

# Метод МО-ЛКАО

## Полное методическое пособие для студентов

### Квантовая химия и вычислительные методы

17 августа 2025 г.

## Содержание

<b>1 Введение</b>	<b>3</b>
<b>2 Теоретические основы</b>	<b>3</b>
2.1 Постановка задачи . . . . .	3
2.2 Вариационный принцип . . . . .	4
<b>3 Вывод секулярного уравнения</b>	<b>4</b>
3.1 Функционал энергии . . . . .	4
3.2 Условия минимума . . . . .	4
<b>4 Решение для <math>H_2^+</math></b>	<b>5</b>
4.1 Матричные элементы . . . . .	5
4.2 Собственные значения энергии . . . . .	5
4.3 Собственные функции . . . . .	6
4.3.1 Связывающая МО . . . . .	6
4.3.2 Антисвязывающая МО . . . . .	6
<b>5 Критический анализ приближения</b>	<b>6</b>
5.1 Подстановка в уравнение Шредингера . . . . .	6
5.1.1 Молекулярный гамильтониан . . . . .	6
5.1.2 Действие на атомную орбиталь . . . . .	7
5.1.3 Полный результат . . . . .	7
5.2 Анализ "малости" дополнительных слагаемых . . . . .	7
5.2.1 Численный анализ . . . . .	7

<b>6 Ограничения метода и пути улучшения</b>	<b>7</b>
6.1 Основные проблемы МО-ЛКАО . . . . .	7
6.2 Стратегии улучшения . . . . .	8
6.2.1 Расширение базиса . . . . .	8
<b>7 Численный пример для <math>H_2^+</math></b>	<b>9</b>
7.1 Исходные данные . . . . .	9
7.2 Результаты расчёта . . . . .	9
<b>8 Задачи для самостоятельного решения</b>	<b>10</b>
<b>9 Заключение</b>	<b>10</b>
<b>10 Рекомендуемая литература</b>	<b>10</b>

# 1 Введение

## Цели изучения

После изучения данного материала студент должен:

- Понимать физические основы МО-ЛКАО метода
- Уметь применять вариационный принцип для определения коэффициентов
- Осознавать ограничения приближения и пути их преодоления
- Понимать необходимость расширения базисных наборов

Метод молекулярных орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО-ЛКАО) является одним из фундаментальных подходов в квантовой химии. Этот метод позволяет описать электронную структуру молекул, используя атомные орбитали как строительные блоки.

# 2 Теоретические основы

## 2.1 Постановка задачи

Рассмотрим простейшую молекулярную систему – ион водорода  $\text{H}_2^+$ , состоящий из двух протонов и одного электрона.

### Основная идея МО-ЛКАО

Молекулярная орбиталь  $\psi$  представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_N\phi_N = \sum_{i=1}^N c_i\phi_i \quad (1)$$

где  $\phi_i$  – атомные орбитали,  $c_i$  – коэффициенты разложения.

Для иона  $\text{H}_2^+$  в минимальном базисе:

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (2)$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – 1s орбитали водорода на ядрах А и В соответственно.

## 2.2 Вариационный принцип

### Вариационный принцип Рэлея-Ритца

Для любой нормированной пробной функции  $\psi_{\text{пробн}}$  выполняется:

$$E_{\text{пробн}} = \frac{\langle \psi_{\text{пробн}} | \hat{H} | \psi_{\text{пробн}} \rangle}{\langle \psi_{\text{пробн}} | \psi_{\text{пробн}} \rangle} \geq E_{\text{точн}} \quad (3)$$

где  $E_{\text{точн}}$  – точная энергия основного состояния.

Это означает, что варьируя параметры пробной функции и минимизируя энергию, мы получаем наилучшее приближение в рамках выбранного функционального пространства.

## 3 Вывод секулярного уравнения

### 3.1 Функционал энергии

Для ЛКАО функции  $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$  энергия записывается как:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{c_1^2 H_{11} + c_2^2 H_{22} + 2c_1 c_2 H_{12}}{c_1^2 S_{11} + c_2^2 S_{22} + 2c_1 c_2 S_{12}} \quad (4)$$

где введены обозначения:

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle \quad (\text{матричные элементы гамильтониана}) \quad (5)$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{интегралы перекрывания}) \quad (6)$$

### 3.2 Условия минимума

Применяя условия экстремума:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad (7)$$

После алгебраических преобразований получаем систему линейных уравнений:

$$c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \quad (8)$$

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (9)$$

### Секулярное уравнение

Система имеет нетривиальное решение только при условии:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

## 4 Решение для $H_2^+$

### 4.1 Матричные элементы

Для симметричной системы  $H_2^+$ :

$$H_{11} = H_{22} = \alpha \quad (\text{кулоновские интегралы}) \quad (11)$$

$$H_{12} = H_{21} = \beta \quad (\text{резонансные интегралы}) \quad (12)$$

$$S_{11} = S_{22} = 1 \quad (\text{нормировка}) \quad (13)$$

$$S_{12} = S_{21} = S \quad (\text{интеграл перекрывания}) \quad (14)$$

### 4.2 Собственные значения энергии

Секулярное уравнение принимает вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

Раскрывая определитель:

$$(\alpha - E)^2 - (\beta - ES)^2 = 0 \quad (16)$$

### Решение квадратного уравнения

$$\alpha - E = \pm(\beta - ES) \quad (17)$$

$$E_{1,2} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \quad (18)$$

Два решения:

- Связывающая МО:  $E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$  (нижняя энергия)
- Антисвязывающая МО:  $E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$  (верхняя энергия)

## 4.3 Собственные функции

### 4.3.1 Связывающая МО

Для  $E_1 = \frac{\alpha+\beta}{1+S}$  из первого уравнения системы:

$$c_1(\alpha - E_1) + c_2(\beta - E_1 S) = 0 \quad (19)$$

Поскольку  $\alpha - E_1 = \beta - E_1 S$ , получаем  $c_1 = c_2$ .

Из условия нормировки:

$$c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1 \Rightarrow 2c_1^2(1 + S) = 1 \quad (20)$$

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} \quad (21)$$

**Связывающая МО:**

$$\boxed{\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}}(\phi_1 + \phi_2)} \quad (22)$$

### 4.3.2 Антисвязывающая МО

Аналогично для  $E_2 = \frac{\alpha-\beta}{1-S}$  получаем  $c_1 = -c_2$ :

**Антисвязывающая МО:**

$$\boxed{\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}}(\phi_1 - \phi_2)} \quad (23)$$

## 5 Критический анализ приближения

### 5.1 Подстановка в уравнение Шрёдингера

#### Ключевой вопрос

Является ли МО-ЛКАО функция точным решением уравнения Шрёдингера?

Проверим:  $\hat{H}\psi_{\text{ЛКАО}} \stackrel{?}{=} E_{\text{ЛКАО}}\psi_{\text{ЛКАО}}$

#### 5.1.1 Молекулярный гамильтониан

Для  $\text{H}_2^+$ :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \quad (24)$$

### 5.1.2 Действие на атомную орбиталь

$$\hat{H}\phi_1 = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_1 \quad (25)$$

$$= \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_1 - \frac{1}{r_A}\phi_1}_{E_{1s}\phi_1} + \underbrace{-\frac{1}{r_B}\phi_1 + \frac{1}{R_{AB}}\phi_1}_{\text{возмущение}} \quad (26)$$

где  $E_{1s} = -\frac{1}{2}$  а.е. – энергия 1s орбитали водорода.

### 5.1.3 Полный результат

$$\hat{H}\psi_{\text{ЛКАО}} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [E_{1s}(\phi_1 + \phi_2) \quad (27)$$

$$+ \left( -\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_1 + \left( -\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_2] \quad (28)$$

#### Критическое наблюдение

В левой части уравнения присутствуют **дополнительные слагаемые**:

$$\left( -\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_1 + \left( -\frac{1}{r_A} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_2 \quad (29)$$

которых **НЕТ** в правой части!

## 5.2 Анализ "малости" дополнительных слагаемых

#### Распространённое заблуждение

Часто утверждается, что слагаемые  $\left( -\frac{1}{r_B} + \frac{1}{R_{AB}} \right) \phi_1$  малы и ими можно пренебречь. Это **НЕ всегда верно!**

### 5.2.1 Численный анализ

## 6 Ограничения метода и пути улучшения

### 6.1 Основные проблемы МО-ЛКАО

1. Жёсткость атомных орбиталей

Расстояние $R_{AB}$	$\frac{1}{R_{AB}}$	$\langle \phi_1   -\frac{1}{r_B}   \phi_1 \rangle$	Разность	Качество
5.0 Å	0.2	-0.05	0.15	Хорошее ☐
2.5 Å	0.4	-0.25	0.15	Умеренное ☐
1.0 Å	1.0	-0.8	0.2	Плохое ☐
0.5 Å	2.0	-1.5	0.5	Очень плохое ☐☐

Таблица 1: Качество МО-ЛКАО приближения в зависимости от межъядерного расстояния

- Атомные орбитали не деформируются при образовании связи
- Игнорируется поляризация под влиянием соседних ядер
- Неучёт релаксации при изменении окружения

## 2. Неполнота минимального базиса

- Всего 2 функции для описания бесконечномерного пространства
- Отсутствие гибкости для описания возбуждённых состояний
- Невозможность описания поляризации

## 3. Одноэлектронное приближение

- Игнорирование электронной корреляции
- Неучёт многочастичных эффектов
- Приближение среднего поля

## 6.2 Стратегии улучшения

### 6.2.1 Расширение базиса

#### Иерархия базисных наборов

$$\text{Минимальный: } \psi = c_1 \phi_{1s} + c_2 \phi_{2s} \quad (30)$$

$$\text{Удвоенный дзета: } \psi = c_1 \phi_{1s} + c_2 \phi_{2s} + c_3 \phi'_{1s} + c_4 \phi'_{2s} \quad (31)$$

$$\text{Поляризационный: } \psi = c_1 \phi_{1s} + c_2 \phi_{2s} + c_3 \phi_{2p_x} + c_4 \phi_{2p_y} + c_5 \phi_{2p_z} \quad (32)$$

## 7 Численный пример для $\text{H}_2^+$

### 7.1 Исходные данные

При равновесном расстоянии  $R_{AB} = 2.5 \text{ \AA}$ :

$$S = \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = 0.586 \quad (33)$$

$$\alpha = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle = -13.61 \text{ эВ} \quad (34)$$

$$\beta = \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle = -1.76 \text{ эВ} \quad (35)$$

### 7.2 Результаты расчёта

#### Энергии молекулярных орбиталей

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} = \frac{-13.61 + (-1.76)}{1 + 0.586} = -9.69 \text{ эВ} \quad (36)$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} = \frac{-13.61 - (-1.76)}{1 - 0.586} = -28.62 \text{ эВ} \quad (37)$$

#### Коэффициенты МО

##### Связывающая МО:

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S)}} = \frac{1}{\sqrt{2(1.586)}} = 0.563 \quad (38)$$

##### Антисвязывающая МО:

$$c_1 = -c_2 = \pm \frac{1}{\sqrt{2(1 - S)}} = \pm \frac{1}{\sqrt{2(0.414)}} = \pm 0.778 \quad (39)$$

## 8 Задачи для самостоятельного решения

### Задача 1: $\text{HeH}^+$ – ион гелий-гидрида

Рассмотрите ион  $\text{HeH}^+$  в МО-ЛКАО приближении:

1. Запишите МО как  $\psi = c_1\phi_{\text{He}} + c_2\phi_{\text{H}}$
2. Обсудите, почему  $H_{11} \neq H_{22}$  (несимметричная система)
3. Как изменится секулярное уравнение?
4. Какая орбиталь (Не или Н) внесёт больший вклад в связывающую МО?

## 9 Заключение

### Ключевые выводы

1. МО-ЛКАО метод даёт **качественно правильную** картину химической связи
2. Количественная точность требует **расширения базиса** и учёта корреляций
3. Метод является **отправной точкой** для более сложных подходов
4. Понимание ограничений критически важно для правильной интерпретации результатов

МО-ЛКАО метод остаётся фундаментальным инструментом квантовой химии благодаря:

- Ясной физической интерпретации
- Связи с химической интуицией
- Вычислительной эффективности
- Возможности систематического улучшения

## 10 Рекомендуемая литература

1. Левин А.А. *Квантовая химия*. – М.: Высшая школа, 2019.

2. Цирельсон В.Г. *Квантовая химия. Молекулы, молекуллярные системы и твёрдые тела.* – М.: БИНОМ, 2017.
3. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry.* – Dover, 1996.