

Квантово-химическое моделирование молекулярных систем

курс лекций

2025г

Содержание

1 Многоэлектронные волновые функции и операторы	1
1.1 Постановка задачи. Атомные единицы. Многоэлектронная проблема	1
1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера. Поверхность потенциальной энергии	2

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, GW. Хорошо предсказывает bandgap, используется для твёрдого 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

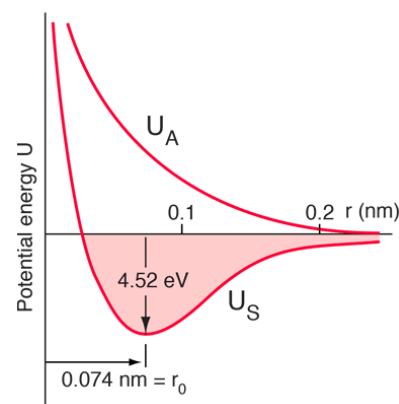


Рис. 1: Поверхность потенциальной энергии H_2

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

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 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, отвечающие за детектирование света клетками нашего глаза. В условиях адиабатичности они бы не могли менять конформацию.

Волновую функцию всей системы можно представить¹ 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

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:

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

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

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*:

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