

```
import sys, math
```

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

1013-1014

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 оператор
наближення 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** ψ

`import numpy as np`
Як врахувати нормування: вводимо множник Лагранжа λ :

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average radius to consider a bond 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
```

```
# "Handbook of Chemistry and Physics", 84th ed., 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': 0.90, 'K': 1.00, 'Ca': 0.75,
            'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.16, 'P': 1.02,
            '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, 'Ga': 0.95}
```

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 ϕ в загальному випадку

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

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

```
# 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 ϕ в загальному випадку

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

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

```
# 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, 'B' : 0.27, 'Na' : 1.02,
    'Mg' : 0.76, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.83, 'Mn' : 0.88, 'Se' : 0.61, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'Zr' : 0.60, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'Co' : 0.64,
    'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.46, '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 ϕ в загальному випадку

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

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

```
# 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' : 0.99, 'Si' : 1.17, 'K' : 1.38, 'Ca' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
    'Ti' : 0.86, 'V' : 0.71, 'Cr' : 0.99, 'Mn' : 0.97, '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 ϕ в загальному випадку

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

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

```
# 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 :

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

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):

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

```
# 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 $E = E(c_1, c_2, \dots, c_n)$ є:

| |
|---|
| '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': 0.73, '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) |

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):

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

```
# 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 :

$$\begin{aligned} & \text{'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30,} \\ & \text{'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02,} \\ & \text{'Mg': 0.72, 'Al': 1.10, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,} \\ & \text{'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.77, 'Fe': 0.71, 'Co': 0.64,} \\ & \text{'Ni': 0.55, 'Cu': 0.61, 'Zn': 0.66, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,} \\ & \text{'Se': 1.17, 'Kr': 1.14, 'Xe': 0.00} \end{aligned} \quad (4)$$

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 ϕ в загальному випадку

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

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

```
# 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.