

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Андрій МОМОТ  
Микола КУЛІШ  
Оксана ДМИТРЕНКО  
Олена ПАВЛЕНКО  
Ірина ДОРОШЕНКО  
Андрій ЛЕСЮК  
Андрій МІСЮРА

## **Комп'ютерна фізика біомолекул**

Навчальний посібник  
для студентів фізичного факультету

Київ – 2024

Рекомендовано до друку Вченою радою фізичного факультету  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
(протокол №?? від 20.05.2024)

**Рецензенти:**

Горбар Е.В., член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри квантової теорії поля та космофізики

Ніколаєнко Т.Ю., доктор фізико-математичних наук, асистент кафедри молекулярної фізики

Момот А.І., Куліш М.П., Дмитренко О.П., Павленко О.Л., Дорошенко І.Ю., Лесюк А.І., Місюра А.І. Комп'ютерна фізика біомолекул. Навчальний посібник для студентів фізичного факультету. – Київ, 2023. – 52 с.

Навчальний посібник призначено для студентів фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, що навчаються на освітньо-науковій програмі “Медична фізика” ОКР Магістр за спеціальністю 104 “Фізика та астрономія”. У посібнику викладені основи квантово-механічного опису молекул, та методів, які застосовуються у комп'ютерній фізиці молекул, в тому числі біомолекул.

## Зміст

1	Постулати квантової механіки. . . . .	3
2	Гамільтоніан молекули . . . . .	6
3	Поверхня потенціальної енергії . . . . .	9
4	Загальні властивості хвильових функцій багаточастинкових систем . . . . .	13
5	Варіаційний принцип . . . . .	15
6	Середнє значення електронного гамільтоніану . . . . .	18
7	Метод Хартрі – Фока . . . . .	20
8	Спін електрона. Обмежений метод Хартрі – Фока. . . . .	26
9	Метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) . . . . .	29
10	Атом водню . . . . .	33
11	Базисні функції . . . . .	37
12	Кореляційна енергія . . . . .	43
13	Теорія функціоналу густини . . . . .	46

*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.*

P. A. M. Dirac, 1929 [1].

## Вступ

Сучасні пакети програм комп'ютерної хімії доступні для широкого кола користувачів і дозволяють досліджувати різні хімічні та фізичні властивості молекул, в тому числі і біомолекул. Для правильної постановки задачі та вибору методу обчислень, а також коректної інтерпретації отриманих результатів, необхідно мати базові знання з квантової механіки та методів квантової хімії. У посібнику коротко повторюються постулати квантової механіки, розв'язки рівняння Шредінгера для атома водню, варіаційний принцип та загальні властивості багаточастинкових хвильових функцій. Далі викладаються підходи до квантово-механічного опису молекул, а саме: метод Хартрі – Фока, метод лінійної комбінації атомних орбіталей та теорія функціоналу густини. Обговорено поняття поверхні потенціальної енергії та види базисних наборів. В кінці кожного розділу даються посилання на кілька джерел для більш поглибленого вивчення матеріалу, а також посилання на оригінальні роботи.

## Лекція 1. Постулати квантової механіки.

Квантова механіка будується на основі постулатів, які є узагальненням експериментальних даних. Кількість постулатів і їхня послідовність не є усталеною і відрізняється у різних джерелах [2, с. 43-152], [3, с. 5-9] та [4, с. 88-101] .

1. Стан квантовомеханічної системи повністю визначається хвильовою функцією  $\psi(q, t)$ , де  $q = \{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n\}$  – узагальнені координати всіх частинок з яких складається система.

Величина  $|\psi(q, t)|^2 dq = \psi(q, t)\psi^*(q, t) dq$  – імовірність, що система перебуває в об’ємі  $dq$  в момент часу  $t$ . Хвильова функція в загальному випадку є комплексною, “\*” означає комплексне спряження.

Хвильова функція є скінченною, однозначною і неперервною функцією координат і часу. Також вона є квадратично інтегрованою з умовою нормування

$$\int |\psi(q, t)|^2 dq = 1, \quad (1.1)$$

яка означає, що імовірність перебування системи хоч у якійсь точці простору дорівнює одиниці.

2. Кожній фізичній величині  $L$  ставиться у відповідність лінійний самоспряжений (ермітовий) оператор  $\hat{L}$ .

Оператор є лінійним, якщо для будь-яких чисел  $\alpha$  і  $\beta$  та будь-яких функцій  $f$  і  $g$  виконується співвідношення

$$\hat{L}(\alpha f + \beta g) = \alpha \hat{L}f + \beta \hat{L}g. \quad (1.2)$$

Оператор є самоспряженим коли для нього виконується рівність

$$\int f^* \hat{L}g dq = \int g (\hat{L}f)^* dq = \left( \int g^* \hat{L}f dq \right)^*. \quad (1.3)$$

Наприклад, оператор координати збігається із самою координатою  $\hat{x} = x$ ,  $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$ , а оператор імпульсу має вигляд  $\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$ , що дозволяє отримати оператор кінетичної енергії  $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ .

Якщо після дії оператором  $\hat{L}$  на функцію  $f$  отримується та сама функція помножена на деяке значення  $l$

$$\hat{L}f = lf, \quad (1.4)$$

тоді  $f$  називають власною функцією, а  $l$  – власним значенням. Сукупність власних значень  $\{l_i\}$  називають спектром оператора, який може бути як дискретним так і неперервним. Якщо одному власному значенню відповідає більше однієї власної функції, то таке власне значення називають виродженим.

### *Властивості самоспряжених операторів*

- Власні значення ермітового оператора є дійсними.
- Власні функції ермітового оператора є ортогональними, або можуть бути ортогоналізовані у випадку вироджених власних значень. Власні функції також можна нормувати на одиницю, таким чином вони утворюють ортонормовану систему функцій

$$\int f_i^* f_j dq = \delta_{ij}, \quad (1.5)$$

де  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

- Система ортогональних функцій ермітового оператора є повною, таким чином по ній можна розкласти будь-яку функцію тих же змінних

$$g = \sum_i c_i f_i. \quad (1.6)$$

### 3. Хвильова функція задовольняє рівняння Шредінгера

$$i\hbar \frac{\partial \psi(q, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(q, t), \quad (1.7)$$

де  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$  – гамільтоніан системи.

У стаціонарному стані хвильова функція має вигляд  $\psi(q, t) = \psi(q)e^{-iEt/\hbar}$ , а  $\psi(q)$  задовольняє стаціонарне рівняння Шредінгера

$$\hat{H} \psi(q) = E \psi(q), \quad (1.8)$$

яке є рівнянням на власні значення гамільтоніана.

4. Середнє значення у серії вимірювань фізичної величини  $L$  системи у стані  $\psi(q)$  дорівнює

$$\langle L \rangle = \int \psi^* \hat{L} \psi dq. \quad (1.9)$$

Якщо стан системи  $\psi(q) = f_i(q)$  є власною функцією оператора  $\hat{L}$

$$\hat{L} f_i = l_i f_i,$$

тоді

$$\langle L \rangle = \int f_i^* \hat{L} f_i dq = \int f_i^* l_i f_i dq = l_i \quad (1.10)$$

результатом вимірювання буде власне значення  $l_i$ .

Інакше  $\psi(q)$  можна розкласти по власним функціям  $\psi(q) = \sum_i c_i f_i$  і тоді середнє значення

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \int \sum_i c_i^* f_i^* \hat{L} \sum_j c_j f_j dq = \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int f_i^* \hat{L} f_j dq = \sum_i |c_i|^2 l_i. \end{aligned} \quad (1.11)$$

є зваженою сумою власних значень  $l_i$ .

Таким чином, єдиними можливими результатами вимірювання фізичної величини  $L$  є власні значення  $l_i$  її оператора  $\hat{L}$ . Імовірність отримати те чи інше значення  $l_i$  визначається величиною  $|c_i|^2$ .

## Лекція 2. Гамільтоніан молекули

Нехай молекула складається з  $K$  ядер і  $N$  електронів. Координати ядер будемо позначати  $\mathbf{R}_\alpha$ , а електронів  $\mathbf{r}_i$  [3, с. 41-45] [4, с. 181-183].

Гамільтоніан молекули має вигляд

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.1)$$

де кінетична енергія ядер

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha, \quad (2.2)$$

кінетична енергія електронів

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^K \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i, \quad (2.3)$$

потенціальна енергія взаємодії ядер з ядрами

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^K \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^K \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.4)$$

електронів з ядрами

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{e^2 Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \quad (2.5)$$

та електронів з електронами

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.6)$$

Рівняння Шредінгера для молекули має вигляд

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R), \quad (2.7)$$

де  $R = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K\}$  і  $r = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ .

Оскільки маса електронів значно менша за масу ядер (для протона  $m_p/m_e=1836$ ), то їхній рух можна розглядати окремо. Коли розглядається рух електронів, то ядра можна вважати нерухомими, з іншого боку, коли розглядається рух ядер, то можна



вважати, що електрони майже миттєво підлаштовуються під нові положення ядер. Виокремимо в гамільтоніані молекули (2.1) частину пов'язану з електронами

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.8)$$

припустимо що ми знаємо розв'язки рівняння

$$\hat{H}_e \psi_{ei}(r, R) = E_{ei}(R) \psi_{ei}(r, R). \quad (2.9)$$

Хвильова функція електронів  $\psi_{ei}(r, R)$  залежить від координат ядер як від параметрів, тому що вони входять у  $\hat{V}_{ne}$ .

Оскільки розв'язки рівняння Шредінгера утворюють повну систему функцій, то ми можемо розкласти хвильову функцію молекули по електронним хвильовим функціям

$$\psi(r, R) = \sum_i \chi_i(R) \psi_{ei}(r, R). \quad (2.10)$$

Коефіцієнти розкладу  $\chi_i(R)$  є хвильовими функціями ядер. Хвильову функцію у вигляді (2.10) підставляємо у рівняння (2.7). Домножуємо зліва на  $\psi_{ej}^*(r, R)$  та інтегруємо по  $r$ . Використовуючи те, що система функцій  $\psi_{ei}(r, R)$  є ортонормованою

$$\int \psi_{ej}^*(r, R) \psi_{ei}(r, R) dr = \delta_{ji},$$

отримуємо рівняння для  $\chi_j(R)$

$$\left( \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_{ej}(R) \right) \chi_j(R) + \sum_i \hat{A}_{ij} \chi_i(R) = E \chi_j(R), \quad (2.11)$$

де

$$\hat{A}_{ij} = - \sum_{\alpha=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left[ \int \psi_{ej}^* \Delta_{\alpha} \psi_{ei} dr + 2 \int \psi_{ej}^* \nabla_{\alpha} \psi_{ei} dr \cdot \nabla_{\alpha} \right]. \quad (2.12)$$

Тут було використано, що

$$\Delta_{\alpha} \chi_i \psi_{ei} = \psi_{ei} \Delta_{\alpha} \chi_i + 2 \nabla_{\alpha} \chi_i \cdot \nabla_{\alpha} \psi_{ei} + \chi_i \Delta_{\alpha} \psi_{ei}.$$

Завдяки доданку з  $\hat{A}_{ij}$  у (2.11) хвильова функція ядер  $\chi_j(R)$ , яка відповідає стану електронної підсистеми  $\psi_{ej}$ , пов'язана з усіма іншими електронними станами  $\psi_{ei}$  і хвильовими функціями ядер  $\chi_i(R)$ . Таким чином, вираз (2.11) являє собою нескінченну систему інтегродиференціальних рівнянь. Зазвичай цей доданок є значно меншим за перший доданок. Якщо знехтувати всіма недиагональними елементами  $\hat{A}_{ij} = 0$ ,  $i \neq j$  (адіабатичне наближення), то система рівнянь (2.11) розпадається на окремі рівняння

$$\left(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_{ej}(R)\right) \chi_j(R) + \hat{A}_{jj} \chi_j(R) = E \chi_j(R). \quad (2.13)$$

У адіабатичному наближенні рух ядер і електронів залишається пов'язаним.

У наближенні Борна-Оппенгеймера ( $\hat{A}_{ij} = 0$ ) рівняння (2.13) спрощується до

$$\left(\hat{T}_n + \hat{V}\right) \chi_j(R) = E \chi_j(R), \quad (2.14)$$

де введено позначення  $\hat{V} = \hat{V}_{nn} + E_{ej}(R)$ .

Для кожного електронного стану маємо рівняння Шредінгера для хвильової функції ядер  $\chi_j(R)$  що рухаються у потенціалі  $V(R)$ , який є сумою енергії кулонівського відштовхування між ядрами  $V_{nn}$  та енергії електронів  $E_{ej}$ .

### Лекція 3. Поверхня потенціальної енергії

Потенціальна енергія  $V(R)$  у рівнянні (2.14) є функцією від координат (ступенів вільності) всіх ядер  $V(R) = V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K)$ , тобто функцією  $3K$  змінних.

У випадку двоатомної молекули потенціальна енергія  $V(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$  є функцією 6-ти змінних. Три координати задають положення центру мас, їх зміна описує рух молекули як цілого. Ще дві координати описують обертання двоатомної молекули навколо центру мас. Одна координата задає відстань між ядрами  $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ . Таким чином у системі центру мас, яка обертається разом із молекулою, енергія є функцією однієї змінної  $V(R_{12})$  і її можна називати кривою потенціальної енергії.

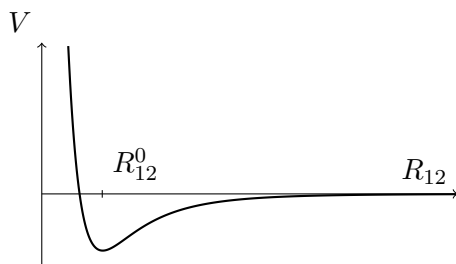


Рис. 1. Крива потенціальної енергії двоатомної молекули

Характерна залежність  $V(R_{12})$  наведена на рис. 1. Мінімум на кривій потенціальної енергії відповідає стійкій геометричній конфігурації  $R_{12}^0$  молекули. Задача оптимізації геометрії молекули полягає у пошуку такої конфігурації. У даному випадку ця задача має єдиний розв'язок і не залежить від початкової відстані між ядрами.

У загальному випадку молекула має три оберталні ступені вільності, тоді кількість внутрішніх координат  $q_i$ , які визначають структуру молекули, дорівнює  $k = 3K - 6$  ( $3K - 5$  для лінійної молекули). Тому навіть для триатомної молекули потенціальна енергія залежить від трьох змінних і зобразити її у вигляді поверхні можна лише зафіксувавши одну з координат. Загалом залежність  $V = V(q_1, q_2, \dots, q_k)$  задає гіперповерхню у  $k + 1$  вимірному просторі, її називають поверхнею потенціальної енергії (potential energy surface, PES). На цій поверхні може існувати багато локальних мінімумів та сідлових точок різного порядку. Різні локальні мінімуми відповідають різним ізомерам (типи ізомерів будуть пояснені далі) у випадку окремих молекул, або молекулам реагентів і продуктів у випадку багатокомпонентних систем. Локальний мінімум з найменшою енергією називається глобальним мінімумом, він відповідає термодинамічно найстійкішій формі молекули. Точка яка є максимумом по одній із координат і мінімумом по всім іншим координатам є сідловою точкою першого порядку. Така точка відповідає перехідному стану, що з'єднує дві рівноважні структури.

Для опису будови молекули використовують внутрішні координати: довжина зв'язку, валентний кут і двогранний (торсійний) кут.

### Ізомери

Ізомери – молекули що мають однаковий атомний склад (молекулярну формулу), але різну будову чи просторове розташуванням атомів, і як наслідок можуть мати відмінні хімічні та/або фізичні властивості [6, 7]. Взаємозв'язок різних типів ізомерів показано на рис. 2.

Структурні ізомери – молекули, які мають однаковий хімічний склад, але відрізняються між собою порядком сполучення атомів. Наприклад етанол  $CH_3 - CH_2 - OH$  і диметиловий ефір  $CH_3 - O - CH_3$ .

Стереοізомери – молекули з однаковими атомами й характером зв'язків, які відрізняються розташуванням атомів у просторі.

Енантіомери – стереοізомери, що є взаємними дзеркальними відображеннями (дзеркальні ізомери) і не можуть бути накладені один на одного, бо відрізняються конфігурацією. Синонім –

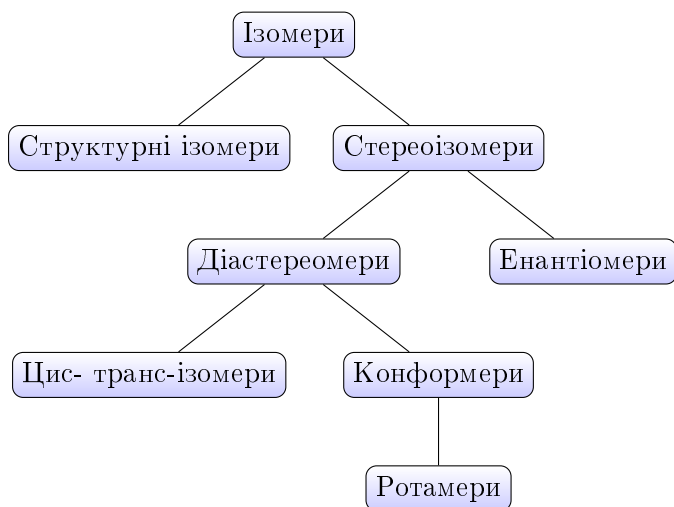


Рис. 2. Типи ізомерів

оптичні антиподи.

Діастереомери – стереоізомери, які відрізняються конфігурацією елементів асиметрії, але при цьому не є парою оптичних антиподів (не є енантіомерами).

Цис- транс-ізомери – діастереомери, в яких два однакових або однотипних замісники знаходяться з однієї сторони (цис-) протилежних сторін (транс-) подвійного зв'язку або площини кільця.

Конформація – одне з неідентичних просторових розташувань атомів та груп даної молекули, яке визначається величиною торсійного кута внутрішнього обертання фрагмента навколо формально одинарного зв'язку (чи кількох таких зв'язків) без його розриву зі збереженням стереохімічної конфігурації молекули. Конформери не завжди можуть бути виділені через невисокий енергетичний бар'єр обертання (8 – 40 кДж моль<sup>-1</sup>).

Ротамер – один із набору конформерів, що виникає внаслідок обмеженого обертання навколо одного одинарного зв'язку [7].

### **Заселеність конформаційних станів**

Якщо у молекулі є одинарні зв'язки, то в результаті оптимізації геометрії молекули отримується один із конформерів. Змінюючи початкові значення торсійних кутів і виконуючи оптимізацію геометрії, можна отримати різні конформери. Імовірність  $p_i$  перебування молекули в певному конформаційному стані визначається його енергією  $E_i$ , а саме  $p_i = Ce^{-\frac{E_i}{kT}}$ . Константа  $C$  знаходиться з умови  $\sum p_i = 1$ . Таким чином маємо

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (3.1)$$

Наприклад, якщо молекула має 3 конформери з енергіями  $E_1 = 0$ ,  $E_2 = kT$  і  $E_3 = 2kT$  (за нуль енергії беремо найменшу енергію конформера). Тоді  $p_1 = 0,665$ ,  $p_2 = 0,245$  і  $p_3 = 0,090$ .

## Лекція 4. Загальні властивості хвильових функцій багаточастинкових систем

Розглянемо хвильову функцію двох однакових частинок  $\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ , де  $\mathbf{q}_i$  – сукупність координат частинки. Величина  $|\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2$  є густиною імовірності, що перша частинка знаходиться в околі точки  $\mathbf{q}_1$ , а друга в околі точки  $\mathbf{q}_2$ . Якщо частинки переставити місцями, то їхньою хвильовою функцією буде  $\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$ , а величина  $|\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)|^2$  буде густиною імовірності, що перша частинка знаходиться в околі точки  $\mathbf{q}_2$ , а друга в околі точки  $\mathbf{q}_1$ . Оскільки частинки є однаковими, то повинна виконуватись рівність

$$|\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)|^2, \quad (4.1)$$

з якої випливає, що

$$\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = e^{i\alpha} \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \quad (4.2)$$

перестановка координат частинок у хвильовій функції призводить до появи фазового множника  $e^{i\alpha}$ .

Якщо частинки переставити двічі

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = e^{i2\alpha} \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2), \quad (4.3)$$

то хвильова функція не змінюється, тобто множник  $e^{i2\alpha}$  повинен дорівнювати одиниці. Розв'язками рівняння  $e^{i2\alpha} = 1$  є  $\alpha = \pi n$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ). Тоді фазовий множник  $e^{i\alpha} = \pm 1$  і

$$\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = \pm \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2). \quad (4.4)$$

Таким чином хвильова функція двох тотожних частинок повинна бути або симетричною, або антисиметричною відносно перестановки частинок. Цей результат узагальнюється на випадок більшої кількості частинок. Частинки хвильова функція яких є симетричною називають бозонами, вони мають цілий спіні. Частинки з антисиметричною хвильовою функцією є ферміонами, їхній спіні напівцілий.

Розглянемо систему двох однакових *невзаємодіючих* ферміонів з хвильовими функціями  $\psi_1(\mathbf{q}_1)$  та  $\psi_2(\mathbf{q}_2)$ . Оскільки для невідіємодіючих частинок імовірності знайти першу частинку в околі  $\mathbf{q}_1$  і другу в околі  $\mathbf{q}_2$  є незалежними подіями, то густина імовірності для всієї системи буде мати вигляд  $|\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2 = |\psi_1(\mathbf{q}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{q}_2)|^2$ . Тобто хвильову функцію всієї системи можна представити у вигляді добутку хвильових функцій окремих частинок  $\psi_1(\mathbf{q}_1)\psi_2(\mathbf{q}_2)$  або  $\psi_1(\mathbf{q}_2)\psi_2(\mathbf{q}_1)$ . Але такі добутки не є антисиметричними відносно перестановки частинок. Легко переко-нати, що антисиметричною є наступна комбінація  $\psi_1(\mathbf{q}_1)$  та  $\psi_2(\mathbf{q}_2)$

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{q}_1)\psi_2(\mathbf{q}_2) - \psi_1(\mathbf{q}_2)\psi_2(\mathbf{q}_1)]. \quad (4.5)$$

Множник  $1/\sqrt{2}$  забезпечує виконання умови нормування

$$\iint |\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2 d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 = 1. \quad (4.6)$$

Тут ми вважали, що одночастинкові хвильові функції є ортонормованими.

У виразі для хвильової функції (8.9) можна прибрати літеру  $\mathbf{q}$  і записати його у вигляді визначника

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (4.7)$$

Такий запис легко узагальнюється на випадок  $N$  частинок

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (4.8)$$

і називається детермінантом (визначником) Слетера.

Перестановка двох частинок еквівалентна перестановці двох рядків у визначнику, що призводить до зміни знаку визначника на протилежний, що забезпечує антисиметричність багаточастинкової хвильової функції. Крім того, якщо дві частинки перебувають в одному стані, тобто мають однакові хвильові функції, наприклад  $\psi_1 = \psi_2$ , тоді у визначнику буде два однакових стовпчики і визначник, а разом з ним і хвильова функція, будуть рівні нулю. Тобто такий стан не існує. Ця властивість відображає принцип Паулі [2, с. 651-658].

## Лекція 5. Варіаційний принцип

Розглянемо систему з гамільтоніаном  $\hat{H}$ . Ортонормовані власні функції оператора  $\hat{H}$

$$\hat{H}\phi_n = E_n\phi_n \quad (5.1)$$

відповідають станам системи з енергіями  $E_n$ . Основний стан  $\phi_0$  має найменшу енергією  $E_0$ .

Можна знайти середнє значення гамільтоніана на деякій пробній функції  $\psi = \psi(q)$

$$E(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \psi dq, \quad (5.2)$$

яка є нормованою на одиницю

$$\int |\psi|^2 dq = 1. \quad (5.3)$$

Значення енергії залежить від того яку саме пробну функцію ми візьмемо, тобто енергія є функцією від пробної функції  $E(\psi)$ , тобто функціоналом.

Розкладемо пробну функцію по  $\phi_n$

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n. \quad (5.4)$$



Підставимо (5.4) в умову нормування (5.3)

$$\int \psi^* \psi dq = \int \sum_n c_n^* \phi_n^* \sum_m c_m \phi_m dq = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \phi_n^* \phi_m dq, \quad (5.5)$$

враховуючи ортонормованість  $\phi_n$ , отримуємо

$$\sum_n \sum_m c_n^* c_m \delta_{nm} = \sum_n c_n^* c_n = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (5.6)$$

Далі пробну функцію у вигляді (5.4) підставимо в (5.2)

$$\begin{aligned} E(\psi) &= \int \sum_n c_n^* \phi_n^* \hat{H} \sum_m c_m \phi_m dq = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \phi_n^* \hat{H} \phi_m dq = \\ &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \int \phi_n^* E_m \phi_m dq = \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned} \quad (5.7)$$

якщо в останній сумі в усіх доданках замінити  $E_n$  на  $E_0$ , то сума зменшиться і враховуючи (5.6), маємо

$$\sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0. \quad (5.8)$$

Таким чином отримуємо нерівність яка виражає варіаційний принцип

$$E(\psi) \geq E_0. \quad (5.9)$$

Значення енергії знайдене на будь-якій пробній функції завжди буде більше за енергію основного стану ( $E_0$  – нижня границя функціоналу енергії). Рівність має місце лише тоді, коли пробна функція співпадає з хвильовою функцією основного стану  $\phi_0$ , тобто хвильова функція основного стану мінімізує функціонал енергії  $E(\phi_0) = E_0$ . Значить чим точніше пробна функція апроксимує  $\phi_0$  тим ближче буде значення енергії  $E(\psi)$  до  $E_0$ .

Отже задача про пошук хвильової функції основного стану зводиться до задачі мінімізації функціоналу енергії. Поблизу мінімуму варіація функціоналу дорівнює нулю

$$\delta E(\psi) = E(\psi + \delta\psi) - E(\psi) = 0. \quad (5.10)$$

Варіації пробної функції  $\delta\psi$  повинні бути такими, щоб зберігалася умова нормування (5.3). Цю додаткову умову можна врахувати з допомогою методу невизначених множників Лагранжа. Для цього потрібно вар'ювати функціонал

$$E'(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \psi dq - \lambda \left[ \int |\psi|^2 dq - 1 \right], \quad (5.11)$$

де  $\lambda$  – множник Лагранжа.

$$\begin{aligned} \delta E'(\psi) = & \int (\psi^* + \delta\psi^*) \hat{H} (\psi + \delta\psi) dq - \\ & - \lambda \left[ \int (\psi^* + \delta\psi^*) (\psi + \delta\psi) dq - 1 \right] - E'(\psi). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Розкриваючи дужки і нехтуючи доданками другого порядку малості (містять одночасно  $\delta\psi^*$  і  $\delta\psi$ ), отримуємо

$$\delta E'(\psi) = \int \psi^* \hat{H} \delta\psi dq + \int \delta\psi^* \hat{H} \psi dq - \lambda \int \psi^* \delta\psi dq - \lambda \int \delta\psi^* \psi dq. \quad (5.13)$$

Врахувавши властивість (1.3) ермітового оператора  $\hat{H}$  і об'єднавши перший доданок з третім, а другий з четвертим, попередній вираз можна записати як

$$\delta E'(\psi) = \left( \int \delta\psi^* (\hat{H}\psi - \lambda\psi) dq \right)^* + \int \delta\psi^* (\hat{H}\psi - \lambda\psi) dq. \quad (5.14)$$

Оскільки енергія є дійсною величиною, то доданки у (5.14) однакові. Це, зокрема, означає що у функціоналі (5.11) достатньо було вар'ювати лише  $\psi^*$ . Варіація  $\delta\psi^*$  у (5.14) є довільною, тому інтеграли будуть дорівнювати нулю коли

$$\hat{H}\psi - \lambda\psi = 0. \quad (5.15)$$

Рівняння яке ми отримали є рівнянням на власні значення оператора  $\hat{H}$ , тобто стаціонарним рівнянням Шредінгера.

Для додаткової інформації дивись [2, с. 450-453], [3, с. 37-38], [4, с. 169-172].

## Лекція 6. Середнє значення електронного гамільтоніану

У випадку двох електронів гамільтоніан (2.8) має вигляд

$$\hat{H}_e = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (6.1)$$

де  $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ,

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + \hat{V}_{nei} \quad (6.2)$$

– гамільтоніан електрона, який не взаємодіє з іншим електроном,  $V_{nei}$  – енергія взаємодії  $i$ -го електрона з ядрами.

Двоелектронна хвильова функція невідома, але можна знайти середнє значення (6.1) на пробній функції у вигляді хвильової функції невзаємодіючих електронів (8.9).

$$\begin{aligned} E &= \iint \psi^*(1, 2) \hat{H}_e \psi(1, 2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 = \\ &= \frac{1}{2} \iint (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1))^* \left( \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \\ &\quad \times (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \quad (6.3) \end{aligned}$$

Якщо розкрити дужки у (6.3) то отримаємо 12 доданків. Розглянемо перший та другий доданки

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint \psi_1^*(1)\psi_2^*(2)\hat{h}(1)\psi_1(1)\psi_2(2)d\mathbf{q}_1d\mathbf{q}_2 &= \\ = \frac{1}{2} \int \psi_1^*(1)\hat{h}(1)\psi_1(1)d\mathbf{q}_1 \underbrace{\int \psi_2^*(2)\psi_2(2)d\mathbf{q}_2}_{=1} &= \frac{1}{2}h_1, \quad (6.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint \psi_1^*(2) \psi_2^*(1) \hat{h}(1) \psi_1(1) \psi_2(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 = \\ = \frac{1}{2} \int \psi_2^*(1) \hat{h}(1) \psi_1(1) d\mathbf{q}_1 \underbrace{\int \psi_1^*(2) \psi_2(2) d\mathbf{q}_2}_{=0} = 0. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Загалом, у (6.3) маємо 8 доданків які містять  $\hat{h}(1)$  або  $\hat{h}(2)$ , 4 з них дорівнюють нулю, а інші 4 дають  $h_1 + h_2$ , де  $h_i$  – середнє значення одноелектронного гамільтоніана в стані  $i$

$$h_i = \int \psi_i^*(1) \hat{h}(1) \psi_i(1) d\mathbf{q}_1. \quad (6.6)$$

Залишилось ще 4 доданки, які будуть містити енергію кулонівської взаємодії електронів  $e^2/r_{12}$  і є попарно однаковими. Отже середнє значення електронного гамільтоніану

$$E = h_1 + h_2 + J_{12} - K_{12}. \quad (6.7)$$

Тут

$$J_{12} = \iint \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(1) \psi_2(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2, \quad (6.8)$$

$$K_{12} = \iint \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1(2) \psi_2(1) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \quad (6.9)$$

Останні два вирази відрізняються аргументами у  $\psi_1 \psi_2$ . З'ясуємо їхній фізичний зміст.  $J_{12}$  можна переписати як

$$J_{12} = \iint \frac{e |\psi_1(1)|^2 d\mathbf{q}_1 e |\psi_2(2)|^2 d\mathbf{q}_2}{r_{12}}, \quad (6.10)$$

$|\psi_1(1)|^2 d\mathbf{q}_1$  – це імовірність що електрон у стані 1 перебуває в об'ємі  $d\mathbf{q}_1$ . Якщо цей вираз помножити на заряд електрона, то  $e |\psi_1(1)|^2 d\mathbf{q}_1$  – частина заряду електронна (електронної “хмари”) в об'ємі  $d\mathbf{q}_1$ . Відповідно,  $|\psi_2(2)|^2 d\mathbf{q}_2$  – частина заряду електрона, який перебуває у стані 2, в об'ємі  $d\mathbf{q}_2$ . Таким чином, підінтегральний вираз у (6.10) – це енергія кулонівської взаємодії зарядів в об'ємах  $d\mathbf{q}_1$  і  $d\mathbf{q}_2$ . Інтегрування по  $\mathbf{q}_1$  і  $\mathbf{q}_2$  дає енергію

кулонівської взаємодії двох електронів.  $J_{12}$  називають кулонівським інтегралом.

Що стосується доданку  $K_{12}$ , то він з'явився через те, що хвильова функція невзаємодіючих електронів була записана у вигляді детермінанта Слтера (8.9). Тобто причиною появи у виразі для енергії (6.7) доданку  $K_{12}$  є антисиметричність хвильової функції електронів.  $K_{12}$  отримав назву – обмінний інтеграл, а взаємодія, яка пов'язана з енергією  $K_{12}$  – обмінна взаємодія. Ця взаємодія є суто квантовим ефектом і не має класичного аналога.

У випадку  $N$  електронів

$$E = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (6.11)$$

де

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_i(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2, \quad (6.12)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \quad (6.13)$$

З виразів (6.12) і (6.13) випливають наступні властивості кулонівського та обмінного інтегралів

$$J_{ji} = J_{ij}, \quad K_{ji} = K_{ij}, \quad J_{ii} = K_{ii}. \quad (6.14)$$

## Лекція 7. Метод Хартрі – Фока

У попередньому розділі був отриманий вираз для енергії електронів (6.11), який визначається одноелектронними хвильовими функціями  $\psi_i$ , які також називають молекулярними орбіталями (МО). Рівняння для цих функцій можна отримати варіаційним методом. Щоб врахувати умову ортонормованості  $\psi_i$

$$\int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\mathbf{q}_1 = \delta_{ij}, \quad (7.1)$$

потрібно варіювати функціонал

$$E' = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{i,j=1}^N \lambda_{ij} \left[ \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\mathbf{q}_1 - \delta_{ij} \right], \quad (7.2)$$

де  $\lambda_{ij}$  – множники Лагранжа.

У випадку двох електронів функціонал (7.2) має вигляд

$$E' = h_1 + h_2 + J_{12} - K_{12} + \sum_{i,j=1}^2 \lambda_{ij} \left[ \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\mathbf{q}_1 - \delta_{ij} \right]. \quad (7.3)$$

Знайдемо варіацію функціоналу (7.3)

$$\delta E' = E'(\psi_1 + \delta\psi_1, \psi_2 + \delta\psi_2) - E'(\psi_1, \psi_2). \quad (7.4)$$

Як було зазначено у лекції 5 для цього достатньо варіювати комплексно спряжені хвильові функції  $\psi_1^*$  та  $\psi_2^*$ . Легко показати, що варіації доданків  $h_i$ , які задані формулою (6.6), мають вигляд

$$\delta h_i = \int \delta\psi_i^*(1) \hat{h}(1) \psi_i(1) d\mathbf{q}_1. \quad (7.5)$$

Варіацію кулонівського інтеграла (6.12) можна записати як

$$\begin{aligned} \delta J_{12} = & \iint \delta\psi_1^*(1) \psi_1(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \\ & + \iint \psi_1^*(2) \psi_1(2) \frac{e^2}{r_{12}} \delta\psi_2^*(1) \psi_2(1) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Для обмінного інтеграла (6.13) варіація має вигляд

$$\begin{aligned} \delta K_{12} = & \iint \delta\psi_1^*(1) \psi_2(1) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^*(2) \psi_1(2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \\ & + \iint \psi_1^*(2) \psi_2(2) \frac{e^2}{r_{12}} \delta\psi_2^*(1) \psi_1(1) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \end{aligned} \quad (7.7)$$

У (7.6) та (7.7) у другому інтегралі була виконана заміна  $\mathbf{q}_1 \leftrightarrow \mathbf{q}_2$ .

Варіація останнього доданку в (7.3) має вигляд

$$\sum_{i,j=1}^2 \lambda_{ij} \int \delta \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\mathbf{q}_1 \quad (7.8)$$

Прирівнявши до нуля множник при довільній варіації  $\delta \psi_1^*(1)$ , маємо рівняння для  $\psi_1(1)$

$$\left[ \hat{h}(1) + \hat{J}_2(1) - \hat{K}_2(1) \right] \psi_1(1) = - \sum_{j=1}^2 \lambda_{1j} \psi_j(1), \quad (7.9)$$

де

$$\hat{J}_2(1) \psi_1(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\mathbf{q}_2 \psi_1(1), \quad (7.10)$$

$$\hat{K}_2(1) \psi_1(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^*(2) \psi_1(2) d\mathbf{q}_2 \psi_2(1). \quad (7.11)$$

Щоб отримати рівняння для  $\psi_2(1)$ , потрібно прирівняти до нуля множник біля довільної варіації  $\delta \psi_2^*(1)$ .

$$\left[ \hat{h}(1) + \hat{J}_1(1) - \hat{K}_1(1) \right] \psi_2(1) = - \sum_{j=1}^2 \lambda_{2j} \psi_j(1). \quad (7.12)$$

Таким чином, маємо систему двох рівнянь (7.9) і (7.12) відносно одноелектронних хвильових функцій  $\psi_1(1)$  і  $\psi_2(1)$ , яку називають системою рівнянь Хартрі – Фока.

Отриманий результат можна узагальнити на випадок  $N$  електронів, тоді система рівнянь Хартрі – Фока має вигляд

$$\left[ \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \psi_i(1) = - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \psi_j(1), \quad (7.13)$$

де

$$\hat{J}_j(1) \psi_i(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\mathbf{q}_2 \psi_i(1), \quad (7.14)$$

$$\hat{K}_j(1) \psi_i(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\mathbf{q}_2 \psi_j(1) \quad (7.15)$$

– оператори кулонівської та обмінної взаємодії.

На перший погляд може здатися, що із загальної формули (7.13) не впливає частинний випадок для двох електронів, оскільки в рівнянні для  $\psi_1(1)$  в сумі по  $j$  буде доданок  $(\hat{J}_1(1) - \hat{K}_1(1))\psi_1(1)$ , який відсутній у (7.9), але як легко переконатися з означення операторів кулонівської та обмінної взаємодії (7.14) і (7.15), цей доданок дорівнює нулю.

Введемо оператор Фока

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)), \quad (7.16)$$

тоді рівняння Хартрі – Фока мають вигляд

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = - \sum_{j=1}^N \lambda_{ij}\psi_j(1). \quad (7.17)$$

Виконаємо для хвильових функцій перетворення

$$\psi'_j = \sum_i \psi_i U_{ij} \quad (7.18)$$

яке залишає їх ортонормованими. Таке перетворення називається унітарним. Можна показати, що середнє значення оператора знайдене на хвильовій функції у вигляді детермінанта Слетера (4.8) не залежить від того з яких функцій  $\psi_i$  чи  $\psi'_i$  побудовано детермінант. У цьому сенсі детермінант Слетера є інваріантним відносно унітарного перетворення (7.18). Можна довести що оператор Фока також є інваріантним відносно унітарного перетворення. Виконавши унітарне перетворення, яке діагоналізує матрицю множників Лагранжа  $\lambda_{ij}$ , і увівши позначення  $-\lambda_{ii} = \varepsilon_i$ , отримуємо рівняння Хартрі – Фока у канонічному вигляді

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1), \quad (7.19)$$

де  $\varepsilon_i$  – власні значення оператора Фока, які називають енергіями молекулярних орбіталей.



Рівняння Хартрі – Фока (7.19) є системою рівнянь відносно одноелектронних хвильових функцій  $\psi_i(1)$  (молекулярних орбіталей), але кулонівський та обмінний оператори (7.14) і (7.15), які входять в оператор Фока, самі залежать від  $\psi_i(1)$ . Тому рівняння Хартрі – Фока розв’язують ітераційним способом. Вибирають початковий набір функцій  $\{\psi_i^{(0)}\}$ , використавши який знаходять оператор Фока  $\hat{F}^{(0)}$ . Розв’язок рівнянь (7.19) дає новий набір функцій  $\{\psi_i^{(1)}\}$ , який використовують для знаходження  $\hat{F}^{(1)}$  і так далі. Ітерації припиняються коли різниця між  $\{\psi_i^{(n)}\}$  і  $\{\psi_i^{(n-1)}\}$  стає меншою від наперед заданої малої величини. Тобто досягається узгодження хвильових функцій  $\{\psi_i\}$  з оператором Фока (кулонівським та обмінним операторами), який від них залежить. Тому метод отримав назву “метод самоузгодженого поля”, англійською Self consistent field (SCF).

Для додаткової інформації дивись [2, с. 686-688] [3, с. 66-70].

### Теорема Купманса

Оператор Фока (7.16) знайдений на самоузгоджених молекулярних орбіталях  $\psi_i$  є ермітовим оператором з нескінченною кількістю власних функцій. Заповненими є  $N$  орбіталей з найменшими енергіями  $\varepsilon_i$ .

Енергії заповнених орбіталей можна виразити з рівняння (7.19)

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(1) \hat{F}(1) \psi_i(1) d\mathbf{q}_1. \quad (7.20)$$

Використовуючи явний вигляд оператора Фока (7.16), отримуємо

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (7.21)$$

де  $h_i$ ,  $J_{ij}$  та  $K_{ij}$  задані формулами (6.6), (6.12) та (6.13), відповідно. Таким чином енергія електрона на  $i$ -й орбіталі складається з його кінетичної енергії та потенціальної енергії взаємодії з ядрами, а також кулонівської та обмінної взаємодії з іншими  $N - 1$  електронами.

Сума енергій заповнених орбіталей

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.22)$$

не дорівнює енергії (6.11), таким чином сума енергій орбіталей не є повною енергією електронів у молекулі. Відповідь на питання про фізичний зміст  $\varepsilon_i$  дає теорема Купманса.

Отже формула (6.11) – це енергія  $N$  електронів. Якщо у тій самій молекулі буде на один електрон менше, то можна записати

$$E_{N-1} = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (7.23)$$

Різниця виразів (7.23) та (6.11) має сенс енергії іонізації молекули і дорівнює

$$E_{N-1} - E_N = -h_N - \sum_{j=1}^{N-1} (J_{Nj} - K_{Nj}). \quad (7.24)$$

У сумі по  $j$  верхню межу  $N - 1$  можна замінити на  $N$  оскільки  $J_{NN} - K_{NN} = 0$  (6.14), тоді отримуємо що

$$\varepsilon_N = -(E_{N-1} - E_N) \quad (7.25)$$

енергія орбіталі з оберненим знаком дорівнює роботі, яку необхідно виконати, щоб видалити електрон з цієї орбіталі. Енергія найвищої заповненої молекулярної орбіталі (highest occupied molecular orbital, НОМО) часто виявляється непоганою оцінкою для енергії (потенціалу) іонізації молекули. Більш точно енергію іонізації можна обчислити знайшовши різницю повних енергій нейтральної молекули та іона. Такий підхід дозволяє врахувати зміну геометрії іона та його хвильової функції порівняно із нейтральною молекулою. Для додаткової інформації дивись [3, с. 70-73], [4, с. 209-210].

## Лекція 8. Спін електрона. Обмежений метод Хартрі – Фока.

Експериментально встановлено що електрони мають власний момент імпульсу який називають спіном. Його не можна ототожнювати з обертанням електрона навколо своєї осі. Спін елементарних частинок є їхньою квантовою властивістю і не має класичного аналога.

Проекція спіну електрона на виділений напрямок, який ми обираємо за вісь  $z$ , може приймати лише два значення  $s_z = \pm\hbar/2$ .

Оператори проекції спіну електрона мають вигляд

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (8.1)$$

Легко переконатися, що власними векторами матриці  $\hat{s}_z$  (власними функціями оператора  $\hat{s}_z$ ) є

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\beta\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.2)$$

Подіємо на них операторами  $\hat{s}_z$  та  $\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2$

$$\hat{s}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar|\alpha\rangle, \quad \hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}\hbar|\beta\rangle, \quad (8.3)$$

$$\hat{s}^2|\alpha\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\alpha\rangle, \quad \hat{s}^2|\beta\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\beta\rangle. \quad (8.4)$$

Загалом можна записати

$$\hat{s}_z|\sigma\rangle = m_s\hbar|\sigma\rangle, \quad \hat{s}^2|\sigma\rangle = s(s+1)\hbar|\sigma\rangle, \quad (8.5)$$

де  $|\sigma\rangle = |\alpha\rangle$  або  $|\beta\rangle$ ,  $s = 1/2$  – спінове квантове число електрона,  $m_s = \pm s$ .

Таким чином, для повного опису електрона нам потрібні три просторові змінні та одна спінова змінна. Оскільки гамільтоніан не залежить від спінових змінних, то одноелектронну хвильову

функцію  $\psi(\mathbf{q})$  можна записати як добуток просторової хвильової функції  $\phi(\mathbf{r})$  та спінової власної функції  $|\sigma\rangle$

$$\psi(\mathbf{q}) = \phi(\mathbf{r})|\sigma\rangle. \quad (8.6)$$

Для двох невзаємодіючих електронів хвильова функція має вигляд (8.9). Якщо вони мають різні проекції спіна, то при цьому можуть мати однакову просторову хвильову функцію, тобто  $\psi_1 = \phi|\alpha\rangle$  і  $\psi_2 = \phi|\beta\rangle$ , тоді

$$\begin{aligned} \psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi(1)|\alpha(1)\rangle & \phi(1)|\beta(1)\rangle \\ \phi(2)|\alpha(2)\rangle & \phi(2)|\beta(2)\rangle \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi(1)\phi(2) \begin{vmatrix} |\alpha(1)\rangle & |\beta(1)\rangle \\ |\alpha(2)\rangle & |\beta(2)\rangle \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (8.7)$$

В цьому разі просторова хвильова функція симетрична, а спінова – антисиметрична. Легко перевірити, що

$$(\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2})(|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle) = 0, \quad (8.8)$$

тобто повна проекція спіна рівна нулю.

Якщо ж обидва електрона мають однакову проекцію спіна, то просторові частини їхніх хвильових функцій повинні бути різними  $\psi_1 = \phi_1|\alpha\rangle$  і  $\psi_2 = \phi_2|\alpha\rangle$  і

$$\psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) \end{vmatrix}. \quad (8.9)$$

В цьому разі спінова частина є симетричною, а просторова – антисиметрична.

В обмеженому методу Хартрі – Фока (restricted Hartree Fock, RHF) вважається що всі електрони є спареними і в кожній парі електрони мають різні проекції спіна і однакову просторову хвильову функцію:  $\psi_1 = \phi_1|\alpha\rangle$ ,  $\psi_2 = \phi_1|\beta\rangle$ ,  $\psi_3 = \phi_2|\alpha\rangle$ ,  $\psi_4 = \phi_2|\beta\rangle$ ,  $\dots$   $\psi_{N-1} = \phi_{N/2}|\alpha\rangle$ ,  $\psi_N = \phi_{N/2}|\beta\rangle$ .

Тоді, наприклад, обмінний інтеграл  $K_{12}$  (6.9) має вигляд

$$K_{12} = \iint \langle \alpha(1)|\phi_1^*(1)\langle \beta(2)|\phi_1^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_1(2)|\alpha(2)\rangle \phi_1(1)|\beta(1)\rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (8.10)$$

де  $\langle\alpha| = (1, 0)$  і  $\langle\beta| = (0, 1)$ . Враховуючи (8.2), маємо  $\langle\alpha|\alpha\rangle = 1$ ,  $\langle\beta|\beta\rangle = 1$ ,  $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$  і  $\langle\beta|\alpha\rangle = 0$ . Оскільки обмінний інтеграл  $K_{12}$  містить  $\langle\alpha(1)|\beta(1)\rangle$ , то він дорівнює нулю. І загалом енергія обмінної взаємодії між всіма парами електронів з протилежними спінами дорівнює нулю.

Енергія електронів (6.11) у випадку обмеженого методу ХФ дорівнює

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i^\phi + 2 \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j>i}^{N/2} \left( 2J_{ij}^\phi - K_{ij}^\phi \right), \quad (8.11)$$

де верхній індекс  $\phi$  означає, що інтеграли знаходяться на просторових орбіталях, наприклад

$$K_{ij}^\phi = \iint \phi_i^*(1) \phi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j^*(2) \phi_i(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (8.12)$$

Рівняння ХФ (7.19) переходять у рівняння для просторових орбіталей

$$\hat{F}_R(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (8.13)$$

де оператор Фока  $\hat{F}_R(\mathbf{r}_1)$  (індекс  $R$  означає restricted) має вигляд

$$\hat{F}_R(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} \left( 2\hat{J}_j^\phi(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j^\phi(\mathbf{r}_1) \right). \quad (8.14)$$

Тут оператори кулонівської і обмінної взаємодії (7.14), (7.15) знаходяться на просторових орбіталях

$$\hat{J}_j^\phi(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (8.15)$$

$$\hat{K}_j^\phi(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \phi_j(\mathbf{r}_1) \quad (8.16)$$

Для додаткової інформації дивись [2, с. 312-322] [3, с. 57-65].

У необмеженому методі Хартрі – Фока (unrestricted Hartree Fock, UHF)  $\alpha$  та  $\beta$  електрони мають різні просторові орбіталі і

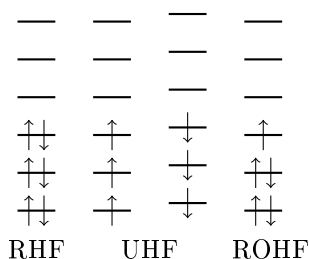


Рис. 3. Розміщення електронів на молекулярних орбіталях у обмеженому (RHF) необмеженому (UHF) та обмежений метод ХФ для відкритих оболонок (ROHF).

відповідно різні енергії. Схематично це зображено на рис. 3. UHF використовують [5, с. 54] для:

- молекул із непарною кількістю електронів, наприклад радикалів;
- систем із незвичайною електронною структурою, наприклад 2 або більше неспарених електронів;
- процесів які вимагають розділення електронної пари.

Для незамкнених оболонок існує обмежений метод ХФ для відкритих оболонок (Restricted open-shell Hartree – Fock, ROHF) суть якого полягає у використанні обмеженого методі ХФ для спарених електронів і окремої орбіталі для неспареного електрона, див. рис. 3.

## Лекція 9. Метод лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО)

В цій лекції ми розглянемо підхід до розв'язування рівнянь Хартрі – Фока який полягає у представленні молекулярних орбіталей у вигляді лінійної комбінації атомних орбіталей. Обмежимо розглядом замкненої електронної оболонки, тобто будемо розв'язувати рівняння (8.13). Просторові молекулярні орбіталі

$\phi_i(\mathbf{r}_1)$  розкладаємо по набору з  $M$  атомних орбіталей  $\chi_\nu(\mathbf{r}_1)$

$$\phi_i(\mathbf{r}_1) = \sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} \chi_\nu(\mathbf{r}_1) \quad (9.1)$$

і у такому вигляді підставляємо у рівняння (8.13). Домноживши справа на  $\chi_\mu^*(\mathbf{r}_1)$  і проінтегрувавши, отримуємо систему лінійних алгебраїчних рівнянь відносно коефіцієнтів  $C_{i\nu}$  (рівняння Рутана – Холла [8])

$$\sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^M C_{i\nu} S_{\mu\nu}, \quad (9.2)$$

де

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (9.3)$$

– матриця інтегралів перекриття і

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}_R(\mathbf{r}_1) \chi_\nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (9.4)$$

– матриця Фока.

Далі у (9.4) необхідно підставити явний вигляд оператора Фока (8.14), в який входять оператори кулонівської  $\hat{J}_j^\phi(\mathbf{r}_1)$  (8.15) та обмінної взаємодії  $\hat{K}_j^\phi(\mathbf{r}_1)$  (8.16). Підставимо в них  $\phi_i(\mathbf{r}_1)$  у вигляді (9.1), тоді для  $\hat{J}_j^\phi(\mathbf{r}_1)$  маємо

$$\begin{aligned} \hat{J}_j^\phi(\mathbf{r}_1) &= \int \frac{e^2}{r_{12}} \sum_{\lambda} C_{j\lambda}^* \chi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \sum_{\sigma} C_{j\sigma} \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} C_{j\lambda}^* C_{j\sigma} \int \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Оператор  $\hat{K}_j^\phi(\mathbf{r}_1)$  перетворюється подібним чином. Матрицю Фо-

ка можна записати як

$$F_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \left[ \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j^{\phi}(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j^{\phi}(\mathbf{r}_1)) \right] \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 =$$

$$= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu, \lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda, \sigma\nu) \right]. \quad (9.6)$$

Тут

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \hat{h}(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad (9.7)$$

$$P_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{N/2} 2C_{j\lambda}^* C_{j\sigma} \quad (9.8)$$

– матриця густини і

$$(\mu\nu, \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \chi_{\lambda}^*(\mathbf{r}_2) \chi_{\sigma}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (9.9)$$

Для заданого набору атомних орбіталей, інтеграли  $h_{\mu\nu}$  та  $(\mu\nu, \lambda\sigma)$  можна вважати відомими, але у матрицю Фока також входить матриця густини  $P_{\lambda\sigma}$  яка визначається коефіцієнтами  $C_{j\mu}$  що є невідомими. Тому рівняння Рутана – Холла (9.2) розв'язуються ітераційно за наступним алгоритмом.

1. Вибирається набір атомних орбіталей  $\{\chi_{\nu}\}$
2. Обчислюються інтеграли  $S_{\mu\nu}$ ,  $h_{\mu\nu}$  та  $(\mu\nu, \lambda\sigma)$
3. Вибирається початкове значення матриці густини  $\{P_{\lambda\sigma}^0\}$
4. Обчислюється матриця Фока
5. Розв'язуються рівняння Рутана – Холла
6. Обчислюється нова матриця густини



Пункти 4. 5. 6. повторюються доки не буде досягнуте самоузгодження. Для додаткової інформації дивись [3, с. 76-78].

### Застосування методу ЛКАО для молекули $\text{H}_2$ .

Молекулярна орбіталь атома водню буде сумою двох атомних орбіталей

$$\phi_i = C_{i1}\chi_1 + C_{i2}\chi_2 \quad (9.10)$$

в якості яких можна взяти хвильову функцію основного стану атома водню  $e^{-r/a_B}/\sqrt{\pi}$  центровану на різних ядрах

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_1|}{a_B}}, \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_2|}{a_B}}, \quad (9.11)$$

де  $a_B$  – радіус Бора,  $\mathbf{R}_{1,2}$  – координати ядер.

Тоді систему рівнянь Рутана – Холла (9.2) можна записати як

$$C_{i1}(F_{\mu 1} - \varepsilon_i S_{\mu 1}) + C_{i2}(F_{\mu 2} - \varepsilon_i S_{\mu 2}) = 0, \quad \mu = 1, 2. \quad (9.12)$$

Це однорідна система лінійних алгебраїчних рівнянь відносно  $C_{i1}$  та  $C_{i2}$ . Нетривіальні розв'язки однорідної системи існують тоді, коли матриця системи є виродженою, тобто визначник матриці системи дорівнює нулю

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} \end{vmatrix} = 0. \quad (9.13)$$

Атомні орбіталі (9.11) нормовані на одиницю, тому інтеграли перекриття (9.3)  $S_{11} = S_{22} = 1$ , крім того  $S_{12} = S_{21} = S$ . Для елементів матриці Фока (9.4) виконуються рівності:  $F_{11} = F_{22}$  і  $F_{12} = F_{21}$ . Рівняння (9.13) є квадратним рівнянням відносно  $\varepsilon_i$ , розв'язки якого мають вигляд

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{F_{11} \pm F_{12}}{1 \pm S}. \quad (9.14)$$

Можна показати, що  $F_{12} < 0$ , тому  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ . Оскільки у молекулі водню є лише одна електронна пара, то вона буде займати

орбіталь з меншою енергією, а інша орбіталь буде незаповненою (віртуальною).

Підставивши  $\varepsilon_{1,2}$  у рівняння Рутана – Холла (9.12), отримуємо  $C_{11} = C_{12}$  та  $C_{21} = -C_{22}$ , тобто молекулярні орбіталі мають вигляд

$$\begin{aligned}\phi_1 &= C_{11}(\chi_1 + \chi_2), \\ \phi_2 &= C_{21}(\chi_1 - \chi_2).\end{aligned}\tag{9.15}$$

Орбіталь, яка відповідає меншому значенню енергії  $\varepsilon_1$  є сутою  $\chi_1$  та  $\chi_2$ , тому електрона густина буде більшою у просторі між ядрами, ніж поза ними. Завдяки цьому молекула водню перебуває у зв'язаному стані. Орбіталь з енергією  $\varepsilon_2$  є різницею  $\chi_1$  та  $\chi_2$ , тому описує стан у якому електронна густина сконцентрована не в між'ядерному просторі, а поза ним. У загальному випадку кількість молекулярних орбіталей дорівнює  $M$  з них  $N/2$  (для замкнених оболонок) є заповненими, їх називають зв'язуючими орбіталями (bonding molecular orbital), а інші  $M - N/2$  залишаються незаповненими, їх називають антив'язуючими орбіталями (antibonding molecular orbital).

## Лекція 10. Атом водню

Атом водню складається з електрона та протона. Позначимо їхні радіус-вектори яких  $\mathbf{r}_e$  та  $\mathbf{r}_p$ , тоді гамільтоніан записується як

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_p - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|}.\tag{10.1}$$

Індекс біля оператора Лапласа вказує на які координати він діє. У системі центру мас

$$\mathbf{R} = \frac{m_e\mathbf{r}_e + m_p\mathbf{r}_p}{M}, \quad M = m_e + m_p$$

гамільтоніан має вигляд

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{r},\tag{10.2}$$

де  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$  і  $\mu = m_e m_p / M$  – зведена маса.

Записавши хвильову функцію у вигляді  $\chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r})$ , можна відокремити рух центру мас (атома як цілого) і відносний рух частинки з масою  $\mu$  який описується рівнянням

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{r}\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (10.3)$$

У сферичній системі координат оператор Лапласа має вигляд

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \Delta_r + \Delta_{\theta\varphi} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{L}^2}{r^2 \hbar^2}, \quad (10.4)$$

де  $\hat{L}^2$  – оператор квадрата моменту імпульсу. Власними функціями цього оператора є сферичні функції

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (10.5)$$

Підставивши у рівняння (10.3) хвильову функцію у вигляді  $\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ , отримуємо рівняння для радіальної функції  $R(r)$  (радіальне рівняння Шредінгера)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{r}\right)R(r) = ER(r). \quad (10.6)$$

З умови нормування хвильової функції  $\psi(\mathbf{r})$

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1,$$

враховуючи що

$$\int \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

отримуємо умову нормування для радіальної функції

$$\int |R(r)|^2 r^2 dr = 1. \quad (10.7)$$

Врахувавши що  $\mu = 0,999456m_e \approx m_e$  та виконавши заміну змінних  $r = \rho a_B$  і  $E = \varepsilon E_h$ , де  $a_B = \hbar^2/m_e e^2 \approx 5,29 \cdot 10^{-11}$  м – радіус Бора,  $E_h = \hbar^2/m_e a_B^2 = m_e e^4/\hbar^2 = 27,2114$  еВ – енергія в один Хартрі, отримуємо знерозмірене рівняння для  $R(\rho)$

$$\hat{H}_R R(\rho) = \varepsilon R(\rho), \quad (10.8)$$

де

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{2}\Delta_\rho + \frac{l(l+1)}{2\rho^2} - \frac{1}{\rho}. \quad (10.9)$$

Розв'язки рівняння (10.8) існують коли

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (10.10)$$

Таким чином атом водню має нескінченне число зв'язаних станів  $\varepsilon_n < 0$ . Коли електрон та протон нескінченно віддалені один від одного, тоді  $\varepsilon_n = 0$ . Випадок  $\varepsilon > 0$  відповідає незв'язаному стану з додатковою кінетичною енергією у частинок.

Енергія основного стану атома водню  $\varepsilon_1 = -0,5$  Хартрі або  $\varepsilon_1 \approx -13,6057$  еВ.

Самі радіальні функції з урахуванням умови нормування (10.7) мають вигляд

$$R_{nl}(\rho) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right), \quad (10.11)$$

де  $L_p^k(x) = \frac{d^k}{dx^k} L_p(x)$  – приєднаний, або узагальнений поліном Лагерра, а  $L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} e^{-x} x^p$  – поліном Лаггера. Існує інше означення узагальненого полінома Лагерра  $L_p^k(x) = (-1)^k p! \tilde{L}_{p-k}^k(x)$ , використавши його, радіальну функцію можна записати як

$$R_{nl}(\rho) = \sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4(n+l)!}} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l e^{-\rho/n} \tilde{L}_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right). \quad (10.12)$$

Із загальних формул (10.11) і (10.12) можна отримати вигляд радіальних функцій для конкретних значень  $n$  і  $l$ , наприклад

$$\begin{aligned} R_{10} &= 2e^{-\rho}, \\ R_{20} &= \frac{(2-\rho)}{2\sqrt{2}}e^{-\rho/2}, \\ R_{21} &= \frac{\rho}{2\sqrt{6}}e^{-\rho/2}. \end{aligned} \quad (10.13)$$

Таким чином, хвильова функція атома водню

$$\psi_{nlm}(\rho, \theta, \varphi) = R_{nl}(\rho)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

залежить від трьох квантових чисел:  $n = 1, 2, 3, \dots$  – головного квантового числа,  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$  – орбітального квантового числа та  $-l < m < l$  магнітного квантового числа. Значенням квантового числа  $l = 0, 1, 2, \dots$  ставляться у відповідність літери  $s, p, d, f, g, h, \dots$

Хвильова функція основного стану ( $1s$ ) має вигляд

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-\rho}. \quad (10.14)$$

Підінтегральний вираз у (10.7)  $|R_{nl}(r)|r^2$  має сенс густини імовірності знайти електрон на відстані  $r$  від центру мас (від ядра). На рис. 4 наведені залежності  $|R_{nl}(\rho)|\rho^2$ , які, зокрема, показують що в основному стані електрон із найбільшою імовірністю знаходиться на відстані  $r = a_B$  ( $\rho = 1$ ) від ядра, а в стані  $2s$  густина імовірності має два максимуми.

Використовуючи гамільтоніан  $\hat{H}_R$  (10.9), можна знайти середнє значення енергії атома водню на пробній функції за формулою (5.2)

$$E(\psi) = \int \psi^* \hat{H}_R \psi d\rho. \quad (10.15)$$

Якщо за  $\psi$  взяти функцію (10.14)  $\psi_{100}$ , то легко безпосередньо переконатися що  $E(\psi_{100}) = -0,5$ , тобто отримуємо правильне значення енергії основного стану.

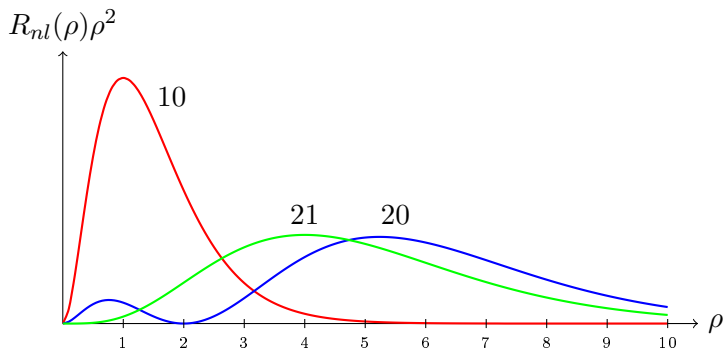


Рис. 4. Густина імовірності

Візьмемо у якості пробної функції Гауссову функцію нормовану на одиницю

$$\psi_G = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha\rho^2}. \quad (10.16)$$

Тоді з (10.15) отримуємо

$$E(\psi_G) = E(\alpha) = \frac{3\alpha}{2} - 2\sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

Знайдемо значення параметра  $\alpha$  при якому енергія  $E(\alpha)$  буде мінімальною. Розв'язавши рівняння  $E'(\alpha) = 0$ , отримаємо  $\alpha = 8/9\pi$  і саме значення енергії

$$E = -\frac{4}{3\pi} \approx -0,4244. \quad (10.17)$$

Отримане значення є помітно більшим за енергію основного стану  $-0,5$ , як і повинно бути згідно варіаційного принципу (5.9). Для додаткової інформації дивись [2, с. 356-372].

## Лекція 11. Базисні функції

Метод ЛКАО описаний у Лекції 9, передбачає, що атомні орбіталі, по яким розкладаються молекулярні орбіталі, є відомими

функціями. Вони входять до так званих одноелектронних (9.7) та двоелектронних (9.9) інтегралів. Хвильові функції електронів окремих атомів, можна знайти чисельно, але функції задані у вигляді числових таблиць не зручно використовувати для знаходження одно- та двоелектронних інтегралів. Кількість двоелектронних інтегралів, а значить і час на їх обчислення,  $\sim M^4$ , де  $M$  – кількість ОА по яким розкладається МО (див. (9.1)). Тому у якості АО використовують аналітично задані функції, які є апроксимаціями точних хвильових функцій атомів.

### Орбіталі Слетера (Slater type orbitals, STO).

Дж. Слетер запропонував [9] використовувати атомні орбіталі вигляду  $\chi(\mathbf{r}) = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$  з радіальною частиною

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{n^*+1/2}}{\sqrt{\Gamma(2n^*+1)}} r^{n^*-1} e^{-\zeta r}, \quad (11.1)$$

де  $n^*$  – ефективне квантове число, яке для  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  має значення  $n^* = 1, 2, 3, 3, 7, 4, 4, 2$ . У статті [9] можна знайти значення параметра  $\zeta$  для різних атомів. Тут і далі відстань нормована на радіус Бора.

На орбіталях слетерівського типу трьох- і чотирьохцентрованих двоелектронні інтеграли не знаходяться аналітично, що значно збільшує час обчислень. Функції слетерівського типу використовують у напівемпіричних обчисленнях.

### Базисні функції Гауссового типу

Використовувати Гауссові функції у в якості базисних запропонував С. Бойс у роботі [11], де він показав що всі двоелектронні інтеграли знаходяться аналітично для функцій

$$g(\mathbf{r}) = N x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}, \quad (11.2)$$

де  $a, b, c$  – невід'ємні цілі числа, сума яких дорівнює орбітальному квантовому числу  $l = a + b + c$ ,  $N$  – нормувальний множник.

Таким чином для  $s$ -функцій використовують

$$g_i(r) = \left( \frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_i r^2}, \quad (11.3)$$

для  $p$ -функцій

$$g_{iq}(\mathbf{r}) = \left( \frac{128\alpha_i^5}{\pi^3} \right)^{1/4} q e^{-\alpha_i r^2}, \quad q = x, y, z. \quad (11.4)$$

Для прикладу, розглянемо Гауссові функції  $s$ -типу центровані на різних ядрах

$$g_i(\mathbf{r}) = \left( \frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_i |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^2}. \quad (11.5)$$

Легко перекоонатися, що добуток двох таких функцій

$$g_1(\mathbf{r})g_2(\mathbf{r}) = \left( \frac{4\alpha_1\alpha_2}{\pi^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1+\alpha_2}(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)^2} e^{-(\alpha_1+\alpha_2)|\mathbf{r}-\mathbf{R}_3|^2} \quad (11.6)$$

є Гауссовою функцією центрованою в точці

$$\mathbf{R}_3 = \frac{\alpha_1\mathbf{R}_1 + \alpha_2\mathbf{R}_2}{\alpha_1 + \alpha_2}, \quad (11.7)$$

що і дозволяє знаходити двоелектронні інтеграли аналітично.

Недоліком Гауссових функцій є те, що вони досить погано апроксимують точну хвильову функцію в чому ми переконалися у попередній лекції. Щоб вирішити проблему точності замість однієї Гауссової функції можна використовувати лінійну комбінацією кількох Гауссових функцій (гаусіан) із заданими коефіцієнтами, тобто згруповані гаусіани.

*Мінімальні базисні набори.* Кожній АО із заповненої електронної оболонки або тієї що заповнюється, ставиться у відповідність одна базисна функція. Для водню і гелію – одна  $s$ -функція, для атомів другого періоду (від літію до неону) – дві  $s$ -функції (для опису  $1s$  і  $2s$ -орбіталей) та набір із трьох  $p$ -функцій (для опису  $2p_x$ -  $2p_y$ - та  $2p_z$ -орбіталей) і т.д. Прикладом мінімального базисного набору є базис STO-3G, в якому АО слетерівського типу апроксимуються лінійною комбінацією трьох гаусіан, наприклад АО  $s$ -типу мають вигляд

$$\chi_s = \sum_{i=1}^3 \beta_i g_i. \quad (11.8)$$



Зокрема для атома водню

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 3,425, & \beta_1 &= 0,1543, \\ \alpha_2 &= 0,6239, & \beta_2 &= 0,5353, \\ \alpha_3 &= 0,1689, & \beta_3 &= 0,4446.\end{aligned}\tag{11.9}$$

В базисі STO-3G енергія основного стану атома водню складає  $-0,466582$ . Це точніше ніж для однієї гаусіани (10.17), але все одно помітно відрізняється від точного значення  $-0,5$ .

Мінімальний базисний набір є економним з точки зору часу обчислень, але недоліком є його жорсткість, тобто нездатність підлаштовувати свій розмір в залежності від оточення атома у молекулі, а також майже сферично-симетричний розподіл заряду. В той час як атоми в молекулах мають розподіл ймовірностей електронів суттєво відмінний від того, який є в ізольованому атомі. Зараз мінімальні базисні набори, зазвичай, використовуються в обчислення для попередньої грубої оцінки.

*Розширені базисні набори.* Одній АО може відповідати кілька базисних функцій. Базисні набори які будуть розглядатися далі в цій лекції є розширеними.

*Валентно розщеплені базисні набори* (split valence basis sets). Валентним атомним орбітям відповідає дві або більше базисних функції. Електрони внутрішньої оболонки не беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, тому АО цих електронів майже не змінюються у молекулі і, як наслідок, не потребують поділу на кілька компонент. Для атомів водню і вуглецю можемо записати

H:  $1s, 1s'$

C:  $1s, 2s, 2s', 2p_x, 2p_y, 2p_z, 2p'_x, 2p'_y, 2p'_z,$

де штриховані і не штриховані орбіталі мають різний розмір.

Єдиний електрон атома водню є валентним, тому АО для нього розщеплена. Для вуглецю нерозщепленою залишається лише  $1s$ -орбіталь. Розповсюдження отримали розроблені групою Дж. Попла валентно розщеплені базисні набори сімейств  $N$ -K1G та  $N$ -K11G. Тут  $N$  показує зі скількох згрупованих Гауссових функцій складаються атомні орбіталі для невалентних електронів.

Записи  $K1$  означає що АО валентних електронів описуються двома базисними функціями одна з яких складається з  $K$  гаусіан, а інша з однієї гаусіани. В базисі  $N-K11G$ , АО валентних електронів описуються трьома базисними функціями, які складаються з відповідної кількості гаусіан.

Наприклад у базисі 3-21G молекулярна орбіталь атома водню матиме вигляд

$$\chi_s = C_1\chi_1 + C_2\chi_2, \quad (11.10)$$

де

$$\chi_1 = \beta_1 g_1 + \beta_2 g_2, \quad \chi_2 = \beta_3 g_3, \quad (11.11)$$

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 5,4472, & \beta_1 &= 0,1563, \\ \alpha_2 &= 0,8245, & \beta_2 &= 0,9047, \\ \alpha_3 &= 0,1832, & \beta_3 &= 1. \end{aligned} \quad (11.12)$$

Значення коефіцієнтів  $C_1$  і  $C_2$  не є сталими, а знаходяться у результаті розв'язання рівнянь Рутана – Холла, що дозволяє атомній орбіталі змінювати розмір. У випадку одного атома водню  $C_1 = 0,37341$  і  $C_2 = 0,71732$  і енергія основного стану в базисі 3-21G дорівнює  $-0,4959$ , що значно точніше ніж у базисі STO-3G. В обох базисах використовується три гаусіани для однієї АО, але у базисі STO-3G коефіцієнти біля гаусіан є фіксованими. З рис. 5 видно, що базисна функція 3-21G найкраще відтворює  $1s$ -функцію атома водню (дещо відрізняється від неї поблизу ядра), відповідно значення енергії яке вона дає найменше відрізняється від точного значення  $-0,5$ .

Ще одним прикладом валентно розщеплених базисів є 6-31G та 6-311G. Тут для АО невалентних електронів використовується 6 гаусіан, що навіть більше ніж  $3 + 1$  гаусіан для валентних АО. Причина цього полягає в тому, що внутрішні АО дають найбільший внесок у повну енергію молекули, тому поганий опис таких АО призводитиме до значних похибок розрахунку енергетичних характеристик.

*Поляризовані базисні набори* (polarized basis sets). Подальшим вдосконаленням (розширенням) базисних наборів є додавання функцій з кутовим моментом більшим ніж кутовий мо-

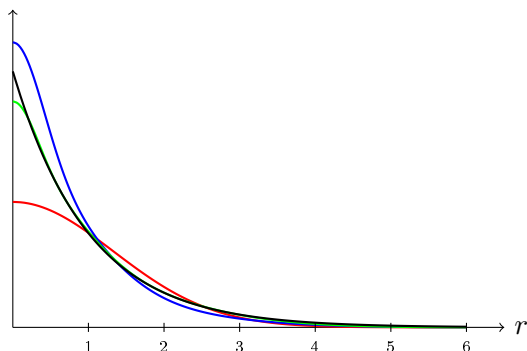


Рис. 5.  $1s$ -функція атома водню (10.14) (чорна лінія), Гауссова функція (10.16) з  $\alpha = 8/9\pi$  (червона лінія), АО атома водню в базисі STO-3G (синя лінія) і в базисі 3-21G (зелена лінія)

мент основного стану атома. Наприклад базисний набір 6-31G(d), який відомий також як 6-31G\*, побудований з валентно розщепленого базису 6-31G шляхом додавання одного набору  $d$ -функцій до атомів [Li-Ca] і [Ga-Kr] та одного набору  $f$ -функцій до елементів перехідних металів [Sc-Zn]. У базисі 6-31G(d,p) (інша назва 6-31G\*\*) додається набір із  $p$  функцій до атомів H та He. Таким чином АО водню буде описуватись п'ятьма базисними функціями:  $1s$ ,  $1s'$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ .

Додавання поляризаційних функцій дозволяє атомним орбіталям змінювати не лише розмір, а і форму, що дозволяє описати поляризацію атомних орбіталей у молекулі.

*Дифузні функції* – це функції  $s$ - та  $p$ -типу, але зі значно меншим значенням коефіцієнта  $\alpha$  у показнику експоненти (порівнюються з валентними функціями). Вони дозволяють орбіталям займати більшу область простору. Базисні набори з доданими дифузними функціями важливі для систем, де електрони знаходяться відносно далеко від ядра: молекули з неподіленими електронними парами, аніони та інші системи зі значним негативним зарядом, збуджені стани, системи з низькими потенціалами іонізації тощо. Додавання дифузної функції до базисного

набору важких атомів позначається символом “+”, наприклад 6-31+G(d). Якщо ж дифузні функції додаються і до атомів водню то використовують позначення “++”, наприклад 6-31++G(d,p).

Для додаткової інформації про базисні набори дивись [4, с. 409-417], [5, с. 10-13], а також <https://www.basissetexchange.org/>

## Лекція 12. Кореляційна енергія

У обмеженому методі Хартрі – Фока (див. лекцію 7) на кожній молекулярній орбіталі знаходиться два електрони з протилежними спінами, тобто ці два електрони мають однаковий розподіл густини імовірності. Але завдяки кулонівському відштовхуванню між електронами їм енергетично вигідно знаходитись якомога далі один від одного. Це стосується і електронів які знаходяться на різних молекулярних орбіталях. Отже рух одного електрона в кожен момент часу пов’язаний з рухом інших електронів, тобто їхній рух скорельований. Метод ХФ (наближення самоузгодженого поля) не дозволяє врахувати кореляційні ефекти.

Різницю між точною (нерелятивістською) енергією та енергією, отриманою методом Хартрі – Фока, називають кореляційною енергією:

$$E_{\text{кор.}} = E_{\text{точна}} - E_{\text{ХФ}}. \quad (12.1)$$

Під  $E_{\text{точна}}$  мається на увазі енергія молекули, яка отримується в результаті розв’язання рівняння Шредінгера в наближенні Борна – Оппенгеймера з гамільтоніаном, що не включає релятивістські члени (спін-орбітальна, спін-спінова та інші взаємодії).  $E_{\text{ХФ}}$  – це енергія знайдена методом ХФ, яка не містить похибки пов’язаною з недосконалістю базису, тобто в границі повного базисного набору. Як видно з означення кореляційна енергія є від’ємною величиною.

Хоча кореляційна енергія складає  $\sim 1\%$  повної енергії молекули, однак енергія зв’язку в молекулах того ж порядку. Тому, наприклад, енергії дисоціації молекул, спорідненості до електрона чи енергії іонізації знайдені методом ХФ суттєво відрізняється від експериментальних значень.

**Метод конфігураційної взаємодії** Метод Хартрі – Фока визначає найкращу пробну хвильову функцію у вигляді детермінанта Слетера (4.8)  $\psi_{\text{HF}}$  в рамках базисного набору, який використовується. Інший визначник Слетера  $\psi_i$ , який містить віртуальні молекулярну орбіталь, характеризується іншим розподілом електронів по молекулярним орбіталям а, отже, іншим розподілом електронної густини по молекулі. Тоді хвильова функція яка є лінійною комбінацією таких визначників дасть покращений порівняно з методом Хартрі – Фока розподіл електронної густини, що дозволяє врахувати кореляцію електронів. Таким чином хвильову функцію можна записати у вигляді

$$\psi = a_0\psi_{\text{HF}} + \sum_i a_i\psi_i. \quad (12.2)$$

Щоб отримати рівняння для  $a_i$  необхідно проварьювати функціонал енергії з пробною функцією  $\psi$ , враховуючи умову нормування.

В рамках обмеженого методу ХФ для системи з  $N$  електронів і  $M$  базисних функцій, розв'язок рівнянь Рутана – Холла дасть  $N/2$  зайнятих молекулярних орбіталей та, відповідно,  $M - N/2$  незайнятих (віртуальних) МО. За винятком мінімального базисного набору, віртуальних орбіталей завжди буде більше ніж зайнятих.

Визначник Слетера будується з  $N/2$  просторових МО. Домноживши їх на спінові функції  $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$  можна отримати  $N$  спин-орбіталей. Інші детермінанти можуть бути згенеровані шляхом заміни МО, які зайняті в детермінанті ХФ, на віртуальні МО. Ці детермінанти позначають відповідно до того, скільки зайнятих МО було замінено на віртуальні: Singles (S), Doubles (D), Triples (T), Quadruples (Q) і т.д. Тоді хвильову функцію (12.2) можна переписати

$$\psi = a_0\psi_{\text{HF}} + \sum_S a_S\psi_S + \sum_D a_D\psi_D + \sum_T a_T\psi_T + ..., \quad (12.3)$$

де індекси  $S$ ,  $D$ ,  $T$  і т.д. вказують на детермінанти, які є одно-

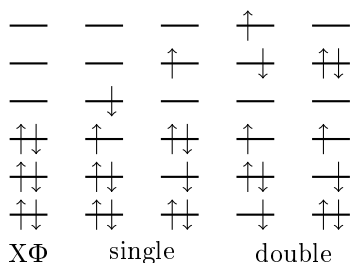


Рис. 6. Можливі комбінації заповнених і віртуальних орбіталей з яких будується детермінант Слетера

кратно, двократно, трикратно і т.д. збудженими відносно конфігурації ХФ.

Якщо у (12.3) обмежитись розглядом лише однократно збуджених детермінантів (single), то отримаємо метод (CIS). Енергія основного стану яку дає метод CIS дорівнює енергії основного стану ХФ. Але розв'язки з вищими значеннями енергії можна використовувати як наближення до збуджених станів. Лише двократно збуджені детермінанти мають відмінні від нуля матричні елементи з хартріфоківською хвильовою функцією, таким чином, найнижчий рівень CI, який дає покращення результату порівняно з ХФ, є CID (включає лише двократно збуджені стани). Оскільки кількість однократно збуджених детермінантів, значно менша за кількістю двократно збуджених, то їх включення у розгляд майже не ускладнює обчислення, і дає метод CISD. Однократно збуджені детермінанти входять у хвильову функцію опосередковано, оскільки мають ненульові матричні елементи з двократно збудженими детермінантами. У границі великого базового набору метод CISD масштабується як  $\sim M^6$ .

Наступним рівнем уточнення є включення трикратно збуджених детермінантів, що дає метод CISDT, який є методом  $M^8$ . Якщо врахувати також і чотирикратно збуджені детермінанти, отримаємо метод CISDTQ, який є  $M^{10}$  методом, і дає результати близькі до границі повної конфігураційної взаємодії. Однак розгляд чотирикратно збуджених детермінантів дає стільки конфі-

гурацій, що його можна застосовувати лише до малих молекул і малих базисних наборів. Єдиний метод конфігураційної взаємодії, який використовують для різних систем є метод CISD, він зазвичай враховує 80–90% кореляційної енергії.

Ще одним методом, який враховує кореляційну взаємодію є метод теорії збурень Меллера – Плессета (Møller–Plesset, MPN), де  $N$  – порядок теорії збурень. Зазвичай використовують методи MP2 і MP4. Методи теорії збурень не є варіаційними, тому можуть давати значення енергії основного стану молекули навіть менше ніж точне значення.

Для додаткової інформації дивись [3, с. 88-91, с. 99-104], [4, с. 418-431] та [12, 124-157].

## Лекція 13. Теорія функціоналу густини

Методи квантової хімії, які засновані на методі Хартрі – Фока, для характеристики стану квантової системи використовують хвильову функцію. Такі методи в принципі можуть дати точну будову, енергію та хімічні властивості досліджуваної молекули. Для цього необхідний повністю врахувати кореляційну енергію електронів і усунути похибку пов'язану з недосконалістю базисного набору. Наразі такі розрахунки можливі лише для найпростіших молекул (містять порядку 10 важких атомів).

Привабливою альтернативою виглядає підхід, заснований на використанні теорії функціональної густини (Density functional theory, DFT). Виявилось, що методи DFT, незважаючи на наближення які у них використовуються, у багатьох випадках і для багатьох систем дають результати на рівні точності методів об'єднаних кластерів або CISD. При цьому затрати часу (комп'ютерних ресурсів) є такими як і в методі Хартрі – Фока.

Використання електронної густини для опису квантових систем є більш привабливим, ніж використання хвильової функції. Хвильова функція для  $N$  електронної системи залежить від  $4N$  змінних (трьох просторових та однієї спінової координати для кожного електрона). Щоб отримати електронну густину, квадрат

модуля хвильової функції потрібно проінтегрувати за координатами  $N - 1$  електрона і підсумувати по всім спіновим змінним

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (13.1)$$

Таким чином, електронна густина залежить лише від трьох просторових координат, незалежно від кількості електронів.

Проблема полягає в тому, що не було відомо, чи існує взаємозв'язок між електронною густиною та енергією, і якщо він існує, який його конкретний вигляд. Відповідь на перше питання дають *теореми Хоенберга – Кона* [13] які стосуються системи взаємодіючих електронів, які знаходяться у зовнішньому потенціалі  $V_{\text{ext}}$ . У випадку молекули,  $V_{\text{ext}}$  це потенціал ядер. У першій теоремі Хоенберга – Кона доводиться, що  $V_{\text{ext}}$  (з точністю до константи) є однозначним функціоналом електронної густини. Оскільки потенціал визначає гамільтоніан системи, то і енергія основного стану є однозначним функціоналом електронної густини  $E(n(\mathbf{r}))$ . У другій теоремі доводиться, що функціонал  $E(n(\mathbf{r}))$  приймає мінімальне значення тоді і тільки тоді коли  $n(\mathbf{r})$  є точною електронною густиною основного стану і пробні функції обмежені умовою

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N.$$

Теорема Хоенберга – Кона доводить існування функціоналу  $E(n(\mathbf{r}))$ , але не дає його конкретного вигляду. Енергію електронів у молекулі можна розділити на кінетичну енергію  $T$ , потенціальну енергію притягання електронів і ядер  $E_{ne}$  та потенціальну енергію відштовхування електронів  $E_{ee}$ .

$$E = T + E_{ne} + E_{ee} \quad (13.2)$$

Потенціальна енергія відштовхування ядер є константою в наближенні Борна – Опенгеймера. В рамках теорії Хартрі – Фока  $E_{ee}$  можна розділити на кулонівську  $J$  та обмінну  $K$  частини (див. (6.11)). Складові  $E_{ne}$  та  $J$  виражаються через електронну



густину наступним чином

$$E_{ne}(n(\mathbf{r})) = - \sum_{\alpha=1}^K \int d\mathbf{r} \frac{e^2 Z_{\alpha} n(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \quad (13.3)$$

$$J(n(\mathbf{r})) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (13.4)$$

У ранніх спробах отримати функціонали для кінетичної та обмінної енергій електрони розглядали як однорідний електронний газ (модель Томаса – Фермі – Дірака, ТФД). Таке припущення справедливе для валентних електронів у металах, але для хімічних систем вони виявилися непридатними: модель ТФД не передбачала хімічного зв'язування, тобто молекули у рамках цієї теорії просто не існували!

Вирази для функціоналів  $T$  і  $K$  можна покращити ввівши доданки, які залежать від градієнта електронної густини (градієнтна корекція). Це еквівалентно розгляду неоднорідного електронного газу. Градієнтна корекція покращує результати моделі Томаса – Фермі – Дірака, але розбіжність доданків з градієнтами вищих порядків не дозволяє отримати результати достатньої точності.

### Метод Кона – Шема

Розглянемо систему невзаємодіючих електронів у потенціалі  $V_s$

$$\hat{H}_s = \hat{T} + \hat{V}_s. \quad (13.5)$$

Згідно теорем Хоенберга – Кона, енергія основного стану системи  $E_s$  є функціоналом електронної густини

$$E_s(n(\mathbf{r})) = T_s(n(\mathbf{r})) + \int V_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (13.6)$$

який приймає мінімальне значення коли  $n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r})$ .

Розв'язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном  $\hat{H}_s$  записується у вигляді детермінанта Слетера (4.8). В такому разі точна електронна густина основного стану

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13.7)$$

і кінетична енергія

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (13.8)$$

де  $\psi_i(\mathbf{r})$  – молекулярні орбіталі.

Тепер перейдемо до системи взаємодіючих електронів в іншому зовнішньому потенціалі  $V_{\text{ext}}$ . Тоді функціонал енергії матиме вигляд

$$E(n(\mathbf{r})) = T(n(\mathbf{r})) + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{ee}(n(\mathbf{r})). \quad (13.9)$$

Перепишемо його як

$$E(n(\mathbf{r})) = T_s(n(\mathbf{r})) + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(n(\mathbf{r})) + E_{xc}(n(\mathbf{r})), \quad (13.10)$$

де

$$E_{xc} = (T - T_s) + (E_{ee} - J) \quad (13.11)$$

– обмінно-кореляційний функціонал. Його можна представити у вигляді

$$E_{xc} = \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (13.12)$$

Варіювання функціоналу (13.10) дозволяє отримати [14]

$$V_s(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (13.13)$$

Отже ми маємо вираз для потенціалом  $V_s$ , який нам потрібно помістити в гамільтоніан  $\hat{H}_s$  який, у свою чергу, визначає орбіталі  $\phi_i$ , а отже, електронну густину основного стану та енергію основного стану, використовуючи вираз енергії (13.10). Слід зазначити, що вираз для  $V_s$  залежить від електронної густини. Тому, як і рівняння Хартрі – Фока, рівняння Кона – Шема також потрібно розв'язувати ітераційно.

Можна довести, що обмінно-кореляційний функціонал є однозначним функціоналом, дійсним для всіх систем. Однак конкретний вигляд цього функціоналу не відомий. Різні методи DFT

відрізняються один від одного вибором форми функціоналу  $E_{xc}$  і наявністю різних наборів параметрів підгонки.

Для додаткової інформації дивись [3, 105-131] і [12, 233-274] .

## Література

- [1] Dirac P. A. M. [Quantum mechanics of many-electron systems](#). Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 123(792), 714-733 (1929).
- [2] Вакарчук І. О. Квантова механіка: підручник / І. О. Вакарчук. – 4-те вид., доп. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 872 с.
- [3] Hutter J. [Lecture Notes in Computational Chemistry: Electronic Structure Theory](#) / J. Hutter. – University of Zurich, 2005. – 152 p.
- [4] Слєта Л. О. Квантова хімія / Л. О. Слєта, В. В. Іванов – Харків: Гімназія, 2008. – 443 с.
- [5] Foresman J. B. Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian, 3rd ed. / J. B. Foresman, A. Frisch – Wallingford: Gaussian Inc., 2015. – 531 p.
- [6] [Глосарій термінів з хімії, видання друге, електронне](#). Укладачі Й. Опейда, О. Швайка – Київ, 2017. – 738 с.
- [7] [Compendium of Chemical Terminology](#).
- [8] Roothaan C. C. J. [New developments in molecular orbital theory](#) // Reviews of modern physics, 23(2), 69, (1951).
- [9] Slater J. C. [Atomic shielding constants](#) // Physical review, 36(1), 57, (1930).
- [10] Pople J. A. [Nobel lecture: Quantum chemical models](#) // Reviews of Modern Physics, 71(5), 1267, (1999).
- [11] Boys S. F. [Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system](#) // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200(1063), 542-554, (1950).

- 
- [12] Jensen F. Introduction to Computational Chemistry, 3rd ed. / F. Jensen – John Wiley & Sons., 2017. – 638 p.
  - [13] Hohenberg P. [Inhomogeneous electron gas](#) // Physical review, 136(3B), B864, (1964).
  - [14] Kohn W., Sham L. J. [Self-consistent equations including exchange and correlation effects](#) // Physical review, 140(4A), A1133, (1965).