

# Зміст

---

<b>1 Багатоелектронні атоми</b>	<b>2</b>
1.1 Атом гелію . . . . .	2
1.2 Кореляційні ефекти . . . . .	5

# 1

## Багатоелектронні атоми

Опис електронної будови багатоелектронних атомів виявляється істотно складнішим завданням порівняно із завданням про воднеподібний атом. Річ у тім, що розв'язання квантовомеханічної задачі для атомів з довільним числом електронів вельми проблематичне і точне аналітичне розв'язання цієї задачі неможливе для числа електронів, що перевищує 1. Розв'язання рівняння Шредінгера для багатоелектронного атома (або молекули) — предмет галузі науки квантової хімії. Для отримання розв'язку рівняння Шредінгера або користуються чисельними розрахунками, або розвивають різні наближення.

### 1.1. Атом гелію

У цьому розділі ми розглянемо випадок атома з двома електронами, тобто випадок атома гелію. Гамільтоніан атома гелію можна записати в такому вигляді (рис. 1.1):

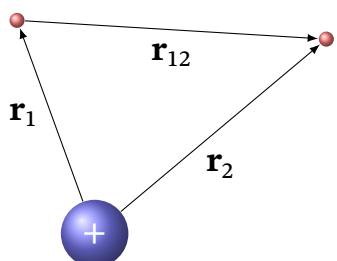


Рис. 1.1. Схематичне зображення атома Не

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (1.1)$$

Тут  $\hat{h}_1$  і  $\hat{h}_2$  — гамільтоніани кожного з електронів, що взаємодіють із центральним іоном із зарядом  $Z = 2$ ; третій член відповідає енергії взаємодії електронів один з одним. Обчислимо енергію цієї системи в основному стані.

### Теорія збурень

У нульовому наближенні вважатимемо, що двоелектронна хвильова функція є добутком одноелектронних хвильових функцій:

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2). \quad (1.2)$$

Таким чином, поки що ми *нехтуємо впливом одного електрона на хвильову функцію іншого електрона*. Для одноелектронної хвильової функції основного стану  $\varphi(\mathbf{r})$  запишемо:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \left( \frac{Z^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-Zr}.$$

Повна енергія в першому порядку теорії збурень дорівнює:

$$E^{(1)} = \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle, \quad (1.3)$$

де:

- $\psi_0$  — хвильова функція основного стану незбуреної системи;
- $\hat{V}$  — оператор збурення, який описує додаткову взаємодію (наприклад, електрон-електронну взаємодію в атомі гелію).

Для атома гелію оператор збурення  $\hat{V}$  має вигляд:

$$\hat{V} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|},$$

де  $\mathbf{r}_1$  та  $\mathbf{r}_2$  — координати першого та другого електронів.

Таким чином, перший порядок поправки до енергії обчислюється як:

$$E^{(1)} = \int \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Цей інтеграл можна спростити, використовуючи розклад потенціалу  $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$  за сферичними гармоніками або інші методи обчислення кулонівських інтегралів. Для атома гелію:

$$E^{(1)} = \frac{5}{8}Z.$$

Ця поправка враховує внесок електрон-електронної взаємодії в енергію основного стану атома гелію.

Енергія атома

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z$$

Підстановка чисельних значень дає такі результати. Якщо врахувати тільки два перших внески, тобто знехтувати кулонівським відштовхуванням електронів, то енергія дорівнює  $-108.8$  еВ, врахування всіх трьох внесків дає енергію  $-74.8$  еВ, тоді як експериментальне значення енергії дорівнює  $-78.9$  еВ. Очевидно, що нехтування кулонівським відштовхуванням електронів абсолютно не віправдане, однак і запропонований метод врахування відштовхування не цілком точний — використання першого порядку теорії збурень не цілком правомірне, оскільки внески в енергію — величини одного порядку.

## Варіаційний метод

Щоб «підправити» хвильову функцію, запишемо одноелектронну функцію в наступному вигляді:

$$\varphi(\mathbf{r}, \zeta) = \left( \frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\zeta r},$$

де  $\zeta$  — ефективний заряд. Сенс цієї формули полягає в тому, що наявність другого електрона частково екранує позитивний заряд атомного ядра: як і у випадку лужних металів, кожен електрон взаємодіє з атомним «остовом», заряд якого дорівнює ефективному заряду  $\zeta$ . Таким чином, крім відштовхування електронів ми враховуємо також вплив електронів на потенціал притягання до центрального іона. Обчислимо енергію системи при певному значенні  $\zeta$ :

$$E(\zeta) = -2Z\zeta + \zeta^2 + \frac{5}{8}\zeta.$$

Далі скористаємося варіаційним принципом квантової механіки. Для цього визначимо хвильову функцію, яка забезпечує мінімум функціоналу енергії:

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi d\mathbf{r} = 0$$

за умови виконання умови нормування:  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ . Тут  $\delta$  позначає варіацію, яку можна проводити як по хвильовій функції  $\psi$ , так і по  $\psi^*$ , інтегрування ведеться по всіх просторових координатах  $\mathbf{r}$ . При виконанні умови  $\delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 0$  ми отримуємо хвильову функцію, максимально близьку до істинної хвильової функції основного стану. У нашому випадку вигляд пробної хвильової функції задається виразом (2.10), і, таким чином, застосування варіаційного принципу еквівалентно умові на мінімум функції  $E(\zeta)$ :

$$\frac{dE(\zeta)}{d\zeta} = 0 \Rightarrow \zeta = Z - \frac{5}{16}.$$

Підстановка дає наступне значення енергії:

$$E = -2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2.$$

Чисельне значення цієї енергії  $-77,5$  еВ, що суттєво більше до експериментального значення. Таким чином, екранування заряду центрального іона другим електроном дає суттєву поправку до повної енергії.

## 1.2. Кореляційні ефекти

Електрони з повністю заповнених оболонок не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку: хімічні властивості атомів визначаються електронами зовнішньої оболонки — *валентними електронами*.

Атоми з одним валентним електроном — елементи першого періоду в таблиці Менделєєва. Ці елементи (за винятком водню) — лужні метали: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. На перший погляд, розв'язок рівняння Шредінгера для лужних металів має бути подібним до розв'язку для атома водню, тому що електрони внутрішніх оболонок досить компактно розташовані поблизу ядра, а валентний електрон рухається в сумарному полі атомного «остова», тобто в полі ядра й електронів із внутрішніх оболонок. У першому порядку мультипольного розкладання потенціал має вигляд

$$U(r) = -\frac{\zeta}{r}$$

де  $\zeta$  — ефективний заряд остова ефективний заряд остова. Однак слід врахувати, що валентний електрон збурює, а саме, поляризує атомний остов, наводячи на ньому ефективний дипольний момент. У результаті ефективний потенціал взаємодії з остовом змінюється, а співвідношення  $U(r) \sim -\frac{1}{r}$  порушується. Таким чином, потенціал спотворюється і відрізняється від кулонівського.

- де  $C_1$  — константа, що характеризує величину наведеного дипольного моменту. Як правило,  $\zeta$  обчислюють за простою формулою  $\zeta = Z - N$  (де  $N$  — число електронів остова), хоча існують і складніші варіанти апроксимації потенціалу остова. Звернемо увагу на те, що функціональна залежність від відстані для потенціалу  $C_1 \frac{\zeta e^2}{r^2}$  збігається з такою для відцентрового потенціалу  $\frac{\hbar}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}$ . Тому появу додаткового внеску в  $U(r)$  можна представити як перевизначення квантового числа  $l$ :

$$\frac{\hbar}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + C_1 \frac{\zeta e^2}{r^2} = \frac{\hbar}{2m_e} \frac{l^*(l^*+1)}{r^2}.$$

Звідки отримуємо за малих  $C_1$

$$l^* = l - \frac{m_e \zeta e^4}{\hbar \left( l + \frac{1}{2} \right)}. \quad (1.5)$$

Далі, візьмемо до уваги, що головне квантове число дорівнює ( $n = n_r + l + 1$ ), де  $n_r$  — радіальне квантове число, що виникає при поділу змінних у рівнянні Шредінгера. Будемо вважати, що при появі дипольної добавки до потенціалу число  $n_r$  не змінюється, тоді як  $l$  замінюється на  $l^*$ . Тоді головне квантове число змінюється таким чином:

$$n \rightarrow n^* = n_r + l^* + 1 = n - C_1 \frac{m_e \zeta e^4}{\hbar \left(l + \frac{1}{2}\right)} = n - \Delta_l.$$

Для розрахунку енергії скористаємося формулою для водородоподібного атома:

$$E = -Ry \frac{\zeta}{n^{*2}} = -Ry \frac{\zeta}{(n^2 - \Delta_l)}. \quad (1.6)$$

Таблиця 1.1. Дефект для основного терму лужних металів

Елемент	$n$	$\Delta_l$
Li	2	0.41
Na	3	1.37
K	4	2.23
Rb	5	3.20
Cs	6	4.13

Величина  $\Delta_l$  називається квантовим дефектом, ця поправка призводить, як і очікувалося, до зняття виродження за орбітальним моментом. Зазначимо, що зі зростанням  $l$  ця поправка зменшується, оскільки ймовірність знаходження валентного електрона поблизу атомного остова швидко зменшується, тобто  $C_1$ , і  $\Delta_l$  істотно зменшуються за величиною. Збудженні атоми лужних металів, у яких валентний електрон перебуває в стані з більшими  $n$  і  $l$ , називають *рідбергівськими атомами*. У рідбергівських атомах з хорошою точністю працюють формули для воднеподібних атомів.

Зазначимо, що при  $\Delta_l \neq 0$  енергія знижується порівняно з величиною  $E = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$ , оскільки положення валентного електрона через закони квантової механіки розподілене в просторі і валентний електрон деякою мірою «проникає» всередину деякою остовою. Величини квантових дефектів для низки випадків наведено в табл. 1.1.

## Література

---

1. 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.
2. 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).
3. Chemcraft: a graphical program for working with quantum chemistry computations. — URL: <http://www.chemcraftprog.com>.
4. Chemical Physics. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.chem-ph/recent>.
5. Computational Physics. — URL: <https://arxiv.org/list/physics.comp-ph/recent>.
6. Coosky A. Physical Chemistry: Quantum Chemistry and Molecular Interactions. — Pearson, 2014. — 603 с. — ISBN 978-0321814166.
7. 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).
8. Gaussian & GaussView Tutorial Videos. — URL: <https://gaussian.com/videos/>.
9. Handbook of Chemistry and Physics / за ред. D. R. Lide. — 90-е вид. — CRC Press, 2009. — 2760 с.
10. Hartree D. R. The Calculation of Atomic Structures. — Wiley, 1957.
11. Levine I. N. Quantum Chemistry. — 7th ed. — Pearson, 2014. — 714 p. — ISBN 978-0321803450.
12. Multiwfn: program for realizing electronic wavefunction analysis. — URL: <http://sobereva.com/multiwfn/>.

13. ORCA: An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package. — URL: [https://kofo.mpg.de/media/2/D19114521/4329011608/orca\\_manual-opt.pdf](https://kofo.mpg.de/media/2/D19114521/4329011608/orca_manual-opt.pdf).
14. 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).
15. 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).
16. Szabo A., Ostlund N. Modern Quantum Chemistry: Intro to Advanced Electronic Structure Theory. — Dover, 1996. — 481 p.
17. 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.
18. Вакарчук І. О. Квантова механіка. — 4-е вид. — ЛНУ, 2012. — ISBN 978-966-613-921-7.
19. Веселов М. Г. Элементарная квантовая теория атомов и молекул. — М. : Физматлит, 1962. — 216 с.
20. Гельман Г. Г. Квантовая химия. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 533 с. — ISBN ISBN 978-5-94774-768-3.
21. Дмитриев И. С. Симметрия в мире молекул. — Л. : Химия, 1976. — 128 с.
22. Дмитриев И. С. Электрон глазами химика. — 2-е изд. — Л. : Химия, 1986. — 228 с.
23. Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее. Развитие электронных представлений о природе химической связи. — М. : Атомиздат, 1980. — 160 с.
24. Коулсон Ч. Валентность. — М. : Мир, 1965. — 426 с.
25. 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.
26. Паулінг Л. Природа химической связи. — 2-е вид. — М. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947.
27. Пиментел Г., Спартли. Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. — М. : Мир, 1973. — 331 с.
28. Полинг Л. Общая химия. — М. : Мир, 1974. — 846 с.

29. 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).
30. Слєста Л. О., Іванов В. В. Квантова хімія. — Х. : Фоліо, 2007. — 443 с. — ISBN 978-966-8319-93-8.
31. Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М. : Мир, 2001. — 519 с.
32. Фано У., Фано Л. Физика атомов и молекул. — М. : Наука, 1980. — 656 с.
33. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. — 496 с. — ISBN 978-5-9963-0080-8.
34. Яцимирский К. Б., Яцимирский В. К. Химическая связь. — К. : Вища школа, 1975. — 303 с.
35. 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  $\text{\LaTeX} 2_{\varepsilon}$  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