Квантово-химическое моделирование молекулярных систем

курс лекций

2025г

Содержание

1 Многоэлектронные волновые функции и операторы

1.1 Постановка задачи. Атомные единицы. Многоэлектронная проблема

Нашей задачей является нахождение решений стационарного уравнения Шрёдингера в нерелятивстском приближении

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{1.1}$$

В СГС для атома водорода:

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

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

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

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

В случае нескольких ядер и электронов:

$$\psi = \psi(\boldsymbol{R}_1, \ldots, \boldsymbol{R}_K, \boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_N, \sigma_1, \ldots, \sigma_N) \tag{1.4}$$

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 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:

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

где

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

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

1.2 Приближение Борна-Оппенгеймера

Поскольку ядра значительно тяжелее эелктронов, 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 пренебресь вкладом $\hat{T}_n$, а $\hat{V}_{nn}$ можно считать константой, что не влияет на собственные функции гамильтониана, поэтому он приводится к виду

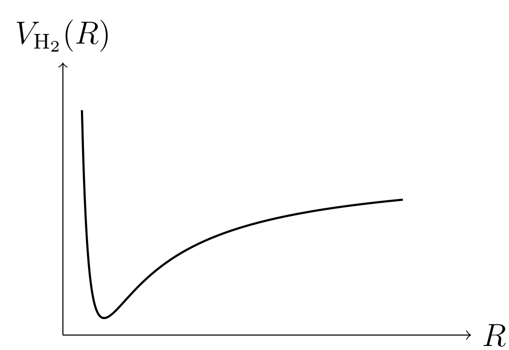
$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \tag{1.8}$$

Таким образом приходим к электронному уравнению Шрёдингера

$$\hat{H}_e \psi_e(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{R}) = E_e(\boldsymbol{R}) \psi_e(\boldsymbol{r}|\boldsymbol{R}) \tag{1.9}$$

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

Энергия $E_e(\boldsymbol{R}) + V_{nn}$ может быть использована как потенциал при решении задачи движения ядер. Её схематичный график в случае H_2 (потенциал Кратцера) указан на рисунке.



Волновую функцию всей системы можно представить[1] как

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

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

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

Тогда уравнение Шредингера 1.1 примет вид:

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

Домножим слева на $\langle\psi_m|$:

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

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 $\langle\psi_m|\hat{H}_e = \langle\psi_m|E_m$.

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

Распишем лапласиан:

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

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

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

Таким образом (1.13) переходит в

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

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

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

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}, $m \neq k$. Аналагично пренебрегаются и B_{mk}, $m \neq k$, как поправки второго порядка к неадиабатичности.

С учётом вышесказанных приближений уравнение (1.15) переходит в

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

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*:

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