

```
import sys, math
```

```
## CONVENTIONAL COVALENT RADII
```

# Наближені методи квантової механіки

```
# 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 Edition, 1013-1014
```

```
cov_rads = { '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': 0.75, 'Mn': 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}
```

Лекції з квантової хімії

Пономаренко С. М.

# Навіщо наближені методи?

```
import sys, math

## CONSTANTS ##

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

У квантовій механіці часто неможливо знайти точний розв'язок рівняння Шредінгера для складних систем. Тому використовують наближені методи. Серед основних методів — стаціонарна теорія збурень та варіаційні методи.

```
{'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 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}
```

# Стаціонарна теорія збурень

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

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

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

нульове  
наближення

оператор  
збурення

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

cov

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

```
'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': 0.001
```

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

# Стаціонарна теорія збурень

```
import sys, math
```

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

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

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

нульове  
наближення  
оператор  
збурення

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

**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 близчий результат до істинної енергії основного стану:

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

# covalent
# "Inorganic Chemistry" by S. R. Wilson, 2nd edition, p. 1014
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'O' : 0.77, 'C' : 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, 'Mg' : 1.02,
```

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**  $\psi$

`import numpy as np`  
**Як врахувати нормування:** вводимо множник Лагранжа  $\lambda$ :

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average radius to ignore in cutoff
bond_thresh = 1.2
```

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

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

```
# "Molecular Radii", J. P. Arlie, Appendix 6, pages 1013-1014
```

```
cov_rads = {'H': 0.3, 'He': 0.73, 'N': 0.75, 'O': 0.71,
            'F': 1.10, 'B': 1.03, 'C': 0.99, 'Ne': 1.14, 'Li': 1.33, 'Be': 0.30,
            'Na': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.10, 'P': 1.02,
            'Mn': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
            'Ni': 0.66, 'Cu': 0.48, 'Zn': 1.13, 'As': 1.13}
```

**Мінімізуємо функціонал:**

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

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

Зазвичай ми не знаємо точну функцію!

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

коєфіцієнти  $c_j$  є параметрами, які визначаються шляхом мінімізації варіаційного інтеграла:

```
'P': 0.67, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,
'F': 1.10, 'Al': 1.03, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mg': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 0.62, 'Se': 1.22, 'As': 1.22,
```

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

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { '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, 'Si' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.76, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.83, 'Mn' : 0.88, 'Se' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'Zr' : 0.60, 'Ga' : 0.62, 'Ge' : 0.61, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'As' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

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

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { '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, 'Mg' : 0.76, 'Al' : 0.95, 'Si' : 0.88, 'K' : 0.88, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.84, 'V' : 0.71, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.76, 'Fe' : 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, 'Xe' : 0.90 }
```

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

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

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

Інтеграл  $W$ : 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' : 0.97, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,  
 'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, 'Ge' : 1.00, 'Sc' : 0.75,  
 'Ti' : 0.86, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.73, 'Mn' : 0.67, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,  
 'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, 'Zn' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'As' : 1.22,  
 'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00)

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

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

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

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

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

'P': 1.10,	'S': 1.03,	'Cl': 0.99,	'Br': 1.14,	'F': 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': 0.73,	'Mn': 0.75,	'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)			

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

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

# Варіаційний метод Рітца

Точна хвильова функція  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

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

$$\begin{aligned} & \text{'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,} \\ & \text{'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,} \\ & \text{'Mg': 0.72, 'Al': 0.93, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,} \\ & \text{'Ti': 0.86, 'V': 1.30, 'Cr': 1.27, 'Mn': 1.21, 'Fe': 0.67, 'Co': 1.21, 'Ni': 0.64,} \\ & \text{'Cu': 0.55, 'Zn': 0.70, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,} \\ & \text{'Se': 1.17, 'Kr': 1.33, 'Xe': 0.00} \end{aligned} \quad (4)$$

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  $\phi$  в загальному випадку

апроксимується у вигляді обмеженої лінійної комбінації лінійно незалежних функцій (які можуть бути і не ортонормованими):

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

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

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

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

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
    'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 1.33, 'He' : 0.30,
    'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 1.30, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.30, 'K' : 1.30, 'Ca' : 1.30, 'Ti' : 1.30,
    'Sc' : 1.30, 'V' : 1.30, 'Cr' : 1.30, 'Mn' : 1.30, 'Fe' : 1.30, 'Co' : 1.30,
    'Ni' : 1.30, 'Cu' : 1.30, 'Zn' : 1.30, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
    'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00}
```

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

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 зверзу енергії основного стану, решта коренів в рамках варіаційного методу Рітца є оцінками зверху для енергії відповідних збуджених станів.