

# Квантово-химическое моделирование молекулярных систем

---

*курс лекций*

2025г

## Содержание

<b>1 Многоэлектронные волновые функции и операторы</b>	<b>1</b>
1.1 Постановка задачи. Атомные единицы. Многоэлектронная проблема . . . . .	1
1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера. Поверхность потенциальной энергии . . . .	2
1.3 Электронное уравнение Шрёдингера. Детерминанты слейтера . . . . .	5

## 1 Многоэлектронные волновые функции и операторы

### 1.1 Постановка задачи. Атомные единицы. Многоэлектронная проблема

Нашей задачей является нахождение решений стационарного уравнения Шрёдингера в нерелятивистском приближении

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

В СГС для атома водорода:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (1.2)$$

Чтобы обезразмерить данное уравнение в атомных единицах принято полагать:  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$  (скорость света тогда равна обратной постоянной тонкой структуры)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} \right] \psi = E\psi \quad (1.3)$$

Энергия атома водорода в таком случае равна  $-\frac{me^4}{2\hbar^2} = -0.5$  ед. Хартри =  $-13.6$  эВ.

В случае нескольких ядер и электронов:

$$\psi = \psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N) \quad (1.4)$$

Для молекулы воды возникает 43 независимых координаты, поэтому сетка параметров в 100 точек на каждой координате приведёт к общему числу точек:  $100^{43} = 10^{86}$ , что не позволяет решать уравнение численно.

Решать систему дифференциальных уравнений можно несколькими способами:

1) Функции Грина. Например, метод GW. Хорошо предсказывает bandgap, используется для твердого тела и молекул.

2) Метод рядов Фурье  $\psi = \sum_k c_k \phi_k$ . Такой ортогональный базис можно получить через детерминанты Слейтера, о чём будет сказано далее.

Покажем основные обозначения для компонент гамильтониана:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (1.5)$$

где

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.7)$$

Помимо этого есть спин-спиновое взаимодействие (например, в уране, это взаимодействие может иметь вклад до 5% от ответа, что очень много для расчётов в химии)

Также есть и спин-орбитальное взаимодействие (например, в органике практически нет необходимости его учитывать). Для учёта данного взаимодействия существует *гамильтониан Брейта*.

Учёта выше перечисленных взаимодействий не требуется для первых двух периодов таблицы Менделеева.

## 1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера. Поверхность потенциальной энергии

Поскольку ядра значительно тяжелее электронов, их движение происходит медленнее, чем у электронов. Поэтому хорошей аппроксимацией можно считать, что электроны в молекуле движутся в поле неподвижных ядер. Следовательно, в (1.6) можно пренебречь вкладом  $\hat{T}_n$ , а  $\hat{V}_{nn}$  можно считать константой, что не влияет на собственные функции гамильтониана, поэтому он приводится к виду

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + V_{nn}, \quad (1.8)$$

Потенциал  $V_{nn}$  часто включают в гамильтониан, чтобы корректнее интерпретировать спектр с точки зрения физического смысла. Таким образом приходим к электронному уравнению Шрёдингера

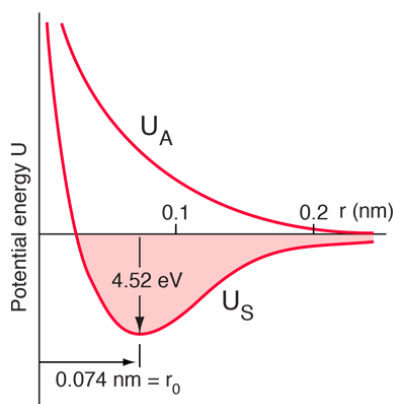


Рис. 1: Поверхность потенциальной энергии  $H_2$

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}|\mathbf{R}), \quad (1.9)$$

где положение ядер  $\mathbf{R}$  является параметром.

Энергия  $E_e(\mathbf{R})$  может быть использована как потенциал при решении задачи движения ядер. Множество её значений в зависимости от координат называется *поверхностью потенциальной энергии*. Её график в случае молекулы  $\text{H}_2$  указан на рисунке 1. Имеется всего лишь одна координата - расстояние между ядрами, причём нижняя кривая соответствует синглетному состоянию ( $S = 0$ ), или основному состоянию для спектра электронного гамильтониана в каждой точке  $\mathbf{R}$ , а верхняя - триплетному ( $S = 1$ ).

Стоит отметить, что хотя массы электронов и ядер отличаются на порядки ( $10^3 \div 10^5$ ) имеются и случаи, когда пренебрегать такой разницей уже нельзя. Например, при исследовании лёгких веществ с помощью мюонов. Помимо этого, приближение Борна-Оппенгеймера часто предполагает большое расстояние между поверхностями потенциальной энергии, и в связи с этим приводит к невозможности системы переходить между ними. Такое, в частности, наблюдается в молекулах ретиналя, отвечающих за детектирование света клетками нашего глаза. В условиях адиабатичности они бы не могли менять конформацию.

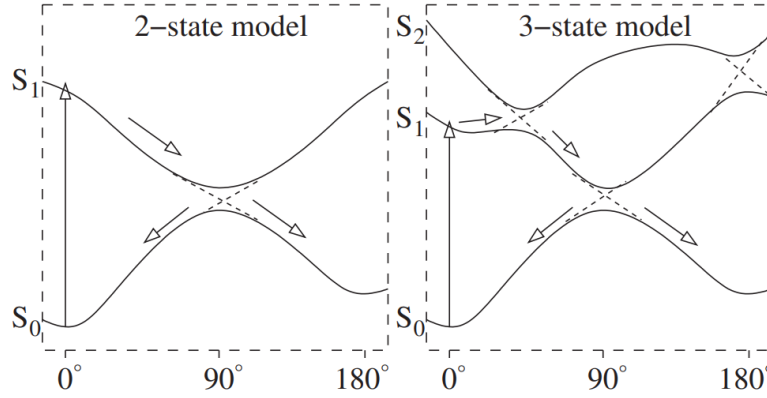


Рис. 2: Поверхность потенциальной энергии ретиналя в двух наиболее распространённых моделях.  $0^\circ$  соответствует транс-конформации,  $180^\circ$  цис-конформации. При поглощении фотона состояние системы переходит с ППЭ  $S_0$  на  $S_1$ , где далее релаксирует до точки так называемого *квазипересечения* (*avoided crossing*) или точки *квазивырождения*, где учет неадиабатичности становится очень критичным, как читать может установить после прочтения данного параграфа.

## Поправки в приближении Борна-Оппенгеймера

Волновую функцию всей системы можно представить<sup>1</sup> как

$$\psi = \sum_{k=0}^{\infty} \chi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (1.10)$$

где  $\chi_k(\mathbf{R})$  - ядерные волновые функции

<sup>1</sup>При каждом фиксированном  $\mathbf{R}$  функция  $\psi(\mathbf{R})$  раскладывается по ортонормированному базису собственных функций электронного гамильтониана (1.8):  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ .

Тогда уравнение Шредингера 1.1 примет вид:

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e) \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E \sum_k \chi_k(\mathbf{R}) \psi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

Домножим слева на  $\langle \psi_m |$ :

$$\langle \psi_m | \hat{T}_n | \sum_k \chi_k \psi_k \rangle + \langle \psi_m | \hat{H}_e | \sum_k \chi_k \psi_k \rangle = E \langle \psi_m | \sum_k \chi_k \psi_k \rangle \quad (1.12)$$

Воспользуемся ортонормированностью базиса:  $\langle \psi_m | \sum_k \chi_k \psi_k \rangle = \sum_k \chi_k \delta_{mk} = \chi_m$ , а также тем, что  $\langle \psi_m | \hat{H}_e = \langle \psi_m | E_m$ .

$$-\frac{1}{2} \sum_k \left[ \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \psi_m | \nabla_\alpha^2 | \psi_k \chi_k \rangle \right] + E_m \chi_m = E \chi_m \quad (1.13)$$

Распишем лапласиан:

$$\nabla_\alpha \nabla_\alpha \chi_k \psi_k = \nabla_\alpha [(\nabla_\alpha \chi_k) \psi_k + \chi_k (\nabla_\alpha \psi_k)] = (\nabla_\alpha^2 \chi_k) \psi_k + 2(\nabla_\alpha \chi_k)(\nabla_\alpha \psi_k) + \chi_k (\nabla_\alpha^2 \psi_k)$$

Функция вида  $(\nabla_\alpha \chi_k)$  зависит только от параметра  $\mathbf{R}$ , поэтому её можно выносить из матричного элемента. В итоге слагаемое с суммой из (1.13) преобразуется так:

$$\begin{aligned} & \sum_k \left( -\frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} (\nabla_\alpha^2 \chi_k) \delta_{mk} - \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \psi_m | \nabla_\alpha | \psi_k \rangle \nabla_\alpha \chi_k - \frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \psi_m | (\nabla_\alpha^2 \psi_k) \rangle \chi_k \right) = \\ & = \underbrace{\left[ -\frac{1}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right]}_{\hat{T}_n} \chi_m - \sum_k \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \psi_m | \nabla_\alpha | \psi_k \rangle \nabla_\alpha \chi_k - \frac{1}{2} \sum_k \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \langle \psi_m | (\nabla_\alpha^2 \psi_k) \rangle \chi_k \end{aligned} \quad (1.14)$$

Таким образом (1.13) переходит в

$$\hat{T}_n \chi_m + E_m \chi_m - \sum_k \left[ \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \overbrace{\langle \psi_m | \nabla_\alpha | \psi_k \rangle}^{A_{mk}} \nabla_\alpha \right] \chi_k - \frac{1}{2} \sum_k \left( \sum_\alpha \overbrace{\langle \psi_m | \nabla_\alpha^2 | \psi_k \rangle}^{B_{mk}} \right) \chi_k = E \chi_m \quad (1.15)$$

Попробуем упростить данное уравнение. Рассмотрим при каких условиях можно пренебречь недиагональными матричными элементами.

Оценим  $A_{mk}$ . При  $m = k$  в случае выбора вещественных волновых функций.

$$0 = \nabla_\alpha \langle \psi_m | \psi_m \rangle = 2 \langle \psi_m | \nabla_\alpha \psi_m \rangle$$

При  $m \neq k$

$$0 = \nabla_\alpha \langle \psi_m | \hat{H}_e | \psi_k \rangle = E_k \langle \nabla_\alpha \psi_m | \psi_k \rangle + \langle \psi_m | (\nabla_\alpha \hat{H}_e) | \psi_k \rangle + E_m \langle \psi_m | \nabla_\alpha \psi_k \rangle$$

Откуда, пользуясь тем, что  $\langle \psi_m | \nabla_\alpha \psi_k \rangle = -\langle \nabla_\alpha \psi_m | \psi_m \rangle$ , получаем

$$A_{mk} = \langle \psi_m | \nabla_\alpha \psi_k \rangle = \frac{\langle \psi_m | (\nabla_\alpha \hat{H}_e) | \psi_k \rangle}{E_k - E_m} \quad (1.16)$$

Уравнение (1.16) называется *формулой Борна-Фока*. В случае, если  $A_{mk} \ll A_{mm}$ ,  $m \neq k$ , что характерно для больших расстояний между энергиями  $E_k$  и  $E_m$ , в уравнении (1.15) можно пренебречь слагаемыми с  $A_{mk}$ ,  $m \neq k$ . Аналогично пренебрегаются и  $B_{mk}$ ,  $m \neq k$ , как поправки второго порядка к неадиабатичности.

С учётом вышесказанных приближений уравнение (1.15) переходит в

$$\left[ \hat{T}_n + E_m(\mathbf{R}) \right] \chi_m + \overbrace{\langle \psi_m | \hat{T}_n | \psi_m \rangle}^{B_{mm}} \chi_m = E \chi_m \quad (1.17)$$

Матричный элемент  $B_{mm}$  называется диагональной Борн-Оппенгеймееровской поправкой (DBOS). С DBOS уравнение (1.17) записано в *адиабатическом приближении*. Без DBOS в *приближении Борн-Оппенгеймера*:

$$\left[ \hat{T}_n + E_m(\mathbf{R}) \right] \chi_m = E \chi_m \quad (1.18)$$

**Задача.** Оцените поправку  $B_{mn}$  в приближении Борн-Оппенгеймера.

### 1.3 Электронное уравнение Шрёдингера. Детерминанты слейтера

Напомним вид уравнения Шрёдингера для системы электронов:

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r} | \mathbf{R}), \quad (1.9)$$

Прежде, чем его решать, нужно потребовать некоторые условия на волновую функцию, а именно

- 1)  $\int |\psi_e|^2 d\mathbf{r} d\sigma = 1$
- 2)  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \dots)$  (антисимметричность по перестановкам)

Асимптотические свойства:

- 3)  $\psi(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \sim e^{-r}$
- 4)  $\psi(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_\alpha) \sim e^{-\alpha|r-\mathbf{R}_\alpha|}$
- 5)  $\psi(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) \sim \alpha|r_1 - r_2| + C$

Последнее свойство является самой тяжелой преградой для численного решения электронного уравнения Шрёдингера. То есть у функции при стремлении позиций электронов друг к другу должен быть излом и потеря гладкости.

Теперь воспользуемся методом Фурье для решения (1.9). Для этого представим решение в виде

$$\psi_e = \sum_k c_k \Phi_k, \quad (1.19)$$

где базисные функции  $\Phi_k$  являются многоэлектронными и являются антисимметричными по перестановкам. Помимо этого  $\langle \Phi_k | \Phi_l \rangle = \delta_{kl}$ .

Рассмотрим в качестве примера систему из двух электронов (атом гелия).  
Наивная попытка оставить волновую функцию будет следующей:

$$\psi_e = \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2), \quad (1.20)$$

однако такая функция не удовлетворяет запрету Паули и не учитывает спин.

Введём следующие обозначения:

$$\eta = \alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \eta = \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.21)$$

Переменная  $\alpha$  соответствует состоянию спина вверх, а  $\beta$  — вниз. С помощью скобок  $\alpha(i)$  будем обозначать состояние спина  $i$ -го электрона. Например,  $\alpha(1)$  означает, что первый электрон имеет спин вверх.

Теперь, чтобы создать правильную многоэлектронную волновую функцию вместо (1.20) антисимметризуем её ( $\psi_{antisym} = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ ) и добавим спин:

$$\begin{aligned} \psi_e = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha(1)\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta(2) - \frac{1}{\sqrt{2}}\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(2)\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta(1) = \\ &= \begin{vmatrix} \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\alpha(2) \\ \phi_{1s}(\mathbf{r}_2)\beta(1) & \phi_{1s}(\mathbf{r}_1)\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.22)$$

В общем случае, вспомнив формулу для определителя, детерминант Слейтера можно записать так:

$$\Phi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{K=\sigma(k_1, \dots, k_N)} (-1)^p \psi_{k_1}(1) \dots \psi_{k_N}(N) \quad (1.23)$$

Большинство задач требуют расчёта матричного элемента:

$$\langle \psi_e | \hat{A} | \psi_e \rangle, \quad (1.24)$$

где  $\hat{A}$  - произвольный оператор. Это приводит задачу к тому, что нужно считать матричные элементы по детерминантам Слейтера:

$$\langle \psi_e | \hat{A} | \psi_e \rangle = \sum_{K, L} c_K^* c_L \langle \Phi_K | \hat{A} | \Phi_L \rangle, \quad (1.25)$$

чего мы пока что делать не умеем. Напрямую считать это невозможно, поскольку, например, при  $N = 100$  (вообще говоря типичное значение для молекул), и соответственно  $N!$  мы никак не посчитаем, поэтому нужно придумать определённые правила для расчёта данных матричных элементов.

Для того, чтобы задать детерминант слейтера, нужно иметь одноэлектронные волновые функции. Чтобы ими воспользоваться рассмотрим следующую модель: рис. 3. Положим, что в нашей системе  $N$  электронов,  $M$  спин-орбиталей, и  $M \gg N$ .

Детерминант слейтера, соответствующий основной конфигурации можно записать следующим образом:

$$\Phi_0 = const \sum_{K=\sigma(i_1, \dots, i_N)} (-1)^{P(K)} \psi_{i_1}(1) \dots \psi_{i_N}(N) \quad (1.26)$$

