

```
import sys, math
```

```
## CONE
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd 1013-1014
```

```
cov_rad = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
            'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
            'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
            'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
            'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.61, 'Co' : 0.64,
            'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
            'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

Наближені методи квантової механіки

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

Стационарна теорія збурень

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

↙ нульове наближення ↘ оператор збурення

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

Оператором збурення може бути частина оператора Гамільтона, яка не враховувалася в ідеалізованій задачі, або потенціальна енергія зовнішнього впливу (поля).

Завданням теорії збурень є відшукування формул, що визначають енергію і хвильові функції стаціонарних станів через відомі значення енергій $E_n^{(0)}$ і хвильових функцій $\psi_n^{(0)}$ «незбуреної» системи, що описується гамільтоніаном $\hat{H}^{(0)}$.

Стационарна теорія збурень

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}$$

нульове
наближення
оператор
збурення

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

Перше наближення теорії збурень:

$$E_n = E_n^{(0)} + \left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{V} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle, \quad \psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{V} \right| \psi_m^{(0)} \right\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)}.$$

Друге наближення теорії збурень: $E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$

Умову застосовності теорії збурень: $\left\langle \psi_n^{(0)} \left| \hat{V} \right| \psi_n^{(0)} \right\rangle = V_{nn} \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|$, для $n \neq m$.

Варіаційний принцип

Суть методу полягає у тому, щоб підібрати хвильову функцію так, щоб енергія системи була мінімальною. Чим краще підібрана функція, тим ближчий результат до істинної енергії основного стану:

$$E[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi d\xi, \quad \int \psi^* \psi d\xi = 1.$$

Метод заснований на принципі, що енергія, обчислена з будь-якою пробною хвильовою функцією, завжди буде не нижчою за істинну енергію:

$$E_{\min}[\psi_{\text{trial}}] \geq E_{\text{true}}$$

Це дає можливість тестувати різні функції, змінюючи їхні параметри, щоб знайти найкраще наближення.

Варіаційний принцип і рівняння Шредінгера

Припустимо, що ми знаємо **точну хвильову функцію ψ**

Як врахувати нормування: вводимо множник Лагранжа λ :

$$F[\psi] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \lambda (\langle \psi | \psi \rangle - 1)$$

Мінімізуємо функціонал:

$$\delta F[\psi] = 0 \quad \Rightarrow \quad (\hat{H} - \lambda)\psi = 0$$

Якщо ми знаємо точну функцію $\psi \rightarrow$ отримуємо рівняння Шредінгера.

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

коефіцієнти c_j є параметрами, які визначаються шляхом мінімізації варіаційного інтеграла:

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau}. \quad (2)$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку
 апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно
 незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int \sum_{j=1}^n c_j^* \chi_j^* \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k \chi_k = \\ &= \sum_{j=1}^n c_j^* c_k \sum_{k=1}^n \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}. \end{aligned}$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j^* \chi_j^* \sum_{k=1}^n c_k \chi_k =$$

$$= \sum_{j=1}^n c_j^* c_k \sum_{k=1}^n \int \chi_j^* \chi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}.$$

де $S_{jk} = \int \chi_j^* \chi_k d\tau$ — інтеграли перекривання.

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку
 апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно
 незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

Інтеграл W :

$$E = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j^* c_k S_{jk}}. \quad (3)$$

є функцією від n незалежних змінних c_1, c_2, \dots, c_n :

$$E = E(c_1, c_2, \dots, c_n).$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

Умовою мінімуму у функції $E = E(c_1, c_2, \dots, c_n)$ є:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти c_i :

$$\sum_{k=1}^n (H_{ik} - S_{ik}E)c_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

Яка приводить до рівнянь, розв'язками яких є коефіцієнти c_i :

$$\sum_{k=1}^n (H_{ik} - S_{ik}E) c_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

Отримана система лінійних однорідних рівнянь має нетривіальні розв'язки тільки тоді, коли її детермінант дорівнює нулю:

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0. \quad (5)$$

Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція ϕ в загальному випадку апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$:

$$\phi = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j, \quad (1)$$

$$\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0. \quad (5)$$

Розв'язком цього характеристичного рівняння знаходять n коренів W_1, W_2, \dots, W_n :

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n.$$

Найменше значення W_1 є оцінкою зверху енергії основного стану, решта коренів в рамках варіаційного методу Рітца є оцінками зверху для енергії відповідних збуджених станів.