами, опущены, поскольку они представляют интерес только для ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Приближение Борна-Оппенгеймера позволяет записать уравнение для ядерной и электронной части отдельно. H_0 при этом имеет вид:

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A e}{r_{iA}} + \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{2r_{ij}}$$

Известно, что операторы H_0 , S^2 и S_z коммутируют между собой, следовательно, все они имеют общие собственные функции:

$$H_0 \phi_n^m = E_n \phi_n^m$$

$$S^2 \phi_n^m = S(S+1) \hbar^2 \phi_n^m$$

$$S_z \phi_n^m = m \hbar \phi_n^m,$$

где $l = 2S + 1$ мультиплетность состояния;

m – квантовое число; меняется в пределах $+S, (S-1), \dots, 0, \dots, -S$; S – квантовое число полного спина, принимает значение $0, 1, 2, \dots$ для молекул с четным числом электронов, при этом состояния называются соответственно синглетным,

триплетным, и так далее. Для молекул с нечетным числом электронов возможные значения $S = 1/2, \dots$, что соответствует дублетным, квартетным и так далее состояниям. S_{zi} – одноэлектронный оператор спина многоэлектронной системы

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

$$S_{zi} a_i - \frac{1}{2} h a_i, S_z = S_{zi}, S_z^2 = S_{zi}^2, \quad (41)$$

где $S_z: +S; (S - 1); (S - 2) \dots -S$, а S -квантовое число молекулы. Для компонент x, y выполняются аналогичные (41) соотношения.

Для замкнутой оболочки электронная волновая функция, удовлетворяющая принципу Паули, согласно Слейтеру, может быть записана в виде одного детерминанта, включающего одноэлектронные молекулярные спинорбитали. В полуэмпирических методах зачастую используют валентное приближение и пренебрегают обменными интегралами между основными и валентными электронами, что для тяжелых элементов является грубым приближением, а для элементов второго и третьего периодов вполне оправдано.

Волновая функция всей системы с четным числом электронов в методе МО представляется в виде одного детерминанта Слейтера (38). $\psi(\chi)$ – ортонормированные одноэлектронные молекулярные спинорбитали, которые в методе ХФ находят из вариационного принципа, подразумевая, что они должны обеспечивать минимум для нерелятивистской энергии молекулы.

Поскольку оператор H_0 не зависит от спиновых переменных, то можно разделить переменные и в спинорбиталях:

$$\psi_n i = \phi_1 x, y, z \beta_1 y : \psi_n i = \phi_1 x, y, z \alpha_1 y$$

где $\beta_1 y = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\alpha_1 y = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ – спиновые функции электрона, для которых выполняются соотношения:

$$S_z a_i = \frac{h}{2} b_i, \quad S_z B_i = -\frac{h}{2} B_i,$$

где i – номер электрона; S_z – одноэлектронный оператор; ϕ_1 – молекулярная орбиталь, которая в методе МО представляется как сумма атомных орбиталей.

Молекулярные орбитали могут быть рассчитаны как собственные функции оператора Фока при решении уравнений Рутаана. После подстановки детерминанта Слейтера (38) в выражение для энергии получим:

$$E = \int \psi^* H_0 \psi d\mathbf{r}$$

И, расписывая оператор H_0 , получим выражение для энергии основного синглетного состояния в терминах МО:

$$E_0 = 2 \int H_{mm} + \sum_{m,n} [2(mn|nn) - (mn|nm)],$$

где

$$H_{mm} = \int \phi_m \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_m^2 - e^2 \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi_m d\mathbf{r}$$

$(mn|nn) = I_{mn}$ – кулоновский интеграл,

$(mn|nm) = K_{mn}$ – обменный интеграл.

Подставляя уравнение нахождения энергии в данное выражение и разложив МО по атомным орбиталям, минимизируя полную энергию, приходим к уравнениям Рутаана:

$$\sum_n F_{mn} C_{nm} = \sum_n S_{mn} C_{in} e_i$$

Молекулярную орбиталь получим как собственную функцию оператора Рутаана. Полная энергия основного состояния запишется:

$${}^1E_0 = 1/2 \sum_{n, m} P_{mn} (F_{mn} + H_{mn})$$

2.4.2 Методы ЧПДП и МЧПДП

Метод ЧПДП (частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) был развит Поплом, Бевериджем, Добошем в 1967 году. В приближении ЧПДП матричные элементы оператора Фока F_{uv} и F_{pv} выражаются следующим образом:

$$F_{mm} = U_{mm} + \frac{1}{2} P_{mm} + \sum_{l \neq m} {}^A P_{ll} - \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} (P_{BB-B}) \Gamma_{AB}$$

$$F_{mn} = \frac{1}{2} P_{mn} - (P_{mm} - P_{nn}), \quad m \neq n, \quad m, n \in A$$

$$F_{mn} = v_{AB}^0 S_{mn} - \frac{1}{2} P_{mn} \Gamma_{AB}, \quad m \in A, \quad n \in B$$

$$\text{где } P_{mn} = 2 \sum_i C_{im} C_{in}, \quad P_{AA} = \sum_m {}^A P_{mm}, \quad m \in A$$

Методы ЧПДП плохо воспроизводят теплоты атомизации и орбитальные энергии, в связи с этим они неприменимы для изучения относительной устойчивости различных молекулярных структур. Дьюар пришел к выводу о необходимости репараметризации метода ЧПДП с целью получения надежных значений теплот образования и геометрии молекул.

Дьюар модифицировал метод ЧПДП и разработал метод МЧПДП (модифицированный метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием) для расчета теплот образования молекул с точностью порядка ± 1 ккал/моль. Несмотря на то, что поставленная задача не была решена полностью (достигнутая точность, составила $\pm 3-5$ ккал/моль), в настоящее время из всех полуэмпирических методов методы МЧПДП дают лучшие результаты при расчете теплот образования и геометрии молекулы.

В методе МЧПДП пренебрегают интегралами проникновения, а элементы матрицы фокиана F_{MN} из уравнений Рутаана для закрытых оболочек задаются выражением:

$$F_{MM} = U_{MM} + 0,5P_{MM}\Gamma_{MM} + \sum_{M \neq N}^A P_{NN} \Gamma_{MN} - 0,5K_{MN} - \sum_{B \neq A} \Gamma_{AB}(Z_B^C - P_{BB})$$

$$F_{MN} = P_{MN} 1,5h_{MN} - 0,5\Gamma_{MN}, \text{ где } m, n \in A$$

$$F_{MN} = H_{MN}^{ад} - 0,5P_{MN}\Gamma_{BB}, \quad m \in A, \quad n \in B$$

$$U_{MM} = \langle m | -0,5\nabla^2 - \nabla_{\zeta} | m \rangle,$$

P_{MM}, P_{NN} – диагональные элементы матрицы порядков связей

$K_{MN} = \langle mn | mn \rangle$ – обменный интеграл,

$\Gamma_{MN} = \langle mm | nn \rangle, \quad \Gamma_{MM} = \langle mm | mm \rangle$ – кулоновские интегралы

Z_B^C – заряд остова атома В

$P_{BB\zeta\zeta} = \sum_N^{BA} P_{NN}$ – плотность валентных электронов на атоме В(А)

$H_{MN}^C = S_{MN}(1_m + 1_n)f_1(R_{AB})$ – остовный интеграл

Здесь ϕ_m и ϕ_n расположены на атомах А и В. В функции $f_1(R_{AB})$ содержатся эмпирические параметры V_{AB} :

$$f_1(R_{AB}) = V'_{AB} - \frac{V_{AB}''}{R_{AB}^2}$$

В приближении МЧПДП для вычисления двуцентровых кулоновских интегралов используется выражение Оно-Клопмана:

$$\Gamma_{AB} = e^2 R_{AB}^2 + 0,25(P_A + P_B)^2 R_{AB}^{-1/2},$$

где $P_A = e^2/\Gamma_{AA}; \quad P_B = e^2/\Gamma_{BB}$

В методе МЧПДП/1, предложенном Дьюаром для расчета теплот образования молекулы при стандартной геометрии, одноцентровые интегралы Γ_{MH} и k_{MH} оцениваются через параметры Слейтера-Кондона.

Метод МЧПДП/2, являющийся развитием метода МЧПДП/1, позволяет рассчитывать не только теплоты образования молекулы, но также межъядерные расстояния, силовые постоянные и первые потенциалы ионизации.

В этом методе энергия отталкивания остовов E_{AB}^C , входящая в выражение для энергии молекулы, оценивается следующим образом:

$$E_{AB}^C = Z_A^C Z_B^C \Gamma_{AB} + (R_{AB}^{-1} - \Gamma_{AB}) e^{(-b_{AB} R_{AB})} ,$$

где b_{AB} – эмпирический параметр.

Остовные интегралы даются в методе МЧПДП/2 выражением:

$$H_{\text{MH}}^C = v_{AB} S_{\text{MH}} (I_M + I_N) ,$$

где v_{AB} – эмпирический параметр.

Приближения для других интегралов в методе МЧПДП/2 совпадают с теми, которые используют в методе МЧПДП/1. Полная энергия в методе МЧПДП/2 вычисляется по формуле:

$$E_t = \sum_i^{\text{ВЗМО}} e_i + 0,5 \sum_{\text{M N}} P_{\text{MH}} H_{\text{MH}}^C + \sum_{A < B} E_{AB}^C$$

$$E^{\text{связи}} = E_t - \sum_A E_a^A$$

где E_a^A – энергия изолированного атома А, вычисленная в том же приближении, что и E_t .

Теплота образования молекулы E_h выражается через теплоту образования атомов ΔH_f и энергию связи $E^{\text{связи}}$:

$$E_h = E^{\text{связи}} - \sum_A H_f^A$$

Как и МЧПДП/1, метод МЧПДП/2 предназначен для расчета молекул, содержащих только атомы Н, С, О, N.

2.4.3 Приближение МЧПДП/3 (MINDO/3)

Метод, созданный Дьюаром, позволяет производить расчеты любых молекул, содержащих до 10 различных атомов, требует 93 атомных и 66 молекулярных параметров. Он применяется для расчетов молекул и комплексов, содержащих элементы 2, 3 и 4 периодов с замкнутой оболочкой. Для расчетов систем с незамкнутой оболочкой применимы методы ограниченного и неограниченного Хартри - Фока (ОХФ, НХФ). Для незамкнутых оболочек волновая функция не является собственной функцией оператора S_z , однако собственные значения S_z мало отличаются от истинных ожидаемых значений.

Метод МЧПДП/3 представляет собой дальнейшее развитие методов МЧПДП, которое состоит, прежде всего в расширении ассортимента атомов, составляющих молекулы, до десяти (Н, В, С, О, N, F, Si, P, S, Cl). При этом воспроизведение экспериментальных теплот образования и геометрии молекул осталось достаточно хорошим. Оценка интегралов производится здесь так же, как и в методе МЧПДП/2.

Особенностью метода МЧПДП/3 является то, что орбитальные экспоненты здесь также параметризуются, и они значительно отличаются от тех, которые определяются по правилам Слейтера или на основе неэмпирических расчетов. Кроме того, в выражении для интегралов отталкивания остовов экспоненциальный множитель в случае пар атомов NH и NO заменяется на $b_{AB}e^{(-R_{AB})}$. Полная энергия молекулы, энергия связи и теплота образования вычисляются по формулам.

Уравнение Рутаана решают методом самосогласованного поля, при этом быстрота сходимости зависит от выбора базисных функций. В большинстве полуэмпирических методах используют АО Слейтера:

$$\psi_{nlm} = R_n^{cl}(r) Y_l^m(\text{иц})$$

При использовании слейтеровского базиса возникают большие трудности при расчете обменных интегралов. Эти интегралы в ab initio методах удается свести к одноцентровым, используя гауссовский базис, где АО имеют вид:

$$\psi = C_{\psi}^a Y^B Z^c e^{(-bx^2 - by^2 - \gamma z^2)}$$

Число полученных в результате расчета МО равно числу АО используемого базиса. Каждая МО, согласно принципу Паули, может быть занята двумя электронами со спаренными спинами; оставшиеся вакантные (виртуальные) МО основного состояния Малликен предложил использовать для описания возбужденных состояний молекулы. Известно, что АО Слейтера удовлетворяют условиям быстрой сходимости, если основное состояние имеет спин $S = 0, 1, \dots$

В случае, когда основное состояние имеет спин $S = 1/2$ и орбитально не вырождено, для нахождения энергии основного состояния дублетов или квартетов применим метод Лонге-Хиггинса-Попла. В приближении ЧПДП, с введением модификации для P_{mn} вида:

$$P_{mn} = 2 \sum_i^m C_{im} C_{im} + C_{mm} C_{nm}$$

Энергия дублетного состояния запишется:

$${}^2E_0 = \frac{1}{2} P_{mn} F_{mn} + H_{mn} \quad 1/4(mm \quad mm)$$

Дьюар с сотрудниками вывел формулы метода ЛХП, основываясь на концепции метода половинок электронов. Эллисон и Матео обобщили этот метод, включив открытые оболочки с дважды вырожденными МО. Формулы, позволяющие рассчитывать мультиплеты в линейных молекулах, имеющих конфигурацию $b^m p^m$, где $m = 1,2$; $n = 1,2,3$, можно получить, вводя дополнительные члены к методу закрытых оболочек. Так же, как и в методе ЛПХ, изменения и в этом случае будут связаны с матрицей P_{MH} и полной энергии:

$$P_{MH} = 2 \sum_i^{зап} C_{iM} C_{iH} + 2f \sum_k C_{Mk} C_{Hk}$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{MH} P_{MH} H_{MH} + F_{MH} + a(kk kk) + b ll ll + c(kk ll) + (kl kl)$$

Константы a, b, c, d, f зависящие от спина и от заселения вырожденных МО ϕ_K и ϕ_1 , приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения параметров a, b, c, d, f в методе полуэлектронов

N	Конфигурации	Спин	F	a	b	C	d
1	$\phi_K^\pm 1$	1/2	1/4	-1/16	-1/16	-1/4	1/8
2	$\phi_K \phi_1$	1	1/2	-1/4	-1/4	0	-1/2
3	$\phi_K^2 \phi_1^2$	0	1/2	-1/4	-1/4	0	3/2
4	$\phi_K^2 - \phi_1^2$	0	1/2	1/4	1/4	-1	-1/2
5	$\phi_K^2 + \phi_1^2$	0	1/2	1/2	1/4	-1	3/2
6	$\phi_K^2 \phi_1 + \phi_K \phi_1^2$	1/2	3/4	-1/16	-1/16	-1/4	1/8

Если ϕ_K и ϕ_1 являются p_x и p_y орбиталями в линейной молекуле, то конфигурации 3 и 4 имеют одинаковую энергию и соответствуют $^1\Delta_g$ состоянию, что легко показать, учитывая, что

$$xx \quad uu \quad xx \quad xx = -2(xy \quad xy)$$

Различные варианты метода МЧДП (MINDO) (модифицированный метод частичного дифференциального перекрытия) MINDO/1, MINDO/2, MINDO/3, созданы Дьюаром с сотрудниками на основе метода ЧПДП (INDO) Попла. И ОПДП и являются более усовершенствованными методами, которые позволяют более точно вычислять максимальное число физических свойств.

В каждой последующей модификации улучшалась параметризация, которая позволяла при умеренных затратах машинного времени в пределах экспериментальной (химической) точности исследовать большие органические молекулы, включающие атомы 2, 3 и даже 4-го периодов.

Одноцентровые интегралы в MINDO/3 не вычисляются аналитически, а задаются как параметры по методу Олеари. Эти параметры, так же, как и параметры, при помощи которых вычисляют резонансные интегралы, выбирались так, чтобы наиболее точно воспроизвести экспериментальный результат (например, по теплоте образования и геометрии молекул).

Необходимо помнить, что при расчетах методом КВ, корреляция электронов учитывается дважды, поскольку произвольно заложена в цифры параметров MINDO/3. Метод MINDO/3 считается одним из лучших полуэмпирических методов вычислительной химии.

Несмотря на то, что параметризация метода МЧДП/3 (MINDO/3) позволяет достаточно точно рассчитывать геометрию (на основе оптимизации энергии), энергии связи, энергии МО и теплоты образования для молекул 2-4 периодов, в ряде случаев аппроксимация обменных взаимодействий отталкивания потенциалом отталкивания остовов вида:

$$V_{AB}^{\text{ост}} = \lambda_{AB} \frac{I}{R_{AB}} + (I - \lambda_{AB}) \Gamma_{AB}$$

Не позволяет верно учесть пренебрежение членами порядка S^2 в фокиане. Однако результаты расчетов для большинства бимолекулярных реакций хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как и всякий полуэмпирический метод, MINDO/3 имеет свои ограничения, достоинства и недостатки, которые

неоднократно отмечались авторами. Параметризация MINDO/3 и ее особенности рассмотрены в книге Щембелова.

Несмотря на то, что, как указывается Дьюаром, при расчетах ароматических систем MINDO/3 дает ложные высоколежащие сигма-орбитали, метод может успешно применяться для интерпретации фотоэлектронных спектров. При рассмотрении качественных результатов и количественных оценок эффектов COV необходимо учитывать, что в методе MINDO/3 энергии возбужденных π -состояний всякой химической системы занижены.

Известно, что завышение полной энергии π -структур в MINDO/3 связано с аппроксимацией интегралов электрон-ядерного взаимодействия (38).

2.5 Неэмпирические методы моделирования

Если требуется легко получить только геометрические характеристики и термодинамические величины для моделирования небольших систем, в основном в настоящее время прибегают к двум методам – теории функционала плотности (DFT) и самосогласованного поля (SCF). Методы мультikonфигурационного взаимодействия (MCSCF) и нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT), теории функционала плотности с поправкой на дисперсию (DFT-D), полного конфигурационного взаимодействия (CASSCF) и другие применяют для описания сложных процессов.

Наиболее чистые квантовые состояния системы описывает метод самосогласованного поля. Суть метода состоит в нахождении вида волновой функции итерационным способом, использовав одно из приближений в квантовой химии. Наиболее дорогой с точки зрения компьютерного времени. Скорость расчета зависит от выбранного базиса, сложность от количества элементов системы. Но данный метод плохо описывает электронную корреляцию и поэтому не может применяться для определения, например, энергии связи в молекулах. Теория функционала плотности в отличие от метода Хартри-Фока заменяет многоэлектронную волновую функцию на электронную плотность. Для описания

электрона в методе самосогласованного поля необходимо 3^N переменных, то есть по три пространственных координаты на каждый N -ый электрон. Для теории функционала плотности функция (плотность) состоит лишь из трех пространственных координат. Она описывается эффективным потенциалом, который содержит статистический потенциал и кулоновские эффекты (обменное взаимодействие и электронную корреляцию). В этом случае для расчета помимо базиса еще необходим и функционал. Неэмпирические методы расчета более подробно будут описаны во второй части учебного пособия вместе с теоретическими основами физической химии.

2.5.1 Выбор базиса

Базис представляет набор функций, необходимый для представления волновой функции в методе Хартри-Фока или теории функционала плотности в систему линейных уравнений для расчета на компьютере. Волновая функция в базисе представлена в виде вектора, элементы которой соответствуют линейной комбинации экспонент в базисной функции. Базисные функции центрируются на ядрах атомов в молекуле. На текущий момент существует несколько базисных наборов, которые можно разделить на группы.

1. Минимальные базисные наборы (minimal basis sets). Для каждого атома в молекуле используется только одна базисная функция при расчете каждой орбитали в методе Хартри-Фока. По мере увеличения электронов в атоме к базису добавляются базисные функции p -типа, d -типа и так далее, соответствующие первой, второй и далее орбиталям. Помимо этого, сложность базисного набора можно повысить, добавляя поляризационные и диффузные функции. Поляризационные необходимы для полного описания поляризации электронной плотности. Это важно при образовании химической связи, особенно с катионами металлов, потому что связи там часто поляризованы. Базисы с включенными поляризационными функциями являются дешевой альтернативой по количеству базисных функций, в сравнении с полными базисными наборами для описания

образования химической связи. Они приемлемы для расчета энергетических эффектов химических реакций или учета энергии электронной корреляции. Поляризационные функции имеют более высокие значения l , чем в занятой атомной орбитали для соответствующего атома. Экспоненты для них не могут быть получены из атомных вычислений по Хартри-Фоку, так как эти функции не заселены электронами. Они являются виртуальными, поэтому не влияют на Хартри-Фоковскую энергию, но влияют на корреляционную.

Диффузные функции добавляют для правильного описания слабых межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей, вычисления дипольного момента, поляризуемости. Электроны при описании данных эффектов удалены от ядра. Поэтому диффузные функции важны при рассмотрении анионов, возбужденных состояний атомов, состояний переноса зарядов, энергии сродства к электрону, то есть всех дальнедействующих сил межмолекулярного взаимодействия. В этом случае необходима корректировка поведения валентных орбиталей на дальних расстояниях. Такое достигается добавлением диффузных функций в базисный набор. Это расширение увеличивает гибкость хвостовой части атомных орбиталей. Диффузные функции – это гауссианы с очень маленькими экспонентами, медленно спадающие с расстоянием от ядра. Диффузный гауссиан имеет обычно s- и p-тип, однако иногда используются и другие диффузные функции.

Поляризационные функции обозначают добавлением в названии базиса символа «*», диффузные «+». Например, 6-31++G или STO-3G*. Примеры минимальных базисов:

– STO-3G

– STO-4G

– STO-6G

2. Валентно-расщепленные базисные наборы (split-valence basis sets). Во время химических превращений именно валентные электроны участвуют в связывании. Поэтому валентные орбитали должны описываться больше, чем одной базисной функцией. Базисные наборы, в которых для каждой валентной

орбитали приводятся больше одной базисной функции называются валентно-расщепленными. В соответствии с терминологией базис с двумя базисными функциями для одной орбитали будет называться двухэкспоненциальным (*double*), с тремя – трехэкспоненциальным (*triple*) и так далее. Самыми большими на сегодняшний момент бывают базисы с пятью базисными функциями на одну валентную орбиталь (*5Z*).

– *DZP* (двойной дзета плюс поляризация)

– *TZP*

– *QZP*

3. Базисные наборы, разработанные Поплом и его коллегами (*X-YZg*). Относятся также к валентно-расщепленным базисным наборам, но с особым набором простых гауссовых примитивов. *X* обозначает количество экспонент (гауссианов) в базисной функции для основной атомной орбитали. *Y* и *Z* указывают на то, что валентные орбитали составлены из двух или трех базисных функций. *Y* показывает сколько простых гауссовых экспонент существует для первой базисной функции, *Z* – для второй. В случае наличия третьей буквы, то она указывает количество гауссианов для третьей. Количество цифр показывает какой это базис – двойной, тройной или квадро.

– *3-21G*

– *3-21G** – Поляризационные функции на тяжелых атомах

– *3-21G*** – Поляризационные функции на тяжелых атомах и водороде

– *3-21+G* – Диффузные функции на тяжелых атомах

– *3-21++G* – Диффузные функции на тяжелых атомах и водороде

– *3-21+G** – Поляризационные и диффузные функции на тяжелых атомах

– *3-21+G*** – Поляризационные функции на тяжелых атомах и водороде, а также диффузные функции на тяжелых атомах

– *4-21G*

– *4-31G*

– *6-21G*

- 6-31G
- 6-31G*
- 6-31+G*
- 6-31G (3df, 3pd)
- 6-311G
- 6-311G*
- 6-311+G*

4. Корреляционно-согласованные базисные наборы (*cc-pVNZ*). Были разработаны Даннингом и его коллегами. Предназначены для постепенного сближения расчетов в Хартри-Фоке с полным пределом базисного набора с использованием эмпирических методов экстраполяции. *cc-p* означает корреляционно-согласованная и поляризованная, а *V* указывает на валентный базисный набор. *NZ*, как и в случае с валентно-расщепленными базисами указывает на количество базисных функций для одной орбитали. Данные базисы состоят из более крупных поляризационных функций *d, f, g* – типа.

- *cc-pVDZ* - двойной дзета
- *cc-pVTZ* - тройной дзета
- *cc-pVQZ* - четверной дзета
- *cc-pV5Z* - пятикратный дзета
- *aug-cc-pVDZ* - расширенные версии предыдущих базовых наборов с добавленными диффузными функциями.
- *cc-pCVDZ* - двойная дзета с корреляцией ядра

Более дорогие в плане стоимости времени расчета по сравнению с валентно-расщепленными базисными наборами.

Таблица 2 – Пример увеличения сложности расчета. Данные взяты из открытых источников

$$CC-pVDZ \left| \begin{array}{l} [2s \ 1p] \rightarrow 5 \text{ функц.} \\ [3s \ 2p \ 1d] \rightarrow 14 \text{ функц.} \\ [4s \ 3p \ 1d] \rightarrow 18 \text{ функц.} \end{array} \right.$$

$$CC-pVTZ \left| [3s\ 2p\ 1d] \rightarrow 14 \text{ функ.} \right. \left| [4s\ 3p\ 2d\ 1f] \rightarrow 30 \text{ функ.} \right. \left| [5s\ 4p\ 2d\ 1f] \rightarrow 34 \text{ функ.} \right.$$

5. Поляризационно-согласованные базисные наборы. Специально разработаны для теории функционала плотности на основе корреляционно-согласованных базисов. Так как теория функционала плотности демонстрирует более быструю сходимость, чем в методах волновой функции, то потребовались некоторые корректировки в корреляционно-согласованных базисных наборах.

– *pc-n*

– *augpc-n*

6. Базисные наборы, описывающие полное (реальное) пространство. Их называют еще натуральными базисами. Чрезвычайно большие и сложные для расчета базисные наборы. Количество базисных функций расширяется до бесконечности. Здесь каждая орбиталь может описываться множеством базисных функций с большим количеством экспонент. Обычно такие базисы применяют для расчета свойств очень маленьких молекул (двух атомных газов, простых веществ, оксидов).

Существуют и другие базисные наборы, которые мы не разбираем в этом пособии, каждый из них создан специально для лучшего описания каких-либо эффектов в определенном методе: Карлсруэвские базисные наборы (включают в себя основные потенциалы), оптимизированные по полноте базисные наборы (используют для расчета только одного свойства заложенного в базисе), плоские волновые базисы (для описания плотности валентного заряда).

2.5.2 Учет сольватационных эффектов

Взаимодействие заряженных частиц с растворителем абсолютно необходимо для получения результатов, имеющих физический смысл. Ввиду сложности исследуемых систем в работе почти никогда не рассматриваются прямые взаимодействия молекул воды с заряженными частицами (специфическая сольватация), а моделируется электростатическое взаимодействие растворенных

частиц с полем, создаваемым растворителем (неспецифическая сольватация). В настоящее время в литературе описано несколько моделей теоретического учета влияния эффектов несспецифической сольватации, например, модель поляризуемой среды Томаси (Polarizable Continuum Model, PCM) [146] или ее более современный вариант – IEFPCM. Континуальная модель подразумевает квантово-химическое рассмотрение молекулы, помещенной в окружение непрерывной, однородной, диэлектрической или частично проводящей изотропной среды с заданной диэлектрической проницаемостью ϵ . В рамках такой модели молекула располагается в некоторой полости, как правило, состоящей из сфер, центрированных на атомах, диэлектрическая проницаемость внутри полости принимается равной единице ($\epsilon = 1$), а вне ее ϵ . Молекулярные заряды между атомами индуцируют на поверхности полости зарядовое распределение. Таким образом, задача сводится к нахождению точного решения электростатической задачи об определении энергии взаимодействия точечных зарядов с окружающим их однородным непрерывным диэлектриком с заданной диэлектрической проницаемостью ϵ . Энергию электростатического взаимодействия между наведенными и молекулярными зарядами учитывают в гамильтониане системы в качестве дополнительного члена. Такие сферы обыкновенно строятся пропорционально ван-дер-ваальсовым радиусам соответствующих атомов, при этом при построении полости можно учитывать размер молекул растворителя, в качестве универсального масштабирующего множителя принято полученное для воды значение 1.2. При описании межатомного пространства предлагается добавление дополнительных сфер, которые обращают внутрь межатомного пространства либо помещают между атомами. Оказалось, что в последнем случае вычисления проводить гораздо легче. Реализованный подход называется GEPOL и используется в программном пакете Gaussian-09 в качестве стандартного. Модель поляризуемого диэлектрического континуума (IEFPCM) является одной из наиболее распространенных континуальных моделей, позволяющих адекватно описывать полярные растворители ($\epsilon \geq 5$).

2.5.3 Суперпозиционная ошибка базисного набора

Расчет слабых межмолекулярных взаимодействий часто предполагает уточнение значений энергий с учетом суперпозиционной ошибки базисного набора (BSSE). Суперпозиционная ошибка проявляется при пространственном сближении двух и более систем. Функции базиса одной системы вносят вклад в описание волновой функции другой. Для пространственно разделенных объектов данное уточнение не требуется. Однако при расчете полной системы, например, комплекса базисные функции, центрированные на ядрах атомов одного вещества, вносят вклад в электронное распределение другого вещества. Это ухудшает расчет энергетических характеристик описываемой системы, так как в полном комплексе энергия описывается лучше, чем по отдельности. При отдалении элементов системы энергия может завышаться. Устранить суперпозиционную ошибку можно просто увеличив базисный набор, но это и увеличит время расчета. Либо можно рассчитать две системы по отдельности, но в тех местах, где были бы атомы в полной системе оставить базисные функции, центрированные на мнимых атомах (без заряда):

$$\Delta E_{BSSE} = E_{(M \text{ с базисом } X)} + E_{(X \text{ в базисе } M)}$$

$E_{(M \text{ с базисом } X)}$ – энергия взаимодействия атома M с базисными функциями ядер X . Геометрическое расположение ядер X соответствует длине связи в молекуле X , заряд и электроны на ядрах X отсутствуют;

$E_{(X \text{ в базисе } M)}$ – энергия взаимодействия молекулы X с базисными функциями ядра M . Заряд и электроны на ядре M отсутствуют

Список использованных источников

1. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.пособие для вузов / А. И. Ермаков. – М.: Юрайт, 2010. – 556 с.
2. Кобзев, Г. И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: учеб.пособие [Электронный ресурс] / Г. И. Кобзев. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с. – Режим доступа: <http://window.edu.ru/resource/232/19232/files/metod421.pdf> .
3. Ландау, Л. Д. Квантовая механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – т. 3. – 180 с.
4. Мелёшина, А. М. Курс квантовой механики для химиков: учеб. пособие / А. М. Мелёшина. – 2-е изд., М.: Высш.школа, 1980. – 215 с.
5. Минкин, В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. – 2-е изд. – Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. – 560 с.
6. Нагакура, С. Введение в квантовую химию: пер. с япон. / С. Нагакура, Т. Накадзима, Т. Ёнедзава, Х. Като, Х. Накасудзи, Т. Накагава, К. Кутицу, Р. Абе. – М.: Мир, 1982. – 264 с.
7. Степанов, Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. – М.: Мир, Изд-во МГУ, 2001. – 519 с.
8. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учеб.для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – 7-е изд., стер. – М.:Высш. шк., 2009. – 528 с.
9. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб.пособие для вузов [Электронный ресурс] / В. Г. Цирельсон. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 521 с.
10. Ширяев А. К. Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие / А. К. Ширяев. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 119 с.
11. Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский Б.Ч. Квантовая механика. – М.: Наука, 1979. – 6 с.
12. Фларри Р. Квантовая химия – М.: Мир, 1985. – 472 с.

13. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии – М.: Мир, 1979. – 504 с.
14. Менский М. Б. Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов //Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – №. 6. – С. 631-648.
15. Барановский В. И. Квантовая механика и квантовая химия. – Санкт-Петербург: Лань 2017. – 428 с.
16. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций. – Уфа: ЧП Раянов, 2005. – 164 с.
17. Пешков, С. А. Физическая химия. Химическая термодинамика и равновесие с квантово-химическими примерами / С. А. Пешков, П. А. Пономарева. – Оренбург: ОГУ. – 2020. – 103 с.
18. Каныгина, О. Н. Математическая и квантовая химия в низкоразмерных структурах / О. Н. Каныгина, Е. В. Сальникова, С. А. Пешков. – Оренбург: ОГУ. – 2020. – 104 с-

Приложение А (рекомендуемое)

Пример файла INPUT для запуска расчета в программе FireFly

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=optimize MULT=1 icharg=0 $END  
$CONTRL DFTTYP=B3LYP $END  
$SYSTEM TIMLIM=30000 MEMORY=190000000 $END  
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 DIFFS=.t. $END  
$DATA  
H2O  
C1  
OXYGEN      8.0  -0.708395293  -0.157584468  0.189864026  
HYDROGEN    1.0  -0.708395293   0.601752532  0.785907026  
HYDROGEN    1.0  -0.708395293  -0.916921468  0.785907026  
$END
```

В группе команд **\$CONTRL** находятся основные ключи для выбора метода расчета, мультиплетности и так далее.

SCFTYP выбор метода ограниченного/неограниченного Хартри-Фока

RHF – ограниченный Хартри-Фок для замкнутых оболочек, с количеством электронов на каждой орбитали не более 2. Таким образом, канонические уравнения, описывающие пространственные орбитали, полностью симметричны, а собственные значения оператора Ψ приобретают значения 0 или 1.

RoHF – ограниченный Хартри-Фок для незамкнутых оболочек. Те же условия, но количество электронов не ограничено. Предполагается, что все занятые орбитали заняты двумя электронами с антипараллельными спинами. Исключение верхние орбитали с электронной конфигурацией s^1

UHF – неограниченный Хартри-Фок. Орбитали являются собственными функциями оператора S_z , отсюда разные спины имеют разные координатные функции. Спиновая плотность может распределяться в любом диапазоне от 0 до 1 и может быть не целым числом.

RUNTYPE выбор способа расчета

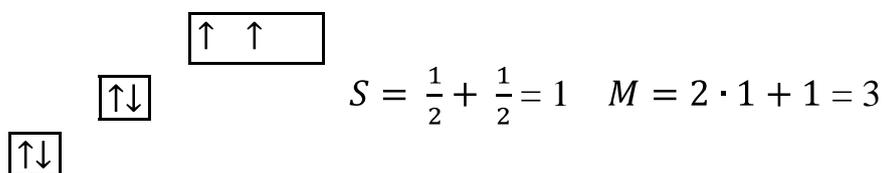
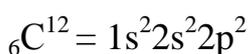
Optimize оптимизация всех геометрических параметров, за исключением замороженных координат, до равновесных состояний.

Energy расчет только одной указанной точки на поверхности потенциальной энергии.

Hessian гармонический колебательный анализ. Позволяет получить термодинамические данные, ИК-спектры, энергию нулевой точки.

MULT мультиплетность рассчитывается по формуле

$M = 2S + 1$, где S количество свободных спинов. Например, атом углерода



Мультиплетность для основного состояния углерода – триплет.

ICHARG показывает заряд молекулы, иона.

DFTTYPE если указать это значение, то расчет будет идти в методе теории функционала плотности. По умолчанию указан метода самосогласованного поля.

DFTTYP=B3LYP значение за знаком равно указывает функционал по которому будет идти расчет.

В группе **\$SYSTEM** указываются системные значения, в зависимости от возможностей компьютера, кластера.

TIMLIM=30000 MEMORY=190000000 ограничение по времени расчета в секундах и оперативной памяти в байтах.

\$BASIS выбор базиса для расчета. Функционал программы ограниченный, но многие базисы возможно сгенерировать самостоятельно. Есть специализированные базы данных, в которых размещают все известные базисы, например, <https://www.basisetexchange.org>

\$DATA координаты (в декартовых) и атомы для расчета

Приложение Б

(рекомендуемое)

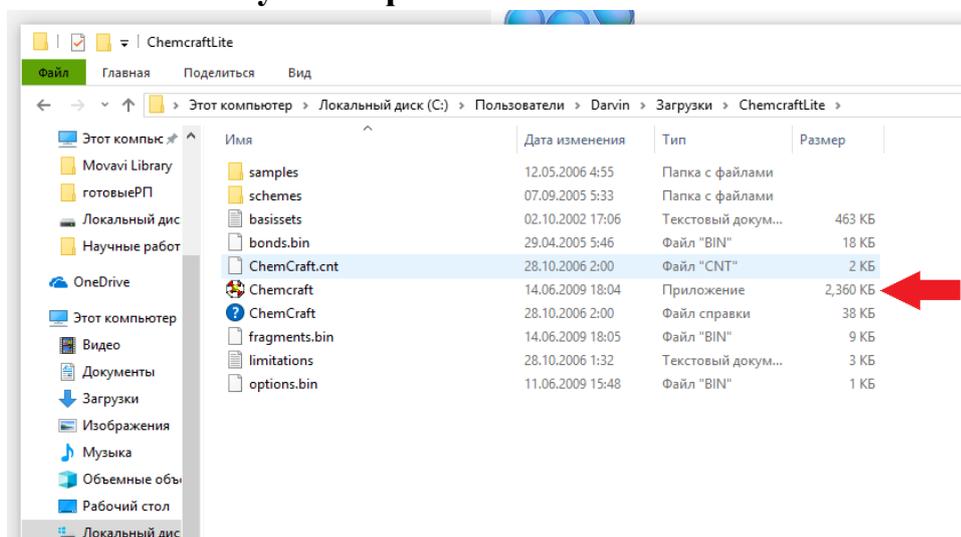
Программа для обработки результатов квантово-химических расчетов

1. Установка программы Chemcraft.

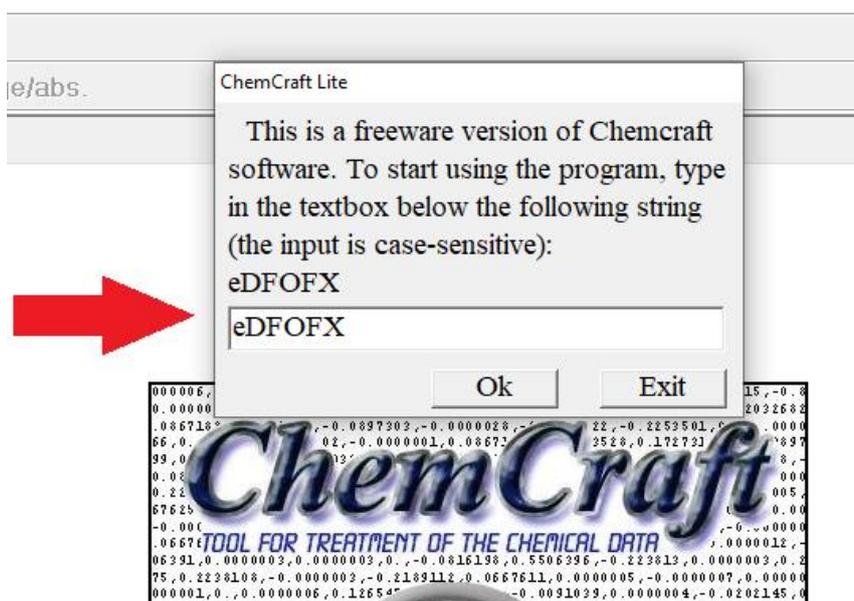
Скачайте с официального сайта бесплатную версию программы <https://www.chemcraftprog.com/lite.html>

Распакуйте архив в свободное место на жестком диске (установка не требуется)

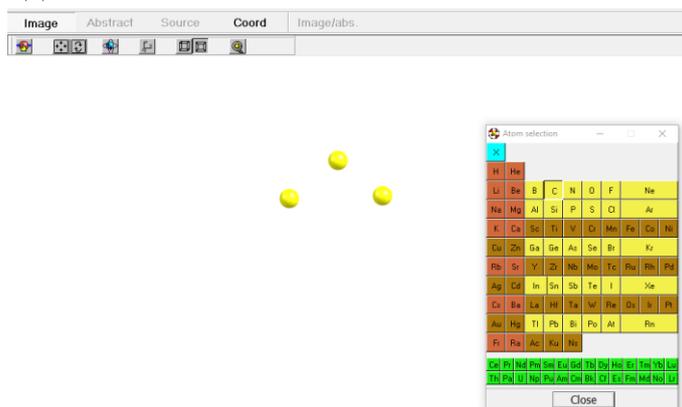
2. Запустите файл Chemcraft.exe



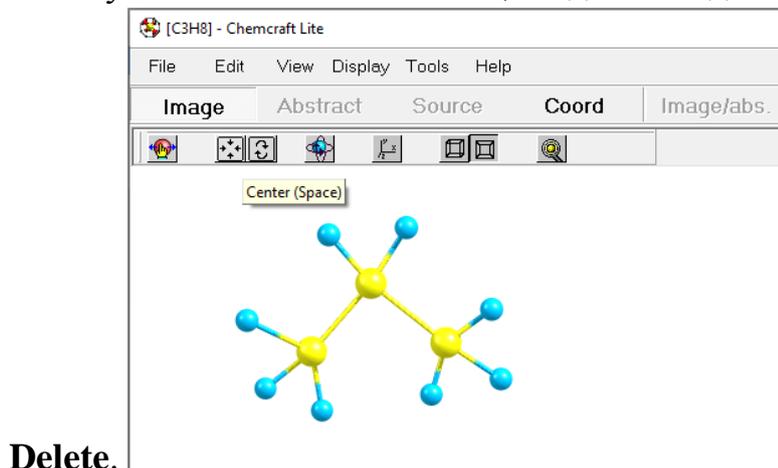
3. Введите буквы, указанные в окне



4. Сочетанием клавиш **Ctrl + A** запустите периодическую таблицу. Затем выберите любые атомы и щелкните на свободном месте. Создайте необходимое количество атомов

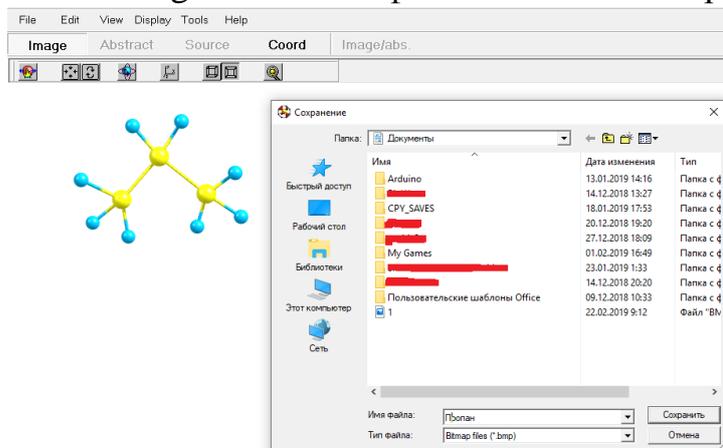


5. Закройте периодическую таблицу. Выделите два атома (только два, между тремя будет угол) и создайте сочетанием клавиш **Ctrl + B** связь между этими атомами. Повторите эту процедуру со всеми атомами до создания молекулы. Если вы ошиблись, выделите один или несколько файлов и нажмите



Delete.

6. Сохраните молекулы в форме картинки: для этого нажмите на вкладку File → Save Image. Назовите файл и нажмите сохранить



Данная версия программы абсолютно бесплатна, но содержит ограниченный функционал. Режим доступа <https://www.chemcraftprog.com/download.html>

Приложение В

(рекомендуемое)

Дополнительная информация

Таблица В.1 – Формулы пересчета из декартовой в сферическую систему координат

$x = r \sin \theta \cos \phi;$	$0 \leq r < \infty;$	$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2};$
$y = r \sin \theta \sin \phi;$	$0 \leq \theta \leq \pi;$	$\theta = \arccos(z/r);$
$z = r \cos \theta;$	$0 \leq \phi \leq 2\pi;$	$\phi = \arctg(y/x);$

$$dv = dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \sin \theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\phi.$$

Таблица В.2 – Симметрические функции для s, p и d орбиталей электронов

Орбиты	Симметрия
s	1
p_x	$\sin \theta \cos \phi$
p_y	$\sin \theta \sin \phi$
p_z	$\cos \theta$
d_{xy}	$\sin^2 \theta \sin 2\phi$
d_{xz}	$\sin 2\theta \cos \phi$
d_{yz}	$\sin 2\theta \sin \phi$
$dx^2 - y^2$	$\sin^2 \theta \cos 2\phi$
dz^2	$3\cos^2 \theta - 1$

Приложение Г

(обязательное)

Примеры практических заданий

1. Вычислить коммутатор $[L_x, L_y]$.
2. Записать детерминант Слейтера для атома кислорода, молекулы бутадиена и его аниона, катиона
3. Вычислить С.Ф. и С.З. операторов: $A = \sin \frac{d}{dx}$, $B = \cos \frac{d}{dx}$.
4. Записать детерминант Слейтера для атома бора, молекулы Фульвена и его аниона, катиона.
5. Вычислить спиновое квантовое число S^2 электронной системы- $\alpha^1\beta^2 - \alpha^2\beta^1$
6. Представить схематично атомные термы кислорода.
7. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бензильного радикала.
8. Расчет коэффициентов не связывающей МО нечетного АУ на примере бензильного радикала.
9. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бензола.
10. Записать детерминант Слейтера для атома углерода, молекулы бензола и бензильного радикала.
11. Расчет и сравнение электронных характеристик молекул этилена C_2H_4 и формальдегида $H_2C = O$ в приближении Хюккеля.
12. Расчет и сравнение электронных характеристик молекул этилена C_2H_4 и формальдегида $H_2C = O$ в приближении Хюккеля.
13. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры бутадиена и его аниона, катиона.

14. Записать детерминант Слейтера для атома кислорода, молекулы бутадиена и его аниона, катиона.

15. Расчет и сравнение электронных характеристик и индексов электронной структуры аллильного радикала и его аниона, катиона.

16. Расчет электронных характеристик и индексов электронной структуры циклопентана и его аниона, катиона.

17. Вычислить С.Ф., С.З. оператора L_z и коэффициент нормировки полученных функций.

18. Записать детерминант Слейтера для атома углерода, молекулы бензола и Бензильного радикала.

Приложение Д

(обязательное)

Перечень вопросов для повторения по пройденному материалу

1. Уравнение на собственные функции (С.Ф.) и собственные значения (С.З.).
2. Свойства С.Ф. и С.З. эрмитовых операторов.
3. Вариационный принцип. Секулярные уравнения.
4. Предпосылки возникновения квантовой механики.
5. Постулаты квантовой механики.
6. Уравнения Шредингера (стационарное и не стационарное).
7. Принцип суперпозиции. Принцип неопределенности Гейзенберга. Условия одновременного наблюдения двух физических величин. Решение коммутаторов. Интегралы движения.
8. Волновая функция (В.Ф.) в квантовой механике. Интерпретация Де Бройля, Бора, Шредингера, Борна. Физический смысл В.Ф. Условия, налагаемые на функцию.
9. Молекула водорода в методе МО.
10. Решение для радиальной части атома водорода. Присоединенный полином Лагерра. График зависимости радиальной функции от радиуса для различных А.О. атома водорода.
11. Гомоядерные молекулы. Распределение энергетических уровней МО.
12. Гармонический осциллятор.
13. Движение свободной частицы.
14. Радиальная и угловая часть в атоме водорода.
15. Операторы и действия над ними. (определение, примеры, линейные, самосопряженные, обратные, унитарные, операторы в квантовой механике).
16. Представление операторов в матричном виде.
17. Приближения в квантовой химии.

18. Метод валентных связей (В.С.) Молекула водорода по Гайтлеру-Лондону.

19. Спин электрона. Операторы спина. С.Ф. и С.З. оператора S_z . С.З. оператора S^2 .

20. Представление операторов в матричном виде.

21. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) в атоме водорода, и многоэлектронном атоме, в молекулах.

22. Упрощение детерминанта Хюккеля с помощью элементов симметрии.

23. Что понимается под спектром. Какие виды спектров знаете. Какими характеристиками описываются спектры.

24. Изобразить схему Яблонского и пояснить.

25. Полуэмпирические методы квантово-химического расчета.

26. Метод самосогласованного поля (SCF).

27. Метод конфигурационного взаимодействия (CI).

28. Альтернантные и неальтернантные углеводороды. Свойства альтернантных УВ. Рассчитайте коэффициенты МО несвязывающей орбитали α нечетных АУ.

29. Гетероатомы в квантовой химии. Как изменится уравнение Хюккеля в присутствии гетероатома.

30. Индексы электронной структуры.

31. Приближения в квантовой химии. Одноэлектронное приближение, приближение Борна-Оппенгеймера.

32. Приближения в квантовой химии. Кратко охарактеризуйте вариационный принцип. Приближение Хюккеля.

33. Приближения в квантовой химии. Вычисление АО по Слейтеру. Детерминант Слейтера.

34. Средние значения в квантовой механике. Частица в потенциальной яме с бесконечно высокими стенами.

35. Метод МО. Правила построения В.Ф. в методе МО.