

Зміст

1	Багатоелектронні атоми	2
1.1	Підхід Гіллерааса	4
1.2	Варіаційний принцип і розв'язання рівняння Шредінгера	5
1.2.1	Сутність варіаційного методу	5
1.2.2	Варіаційний метод для атомів	6
1.3	Метод Гартрі	6
1.3.1	Основні припущення методу	6
1.3.2	Виведення рівнянь Гартрі	7
1.3.3	Властивості енергії в методі Гартрі	7
1.3.4	Обмеження методу	8
1.4	Метод Гартрі–Фока	8
1.4.1	Детермінант Слейтера	8
1.4.2	Середнє значення енергії	9
1.4.3	Рівняння Гартрі–Фока	9
1.4.4	Фізичний зміст методу Гартрі–Фока	10
1.4.5	Ітераційна процедура розв'язання	10
1.4.6	Загальна оцінка	11
1.5	Кореляційна енергія і методи після Гартрі–Фока	11
1.5.1	Поняття кореляційної енергії	11
1.5.2	Типи кореляційних ефектів	11
1.5.3	Метод конфігураційної взаємодії (CI)	12
1.5.4	Метод збурень Меллера–Плессета	12
1.5.5	Методи багатоконфігураційного типу	12
1.5.6	Метод функціоналу густини (DFT)	13
1.5.7	Підсумок	13
1.6	Підсумки і висновки	13

1

Багатоелектронні атоми

Атом Гідрогену, гідрогеноподібні атоми, а також молекула H_2^+ — нечисленні електрон-ядерні системи, для яких вдається отримати достатньо точні розв'язки, засновані на добре обґрунтованих наближеннях. В атомах, де число електронів $N \geq 2$, зробити це вже надзвичайно складно. Річ у тім, що якщо електронів більше одного, то кожен із них рухається не лише в електричному полі ядра, а й у полі, створюваному ядром і рештою електронів.

Щоб зрозуміти проблеми, які виникають при цьому, розглянемо гамільтоніан нерухомого N -електронного атома, вибравши початок координат у ядрі з зарядом $Z|e|$:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (1.1)$$

де r_i — радіус-вектор, проведений від ядра до електрона i , а $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — відстань між електронами i і j . Індекс $i = 1, 2, \dots, N$ пробігає всі електрони атома. Умова $i < j$ запобігає подвійному врахуванню взаємодії між парами електронів i та j . У цьому гамільтоніані ми не враховуємо спин-орбітальну взаємодію та інші релятивістські ефекти.

Вираз (1.1) відрізняється від гамільтоніана атома Гідрогену лише наявністю членів, пропорційних $1/r_{ij}$, які описують міжелектронну взаємодію. Саме цей факт є джерелом основних труднощів: члени, що залежать від r_{ij} , не дозволяють розділити змінні в сферичних координатах у рівнянні Шредингера й представити хвильову функцію у вигляді добутку радіальної та кутової частин. Крім того, врахувати явно електронну взаємодію, яка залежить від відстані $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ і є функцією кутів, можна лише в найпростіших випадках.

Розглянемо атом Гелію, що має два електрони у стані $1s$. Гамільтоніан (1.1), записаний явно для електронів цього атома, яким умовно надамо номери 1 та 2, має вигляд:

$$\hat{H} = T_{e,1}(\mathbf{r}_1) + T_{e,2}(\mathbf{r}_2) + V_{eN,1}(\mathbf{r}_1) + V_{eN,2}(\mathbf{r}_2) + V_{ee}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.2)$$

Електрони не можна відрізнити один від одного, отже

$$T_{e,1}(\mathbf{r}) = T_{e,2}(\mathbf{r}), \quad V_{eN,1}(\mathbf{r}) = V_{eN,2}(\mathbf{r}).$$

Представимо хвильову функцію атома Гелію у вигляді

$$\Psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2),$$

де $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ — одноелектронні хвильові функції $1s$ -електронів. Як початкове наближення для φ_i логічно використовувати водневі $1s$ -функції (див. табл. 1.5). Відмінність хвильових функцій атома Гелію від водневих урахуємо заміною Z в експоненті на варіаційний параметр z .

Запишемо тепер середні значення складових гамільтоніана (1.2) з урахуванням зроблених припущень, додаючи і віднімаючи в операторі потенціальної енергії члени, що містять z :

$$E(z) = 2\langle T_e \rangle + 2\langle V_{eN} \rangle + \langle V_{ee} \rangle, \quad (1.3)$$

де середнє береться за хвильовою функцією $\Psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2)$.

Після обчислень отримаємо, що перші два члени суми в (1.3) дають енергію воднеподібного атома (див. формулу (1.141)):

$$E_1 = -\frac{z^2 e^2}{a_0},$$

а додатковий член, що враховує міжелектронне відштовхування, дорівнює

$$E_{ee} = \frac{5}{8} \frac{z e^2}{a_0}.$$

Таким чином, повна енергія атома Гелію в даному наближенні:

$$E(z) = -2 \frac{z^2 e^2}{a_0} + \frac{5}{4} \frac{z e^2}{a_0} - 2(Z - z) \frac{z e^2}{a_0}. \quad (1.4)$$

Мінімізуємо цю енергію за параметром z :

$$\frac{dE}{dz} = 0.$$

Звідси маємо

$$z = Z - \frac{5}{16} = 1,6875.$$

Підставивши це значення в (1.4), знаходимо:

$$E = -77,49 \text{ еВ.}$$

Точне експериментальне значення енергії основного стану атома Гелію становить $E = -79,014$ еВ, тобто похибка нашого наближення близько 2 %. З огляду на простоту моделі, така точність цілком прийнятна.

Фізично це означає, що дія одного електрона на інший зменшує ефективний вплив позитивного заряду ядра. Можна говорити про **екранування заряду ядра електронами** або про **ефективний заряд ядра z** .

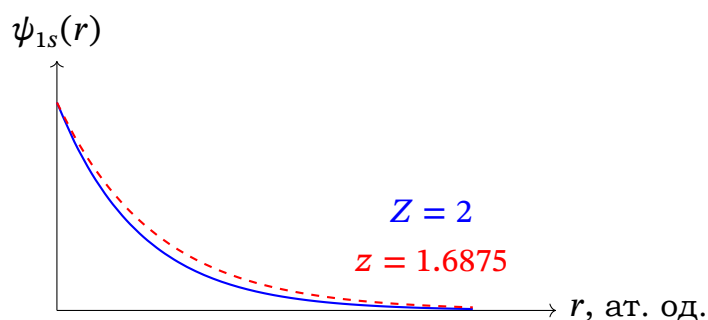


Рис. 1.1. Залежність хвильової функції 1s-електронів атома Гелію від відстані до ядра: (1) неекрановане ядро ($Z = 2$), (2) екрановане ядро ($z = 1.6875$).

1.1. Підхід Гіллерааса

Гіллераас [Hylleraas1929] використав інший підхід: він явно ввів у хвильову функцію атома відстань між електронами r_{12} і представив її у вигляді

$$\Psi = N \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) [1 + b r_{12}],$$

де N — нормувальний множник, а $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ — модифіковані хвильові функції 1s-електронів. В якості початкового наближення для φ_i також використовували водневоподібні функції із параметром z .

Записавши середнє значення енергії основного стану атома Гелію у вигляді інтеграла

$$E(z, b) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle},$$

і мінімізувавши $E(z, b)$ відносно параметрів z і b (в еліптичних координатах), Гіллераас отримав:

$$z = 1,849, \quad b = 0,364.$$

Це дає енергію

$$E = -78,673 \text{ еВ},$$

що відрізняється від точного значення лише на 0,4%.

Метод Гіллерааса придатний для гелійподібних атомів типу H^- , Li^+ , Be^{2+} тощо. У загальному випадку його реалізувати складно, тому доводиться шукати інші наближені методи розв'язання рівняння Шредінгера.

1.2. Варіаційний принцип і розв'язання рівняння Шредінгера

Щоб вивчити електронні властивості будь-якої хімічної системи, потрібно розв'язати рівняння Шредінгера для всіх можливих електронних станів, зазначивши вид потенціальної енергії та граничні умови.

Будь-яка квантова система прагне до стану з мінімальною енергією. Отже, наближені розв'язки рівняння Шредінгера можна знайти за допомогою **варіаційного принципу**, мінімізуючи енергію системи та визначаючи оптимальну форму хвильової функції.

Нехай \hat{H} — оператор повної енергії системи. Визначимо функціонал енергії:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (1.5)$$

Відповідно до варіаційного принципу:

$$E[\Psi] \geq E_0,$$

де E_0 — енергія основного стану системи, а рівність досягається тільки тоді, коли Ψ є точною хвильовою функцією цього стану.

1.2.1. Сутність варіаційного методу

Варіаційний метод полягає в тому, що ми обираємо пробну функцію $\Psi(a_1, a_2, \dots, a_n)$, яка містить деяку кількість варіаційних параметрів a_i , і мінімізуємо функціонал (1.5) щодо цих параметрів. Значення параметрів, при яких $E[\Psi]$ досягає мінімуму, вважаються найкращими, а знайдене E — наближеним значенням енергії основного стану.

Варіаційний принцип можна записати у вигляді

$$\delta E[\Psi] = 0,$$

що еквівалентно стаціонарності функціонала енергії.

Якщо пробна функція правильно відтворює основні фізичні властивості системи (симетрію, поведінку при $r \rightarrow 0$ і $r \rightarrow \infty$, тощо), то отриманий результат буде дуже близьким до точного значення

енергії. Завдяки цьому варіаційний принцип є одним із найважливіших інструментів квантової механіки, особливо у випадку складних систем, для яких точні розв'язки рівняння Шредінгера відсутні.

1.2.2. Варіаційний метод для атомів

У випадку атомів із багатьма електронами хвильову функцію можна подати у вигляді добутку одноелектронних функцій:

$$\Psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N),$$

де $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ описують рух кожного електрона в деякому ефективному полі, створюваному ядром і рештою електронів.

Мінімізація середньої енергії

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

за кожною з одноелектронних функцій призводить до системи рівнянь, у яких кожен електрон рухається в середньому полі інших електронів. Це і є суть **методу Гартрі**.

1.3. Метод Гартрі

Метод Гартрі є одним із найважливіших наближених способів розв'язання рівняння Шредінгера для багатоелектронних атомів. Його ідея полягає в тому, щоб розглядати кожен електрон як такий, що рухається в деякому **середньому полі**, створеному ядром і іншими електронами.

1.3.1. Основні припущення методу

У цьому методі хвильова функція всього атома записується як **добуток одноелектронних функцій**:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N), \quad (1.6)$$

де $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ — нормовані орбіталі кожного електрона. Це наближення нехтує **обмінною симетрією** хвильової функції щодо перестановки електронів, тому його часто називають **неспіновим наближенням** або **методом Гартрі без обміну**.

Кожен електрон у цьому наближенні відчуває потенціал **середнього електростатичного поля**:

$$V_{\text{еф}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\tau_j,$$

яке створюється ядром і середнім розподілом заряду решти електронів.

1.3.2. Виведення рівнянь Гартрі

Варіаційний принцип (1.5) вимагає мінімуму функціонала енергії:

$$E[\Psi] = \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau_1 \dots d\tau_N,$$

де гамільтоніан \hat{H} має вигляд (1.1). Мінімізуючи E відносно кожної з одноелектронних функцій φ_i^* , одержуємо систему рівнянь Гартрі:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i), \quad (1.7)$$

де $V_i(\mathbf{r}_i)$ — середній потенціал, створений усіма іншими електронами, крім i -го:

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\tau_j. \quad (1.8)$$

Система рівнянь (1.7) є **нелінійною**, оскільки потенціал $V_i(\mathbf{r}_i)$ сам залежить від орбіталей φ_j . Тому її розв'язують ітераційно:

1. задають початкові орбіталі $\varphi_i^{(0)}$;
2. обчислюють потенціал $V_i^{(0)}$ за формулою (1.8);
3. розв'язують рівняння (1.7) для нових орбіталей;
4. повторюють кроки, доки зміни енергії не стануть меншими за обрану точність.

Цей процес відомий як **самоузгоджена процедура** (*self-consistent field*, SCF).

1.3.3. Властивості енергії в методі Гартрі

Загальна енергія системи, отримана з рівнянь Гартрі, обчислюється як

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) V_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\tau, \quad (1.9)$$

де другий доданок усуває подвійний облік електростатичної взаємодії.

Енергії ε_i , що з'являються в рівняннях (1.7), не є енергіями окремих електронів; вони лише параметри, які з'являються внаслідок ортонормування орбіталей:

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

Розв'язки рівнянь (1.7) для кожного електрона називають **атомними орбіталями**, а потенціал (1.8) — **потенціалом середнього поля**.

1.3.4. Обмеження методу

Метод Гартрі нехтує квантовою **обмінною симетрією**, оскільки хвильова функція (1.6) не антисиметрична щодо перестановки координат електронів. Тому метод Гартрі не може пояснити такі явища, як:

- обмінна енергія та виродження спінових станів,
- правила заповнення орбіталей (принцип Паулі),
- розщеплення тонкої структури спектрів.

Щоб урахувати ці ефекти, необхідно використовувати **анти-симетризовану хвильову функцію**, тобто детермінант Слейтера. Це приводить до вдосконаленої версії методу, відомої як **метод Гартрі–Фока**, який розглянемо далі.

1.4. Метод Гартрі–Фока

Метод Гартрі–Фока є розвитком методу Гартрі й усуває його головний недолік — відсутність антисиметрії хвильової функції відносно перестановки електронів. Згідно з принципом Паулі, повна хвильова функція системи електронів повинна змінювати знак при перестановці будь-якої пари частинок:

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots, \mathbf{r}_j, \sigma_j, \dots) = -\Psi(\dots, \mathbf{r}_j, \sigma_j, \dots, \mathbf{r}_i, \sigma_i, \dots).$$

Тут σ_i і σ_j — спінові координати електронів.

1.4.1. Детермінант Слейтера

Антисиметрична хвильова функція для системи N електронів може бути записана у вигляді **детермінанта Слейтера**:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (1.10)$$

де $\psi_i(k)$ — одноелектронні спин-орбіталі, які залежать від просторових координат \mathbf{r}_k і спіну σ_k .

Антисиметричність детермінанта забезпечує автоматичне виконання принципу Паулі: якщо дві орбіталі збігаються, детермінант дорівнює нулю.

1.4.2. Середнє значення енергії

Середня енергія системи, що описується хвильовою функцією (1.10), дорівнює

$$E = \sum_i h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (1.11)$$

де

$$h_{ii} = \int \psi_i^*(1) \hat{h}(1) \psi_i(1) d\tau_1$$

— середня одноелектронна енергія (\hat{h} — оператор кінетичної енергії й взаємодії з ядром), а J_{ij} і K_{ij} — інтеграли кулонівської та обмінної взаємодії:

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (1.12)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (1.13)$$

Перший інтеграл J_{ij} має класичний електростатичний зміст: він описує середню кулонівську взаємодію між електронами, розподіленими в орбіталях ψ_i і ψ_j . Другий інтеграл K_{ij} не має класичного аналога й відображає чисто квантове явище — **обмінну взаємодію**, що виникає з антисиметричності хвильової функції.

1.4.3. Рівняння Гартрі–Фока

Застосування варіаційного принципу до функціонала енергії (1.11) за умовою ортонормування орбіталей

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

призводить до системи рівнянь Гартрі–Фока:

$$\hat{F}(1) \psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1), \quad (1.14)$$

де оператор Фока $\hat{F}(1)$ має вигляд

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]. \quad (1.15)$$

Оператори \hat{J}_j і \hat{K}_j діють на $\psi_i(1)$ таким чином:

$$\hat{J}_j(1)\psi_i(1) = \left[\int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1), \quad (1.16)$$

$$\hat{K}_j(1)\psi_i(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \psi_j(1). \quad (1.17)$$

Таким чином, рівняння (1.14) мають форму власних рівнянь для кожної орбіталі ψ_i , але всі вони пов'язані між собою через оператор Фока, який залежить від усіх орбіталей системи. Розв'язок цієї системи рівнянь здійснюється **самоузгодженою процедурою** — аналогічно до методу Гартрі.

1.4.4. Фізичний зміст методу Гартрі–Фока

Порівняно з методом Гартрі, метод Гартрі–Фока враховує:

- антисиметрію хвильової функції,
- обмінну взаємодію між електронами з однаковими спінами,
- принцип Паулі й правильне виродження спінових станів.

Енергія системи, обчислена в цьому наближенні, завжди менша (або рівна) енергії, отриманій у методі Гартрі, тобто

$$E_{\text{HF}} \leq E_{\text{H}}.$$

Однак навіть метод Гартрі–Фока не враховує **кореляцію електронів**, пов'язану з узгодженим миттєвим рухом частинок. Для точнішого опису енергії атомів і молекул розробляються методи, що виходять за межі наближення Гартрі–Фока (методи після Гартрі–Фока).

1.4.5. Ітераційна процедура розв'язання

Розв'язання рівнянь Гартрі–Фока здійснюється послідовно:

1. вибирають початковий набір орбіталей $\psi_i^{(0)}$;
2. обчислюють оператор Фока $\hat{F}^{(0)}$;
3. розв'язують рівняння (1.14) для нового набору орбіталей;
4. повторюють кроки, доки зміна енергії не стане меншою за обрану точність.

Після досягнення збіжності одержують набір орбіталей $\{\psi_i\}$ і власних значень ε_i , що характеризують ефективні одноелектронні рівні системи.

1.4.6. Загальна оцінка

Метод Гартрі–Фока є основою сучасних обчислювальних методів у квантовій хімії та фізиці атомів. Його результати для енергій, потенціалів і розподілу електронної густини зазвичай досить точні, щоб описувати більшість атомних і молекулярних властивостей без залучення складніших кореляційних поправок.

1.5. Кореляційна енергія і методи після Гартрі–Фока

Метод Гартрі–Фока враховує кулонівську та обмінну взаємодії електронів, але нехтує **кореляцією їхнього миттєвого руху**. У дійсності рух електронів не є незалежним: коли один електрон наближається до певної ділянки простору, інші миттєво реагують, змінюючи свій розподіл, щоб уникнути взаємного відштовхування.

1.5.1. Поняття кореляційної енергії

Кореляційна енергія визначається як різниця між точною енергією основного стану E_{exact} і енергією, отриманою в наближенні Гартрі–Фока E_{HF} :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}. \quad (1.18)$$

Оскільки метод Гартрі–Фока завжди дає енергію вищу за істинну (через варіаційний принцип), то E_{corr} завжди від’ємна:

$$E_{\text{corr}} < 0.$$

За величиною кореляційна енергія становить кілька відсотків від повної енергії атома, але саме вона визначає тонкі ефекти — точні значення іонізаційних потенціалів, енергій зв’язку молекул, а також спектральні розщеплення.

1.5.2. Типи кореляційних ефектів

Кореляцію електронів поділяють на два основні типи:

- **динамічна кореляція** — враховує швидкі флуктуації положень електронів навколо середнього поля;
- **нединамічна (статична) кореляція** — проявляється у системах, де декілька конфігурацій мають близькі енергії, тобто хвильова функція повинна бути лінійною комбінацією кількох детермінантів.

Методи після Гартрі–Фока спрямовані на кількісне врахування обох типів кореляції за допомогою розширення базису хвильових функцій.

1.5.3. Метод конфігураційної взаємодії (CI)

Одним із найпряміших способів урахування кореляції є **метод конфігураційної взаємодії** (Configuration Interaction, CI). У цьому методі хвильова функція системи розглядається як лінійна комбінація кількох детермінантів Слейтера:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b, r<s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \dots, \quad (1.19)$$

де Ψ_0 — детермінант Гартрі–Фока (основна конфігурація), а Ψ_a^r , Ψ_{ab}^{rs} тощо — збуджені конфігурації, що отримуються заміною однієї або кількох орбіталей ψ_a на вищі орбіталі ψ_r .

Підставляючи (1.19) у рівняння Шредингера та застосовуючи варіаційний принцип, одержують систему лінійних рівнянь для коефіцієнтів c_i . Розв'язання цієї системи дозволяє отримати енергію та хвильову функцію, які враховують міжелектронну кореляцію.

Найточнішим є **повний CI** (Full CI), який включає всі можливі збудження. Однак кількість конфігурацій росте комбінаційно з числом електронів і орбіталей, тому цей метод застосовний лише до найменших систем.

1.5.4. Метод збурень Меллера–Плессета

Іншим шляхом урахування кореляції є застосування **теорії збурень Меллера–Плессета** (Møller–Plesset, MP). Гамільтоніан системи розбивають на частину Гартрі–Фока та збурення:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V},$$

де \hat{H}_0 — ефективний гамільтоніан Фока, а \hat{V} — залишковий оператор, який описує відхилення від середнього поля.

Енергію системи розкладають у ряд за степенями λ :

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots,$$

де $E^{(0)} = E_{\text{HF}}$, а член $E^{(2)}$ відповідає першому наближенню до кореляційної енергії. Найчастіше використовується **друге наближення MP2**, яке дає досить точні результати для багатьох атомів і молекул.

1.5.5. Методи багатоконфігураційного типу

Для систем з істотною нединамічною кореляцією застосовують **багатоконфігураційні** варіаційні методи, наприклад:

- багатоконфігураційний метод Гартрі–Фока (MCHF),

- метод активного простору (CASSCF),
- метод багатоконфігураційних збурень (CASPT2).

У цих методах одночасно оптимізуються коефіцієнти конфігурацій і форма орбіталей, що забезпечує високу точність для складних систем.

1.5.6. Метод функціоналу густини (DFT)

Сучасною альтернативою методам після Гартрі–Фока є **метод функціонала електронної густини** (Density Functional Theory, DFT). Згідно з теоремою Гоенберга–Кона, усі властивості електронної системи визначаються лише її густиною $\rho(\mathbf{r})$. Функціонал енергії має вигляд:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (1.20)$$

де $T[\rho]$ — кінетична енергія, $V_{ne}[\rho]$ — взаємодія з ядрами, $J[\rho]$ — класична кулонівська енергія, а $E_{xc}[\rho]$ — обмінно-кореляційний функціонал, який містить усю складність методу.

Завдяки простоті формалізму та високій точності, метод DFT став основним інструментом квантової хімії та фізики твердого тіла.

1.5.7. Підсумок

Методи після Гартрі–Фока дозволяють послідовно враховувати ефекти міжелектронної кореляції з будь-яким бажаним ступенем точності. Найчастіше на практиці використовують комбінації методів, зокрема MP2, CI, CASSCF і DFT.

Таким чином, розвиток варіаційних і післяваріаційних методів дозволяє здійснювати високоточні квантово-хімічні розрахунки енергій, спектрів і властивостей складних атомних і молекулярних систем.

1.6. Підсумки і висновки

У цій главі розглянуто основні методи квантово-механічного опису багатоелектронних атомів. Починаючи з гамільтоніана N -електронної системи, ми побачили, що міжелектронна взаємодія робить рівняння Шредінгера нероздільним і вимагає використання наближених методів.

1. Для атомів із двома електронами (гелій, іон H^- тощо) наближення незалежних частинок дозволяє пояснити основні риси енергетичного спектра. Використання варіаційного методу із

простими пробними функціями дає енергії з похибкою лише кілька відсотків від точних значень.

2. **Метод Гартрі** узагальнює ідею незалежних електронів, вводячи поняття середнього електростатичного поля. Кожен електрон рухається в полі ядра та усередненому полі решти електронів. Рівняння Гартрі розв'язуються самоузгоджено, поки орбіталі та потенціал не стабілізуються.
3. **Метод Гартрі–Фока** вдосконалює попередній підхід, забезпечуючи антисиметричність хвильової функції й правильне врахування обмінної взаємодії. Він приводить до рівнянь із оператором Фока, що визначає набір спин-орбіталей — базис для опису електронної структури атомів і молекул.
4. Попри значну точність, метод Гартрі–Фока не враховує **кореляцію електронів**, тобто миттєву узгодженість їхнього руху. Різниця між точною енергією й енергією Гартрі–Фока визначає **кореляційну енергію**.
5. Для поліпшення результатів розроблено **методи після Гартрі–Фока**: метод конфігураційної взаємодії (CI), збурень Меллера–Плессета (MP), багатоконфігураційні варіаційні підходи (MCHF, CASSCF) тощо. Вони дозволяють кількісно врахувати як динамічну, так і статичну кореляцію електронів.
6. Альтернативний сучасний напрям — **метод функціонала густини** (DFT), у якому всі властивості системи визначаються лише електронною густиною $\rho(\mathbf{r})$. Завдяки ефективності та відносній простоті, DFT став основним інструментом обчислювальної квантової хімії.

Таким чином, варіаційний принцип і методи, що з нього випливають, утворюють основу квантового опису атомної будови речовини. Вони забезпечують зв'язок між фундаментальними рівняннями квантової механіки та реальною структурою й властивостями атомів і молекул.

Контрольні запитання

1. Запишіть гамільтоніан N -електронного атома та поясніть фізичний зміст кожного його члена.
2. Чому для багатоелектронних атомів не вдається розділити змінні в рівнянні Шредингера?
3. У чому полягає фізичний зміст варіаційного принципу?
4. Сформулюйте основну ідею методу Гартрі та поясніть, що означає самоузгоджене поле.
5. Чим метод Гартрі–Фока відрізняється від методу Гартрі?

6. Що таке кулонівські й обмінні інтеграли?
7. Як визначається кореляційна енергія?
8. Назвіть основні методи після Гартрі–Фока та коротко охарактеризуйте їхні особливості.
9. У чому полягає принцип методу функціонала густини?
10. Які наближення використовуються для побудови функціонала обмінно-кореляційної енергії?

Література

- 0. *Atkins P. W., De Paula J. Physical chemistry*. — 9-е вид. — W.H. Freeman, W. H. Freeman, 2010. — 1139 с. — ISBN 1-4292-1812-6, 978-1-429-21812-2.
- 0. *Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System* // *Proc. R. Soc.* — 1950. — Т. A200 (1063). — С. 542—554. — DOI: [10.1098/rspa.1950.0036](https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036).
- 0. *Chemcraft: a graphical program for working with quantum chemistry computations*. — URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
- 0. *Chemical Physics*. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.chem-ph/recent>.
- 0. *Computational Physics*. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.comp-ph/recent>.
- 0. *Coosky A. Physical Chemistry: Quantum Chemistry and Molecular Interactions*. — Pearson, 2014. — 603 с. — ISBN 978-0321814166.
- 0. *Dolocan V. Evaluation of the Coulomb and exchange integrals for higher excited states of helium atom, taking into account the interaction between magnetic moments of the electrons*. — 2013. — eprint: [arXiv:1304.2988](https://arxiv.org/abs/1304.2988).
- 0. *Gaussian & GaussView Tutorial Videos*. — URL: <https://gaussian.com/videos/>.
- 0. *Handbook of Chemistry and Physics* / за ред. D. R. Lide. — 90-е вид. — CRC Press, 2009. — 2760 с.
- 0. *Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures*. — Wiley, 1957.
- 0. *Levine I. N. Quantum Chemistry*. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.
- 0. *Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis*. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.
- 0. *ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package*. — URL: https://kofo.mpg.de/media/2/D19114521/4329011608/orca_manual-opt.pdf.

0. Roetti C., Clementi E. Simple basis sets for molecular wavefunctions containing atoms from $Z = 2$ to $Z = 54$ // J. Chem. Phys. — 1974. — Т. 60. — С. 4725—4729. — DOI: [10.1063/1.1680973](https://doi.org/10.1063/1.1680973).
0. Slater J. C. Atomic Shielding Constants // Phys. Rev. — 1930. — Т. 36. — С. 57—64. — DOI: [10.1103/PhysRev.36.57](https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57).
0. Szabo A., Ostlund N. Modern Quantum Chemistry: Intro to Advanced Electronic Structure Theory. — Dover, 1996. — 481 p.
0. Бутырская Е. В. Компьютерная химия основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. — М. : Солон-пресс, 2011. — (Библиотека студента). — ISBN 978-5-91359-095-4.
0. Вакарчук І. О. Квантова механіка. — 4-е вид. — ЛНУ, 2012. — ISBN 978-966-613-921-7.
0. Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. — М. : Физматлит, 1962. — 216 с.
0. Гельман Г. Г. Квантовая химия. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 533 с. — ISBN 978-5-94774-768-3.
0. Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул. — Л. : Химия, 1976. — 128 с.
0. Дмитриев И. С. Электрон глазами химика. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1986. — 228 с.
0. Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. — М. : Атомиздат, 1980. — 160 с.
0. Коулсон Ч. Валентность. — М. : Мир, 1965. — 426 с.
0. Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул / под ред. А. Л. Чугреев. — БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — ISBN 978-5-9963-2313-5.
0. Паулинг Л. Природа химической связи. — 2-е вид. — М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947.
0. Пиментел Г., Спартли. Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М. : Мир, 1973. — 331 с.
0. Полинг Л. Общая химия. — М. : Мир, 1974. — 846 с.
0. Попл Д. А. Квантово-химические модели // Усп. физ. наук. — 2002. — Т. 172, № 3. — С. 349. — DOI: [10.3367/UfNr.0172.200203f.0349](https://doi.org/10.3367/UfNr.0172.200203f.0349).

- 0. Слета Л. О., Іванов В. В. Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.
- 0. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М. : Мир, 2001. — 519 с.
- 0. Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. — М. : Наука, 1980. — 656 с.
- 0. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 496 с. — ISBN 978-5-9963-0080-8.
- 0. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.
- 0. Яцимирський В., Яцимирський А. Квантова хімія. — К. : ВПЦ «Київський університет», 2009. — 479 с. — ISBN 978-966-439-160-0.

Пономаренко Сергій Миколайович

Квантова хімія та квантово-механічні обчислення

Конспект лекцій

Комп'ютерне верстання в системі \LaTeX 2_ε С. М. Пономаренко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Свідоцтво про державну реєстрацію: серія ДК № 5354 від 25.05.2017 р.
просп. Перемоги, 37, м. Київ, 03056