

В. И. БАРАНОВСКИЙ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химическим специальностям*



Москва

Издательский центр «Академия»

2008

УДК 577.33/514.84(075.8)

ББК 22.314/24.5я73

Б242

Рецензенты:

профессор химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, д-р физ.-мат. наук *Н. Ф. Степанов*;
ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института химии
Санкт-Петербургского государственного университета *А. И. Панин*

Барановский В. И.

Б242 Квантовая механика и квантовая химия : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. И. Барановский. — М. : Издательский центр «Академия», 2008. — 384 с.

ISBN 978-5-7695-3961-9

Изложены современные методы расчета электронной структуры и свойств молекулярных систем, их электронных и колебательных спектров, механизмов реакций. Рассмотрены элементы теории процессов, сопровождающих электронное возбуждение молекул (фотохимические процессы, электронные и эмиссионные спектры, безызлучательные переходы), с учетом сложившихся тенденций в экспериментальных исследованиях.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химическим специальностям. Может быть полезно аспирантам и научным работникам.

УДК 577.33/514.84(075.8)
ББК 22.314/24.5я73

Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается

ISBN 978-5-7695-3961-9

© Барановский В. И., 2008

© Издательский центр «Академия», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние десятилетия квантовая химия из области занятий относительно небольшого числа теоретиков превратилась в инструмент, используемый широким кругом химиков-специалистов практически во всех областях химии: органической, неорганической, молекулярной спектроскопии, биохимии, электрохимии. Широкое распространение получили программные комплексы, работа с которыми благодаря повсеместному использованию персональных компьютеров стала возможной во многих научно-исследовательских центрах. Кроме того, существенно расширился арсенал вычислительных методов квантовой химии. В связи с этим стало недостаточно общего знакомства с основными методами и понятиями этой области знаний. Необходимо иметь четкое представление о задачах, для решения которых предназначены те или иные методы, и уметь выбрать те из них, которые необходимы и достаточны для достижения цели. В настоящем пособии описаны основные методы и приемы вычислительной квантовой химии, в том числе те, которые выходят за рамки обычного метода Хартри—Фока и позволяют учесть эффекты электронной корреляции.

В первом разделе изложены основы квантовой механики в объеме, необходимом для понимания методов и подходов, используемых в квантовой химии. Форма представления материала традиционная, восходящая к руководствам Д. И. Блохинцева, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица. Особо следует упомянуть «Курс квантовой механики для химиков» А. М. Мелешиной, который, с точки зрения автора, в части, касающейся собственно квантовой механики, нисколько не устарел и является вполне современным. В ходе развития квантовой механики был разработан целый ряд методов математического описания явлений квантовой химии, таких как метод вторичного квантования, диаграммная техника и др. Эти методы часто удобны в практических приложениях, однако вполне могут быть заменены традиционными математическими подходами. Поэтому математический аппарат, используемый в пособии, не выходит за рамки стандартного курса математики для высших учебных заведений.

Второй раздел посвящен описанию современных методов вычислительной квантовой химии. Детально изложен метод Харт-

ри — Фока — основа вычислительных методов; с него начинается любой расчет. Большое внимание уделено описанию базисных наборов, используемых в неэмпирических расчетах, и методам учета эффектов электронной корреляции. Именно разработка методов, описывающих электронную корреляцию, сделала возможным надежный расчет термохимических характеристик химических процессов, расчет потенциальных поверхностей, а, следовательно, описание механизмов химических реакций.

В третьем разделе рассмотрены особенности описания движения ядерной подсистемы, т. е. собственно химических реакций. Особенно важно учитывать эффекты, связанные с различными пересечениями потенциальных поверхностей, при описании поведения молекул в возбужденных состояниях, т. е. в фотохимических реакциях. Существенная роль этого явления была установлена экспериментально лишь в последнее десятилетие. Кроме того, здесь изложены основы метода волновых пакетов в применении как к исследованию фотохимических процессов (что дает возможность оценить временные масштабы последних), так и к электронной спектроскопии (поглощению и эмиссии света).

Автор выражает глубокую благодарность А. Н. Мурину и В. Ф. Братцеву, которые стояли у истоков создания кафедры квантовой химии Санкт-Петербургского государственного университета. Автор особенно признателен Н. Ф. Степанову и А. И. Панину за внимательное отношение к рукописи и ценные замечания, которые помогли в подготовке книги.

РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Глава 1

К ИСТОРИИ СТАНОВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

На границе XIX и XX в. в физике началось интенсивное исследование поведения и свойств микрочастиц (в качестве которых на этом этапе выступали атомы, электроны и световые кванты). Как известно, теория атомарного строения материи была сформирована в середине XIX в., а в 1897 г. Дж. Дж. Томсоном был открыт электрон. К этому же периоду относятся теория излучения абсолютно черного тела и эксперименты по спектрам газов и звезд. Первое направление привело М. Планка (1900) к представлению о том, что свет испускается и поглощается дискретными «порциями» — квантами, которое было положено А. Эйнштейном (1905) в основу теории фотоэффекта. Второе направление привело к обнаружению определенных закономерностей в энергиях (длинах волн) излучения (поглощения) атомарного водорода (И. Бальмер, 1885). К этому же времени относится открытие П. Зееманом (1896) расщепления спектральных линий в магнитном поле. В начале XX в. Э. Резерфордом (1911) на основе опытов по рассеянию α -частиц была предложена «планетарная» модель атома.

Перечисленные эксперименты и привлекаемые для их объяснения теоретические представления позволили сделать важные выводы относительно особенностей поведения объектов микромира.

1. Природа излучения двойственна: свет в одних случаях проявляет себя как волновое движение (явления дифракции и интерференции), а в других ведет себя подобно частицам (фотоэффект).

2. Энергетические состояния атомов дискретны, так что при изменении состояния атома поглощается или излучается свет с длиной волны (или энергией), определяемой разностью энергий этих состояний (Н. Бор, 1912).

В 1924 г. Луи де Бройль выдвинул гипотезу, согласно которой микрочастицы (прежде всего — электрон) обладают свойствами,

характерными для волнового движения, в частности им можно приписать длину волны λ , которая определяется их импульсом:

$$\lambda = h/(mv),$$

где m — масса частицы; v — скорость частицы; h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Этот вывод был подтвержден экспериментально Кл. Дэвиссоном и Л. Джермером (1927) в опытах по дифракции электронов на поверхности кристалла, а в дальнейшем — и в опытах по рассеянию более тяжелых частиц (атомов, нейтронов). Такое поведение микрочастиц противоречило сложившимся классическим теориям движения частиц и волн, утверждавшим, что объект может быть или волной, или частицей, но не тем и другим одновременно (хотя необходимо сразу же оговорить, что электрон проявляет свою корпускулярную или волновую природу в разных, а не в одном и том же, экспериментах в зависимости от созданных экспериментатором условий проведения опыта). Но дело было не только в ломке качественных представлений о природе микрочастиц. Оказалось, что теории, в которых делалась попытка количественного описания их движения, приводят к неприемлемым результатам. Нагляднее всего это видно из теории атома водорода, разработанной Н. Бором.

Согласно Н. Бору в атоме водорода электрон движется по замкнутым круговым орбитам, но разрешены только такие орбиты, радиус r которых определяется из требования, чтобы момент количества движения электрона удовлетворял соотношению

$$mv r = \frac{nh}{2\pi},$$

где m — масса электрона; v — скорость электрона; h — постоянная Планка; n — целое число ($n = 1, 2, 3, \dots$).

Н. Бор постулировал, что при движении по такой орбите электрон не излучает электромагнитной энергии. Очевидно, что для стабильного движения по указанной орбите необходимо, чтобы сила притяжения электрона к ядру уравновесила бы центростремительную силу:

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r},$$

где e — заряд электрона.

Отсюда получаем выражение для радиусов разрешенных орбит

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2},$$

Таким образом, электрон может двигаться по орбитам, радиусы которых относятся как квадраты целых чисел. При этом радиус первой орбиты равен

$$a = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

Поскольку потенциальная энергия равна $V = -e^2/r$, а кинетическая энергия — $T = mv^2/2 = e^2/(2r)$, то полная энергия составит

$$E = T + V = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2}.$$

При переходе с более удаленной орбиты на более близкую к ядру ($n_2 < n_1$) электрон излучает световой квант энергией

$$\hbar v = E_1 - E_2 = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

где v — частота испускаемого излучения, равная

$$v = A \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$

Здесь A — постоянная, рассчитываемая по формуле

$$A = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}.$$

Вместо частоты излучения можно рассчитать длину волны (или точнее — обратную ей величину, которую называют *волновым числом*) по формуле

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right),$$

где R — постоянная Ридберга, равная

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c}.$$

При $n_2 = 2$ приходим к формуле Бальмера для частот спектральной серии, предложенной им ранее. Так, для $n_1 = 6$ получаем $1/\lambda = 24,378 \text{ см}^{-1}$ или $\lambda = 410,2 \text{ нм}$; действительно, такоё излучение присутствует в спектре испускания атомарного водорода.

Таким образом, расчет очень хорошо согласуется с экспериментом; более того, получено теоретическое выражение для постоянной Ридберга. Эти достижения обусловили большую популярность теории атома водорода Бора, несмотря на целый ряд ее недостатков.

Начнем с того, что теория Бора была основана на постулате о движении электрона вокруг ядра без потерь энергии на излучение, что само по себе нуждается в объяснении. С течением времени выяснилось, что несмотря на проведенную А. Зоммерфельдом детализацию теории Бора (введение эллиптических орбит), последняя оказалась неспособной описать целый ряд физических явлений, таких как спектры многоэлектронных атомов (расчет которых стал возможным лишь в последние десятилетия) и химическая связь. Так, попытки В. Паули и К. Ниссена провести расчет устойчивой одноэлектронной системы — молекулярного иона водорода — привели к тому, что в рамках теории Бора эта система оказалась нестабильной. Не увенчались успехом из-за непреодолимых трудностей и расчеты молекулы водорода. Причина заключается главным образом в том, что теория Бора оставалась по своей сути классической механикой, искусственно дополненной некоторыми постулатами и использующей модели движения, свойственные объектам гораздо больших масштабов (движение электрона по орбитам как аналог движения планет вокруг Солнца). Таким образом, появилась необходимость построения совершенно новой механики, учитывающей особенности микромира, такой чтобы все результаты, полученные, например, для атома водорода, следовали бы из основных посылок теории без использования дополнительных соображений, привлеченных специально для решения данной проблемы. Задача создания новой механики была решена в поразительно короткий срок.

Установленные экспериментально свойства объектов микромира (прежде всего, дискретность энергетических уровней) позволяют выбрать тот математический аппарат, который наиболее адекватен для построения новой механики. Очевидно, что физическим величинам, принимающим дискретный ряд значений, должны соответствовать математические объекты, которые имеют такие же свойства. Такие структуры хорошо известны — это операторы. Кстати, в истории физики неоднократно обнаруживалось, что когда появлялась необходимость в новом подходе, оказывалось, что требуемый математический аппарат уже разработан математиками — часто в связи с решением совершенно других задач.

Создание квантовой механики связано с именами В. Гейзенберга (1925) и Э. Шредингера (1926). В основе аппарата квантовой механики Гейзенберга лежала техника операций с матрицами, в то время как Э. Шредингер работал с волновым дифференциальным

уравнением, носящим его имя. Некоторое время эти две механики существовали параллельно, однако достаточно быстро выяснилось, что за разными по форме представлениями лежит одна и та же физическая теория. Более того, было показано, каким образом осуществить переход от одного представления к другому. В настоящее время существует единая квантовая механика.

К середине 1920-х гг. было обнаружено еще одно фундаментальное свойство электрона как элементарной частицы. В 1925 г. Дж. Уленбеком и С. Гаудсмитом была выдвинута гипотеза о наличии у электрона собственного момента количества движения — спина. Эта гипотеза была основана на анализе тонкой структуры спектров многоэлектронных атомов. Подтверждением гипотезы послужили проведенные ранее опыты О. Штерна и В. Герлаха (1922), в которых пучок атомов серебра при прохождении через неоднородное магнитное поле расщеплялся на два пучка. Этот факт становится понятным, если принять, что электрон обладает взаимодействующим с полем магнитным моментом, имеющим две проекции на выделенную ось. В свою очередь магнитный момент связан с собственным моментом количества движения, внутренне присущим электрону и не связанному с движением вокруг какого-либо центра. Этот собственный момент импульса электрона был назван *спином*. Для описания состояния электрона нужно указывать значение его проекции. Это достигается путем введения в волновую функцию в дополнение к трем пространственным координатам четвертой — спиновой.

Основным достижением конца 1920-х — начала 1950-х гг. можно считать разработку основных концепций и качественных подходов к анализу и объяснению природы химических связей. Отметим лишь формирование таких понятий, как молекулярные орбитали, гибридизация, резонанс, электроотрицательность. Некоторые из них послужили основой современных вычислительных методов, а другие до сих пор активно используются при обсуждении как экспериментальных данных, так и результатов расчетов.

Квантовая химия наших дней — преимущественно вычислительная квантовая химия. Подавляющее большинство работ, которые можно отнести к данной области знания, посвящено расчетам свойств молекулярных систем, геометрической структуры молекул, их спектров и термохимических характеристик, потенциальных поверхностей как основного, так и возбужденных состояний, что позволяет на теоретическом уровне обратиться к основной задаче химической науки — изучению превращений химических соединений, энергетики этих процессов и их механизмов. Это не означает, что развитие качественных концепций становится ненужным: они по-прежнему служат в качестве ориентиров в море фактов, помогают планированию расчетов и по-

зволяют более глубоко понять, что собственно и почему получается в расчетах. Во многих случаях новые расчетные схемы позволяют по-новому взглянуть на традиционные химические концепции, придать им большую строгость и количественную интерпретацию (см. гл. 18, посвященную методу функционала плотности).

Вычислительные методы квантовой химии можно разделить на три класса: неэмпирические, полуэмпирические и метод функционала плотности. Неэмпирические методы часто обозначают термином *ab initio*, что означает «с самого начала». В таких расчетах не используют параметры, извлеченные из экспериментальных данных. В полуэмпирических методах в уравнения включены параметры, прямо заимствованные из эксперимента или подобранные таким образом, чтобы расчет некоторого набора реперных соединений наилучшим образом воспроизводил экспериментальные данные по свойствам этих соединений. Метод функционала плотности занимает промежуточное положение, так как использует ряд параметров, аппроксимирующих результаты теоретических расчетов свойств электронного газа.

Если считать, что рождение квантовой химии следует отнести к появлению работы В. Гайтлера и Ф. Лондона, посвященной расчету молекулы водорода, то эта наука с самого начала исходила из неэмпирического подхода. Однако практическим расчетным методом долгое время (почти тридцать лет) был метод Хюккеля, разработанный для изучения сопряженных органических молекул. Начало практического применения неэмпирических методов относится к началу 1950-х гг. — времени появления метода Рутана. Среди пионеров применения этого метода следует отметить С. Ф. Бойса, Б. Рэнзила и Р. Малликена, под руководством которых исследователями «чикагской группы» была начата разработка программ для неэмпирических расчетов и выполнены массовые расчеты относительно простых систем (в частности, линейных молекул). К концу 1960-х гг. относится начало работы группы Э. Клементи, автора весьма мощных для того времени программ. Особую известность получил цикл его работ, в которых впервые методами *ab initio* были выполнены исследования гидратации ионов металлов.

Середина 1960-х гг. ознаменована появлением серии полуэмпирических методов, разработанных под руководством Дж. Попла. Эти методы приобрели большую популярность, впервые позволив на полуколичественном уровне исследовать электронную структуру и свойства молекул различных типов, в основном построенных из легких атомов. Благодаря появлению достаточно доступных программ, реализующих эти методы, квантовохимические расчеты впервые стали доступны широкому кругу исследователей, работающих в разных областях химии. Полуэмпирические методы, а точнее — результаты эволюции этой ветви квантовой химии,

широко используют до сих пор (в частности, в квантовой биохимии).

В начале 1970-х гг. появились первые версии программного комплекса GAUSSIAN, ориентированного на то, что им будут пользоваться не только химики-теоретики, но и экспериментаторы. Обращение с программой существенно облегчала структура файлов с входными данными, где требовалось лишь символически обозначить желаемый метод расчета (и конечно данные о геометрической структуре молекулы). Комплекс GAUSSIAN систематически расширялся за счет включения новых, все более рафинированных расчетных схем. В настоящее время функционирует версия GAUSSIAN03. Значение работы, проведенной создателями этой программы, для внедрения квантовохимических методов в практику химических исследований трудно переоценить. Не случайно Дж. Попл, который с самого начала своей научной деятельности стремился к тому, чтобы сделать квантовую химию работающим инструментом химических исследований, в 1998 г. был удостоен Нобелевской премии по химии.

В России широкое применение неэмпирических методов совпадает с началом 1990-х гг., со временем появления программного комплекса GAMESS. Этот программный комплекс также содержит основные методы неэмпирической квантовой химии, но в отличие от GAUSSIAN предоставляется пользователям бесплатно.

В заключение назовем имена исследователей, внесших заметный вклад в развитие и внедрение квантовой химии в практику химических исследований: Г. Гельман, Я. К. Сыркин, И. Б. Берсукер, М. Е. Дяткина, Р. Малликен, Р. Мак-Вини, С. Ф. Бойс, Дж. Попл, Р. Парр, Г. Ф. Шефер, Э. Клементи, Р. Бартлетт, Дж. Палдус, П. Пулаи, Б. Рус, К. Зигбан, А. Вейар, Н. Хэнди, Е. Беренде, П. фон Шлейер, М. Дюпюи, К. Морокума, В. Годдард, Я. Алмлэф, Э. Дэвидсон.

Контрольные задания

1. Рассчитайте радиус боровской орбиты электрона для $n = 3$.
2. Найдите значение постоянной Ридберга.
3. Вычислите частоту излучения для перехода между состояниями атома водорода с главными квантовыми числами $n_1 = 3$, $n_2 = 1$.
4. Вычислите длины волн первых трех спектральных линий серии Бальмера атомарного водорода.
5. В чем разница между теориями Э. Шрёдингера и В. Гейзенberга?

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

2.1. Постулаты квантовой механики

В основе квантовой механики лежит несколько постулатов. В данном разделе они будут кратко сформулированы, в дальнейшем содержащиеся в них понятия будут разъяснены подробнее.

1. Состояние квантово-механической системы полностью описывается *волновой функцией* $\Psi(\vec{R}, t)$ от координат (\vec{R}) частиц, входящих в систему, и времени (t) .

2. Изменение волновой функции во времени описывается *уравнением Шрёдингера*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{R}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{R}, t), \quad (2.1)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона; $\hbar = h/(2\pi) \approx 1,0546 \cdot 10^{-34}$ Дж · с.

3. Каждой наблюдаемой физической величине в квантовой механике сопоставляется линейный эрмитов (самосопряженный) оператор.

4. При измерении физической величины F , с которой ассоциирован оператор \hat{F} , будут наблюдаться только такие значения, которые совпадают с собственными значениями f оператора \hat{F} , удовлетворяющими уравнению

$$\hat{F}\Psi(\vec{R}, t) = f\Psi(\vec{R}, t).$$

5. Математическое ожидание (среднее значение) \bar{F} величины F для системы, находящейся в состоянии, описываемом волновой функцией Ψ , определяется следующим образом:

$$\bar{F} = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau.$$

Здесь и далее символом * обозначены комплексно-сопряженные величины.

2.2. Волновая функция

Одним из основных понятий квантовой механики является волновая функция. Эта функция описывает состояние системы — зная ее, можно определить все физические величины, характеризующие состояние системы. Естественно, имеет смысл говорить лишь о тех характеристиках системы, которые могут быть определены экспериментально при заданных условиях. В квантовой химии рассматривают системы, состоящие из атомных ядер и электронов. Поэтому волновая функция должна зависеть от координат как атомных ядер, так и электронов. Для нас наибольший интерес представляет *электронная волновая функция*, с которой мы и начнем рассмотрение; такая функция описывает состояние электронной системы в атоме или молекуле и зависит от координат электронов. Волновая функция, описывающая ядерное движение, будет введена далее. С самого начала мы будем различать одноэлектронные (характеризующие состояния одного электрона) и многоэлектронные волновые функции.

Волновая функция одноэлектронной системы. Волновую функцию электрона обычно обозначают ψ . Данная функция зависит от координат рассматриваемого электрона: трех пространственных, спиновой, под которой понимают проекцию спина данного электрона (см. гл. 1) на ось z , и от времени. Мы будем обозначать *спиновую переменную*, которая может принимать два значения: $+1/2$ и $-1/2$, буквой σ . Таким образом, одноэлектронная функция записывается как $\psi(x, y, z, \sigma, t)$. Физический смысл имеет не сама волновая функция, а квадрат ее модуля (в общем случае волновая функция — комплексная величина):

$$dw = |\psi(x, y, z, \sigma, t)|^2 d\tau.$$

Эта запись расшифровывается следующим образом: dw — вероятность нахождения электрона с проекцией спина σ в момент времени t в элементарном объеме $d\tau$, расположенному вблизи точки с координатами (x, y, z) . Сам квадрат модуля волновой функции представляет собой плотность вероятности, т. е. вероятность, отнесенную к единице объема. Очевидно, что выбор системы координат (чаще всего используют декартову или сферическую систему координат) не имеет принципиального значения и обусловлен решаемой задачей.

Такая вероятностная трактовка волновой функции имеет ряд следствий. Поскольку вероятность не может быть больше единицы, волновая функция должна принимать лишь *конечные* значения. Кроме того, волновая функция должна быть *однозначной*: для электрона не может быть одновременно двух разных вероятностей нахождения в некотором объеме. Наконец, волновая функция долж-

на быть *непрерывной* (т. е. у функции должна существовать по крайней мере первая производная).

Просуммировав вероятности нахождения электрона во всех элементарных объемах, охватывающих все пространство, мы получим вероятность нахождения электрона где-то в пространстве. Если электрон существует, то эта вероятность равна единице:

$$\int \psi^*(x, y, z, \sigma) \psi(x, y, z, \sigma) d\tau = 1. \quad (2.2)$$

Символ $d\tau$ введен здесь и будет использован в дальнейшем для того, чтобы показать, что интегрирование проводится как по пространственным, так и по спиновым переменным. В последнем случае интегрирование фактически заменяется суммированием (подробнее см. гл. 7).

Интеграл в выражении (2.2) будет иметь конечное значение лишь в том случае, если волновая функция на бесконечности обращается в нуль, что соответствует *финитному* движению электрона. Для квантовой химии это достаточно очевидное условие, так как электрон в атоме или молекуле находится в ограниченной области пространства вблизи от ядерного остова системы. В случае свободного движения электрона необходимо использовать другие условия нормировки.

Как мы увидим далее, во все формулы для расчета физических величин волновая функция, как и в формуле (2.2), входит в квадратичной форме. Поэтому волновая функция всегда определена с точностью до знака (точнее — с точностью до произвольного фазового множителя $e^{i\delta}$).

Волновая функция многоэлектронной системы. Волновая функция многоэлектронной системы зависит от координат и спинов всех N электронов системы и от времени:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t).$$

В литературе используют сокращенную запись $\Psi(1, 2, 3, \dots, N)$, в которой под каждым числом подразумевают четыре координаты соответствующего электрона. В случае многоэлектронной системы вероятностная трактовка волновой функции формулируется следующим образом:

$$dW = |\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t)|^2 \times \\ \times d\nu_1 d\nu_2 \dots d\nu_N.$$

Величина dW представляет собой вероятность того, что в момент времени t электрон номер 1 с проекцией спина σ_1 находится в элементарном объеме $d\nu_1$ вблизи точки с координатами (x_1, y_1, z_1) , электрон номер 2 с проекцией спина σ_2 находится в элементарном объеме $d\nu_2$ вблизи точки с координатами (x_2, y_2, z_2) , ..., а электрон номер N с проекцией спина σ_N находится в элементар-

ном объеме $d\nu_N$ вблизи точки с координатами (x_N, y_N, z_N) . В отличие от случая одноэлектронной системы вероятность нахождения электрона в какой-либо конкретной точке пространства является условной, так как она зависит от того, где в данный момент времени расположены остальные электроны. Говорят, что движение электронов скоррелировано, а связанные с этим эффекты называют корреляционными. Эти эффекты будут подробно рассмотрены в гл. 17.

2.3. Операторы

В квантовой механике каждой физической величине сопоставляют некий оператор. *Оператор* — это правило или закон, по которому устанавливается соответствие между двумя числовыми последовательностями. Мы начнем с того случая, когда эти числовые последовательности сплошные, более конкретно — когда они являются некоторыми функциями ψ и ϕ . На практике оператор рассматривают как определенное действие или указание на то, какие действия соответствуют данному оператору. Если выполняется равенство $\psi = \hat{F}\phi$, то говорят, что функция ψ есть результат действия оператора \hat{F} на функцию ϕ или что оператор \hat{F} переводит функцию ϕ в функцию ψ . Для того чтобы полностью охарактеризовать оператор, необходимо указать его *область определения*, т. е. то множество (класс) функций, на которые он действует.

Приведем некоторые примеры.

Если функция $\psi(x) = \hat{A}\phi(x) = a\phi(x)$, то оператор \hat{A} — это оператор умножения на число. Если $\psi(x) = \hat{A}\phi(x) = x\phi(x)$, то действие оператора \hat{A} сводится к умножению функции на аргумент ($\hat{A} = x$). Производная $\phi'(x)$ есть результат действия оператора дифферен-

цирования на функцию $\phi(x)$: $\hat{A} = \frac{d}{dx}$.

Оператор может также представлять последовательность нескольких действий (например, математических операций). Так,

действие оператора $\hat{A} = x \frac{d}{dx}$ на функцию заключается в том, что сначала находят производную этой функции и результат действия умножают на x . Этот оператор можно рассматривать как пример произведения операторов.

Действие произведения двух операторов $\hat{A}\hat{B}$ на функцию ϕ выполняется следующим образом: сначала на функцию действует тот оператор, который стоит справа, т. е. оператор \hat{B} , результатом

действия которого является новая функция ψ ($\psi = \hat{B}\phi$). После этого на новую функцию ψ действует оператор \hat{A} : $\hat{A}\phi = \hat{A}\hat{B}\phi$. Действие произведения большего числа операторов $\hat{A}\hat{B}\hat{C}\dots\hat{F}$ определяется аналогичным образом, т. е. сначала действует оператор, который стоит в правом конце цепочки, затем — стоящий на одну позицию левее и т. д.

Произведение n одинаковых операторов записывают сокращенно как \hat{A}^n (так, $\hat{A}\hat{A} = \hat{A}^2$).

Определим сумму и разность операторов следующим образом:

$$(\hat{A} \pm \hat{B})\phi(x) = \hat{A}\phi(x) \pm \hat{B}\phi(x).$$

Операторное равенство $\hat{A} = \hat{B}$ означает, что эти операторы имеют общую область определения и результат их действия на одну и ту же функцию одинаков:

$$\hat{A}\phi(x) = \hat{B}\phi(x) = \psi.$$

При этом вид операторов \hat{A} и \hat{B} может быть совершенно различным, равенство $\hat{A} = \hat{B}$ лишь отражает одинаковый результат их действия.

Часто операторное равенство $\hat{A} = \hat{B}$ записывают в виде $(\hat{A} - \hat{B}) = 0$. Этую запись нужно понимать так: результат действия на некоторую функцию ϕ разности равных операторов \hat{A} и \hat{B} такой же, как результат умножения этой функции на нуль $((\hat{A} - \hat{B})\phi = 0 \cdot \phi)$.

Результат действия произведения операторов зависит от их порядка в произведении. Так, если оператор $\hat{A} = x$, а оператор

$\hat{B} = \frac{d}{dx}$, то результатом действия оператора $\hat{A}\hat{B} = x \frac{d}{dx}$ на функцию ϕ будет $x \frac{d\phi}{dx}$,

а результатом действия оператора $\hat{B}\hat{A} = \frac{d}{dx}x$ будет

$$\frac{d}{dx}x\phi = \frac{d}{dx}(x\phi) = \phi + x \frac{d\phi}{dx}.$$

Таким образом, имеем

$$\left(\frac{d}{dx}x - x \frac{d}{dx} \right)\phi = \phi + x \frac{d\phi}{dx} - x \frac{d\phi}{dx} = \phi$$

и результат действия оператора $\left(\frac{d}{dx}x - x \frac{d}{dx} \right)$ таков же, как результат умножения на единицу:

$$\left(\frac{d}{dx}x - x \frac{d}{dx} \right) = 1.$$

Оператор вида $(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})$ называют коммутатором операторов \hat{A} и \hat{B} и сокращенно обозначают $[\hat{A}, \hat{B}]$. Если $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, то говорят, что операторы \hat{A} и \hat{B} коммутируют; если $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, то операторы не коммутируют. Как видно, операторы x и d/dx не коммутируют.

Если $\hat{A}\phi = \phi = 1 \cdot \phi$, то оператор называют единичным; будем обозначать его буквой I . Если произведение операторов \hat{A} и \hat{B} равно I , то оператор \hat{B} является обратным по отношению к оператору \hat{A} : $\hat{B} = \hat{A}^{-1}$. При этом $\hat{A} \cdot \hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1} \cdot \hat{A} = I$. Используют интегральную запись единичного оператора:

$$\int_{\alpha}^{\beta} E(x, t)a(t)dt = a(x).$$

Единичное ядро $E(x, t)$ записывают в виде $\delta(x - t) = \delta(t - x)$. Дельта-функция $\delta(x - t)$ равна нулю везде, кроме точки $x = t$, где дельта-функция становится бесконечной и притом такой, что

$$\int_{\alpha}^{\beta} \delta(x - t)dt = 1.$$

Часто эту функцию называют дельта-функцией Дирака.

Операторы могут иметь векторный характер (векторные операторы). Примером может служить оператор ∇ (набла), который определяется следующим образом:

$$\nabla = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z},$$

где $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль осей координат.

Действие оператора ∇ на функцию $f(x, y, z)$ записывается как

$$\nabla f = \vec{i} \frac{\partial f}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial f}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Произведение двух векторных операторов определяется как скалярное произведение векторов, например

$$\nabla^2 \equiv \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

где Δ — оператор Лапласа.

В квантовой механике особое место занимают операторы, относящиеся к классу линейных самосопряженных операторов. Оператор \hat{F} является линейным, если выполняется равенство

$$\hat{F}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2) = c_1\hat{F}\phi_1 + c_2\hat{F}\phi_2.$$

Легко показать, что оператор дифференцирования является линейным, а операторы возведения в степень и извлечения корня — нелинейными. В дальнейшем, если не имеется особых оговорок, мы будем полагать, что рассматриваемые операторы линейны.

Оператор \hat{L} называют *самосопряженным*, или *эрмитовым*, если выполняются следующие интегральные равенства:

$$\begin{aligned} \int \Psi_i^*(x) \hat{L} \Psi_k(x) dx &= \int \Psi_k(x) \hat{L}^* \Psi_i^*(x) dx = \\ &= \int \Psi_k(x) (\hat{L} \Psi_i(x))^* dx = \left(\int \Psi_k^*(x) \hat{L} \Psi_i(x) dx \right)^*. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Здесь x — вся совокупность независимых переменных, от которых зависят функции $\Psi_m(x)$; интегрирование ведется по всей области изменения этих переменных.

Оператор \hat{L}^* , комплексно сопряженный оператору \hat{L} , определяется следующим образом: если в операторе \hat{L} имеется мнимая единица, то перед ней меняется знак, а вещественные операторы остаются без изменений.

Проверим, будут ли выполняться эти равенства для оператора

$\frac{d}{dx}$. Будем полагать, что функции $\Psi_m(x)$, входящие в интеграл, нормированы к единице, следовательно равны нулю при $x \rightarrow \pm\infty$. Интегрируя по частям, получим

$$\begin{aligned} \int \Psi_i^*(x) \frac{d}{dx} \Psi_k(x) dx &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) \frac{d\Psi_k(x)}{dx} dx = \Psi_i^*(x)\Psi_k(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = - \left(\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \frac{d}{dx} \Psi_i(x) dx \right)^*. \end{aligned}$$

Таким образом, равенство (2.3) не выполняется. Изменим теперь оператор, введем в него мнимую единицу:

$$\begin{aligned} \int \Psi_i^*(x) i \frac{d}{dx} \Psi_k(x) dx &= \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) i \frac{d\Psi_k(x)}{dx} dx = \Psi_i^*(x)\Psi_k(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) i \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} dx = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \left(-i \frac{d\Psi_i^*(x)}{dx} \right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k(x) \left(i \frac{d}{dx} \Psi_i(x) \right)^* dx = \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_k^*(x) i \frac{d}{dx} \Psi_i(x) dx \right)^*. \end{aligned}$$

В данном случае равенство (2.3) выполняется, т. е. оператор $i \frac{d}{dx}$

эрмитов. Таким образом, свойство самосопряженности оператора может зависеть от того, является ли он комплексным или вещественным.

2.4. Собственные функции и собственные значения операторов

Если при действии оператора \hat{F} на функцию $\phi(x)$ получается та же функция, умноженная на некоторый множитель:

$$\hat{F}\phi(x) = f\phi(x), \quad (2.4)$$

то говорят, что функция $\phi(x)$ является *собственной функцией* оператора \hat{F} , принадлежащей *собственному значению* (или *собствен-*

ному числу) f . Если собственному значению f соответствует больше одной собственной функции, то собственное значение f называют вырожденным, а число g линейно независимых собственных функций $\phi_i(x)$ ($i = 1, \dots, g$) называют *кратностью вырождения*.

Совокупность собственных значений f определяет спектр оператора. Если набор величин f образует непрерывный ряд, то спектр будет непрерывным (сплошным); в случае если набор f дискретен, то и спектр будет дискретным. Может быть и смешанный случай, т.е. в некоторой области спектр дискретен, а в другой — непрерывен.

Равенство (2.4) можно рассматривать как уравнение нахождение собственных функций и собственных значений оператора \hat{F} . Например, решениями уравнения

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = a^2 \phi(x)$$

являются функции e^{ax} и e^{-ax} (считая, что $a > 0$). Однако при решении физических задач часто необходимо принять во внимание наличие некоторых дополнительных условий (границных, начальных или каких-либо иных, отражающих специфику данной задачи). Так, если в уравнении под функцией $\phi(x)$ имеют в виду волновую функцию некоторой системы, то необходимо учесть требование конечности волновой функции. Это приводит к тому, что для области $x > 0$ приемлемым решением является e^{-ax} (функция e^{ax} неограниченно возрастает при увеличении x).

Рассмотрим еще один пример. Найдем собственные функции и собственные значения оператора $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ (как будет показано далее, это оператор проекции момента импульса на ось z). Здесь ϕ — угловая переменная сферической системы координат, которая может изменяться в пределах от 0 до 2π . При этом, очевидно, значения $\phi = 0$ и $\phi = 2\pi$ соответствуют одной и той же точке. Потребовав, чтобы решения уравнения

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi = a\psi \quad (2.5)$$

были однозначными, получим следующие граничные условия: $\psi(0) = \psi(2\pi)$.

Решением уравнения является функция $e^{ia\phi/\hbar}$. Учитывая граничные условия, получим $e^{ia \cdot 0} = 1 = e^{ia \cdot 2\pi/\hbar}$, что возможно лишь в том случае, если a/\hbar — целое число. Обозначив это число буквой m , запишем решения уравнения (2.5) в виде $\psi_m(\phi) = e^{im\phi}$ ($m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$). Собственные значения оператора $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ равны $m\hbar$,

т.е. спектр дискретен, число же собственных значений бесконечно. Индекс m при собственных функциях $\psi_m(\phi)$ введен для удобства, чтобы можно было различать функции, принадлежащие разным собственным значениям. Эти индексы называют *квантовыми числами*. В данном случае квантовые числа фактически нумеруют собственные функции, однако они играют и другую роль: поскольку квантовые числа m связаны с собственными значениями равенством $a = m\hbar$, то по заданному значению квантового числа можно определить (вычислить), чему равны собственные значения оператора.

Число собственных значений и собственных функций зависит от природы оператора и может быть конечным (например, у оператора число проекций спина одного электрона на ось z равно двум) или бесконечно большим.

В квантовой механике встречаются конструкции, в которых оператор стоит в показателе степени. Как действуют такие операторы, можно пояснить на примере оператора $e^{a\hat{A}}$. Разложим оператор $e^{a\hat{A}}$ в ряд, используя формулу для экспоненты $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$. В результате получим ряд, в котором оператор \hat{A} и операторы \hat{A}^n будут действовать на функцию обычным образом:

$$e^{a\hat{A}}\phi(x) = I\phi(x) + a\hat{A}\phi(x) + \frac{a^2\hat{A}^2}{2!}\phi(x) + \frac{a^3\hat{A}^3}{3!}\phi(x) + \dots$$

Если $\phi(x)$ — собственная функция оператора \hat{A} ($\hat{A}\phi(x) = \alpha\phi(x)$), то результат действия оператора $e^{a\hat{A}}$ можно свернуть, записав его снова в виде экспоненты

$$\begin{aligned} e^{a\hat{A}}\phi(x) &= I\phi(x) + a\hat{A}\phi(x) + \frac{a^2\hat{A}^2}{2!}\phi(x) + \frac{a^3\hat{A}^3}{3!}\phi(x) + \dots = \\ &= \phi(x) + a\alpha\phi(x) + \frac{a^2\alpha^2}{2!}\phi(x) + \frac{a^3\alpha^3}{3!}\phi(x) + \dots = \\ &= \left(1 + a\alpha + \frac{a^2\alpha^2}{2!} + \frac{a^3\alpha^3}{3!} + \dots\right)\phi(x) = e^{a\alpha}\phi(x). \end{aligned}$$

В случае если гамильтониан не зависит от времени, формальное решение уравнения Шредингера может быть записано в виде

$$\psi(t) = e^{-i\hat{H}_t/\hbar}\psi(0).$$

Таким образом, изменение состояния системы можно рассматривать как действие на волновую функцию оператора $e^{-i\hat{H}_t/\hbar}$, который называют *оператором эволюции*, или *пропагатором*.

2.5. Теоремы о собственных значениях и собственных функциях эрмитовых операторов

Собственные значения и собственные функции эрмитовых операторов имеют ряд важных свойств.

1. Собственные значения эрмитовых операторов вещественны.

Пусть $\Psi_n(x)$ — собственная функция оператора \widehat{F} , принадлежащая его собственному значению f_n , тогда

$$\int \Psi_n^*(x) \widehat{F} \Psi_n(x) dx = f_n \int \Psi_n^*(x) \Psi_n(x) dx = f_n.$$

С другой стороны, этот интеграл равен своей комплексно-сопряженной величине

$$\int \Psi_n^*(x) \widehat{F} \Psi_n(x) dx = (\int \Psi_n^*(x) \widehat{F} \Psi_n(x) dx)^* = (f_n)^*.$$

Таким образом, $f_n = (f_n)^*$, что и требовалось доказать.

2. Собственные функции эрмитовых операторов ортогональны:

$$\int \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) dx = 0, \text{ если } i \neq k.$$

Докажем сначала это свойство для случая, когда функции принадлежат разным собственным значениям:

$$\widehat{F} \Psi_i(x) = f_i \Psi_i(x); \quad \widehat{F} \Psi_k(x) = f_k \Psi_k(x)$$

или

$$(\widehat{F} \Psi_k(x))^* = f_k^* \Psi_k^*(x), \quad f_i \neq f_k.$$

Поскольку \widehat{F} — эрмитов оператор, должны выполняться следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \int \Psi_k^*(x) \widehat{F} \Psi_i(x) dx &= f_i \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx, \\ \int \Psi_i(x) (\widehat{F} \Psi_k(x))^* dx &= f_k^* \int \Psi_i(x) \Psi_k^*(x) dx = \\ &= \int \Psi_k^*(x) \widehat{F} \Psi_i(x) dx = f_k \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx. \end{aligned}$$

Вычитая второе равенство из первого, получаем

$$(f_i - f_k) \int \Psi_k^*(x) \Psi_i(x) dx = 0. \quad (2.6)$$

Однако поскольку $f_i \neq f_k$, то должен быть равен нулю интеграл $\int \Psi_i^*(x) \Psi_k(x) dx$, что и завершает доказательство теоремы.

Очевидно, что в случае если обе функции принадлежат одному и тому же собственному значению, приведенное доказательство не имеет силы, так как равенство (2.6) выполняется независимо от того, чему равен стоящий в левой части равенства интеграл. Поэтому в случае вырождения собственные функции оператора \widehat{F} могут оказаться и неортогональными. Однако эти функции обладают следующим важным свойством: их произвольная линейная комбинация также является собственной функцией оператора \widehat{F} , принадлежащей тому же собственному значению. Действительно, пусть собственному значению оператора \widehat{F} , равному f_i , принадлежит n собственных функций ψ_{ik} : $\widehat{F} \psi_{ik} = f_i \psi_{ik}$ ($k = 1, 2, \dots, n$). Построим из них новую функцию

$$\Psi = \sum_{k=1}^n c_k \psi_{ik}.$$

Подействуем на нее оператором \widehat{F} (учитывая при этом его линейность):

$$\widehat{F} \Psi = \sum_{k=1}^n c_k \widehat{F} \psi_{ik} = \sum_{k=1}^n c_k f_i \psi_{ik} = f_i \sum_{k=1}^n c_k \psi_{ik} = f_i \Psi.$$

Таким образом, функция Ψ действительно является собственной функцией оператора \widehat{F} . Поэтому из собственных функций ψ_{ik} можно построить n новых линейно-независимых функций $\Psi_{i\mu}$ ($\mu = 1, 2, \dots, n$), если ввести дополнительное требование их ортогональности. Существует ряд методов ортогонализации функций; остановимся на двух из них.

Ортогонализация по Шмидту. Имеется набор неортогональных нормированных функций ϕ_i , для которых в качестве меры их неортогональности вводятся *интегралы перекрывания* $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dt$. Построим новый набор функций ψ_μ , руководствуясь определенным алгоритмом. В качестве функции ψ_1 возьмем функцию ϕ_1 . Функцию ψ_2 представим в виде линейной комбинации ϕ_1 и ϕ_2 : $\psi_2 = \phi_2 - S_{12} \phi_1$. Функции ψ_1 и ψ_2 ортогональны:

$$\begin{aligned} \int \psi_1^* \psi_2 dt &= \int \phi_1^* (\phi_2 - S_{12} \phi_1) dt = \\ &= \int \phi_1^* \phi_2 dt - S_{12} \int \phi_1^* \phi_1 dt = S_{12} - S_{12} = 0. \end{aligned}$$

Функцию ψ_3 строим в виде линейной комбинации функций ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 вида $\phi_3 - c_1 \phi_1 - c_2 \phi_2$, потребовав, чтобы ψ_3 была бы ортогональна как ψ_1 , так и ψ_2 . Это требование позволяет определить коэффициенты c_1 и c_2 :

$$\psi_3 = \phi_3 + \frac{S_{12} S_{23} - S_{13}}{1 - S_{12}^2} \phi_1 + \frac{S_{12} S_{13} - S_{23}}{1 - S_{12}^2} \phi_2.$$

Продолжая это построение, можно получить все n новых ортогональных функций. Недостатком этого метода является то, что полученные функции в определенном смысле неравноправны: первые имеют простую структуру, которая для последующих функций становится очень сложной. Этого недостатка лишен метод симметричной ортогонализации (ортогонализация по Лёвдину).

Ортогонализация по Лёвдину. Вернемся к набору неортогональных нормированных функций ϕ_i и рассмотрим матрицу S , образованную интегралами $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dt$. Как видно, $S_{ij}^* = S_{ji}$. Введем матрицу $S^{-1/2}$, определенную через соотношение $S^{-1/2}S^{-1/2} = S^{-1}$, где S^{-1} — матрица, обратная матрице S . Для матрицы $S^{-1/2}$ также выполняется равенство $(S^{-1/2})_{ji}^* = (S^{-1/2})_{ij}$. Можно ввести также матрицу $S^{+1/2}$, такую что $S^{+1/2}S^{-1/2} = S$. Легко показать, что $S^{+1/2}S^{-1/2} = S^{-1/2}S^{+1/2} = E$, где E — единичная матрица. Построим теперь набор функций λ_μ ($\mu = 1, 2, \dots, n$): $\lambda_\mu = \sum_{k=1}^n (S^{-1/2})_{\mu k} \phi_k$. В матричной форме эта запись выглядит как $\lambda = \phi S^{-1/2}$. Покажем, что функции λ_μ образуют ортонормированный набор. Предварительно запишем выражение для λ_μ^* :

$$\lambda_\mu^* = \sum_k \phi_k^* (S^{-1/2})_{\mu k}^* = \sum_k (S^{-1/2})_{\mu k} \phi_k^*,$$

тогда

$$\int \lambda_\mu^* \lambda_\nu d\tau = \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} (\int \phi_k^* \phi_l d\tau) (S^{-1/2})_{l\nu} = \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} S_{kl} (S^{-1/2})_{l\nu}.$$

Запишем матричный элемент S_{kl} в виде

$$S_{kl} = \sum_m (S^{+1/2})_{km} (S^{+1/2})_{ml},$$

тогда

$$\begin{aligned} \int \lambda_\mu^* \lambda_\nu d\tau &= \sum_k \sum_l (S^{-1/2})_{\mu k} \sum_m (S^{+1/2})_{km} (S^{+1/2})_{ml} (S^{-1/2})_{l\nu} = \\ &= \sum_m \left(\sum_k (S^{-1/2})_{\mu k} (S^{+1/2})_{km} \right) \left(\sum_l (S^{+1/2})_{ml} (S^{-1/2})_{l\nu} \right) = \sum_m \delta_{\mu m} \delta_{m\nu} = \delta_{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Полученные таким образом функции λ очень похожи на исходные функции ϕ и отличаются от них небольшими «хвостами», расположенными в области соседних атомов. Продемонстрируем это на примере молекулы водорода.

В молекуле водорода равновесное расстояние равно 0,074 нм, а интеграл перекрывания S между атомными функциями $1s$ равен 0,654. Матрица $S^{-1/2}$ имеет вид

$$\begin{pmatrix} 1,238 & -0,465 \\ -0,465 & 1,238 \end{pmatrix}.$$

Таким образом, получим

$$\lambda_1 = 1,2381s(H_1) - 0,4651s(H_2); \lambda_2 = 1,2381s(H_2) - 0,4651s(H_1).$$

Вид функций λ_1 и $1s(H_1)$ вдоль линии связи $H_1 - H_2$ показан на рис. 2.1. Как видно, эти функции очень близки в области вблизи атома H_1 , а в области вблизи атома H_2 функция λ_1 имеет небольшой отрицательный вклад атомной функции $1s(H_2)$.

Таким образом, можно без ограничения общности считать, что собственные функции эрмитового оператора ортогональны. Кроме того, мы всегда будем предполагать, что эти функции также нормированы к единице, т. е. образуют *ортонормированный* набор.

В заключение приведем *теорему полноты*: собственные функции эрмитового оператора образуют полную систему ортогональных функций, т. е. любая функция от тех же переменных, подчиняющаяся тем же граничным условиям, может быть представлена в виде разложения по этим собственным функциям.

Рассмотрим разложение функции $\Psi(x)$ по собственным функциям $\phi_k(x)$ эрмитова оператора \hat{F} :

$$\Psi(x) = \sum_{k=1}^n a_k \phi_k(x) + R_n(x), \quad (2.7)$$

где $R_n(x)$ — остаточный член, интеграл от квадрата модуля которого может служить мерой ошибки в разложении $\Psi(x)$ по $\phi_k(x)$:

$$\begin{aligned} |R_n(x)|^2 &= |\Psi(x) - \sum_k a_k \phi_k(x)|^2 = \Psi^*(x)\Psi(x) - \sum_k a_k^* a_k \phi_k^*(x)\phi_k(x) - \\ &\quad - \Psi(x)\sum_k a_k^* a_k \phi_k^*(x) + \sum_k \sum_l a_k^* a_l \phi_k^*(x)\phi_l(x), \end{aligned}$$

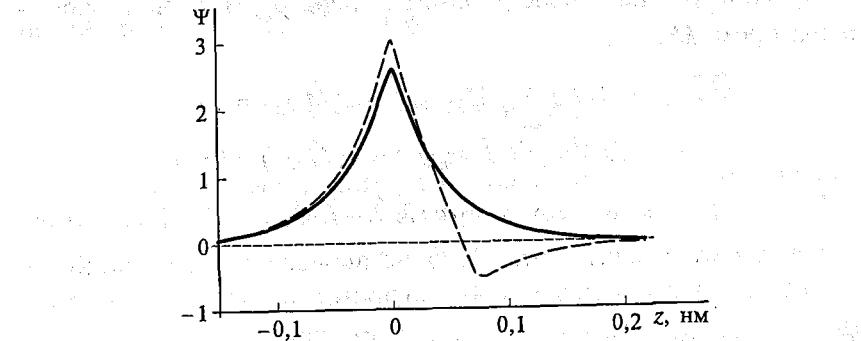


Рис. 2.1. Функция $1s$ водорода (сплошная линия) и ортогонализированная по Лёвдину функция $1s$ в молекуле водорода (пунктирная линия)

и учитывая ортонормированку собственных функций $\phi_k(x)$:

$$\int |R_n(x)|^2 dx = \int \Psi^*(x)\Psi(x)dx - \sum_k a_k \int \Psi^*(x)\phi_k(x)dx - \\ - \sum_k a_k^* \int \phi_k^*(x)\Psi(x)dx + \sum_k a_k^* a_k.$$

Для нахождения оптимальных коэффициентов $a_k(x)$, минимизирующих ошибку в разложении, продифференцируем правую часть равенства (2.7) по $a_m^*(x)$, умножим обе части равенства слева на $\phi_m(x)$, проинтегрируем и приравняем полученное выражение нулю (легко показать, что дифференцирование по $a_k(x)$ приводит к выражению, комплексно сопряженному полученному при первом дифференцировании):

$$-\int \phi_m^*(x)\Psi(x)dx + a_m = 0,$$

откуда

$$a_m = \int \phi_m^*(x)\Psi(x)dx.$$

Если при $n \rightarrow \infty$ интеграл $\int |R_n(x)|^2 dx \rightarrow 0$, то разложение (2.7) является точным. Существует доказательство того, что это условие выполняется для всех эрмитовых операторов.

Рассмотрим две теоремы о собственных функциях коммутирующих операторов.

1. Если два оператора имеют общую полную систему собственных функций, то они коммутируют.

Если два оператора \hat{L} и \hat{M} имеют общую полную систему собственных функций, то это означает, что любая собственная функция ψ_n оператора \hat{L} является одновременно и собственной функцией оператора \hat{M} : $\hat{L}\phi_n = l_n\psi_n$, $\hat{M}\psi_n = m_n\psi_n$.

Подействуем на первое равенство оператором \hat{L} , на второе — оператором \hat{M} :

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = \hat{M}(\hat{L}\psi_n) = \hat{M}(l_n\psi_n) = l_n(\hat{M}\psi_n) = l_n m_n \psi_n,$$

$$\hat{L}\hat{M}\psi_n = \hat{L}(\hat{M}\psi_n) = \hat{L}(m_n\psi_n) = m_n(\hat{L}\psi_n) = l_n m_n \psi_n.$$

Из этих равенств следует, что $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})\psi_n = 0$. Подействуем теперь коммутатором $(\hat{M}\hat{L} - \hat{L}\hat{M})$ на произвольную функцию Ψ . Как было показано выше, любая функция может быть представлена в виде ряда $\Psi = \sum a_n \psi_n$, поэтому (используя свойство линейности операторов) получим

$$(\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\Psi = \sum_n a_n (\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\psi_n = 0$$

или

$$(\hat{L}\hat{M} - \hat{M}\hat{L})\Psi = 0,$$

что и завершает доказательство теоремы.

2. Докажем следующую теорему: если два оператора коммутируют, то они имеют общую систему собственных функций.

Рассмотрим сначала случай отсутствия вырождения. Пусть ψ_n — собственная функция оператора \hat{L} : $\hat{L}\psi_n = l_n\psi_n$. Подействуем на обе части этого равенства оператором \hat{M} :

$$\hat{M}\hat{L}\psi_n = \hat{M}(\hat{L}\psi_n) = l_n(\hat{M}\psi_n) = \hat{L}\hat{M}\psi_n = \hat{L}(\hat{M}\psi_n).$$

Как видно, при действии оператора \hat{L} на функцию, являющуюся результатом действия оператора \hat{M} на ψ_n , получается та же функция, умноженная на l_n , т.е. $\hat{M}\psi_n$ является собственной функцией \hat{L} . Однако поскольку в случае отсутствия вырождения собственному значению l_n принадлежит лишь одна функция ψ_n , функция $\hat{M}\psi_n$ должна совпадать с ней с точностью до постоянного множителя, или $\hat{M}\psi_n = m_n\psi_n$. Следовательно, ψ_n — собственная функция обоих операторов.

Рассмотрим случай, когда собственное значение l_n вырождено, т.е. ему принадлежит f функций ϕ_v ($v = 1, 2, \dots, f$). Построим из этих функций f новых линейно независимых функций ψ , которые, как было показано выше, также являются собственными функциями оператора \hat{L} . Покажем, как построить такие функции ψ , которые являлись бы одновременно и собственными функциями оператора \hat{M} , $\hat{M}\psi = m\psi$ или

$$\hat{M}\psi = \sum_{v=1}^f c_v \hat{M}\phi_v = m \sum_{v=1}^f c_v \phi_v.$$

Умножим обе части этого равенства на ϕ_μ^* и проинтегрируем:

$$\sum_{v=1}^f c_v \int \phi_\mu^* \hat{M}\phi_v d\tau = m \sum_{v=1}^f c_v \int \phi_\mu^* \phi_v = m\delta_{\mu\nu}.$$

Здесь учтена ортонормированность функций ϕ_v . Обозначив интегралы $\int \phi_\mu^* M \phi_v d\tau$ символом $M_{\mu\nu}$ и меняя индекс μ в пределах от 1 до f , получим систему f линейных однородных уравнений

сывающие поведение одной частицы (или зависящие от координат одной частицы).

Если физическая величина может быть записана в виде функции f от координат и импульса, то

$$\begin{aligned} f(x, y, z, \vec{p}) &= f(x, y, z, p_x, p_y, p_z) \rightarrow f(x, y, z, \hat{p}) = \\ &= f(x, y, z, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z), \end{aligned} \quad (3.2)$$

т.е. в функции f импульс заменен на оператор \hat{p} . Так, оператор кинетической энергии можно построить исходя из классической формулы

$$T = \frac{\hat{p}^2}{2m},$$

при этом получим

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{(-i\hbar)^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Вообще говоря, между операторами, имеющими классические аналоги, сохраняются те же соотношения, что и между соответствующими физическими величинами в классической механике. Пользуясь этим *принципом соответствия*, можно построить и другие необходимые операторы физических величин.

Оператор Гамильтона для одной частицы. Оператор Гамильтона \hat{H} для частицы массой m можно построить по аналогии с функцией Гамильтона H :

$$H = T + U(x, y, z, t) = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z, t),$$

где T — кинетическая энергия частицы; $U(x, y, z, t)$ — потенциальная энергия частицы.

Если потенциальная энергия частицы не зависит от времени, то функция Гамильтона соответствует полной энергии частицы.

Запишем оператор Гамильтона, пользуясь правилом (3.2):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + U(x, y, z, t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x, y, z, t) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Если потенциальная энергия $U(x, y, z, t)$ не зависит от времени, то оператор Гамильтона будет оператором полной энергии. Фор-

мула (3.3) не содержит спина электрона, однако при необходимости в оператор Гамильтона может быть введен оператор спина, который будет рассмотрен в гл. 7.

В случае взаимодействия частицы с электромагнитным полем в функцию Гамильтона входят скалярный $\phi(x, y, z, t)$ и векторный $\vec{A}(x, y, z, t)$ потенциалы

$$H = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\phi(x, y, z, t),$$

где e — заряд частицы; c — скорость света.

Напомним, что эти потенциалы связаны с напряженностями электрического и магнитного полей соотношениями

$$\vec{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{H} = \text{rot} \vec{A}.$$

Таким образом, с учетом взаимодействия с электромагнитным полем оператор Гамильтона имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(x, y, z, t) \right)^2 + e\phi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t). \quad (3.4)$$

Оператор Гамильтона для системы частиц. Для системы из N частиц с массами M_i оператор кинетической энергии равен сумме операторов кинетической энергии частиц

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_i \right) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \right].$$

В потенциальной функции можно выделить две компоненты. Одна из них описывает взаимодействие частиц между собой. В квантовой химии такие взаимодействия являются парными и зависят от расстояний r_{ij} между частицами — электронами и атомными ядрами. Эта компонента потенциальной функции может быть представлена в виде

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij}(r_{ij}) \quad (i \neq j).$$

Множитель $1/2$ введен для того, чтобы исключить двойной учет одинаковых вкладов $U_{ij}(r_{ij}) = U_{ji}(r_{ji})$. Этой же цели можно достичь, использовав другую форму записи:

$$\sum_i \sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}),$$

в которой каждая пара индексов встречается только один раз.

Вторая компонента потенциальной функции описывает взаимодействие частиц с внешними полями. Эти взаимодействия аддитивны, так как поле действует на каждую частицу независимо

$$\sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t).$$

Таким образом, гамильтониан системы частиц записывается в виде

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2M_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \right] + \sum_i \sum_{j < i} U_{ij}(r_{ij}) + \sum_i U_i(x_i, y_i, z_i, t).$$

Взаимодействие с электромагнитным полем вводится на одиночественном уровне по аналогии с формулой (3.4).

3.2. Дифференцирование операторов по времени

Определение производной от оператора по времени тесно связано с правилом сопоставления оператора физической величине (3.1) через среднее значение этой величины:

$$\bar{F} = \int \Psi^* \widehat{F} \Psi dt.$$

Будем рассматривать производную \dot{F} от физической величины F как величину, среднее значение которой равно производной по времени от среднего значения \bar{F} :

$$\bar{F} = \dot{\bar{F}}.$$

Это позволяет получить выражение для оператора \widehat{F} производной по времени физической величины F :

$$\bar{F} = \dot{\bar{F}} = \frac{d}{dt} \int \Psi^* \widehat{F} \Psi dt = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \widehat{F} \Psi dt + \int \Psi^* \frac{\partial \widehat{F}}{\partial t} \Psi dt + \int \Psi^* \widehat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dt.$$

Выражения для производных $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ и $\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}$ получаем из уравнения Шредингера (2.1). Подставляя их в соответствующие интегралы и учитывая эрмитовость оператора Гамильтона, получим

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \Psi^* \frac{\partial \widehat{F}}{\partial t} \Psi dt + \frac{i}{\hbar} \int (\widehat{H}^* \Psi^*) \widehat{F} \Psi dt + \int \Psi^* \widehat{F} (\widehat{H} \Psi) dt = \\ &= \int \Psi^* \left(\frac{\partial \widehat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} \widehat{H} \widehat{F} - \frac{i}{\hbar} \widehat{F} \widehat{H} \right) \Psi dt. \end{aligned}$$

По определению среднего значения оператора тот оператор, который стоит в интегrale в скобках, и должен быть оператором производной величины F по времени

$$\widehat{F} = \frac{\partial \widehat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} (\widehat{H} \widehat{F} - \widehat{F} \widehat{H}). \quad (3.5)$$

Здесь учтено, что оператор \widehat{F} может зависеть от времени явно. Если же этой явной зависимости нет, то производная определяется коммутатором \widehat{F} и \widehat{H} . Очевидно, что если оператор \widehat{F} коммутирует с гамильтонианом, то среднее значение величины F будет оставаться с течением времени постоянным, т. е. величина F будет *сохраняющейся*.

Контрольные задания

1. Каковы коммутационные соотношения для операторов: а) \widehat{p}_z и z ;
- б) \widehat{p}_y и y ?
2. Гамильтониан одноэлектронной системы имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Каково коммутационное соотношение между операторами \widehat{H} и x ?

3. Используя результат предыдущей задачи, покажите, что

$$\int \Phi_i^* \left(\frac{d}{dx} \right) \Phi_k dx = -\frac{m}{\hbar^2} (E_i - E_k) \int \Phi_i^* x \Phi_k dx,$$

где Φ_i — собственная функция гамильтониана \widehat{H} , принадлежащая собственному значению E_i .

4. Докажите, что если a — собственное значение оператора \widehat{A} , то собственное значение оператора \widehat{A}'' равно a'' .

5. Напишите оператор потенциала, создаваемого атомными ядрами атомов азота, расположенных в точках $(0, 0, 0)$; $(0, 0, 2,5)$.

6. Оператор Гамильтона одномерной системы имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Напишите выражение для оператора скорости.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

4.1. Уравнение Шрёдингера

Уравнение Шрёдингера — основное уравнение квантовой механики, которое связывает изменение состояния системы во времени с взаимодействиями, имеющимися в системе. В координатном представлении уравнение Шрёдингера имеет вид (см. формулу (2.1)):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(x, t),$$

где $\Psi(x, t)$ — волновая функция системы; x — совокупность всех координат, от которых зависит функция Ψ ; t — время; \hat{H} — оператор Гамильтона.

При решении этого уравнения необходимо задать начальные условия, т. е. функцию $\Psi(x, t=0)$. Начальное значение в конечном счете определяет, каким будет состояние системы в любой последующий момент времени, что является проявлением принципа причинности в квантовой механике.

Рассмотрим стационарные состояния системы. Пусть оператор Гамильтона не зависит от времени, точнее — не зависят от времени внешние поля, действующие на систему. В этом случае при решении уравнения Шрёдингера (2.1) используем метод разделения переменных и запишем волновую функцию в виде $\Psi(x, t) = \phi(x)f(t)$. Подставляя это выражение в уравнение (2.1), получим

$$i\hbar\phi(x)\frac{df(t)}{dt} = \hat{H}\phi(x)f(t).$$

Разделим обе части равенства на $\phi(x)f(t)$ и учтем, что правая и левая части полученного равенства зависят от разных переменных:

$$i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = \frac{\hat{H}\phi(x)}{\phi(x)} = E.$$

Таким образом, получаем два уравнения

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial f(t)}{\partial t} &= Ef(t), \\ \hat{H}\phi(x) &= E\phi(x). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Решение первого уравнения имеет вид

$$f(t) = \text{const} \cdot e^{-iEt/\hbar}.$$

Второе из полученных уравнений имеет вид уравнения на собственные значения оператора Гамильтона, который в данном случае в отсутствие зависимости от времени является оператором полной энергии. Следовательно, величина E — это полная энергия системы.

Если спектр оператора Гамильтона дискретен и состоянию с энергией E_n принадлежит собственная функция $\phi_n(x)$, то полная функция $\Psi_n(x, t) = \phi_n(x)f(t)$ приобретает вид

$$\Psi_n(x, t) = \phi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}$$

Рассмотрим оператор физической величины F , не зависящий от времени. Тогда среднее значение этой физической величины для состояния $\Psi_n(x, t)$ также не зависит от времени:

$$\begin{aligned} \bar{F} &= \int \Psi_n^*(x, t)\hat{F}\Psi_n(x, t)dx = \int \phi_n^*(x)e^{iE_nt/\hbar}\hat{F}\phi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}dx = \\ &= \int \phi_n^*(x)\hat{F}\phi_n(x)dx. \end{aligned}$$

Если под частицей понимать электрон (в атоме или молекуле), то для стационарных состояний распределение электронной плотности

$$dw = \Psi_n^*(x, t)\Psi_n(x, t)dx = \phi_n^*(x)e^{iE_nt/\hbar}\phi_n(x)e^{-iE_nt/\hbar}dx$$

также не зависит от времени.

Общим решением уравнения Шрёдингера в случае стационарного состояния является произвольная линейная комбинация собственных функций гамильтониана $\sum c_n \Psi_n(x, t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \sum_n c_n \Psi_n(x, t) &= i\hbar \sum_n c_n \phi_n(x) \frac{\partial}{\partial t} e^{-iE_nt/\hbar} = \\ &= i\hbar \sum_n c_n \phi_n(x) (-iE_n/\hbar) e^{-iE_nt/\hbar} = \sum_n c_n E_n \phi_n(x) e^{-iE_nt/\hbar}. \end{aligned}$$

В то же время правая часть уравнения равна

$$\begin{aligned}\widehat{H} \sum_n c_n \Psi_n(x, t) &= \sum_n c_n \widehat{H} \Psi_n(x, t) = \sum_n c_n \widehat{H} \varphi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar} = \\ &= \sum_n c_n E_n \varphi_n(x) e^{-iE_n t / \hbar},\end{aligned}$$

что и завершает доказательство сделанного утверждения.

4.2. Неравенство Гейзенберга

Мерой разброса значений физической величины, обнаруживаемой в ходе измерений, может служить квадрат отклонений от среднего значения (дисперсия):

$$\Delta A^2 = (A - \bar{A})^2 = \int \Psi^* (\widehat{A} - \bar{A})^2 \Psi dt.$$

Если вместо оператора \widehat{A} взять оператор $\widehat{A} - \bar{A}$, то для него среднеквадратичные отклонения от нуля будут точно такими же, как и для исходного оператора \widehat{A} от \bar{A} . Сохраняются и все коммутационные соотношения. Поэтому в последующем выводе будем подразумевать, что все операторы записаны в форме $\widehat{A} - \bar{A}$.

Рассмотрим интеграл

$$\int (\widehat{A}^* \Psi^* - i\lambda \widehat{B}^* \Psi^*) (\widehat{A} \Psi + i\lambda \widehat{B} \Psi) dt = \int \Psi^* |\widehat{A} + i\lambda \widehat{B}|^2 \Psi dt \geq 0. \quad (4.2)$$

Раскрывая левую часть равенства (4.2) и учитывая свойства эрмитовых операторов \widehat{A} и \widehat{B} , получаем

$$\int \Psi^* \widehat{A}^2 \Psi dt + i\lambda \int \Psi^* (\widehat{A} \widehat{B} - \widehat{B} \widehat{A}) \Psi dt + \lambda^2 \int \Psi^* \widehat{B}^2 \Psi dt. \quad (4.3)$$

Введем новый оператор $\widehat{C} = i(\widehat{A} \widehat{B} - \widehat{B} \widehat{A})$. Тогда получаем следующее неравенство:

$$\Delta A^2 + \lambda \bar{C} + \lambda^2 \Delta B^2 \geq 0.$$

Это соотношение при произвольном вещественном λ выполняется лишь в том случае, если

$$4\Delta A^2 \Delta B^2 \geq \bar{C}^2. \quad (4.4)$$

Это неравенство называется *неравенством Гейзенберга*. Таким образом, разбросы значений двух физических величин связаны

между собой. Если операторы \widehat{A} и \widehat{B} не коммутируют, ни при каких условиях разбросы их значений не могут быть одновременно равными нулю (или, иначе говоря, сколь угодно малыми). Если мы уменьшаем разброс для одной из величин, то для другой величины разброс увеличивается, что создает неустранимую неопределенность при измерении соответствующей физической величины. Если же операторы коммутируют, то никаких ограничений нет: обе величины могут быть измерены с любой желаемой точностью. Это легко понять, если вспомнить теоремы, связывающие коммутационные свойства операторов с наличием общих собственных функций. Действительно, нулевой разброс для одной из коммутирующих величин означает, что система находится в состоянии, описываемом одной из собственных функций соответствующего оператора. Но эта функция одновременно является и собственной функцией оператора другой физической величины, поэтому и для последней разброс также оказывается нулевым. Сказанное не означает, что в любых состояниях разбросы для величин A и B равны нулю; действительно, знак неравенства означает, что в левой части может стоять любая положительная величина, но не обязательно нуль.

Наиболее известным является соотношение (4.4) для координат и импульса частицы, в этом случае

$$\widehat{C} = i(x \widehat{p}_x - \widehat{p}_x x) = -\hbar; \quad \bar{x}^2 \bar{p}_x^2 \geq \hbar^2 / 4.$$

Смысл этого соотношения заключается в том, что неопределенность в положении электрона определяет неопределенность в значении его импульса. Чем больше локализована частица в пространстве, тем больше неопределенность ее импульса. Рассмотрим электрон в атоме водорода: электрон локализован в области пространства, размер которой можно принять равным радиусу боровской орбиты — $0,529 \cdot 10^{-8}$ см. Извлекая квадратный корень из обеих сторон последнего неравенства, получим

$$\bar{x} \bar{p}_x \geq \hbar / 2.$$

Тогда неопределенность скорости электрона задается неравенством

$$\bar{v} \geq \frac{\hbar}{2m_e x} = \frac{1,054 \cdot 10^{-27}}{2 \cdot 9,108 \cdot 10^{-28} \cdot 0,529 \cdot 10^{-8}} \approx 1,1 \cdot 10^8 \text{ см/с},$$

что соответствует $1/300$ скорости света. Увеличение радиуса орбиты будет сопровождаться уменьшением неопределенности импульса (скорости).

При измерении положения (координат) частицы увеличения точности можно добиться лишь путем уменьшения длины волны излучения, которым мы воздействуем на частицу. Однако при этом увеличивается энергия, а следовательно, и импульс падающего кванта, что приводит к изменению импульса частицы (как по величине, так и по направлению).

Рассмотрим теперь коммутационное соотношение для операторов \hat{t} и $\hat{p}_t = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$:

$$\hat{t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\hat{t} f) = i\hbar (\hat{t} f' - f - \hat{t} f') = i\hbar f,$$

или

$$\hat{t} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) - \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \hat{t} = i\hbar.$$

Подставляя операторы \hat{t} и $\hat{p}_t = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ в уравнение (4.3), получаем

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* \hat{t}^2 \Psi d\tau + i\lambda \int \Psi^* (\hat{t} \hat{p}_t - \hat{p}_t \hat{t} - i\hbar) \Psi d\tau + \lambda^2 \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau = \\ & = \int \Psi^* \hat{t}^2 \Psi d\tau + \lambda \int \Psi^* i(\hat{t} \hat{p}_t - \hat{p}_t \hat{t}) \Psi d\tau + \lambda \hbar \int \Psi^* \Psi d\tau + \lambda^2 \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau. \end{aligned}$$

Оператор \hat{p}_t неэрмитов, однако

$$\begin{aligned} \int (\hat{p}_t \Psi)^* (\hat{p}_t \Psi) d\tau &= \int (\hat{p}_t \Psi)^* \Phi d\tau = i\hbar \left(\int \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Phi) d\tau - \int \Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Phi d\tau \right) = \\ &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int (\Psi^* \Phi) d\tau - \int \Psi^* \hat{p}_t \Phi d\tau = - \int \Psi^* \hat{p}_t \Phi d\tau = \int \Psi^* \hat{p}_t^2 \Psi d\tau. \end{aligned}$$

Здесь $\Phi = (\hat{p}_t \Psi)$ и учтено, что интеграл от произведения функций — постоянная величина.

Из уравнения Шредингера следует, что $\hat{p}_t \Psi = \hat{H} \Psi$. Заменим теперь оператор \hat{t} на $\hat{t} - t_0$, оператор \hat{H} на $\hat{H} - E_0$, где E_0 — среднее значение энергии для системы в состоянии Ψ . Принимая во внимание, что математическое ожидание оператора $\hat{C} = i(\hat{t} \hat{p}_t - \hat{p}_t \hat{t})$ равно \hbar , получаем

$$(\Delta t)^2 + \lambda^2 (\Delta H)^2 + 2\hbar \geq 0,$$

откуда

$$(\Delta t)^2 (\Delta H)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (4.5)$$

что можно рассматривать как соотношение неопределенности для энергии и времени. Этому неравенству можно придать следующий смысл. Пусть измерение энергии происходит в течение промежутка времени Δt . Если Δt мало, то это означает, что дисперсия энергии велика, причиной чего является изменение оператора Гамильтона в ходе процесса измерения, т. е. состояние системы перестает быть стационарным. Фактически наблюдатель имеет дело не с одним энергетическим состоянием, а с набором таких состояний, которые сливаются в полосу, имеющую конечную ширину. Другая трактовка заключается в том, что время жизни состояния системы зависит от ширины энергетической полосы.

Контрольные задания

1. Волновая функция свободного движения имеет вид $C e^{i\hat{p}\hat{r}}/\hbar$ (C — константа). Определите объем области, в котором возможно нахождение частицы.

2. Является ли импульс сохраняющейся величиной в случае свободного движение частицы?

3. Проверьте ортогональность функций $c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$ и $c_2 \varphi_1 - c_1 \varphi_2$, если c_1 и c_2 вещественны, а функции φ_1 и φ_2 — ортогональны.

4. Собственные значения гамильтониана \hat{H} равны $f_1 = -0,3$ и $f_2 = -0,77$. Покажите, что функция

$$\Psi = c_1 \varphi_1 e^{-0,3i\hbar/\hbar} + c_2 \varphi_2 e^{-0,77i\hbar/\hbar}$$

(φ_1 и φ_2 — собственные функции, принадлежащие собственным значениям f_1 и f_2) является решением уравнения Шредингера.

5. Покажите, что нормировка функции $\sum_k c_k \varphi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar}$ с течением времени не меняется.

6. Оператор \hat{F} коммутирует с гамильтонианом. Покажите, используя функцию $\Psi(x) = \sum c_k \varphi_k(x) e^{-iE_k t/\hbar}$, что среднее значение \bar{f} является сохраняющейся величиной.

Глава 5

ОДНОМЕРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

Рассмотрим ряд задач для случая одномерного движения и проанализируем некоторые потенциалы, обеспечивающие финитное движение частиц. Эти задачи представляют собой модели реальных химических систем и процессов в них и позволяют выявить общие закономерности, полезные для понимания структуры волновых функций, колебаний в молекулах, динамики ядерной подсистемы.

Частица в прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками. Рассмотрим движение частицы в прямоугольной яме шириной a с бесконечно высокими стенками (рис. 5.1). Это означает, что при $0 < x < a$ (область II) $U(x) = 0$, а для всех остальных значений x (области I, III) $U(x) = \infty$. Поэтому движение может происходить только на ограниченном отрезке $[0, a]$, что приводит к следующим граничным условиям в этих точках: $\psi(0) = 0$, $\psi(a) = 0$. Отметим, что в точках $0, a$ волновая функция испытывает излом, поэтому требование непрерывности производной не выполняется. Для области II стационарное уравнение Шредингера выглядит следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x).$$

Введем обозначение $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ и приведем уравнение к виду

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -k^2\psi(x).$$

Общий вид решения этого уравнения хорошо известен:

$$\psi(x) = A \sin(kx + \delta).$$

Из граничного условия $\psi(0) = 0$ следует, что $\delta = 0$. Используем второе граничное условие

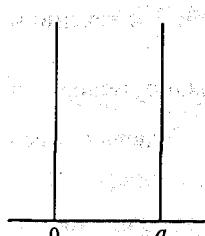


Рис. 5.1. Потенциальная яма с бесконечно высокими стенками

$\psi(a) = A \sin(ka) = 0$. Из этого условия следует, что $ka = n\pi$, где n — целое число. Сразу же исключим случай $n = 0$, так как при этом волновая функция тождественно обращается в нуль. Также не имеет смысла рассматривать отрицательные значения n ; действительно, $\sin(-n\pi x/a) = -\sin(n\pi x/a)$, и такое решение не является самостоятельным, так как волновая функция определена с точностью до знака. Таким образом, $n = 1, 2, 3, \dots$ Это сразу позволяет определить возможные значения энергии:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5.1)$$

Следовательно, энергия может принимать лишь дискретные значения, определяемые равенством (5.1). Квантовые числа n одновременно нумеруют собственные значения оператора Гамильтона и позволяют вычислить эти значения по указанной формуле.

Значение нормировочного множителя A определяем из уравнения

$$A^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1.$$

Интеграл в уравнении является табличным и равен $2/a$; таким образом, $A^2 = a/2$, и в окончательном виде решение уравнения Шредингера имеет вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right).$$

На рис. 5.2 изображена схема энергетических уровней и вид соответствующих волновых функций для частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме. Каждая функция «привязана» к своему собственному значению: горизонтальная линия, изображающая уровень энергии, одновременно является линией $\psi_n(x) = 0$ для n -й собственной функции. Таким образом, каждая функция изображена в своей собственной «системе координат», привязанной к ее энергетическому уровню. Из этого рисунка и формул следует ряд закономерностей.

Уровни энергии дискретны, а интервалы между ними возрастают по закону $E_n - E_{n-1} = E_1(2n - 1)$. Энергии всех состояний положительны, так как в данном случае полная энергия совпадает с кинетической. Энергия самого низшего состояния не равна нулю, т. е. частица никогда не покоятся, а все время совершает движение, ограниченное непроницаемыми стенками потенциальной ямы. Число энергетических уровней бесконечно.

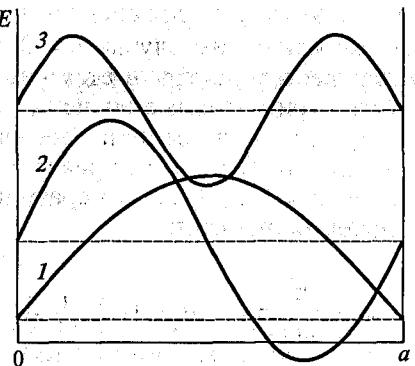


Рис. 5.2. Энергетические уровни и волновые функции для состояний $n = 1$ (1), $n = 2$ (2), $n = 3$ (3) для потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками

На границах стенок волновые функции в соответствии с заданными граничными условиями равны нулю. Внутри потенциальной ямы в каждой точке, в которой функция обращается в нуль, одновременно происходит изменение знака (такие точки называют узлами) ($n - 1$) раз. Волновая функция основного состояния не имеет узлов, а для остальных функций число узлов монотонно увеличивается с возрастанием энергии. Это правило является общим и часто используется при построении качественных схем энергетических уровней.

Плотность вероятности нахождения частицы в точке x определяется квадратом модуля волновой функции. Для основного состояния область, где вероятность найти частицу максимальна, находится в середине потенциальной ямы ($x/a = 1/2$). Для функции $\psi_2(x)$ таких областей две, вблизи точек $x = a/4$ и $x = 3a/4$, в центре ямы $x = a/2$ и вероятность найти частицу в этой точке равна нулю. Продолжая движение вверх по энергетической шкале, можно увидеть, что те функции, которые в центре не равны нулю, симметричны относительно вертикальной линии, проведенной через центр ямы (четные функции); те же, которые в этой точке имеют узел, антисимметричны относительно указанной линии (нечетные функции). Это свойство функций обусловлено тем, что потенциал симметричен относительно точки $x = a/2$.

Наконец, легко проверить ортогональность функций, принадлежащих разным уровням энергии (т. е. разным собственным значениям оператора Гамильтона).

Частица в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины. Очевидно, что моделью, которая ближе к реальным условиям движения частиц, является случай симметричной прямоугольной потенциальной ямы конечной глубины (рис. 5.3): $U(x) = 0$ при $-a < x < a$ (область II) и $U(x) = U_0$ при $x \leq -a$ (область I), а также

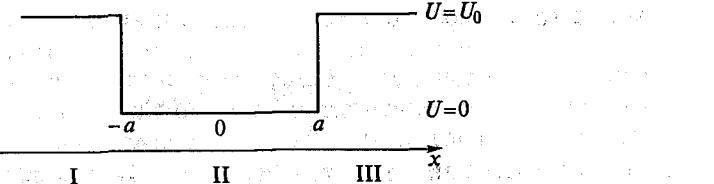


Рис. 5.3. Прямоугольная потенциальная яма конечной глубины

при $x \geq a$ (область III). Таким образом, ширина потенциальной ямы равна $2a$, потенциал симметричен относительно точки $x = 0$. Поэтому основываясь на опыте, полученном при рассмотрении волновых функций предыдущей задачи, мы с самого начала будем искать как четные, так и нечетные решения уравнения Шредингера для потенциальной ямы конечной глубины. Это значит, что достаточно рассмотреть решения лишь для правой половины потенциальной ямы, а поведение функций в левой половине будет определяться их четностью или нечетностью. Прежде всего рассмотрим случай дискретного спектра (или, иначе говоря, случай финитного движения).

В области II уравнение Шредингера выглядит следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x).$$

Введем, как и ранее, обозначение $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ и приведем уравнение к виду

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -k^2\psi(x).$$

Четные решения имеют вид $\psi_{II}(x) = A \cos(kx)$, а нечетные — $\psi_{II}(x) = B \sin(kx)$.

В уравнении Шредингера для области III:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U_0\psi(x) = E\psi(x)$$

делаем подстановку

$$\gamma^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) = v^2 - k^2,$$

после чего это уравнение приводится к виду

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\gamma^2 \psi(x),$$

а его решение записывается как $e^{\pm i\gamma x}$. Так как решение $e^{+i\gamma x}$ при увеличении x возрастает неограниченно, мы принимаем в качестве решения функцию $\psi_{II}(x) = Ce^{-i\gamma x}$. Для области I решение, очевидно, имеет вид $\psi_I(x) = \pm Ce^{i\gamma x}$, где знак «+» при коэффициенте C соответствует четным, а знак «-» — нечетным решениям.

Теперь необходимо «сшить» решения, полученные для областей II и III. В данном случае граничными условиями является равенство в точке $x = a$ функций $\psi_{II}(x)$ и $\psi_{III}(x)$ и их производных. Несколько удобнее воспользоваться требованием равенства логарифмических производных этих функций:

$$\frac{\psi'_I(a)}{\psi_{II}(a)} = \frac{\psi'_{III}(a)}{\psi_{III}(a)}.$$

Учитывая приведенный выше вид функций $\psi_{II}(x)$ и $\psi_{III}(x)$, получаем следующие уравнения для четных решений:

$$ktg(ka) = \gamma$$

и нечетных решений:

$$kctg(ka) = -\gamma.$$

Поскольку $\gamma^2 = v^2 - k^2$, то

$$ktg(ka) = \sqrt{v^2 - k^2}, \quad -kctg(ka) = \sqrt{v^2 - k^2}. \quad (5.2)$$

Уравнения (5.2) трансцендентные и их анализ удобнее всего провести графически. Искомые решения находят как точки пересечения дуги окружности радиусом v с положительными ветвями функций $\gamma = ktg(ka)$, $\gamma = -kctg(ka)$. Собственно значения энергии равны

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2,$$

где n — номер уровня энергии (основное состояние имеет номер 1).

Таким образом, собственные значения оператора гамильтониана образуют дискретный ряд собственных значений $E_1 < E_2 < \dots$. Число уровней в потенциальной яме конечно, но при этом всегда имеется по крайней мере один уровень. Основному состоянию соответствует четная собственная функция, при увеличении энер-

гии состояний четные и нечетные решения чередуются. Функция основного состояния не имеет узлов, при увеличении энергии состояния число узлов увеличивается. Эти закономерности уже отмечались при анализе задачи о яме с бесконечно высокими стенками. Главное отличие между двумя рассматриваемыми случаями то, что для частицы существует возможность выйти за пределы потенциальной ямы конечной глубины. Это описывается ненулевыми решениями для областей I и III. Чем глубже потенциальная яма и чем ниже лежит уровень энергии, тем быстрее уменьшается вероятность найти частицу на некотором удалении от стенок ямы. В предельном случае бесконечно глубокой ямы вероятность проникновения частицы в области I и III равна нулю.

Как и в случае бесконечно глубокой потенциальной ямы, собственные функции и собственные значения гамильтониана нумеруются квантовыми числами n . Однако в данном случае эти числа не связаны какой-либо функциональной зависимостью со значениями энергий этих состояний.

В качестве примера рассмотрим движение электрона в потенциальной яме шириной 1 а.е. и глубиной 36 а.е. (определение атомных единиц приведено в гл. 8). На рис. 5.4 показано графическое решение задачи.

Кривая $\sqrt{v^2 - k^2}$ пересекается с кривыми $ktg(ka)$ и $-kctg(ka)$ в трех точках: при $k = 2,53, 5,02, 7,33$. Таким образом, имеется три уровня с энергиями $E_1 = 3,20$ а.е., $E_2 = 12,60$ а.е., $E_3 = 26,86$ а.е. Волновые функции для этих состояний приведены на рис. 5.5. Хорошо видна их узловая структура. При увеличении энергии вероятность найти частицу вне пределов потенциальной ямы (при $|x| \geq a/2$) увеличивается.

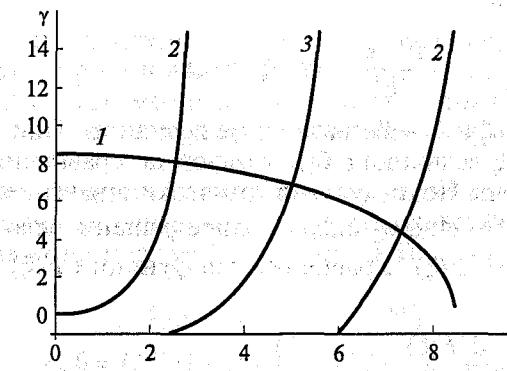


Рис. 5.4. К численному решению уравнения Шредингера для прямоугольной ямы конечной глубины: зависимость $(v^2 - k^2)^{1/2}$ (1), $ktg(ka)$ (2), $-kctg(ka)$ (3) от параметра k .

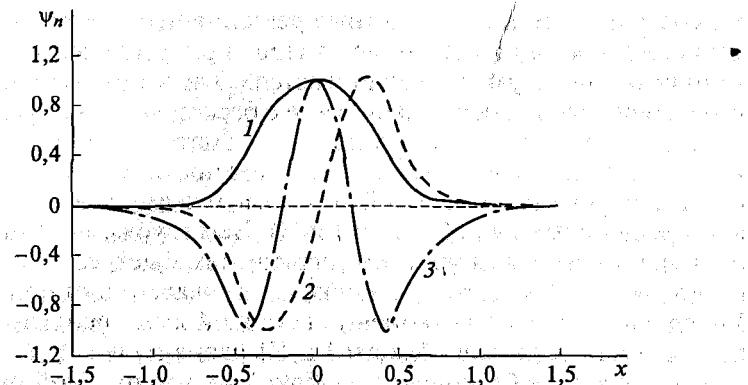


Рис. 5.5. Волновые функции ψ_n состояний $n = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) для потенциальной ямы шириной $a = 1$ а.е. (функции нормированы таким образом, что их максимальные значения равны 1)

Гармонический осциллятор. Одномерный гармонический осциллятор — это система, для которой оператор потенциальной энергии описывается уравнением $U(x) = m\omega^2 x^2/2$. Уравнение Шредингера для гармонического осциллятора

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi(x) = E\psi(x)$$

путем замены переменных

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \epsilon = \frac{2}{\omega\hbar} E$$

приводится к виду

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2)\psi(\xi) = 0. \quad (5.3)$$

Отметим, что ξ и ϵ — безразмерные величины. При очень больших значениях ξ величина ϵ будет малой по сравнению с ξ^2 и ею можно пренебречь. Поэтому асимптотическим решением при $\xi \rightarrow \infty$ будет $\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}$. Ищем теперь полное решение уравнения (5.3) в виде $\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} F(\xi)$. Уравнение для функции $F(\xi)$

$$\frac{d^2F(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF(\xi)}{d\xi} + (\epsilon - 1)F(\xi) = 0$$

имеет решения, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к волновым функциям, при целочисленных значениях $(\epsilon - 1)$. Если

положить $\epsilon - 1 = 2n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), то эти решения представляют собой полиномы Эрмита $H_n(\xi)$. Таким образом, решения уравнения (5.3) имеют вид

$$\psi_n(\xi) = A_n e^{-\xi^2/2} H_n(\xi),$$

где A_n — нормировочный множитель.

Приведем вид волновых функций гармонического осциллятора для нескольких значений квантового числа n :

$$\begin{aligned}\psi_0(\xi) &= \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}, \\ \psi_1(\xi) &= \pi^{-1/4} \sqrt{2} e^{-\xi^2/2} \xi, \\ \psi_2(\xi) &= \pi^{-1/4} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\xi^2/2} (2\xi^2 - 1), \\ \psi_3(\xi) &= \pi^{-1/4} \frac{1}{\sqrt{3}} e^{-\xi^2/2} (2\xi^3 - 3\xi).\end{aligned}$$

Приведенные функции нормированы к единице и ортогональны. Их узловые свойства те же, что в рассмотренных ранее случаях прямоугольной потенциальной ямы.

Учитывая, что $\epsilon - 1 = 2n$ и $E = \frac{\epsilon\omega\hbar}{2}$, получаем следующую формулу для вычисления собственных значений оператора Гамильтона гармонического осциллятора:

$$E_n = \omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar v \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Напомним, что круговая частота ω равна $2\pi v$, где v — «обычная» частота. Уровни энергии образуют эквидистантный ряд, а наименьшее из возможных значений энергии $E_0 = \omega\hbar/2$. Эта нулевая энергия, или энергия нулевых колебаний, всегда положительная.

Потенциал Морзе. Потенциальные кривые двухатомных молекул в хорошем приближении могут быть представлены в аналитическом виде потенциалом Морзе (рис. 5.6).

$$V(x) = A(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}),$$

где $x = R - R_e$ (R_e — равновесное расстояние); параметр A определяет глубину потенциальной ямы.

Важной чертой этого потенциала является учет ангармонизма, т.е. отклонений от идеализированного потенциала гармоническо-

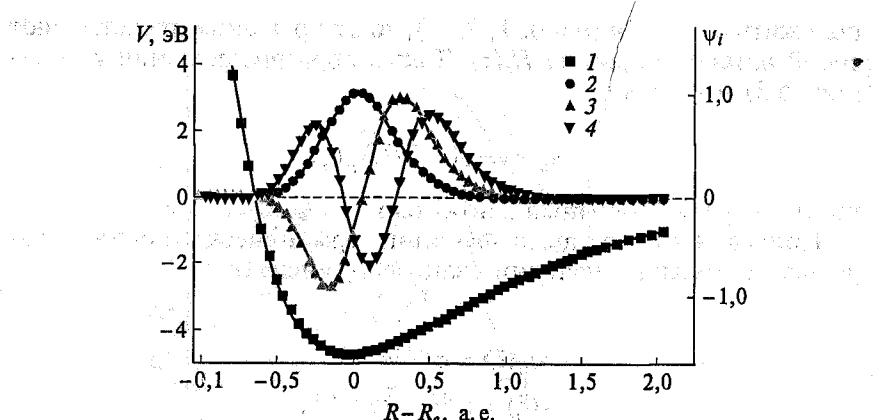


Рис. 5.6. Потенциал Морзе (1) и волновые функции трех колебательных состояний молекулы водорода: $n = 0$ (2), 1 (3), 2 (4). Для наглядности волновые функции не нормированы; $A = -4,747$; $E_0 = -4,475$ эВ; $E_1 = -3,954$ эВ; $E_2 = -3,466$ эВ; $E_0 - A = 2\ 104,7 \text{ см}^{-1}$; $E_1 - E_0 = 4\ 195,0 \text{ см}^{-1}$; $E_2 - E_1 = 3\ 935,9 \text{ см}^{-1}$

го осциллятора. Потенциал Морзе имеет минимум при $x = 0$ (при этом $V(0) = -A$), при $x \rightarrow \infty$ потенциал стремится к нулю, оставаясь в области отрицательных значений. Для уравнения Шредингера с потенциалом Морзе имеется аналитическое решение:

$$E_n = -A \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sqrt{2mA}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^2, \quad (5.4)$$

$$\psi_n(\xi) = e^{-\xi/2} \xi^s \omega(\xi).$$

где

$$\xi = \frac{2\sqrt{2mA}}{\alpha \hbar} e^{-\alpha x}, \quad 0 \leq \xi < \infty;$$

$$s = \frac{\sqrt{-2mE}}{\alpha \hbar}; \quad n = \frac{\sqrt{2mA}}{\alpha \hbar} - \left(s + \frac{1}{2} \right);$$

m — приведенная масса молекулы; функция $\omega(\xi) \equiv F(-n, 2s+1, \xi)$ при целых значениях n является полиномом

$$F(\alpha, \gamma, z) = 1 + \frac{\alpha}{\gamma} \frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots$$

На рис. 5.6 показаны потенциальная кривая для молекулы водорода и три волновые функции (в произвольном масштабе) для состояний $n = 0, 1, 2$.

Отсчет энергии идет от значения $-A$. Второй член $\alpha(2A/m)^{1/2}$ имеет размерность частоты, поэтому он описывает систему эквидистантных уровней энергии гармонического осциллятора. Третий член вносит поправки к этим энергетическим уровням, несколько понижая их энергию, причем эти сдвиги тем больше, чем больше квантовое число n . Поэтому с ростом энергии уровни энергии сближаются.

На рис. 5.7 показаны энергии колебательных состояний молекулы H_2 , полученные в расчете с потенциалом Морзе. Число колебательных состояний конечно, состояние с максимальной энергией ($-0,054$ эВ) соответствует $n = 17$. Как видно, разности энергий соседних уровней постоянно убывают, сгущаясь по мере роста n .

На рис. 5.8 показаны ненормированные колебательные волновые функции системы, в потенциальной яме которой «помещаются» всего три уровня. Для состояния $n = 2$ энергия равна всего $-0,0005$ эВ. Как видно, для этого возбужденного колебательного состояния вероятнее всего найти атомы на расстоянии около 6 а.е. (приблизительно $3,2 \text{ \AA}$), но вероятность найти систему с расстоянием между атомами $\sim 10^1 \text{ \AA}$ также весьма велика.

Вблизи равновесного расстояния потенциал Морзе очень близок к потенциальному гармонического осциллятора, однако при увеличении межатомного расстояния все сильнее сказываются эффекты ангармоничности (т. е. отклонение от потенциала гармонического осциллятора). Эти эффекты могут играть важную роль при протекании разного рода процессов, связанных с динамикой молекулярных систем (например, при перераспределении энергии между отдельными колебаниями в электронно- или колебательно-вibrаторных переходах).

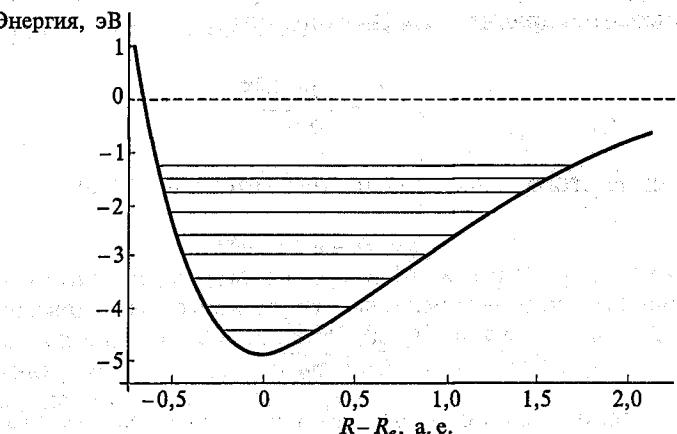


Рис. 5.7. Энергетические уровни колебательных состояний молекулы H_2 (расчет по формуле (5.4))

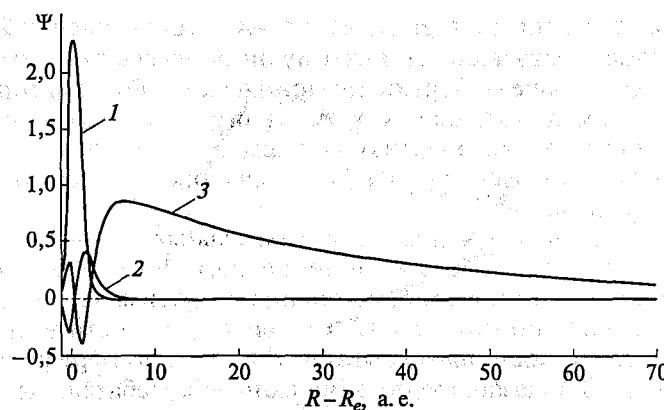


Рис. 5.8. Волновые функции (ненормированные, масштаб условный) молекулы с малой глубиной потенциала Морзе для состояний $n = 0$ (1), $1 (2)$, $2 (3)$

новозбудженных молекулах). Потенциал Морзе хорошо описывает изменение энергии молекулы при растяжении отдельных межатомных связей в многоатомных молекулах, что позволяет аппроксимировать потенциальные поверхности таких молекул суммой двухчастичных потенциалов Морзе.

Движение свободной частицы: волновые пакеты. Концепция волновых пакетов сформировалась в самом начале развития квантовой механики для того, чтобы перекинуть мостик между двумя моделями свободно движущихся частиц — волновой и корпускулярной.

Рассмотрим уравнение Шредингера для свободной частицы ($V(x) = 0$), одномерное движение которой с заданным импульсом p_x описывается уравнением Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (5.5)$$

Решение этого уравнения можно записать в виде

$$\Psi_k(x, t) = e^{-iEt/\hbar} e^{ikx},$$

где

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

k — волновой вектор, связанный с импульсом соотношением $k = p_x/\hbar$.

В то время как импульс, а тем самым и энергия частицы, заданы, положение частицы в пространстве полностью неопределен-

но. Локализовать частицу в пространстве можно, взяв суперпозицию состояний с различными импульсами. Такую структуру называют *волновым пакетом* и определяют ее через интеграл

$$\Psi_{wp}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} C(k) \Psi_k(x, t) dk = \int_{-\infty}^{\infty} dk C(k) e^{ikx} e^{i\hbar k^2 t / 2m}. \quad (5.6)$$

Коэффициенты разложения $C(k)$ определяют вклад состояний с импульсом $p_x = k\hbar$ в волновой пакет. Если движение происходит с постоянной скоростью, то можно считать, что существует некоторое значение импульса p_{x0} , вклад которого максимальен. Это означает, что функция $C(k)$ имеет максимум при $k = k_0$. Такая функция может быть записана в виде функции гауссового типа

$$C(k) = \sqrt{\frac{a}{2\pi^{3/2}}} \exp\left[\frac{-a^2(k - k_0)^2}{2}\right].$$

Подстановка этой функции в интеграл (5.6) дает явный вид для волнового пакета

$$\begin{aligned} \Psi_{wp}(x, t) &= \frac{1}{\pi^{1/4}} \left[a \left(1 + \frac{i\hbar t}{ma^2} \right) \right]^{-1/2} \times \\ &\times \exp\left[-\frac{(x - \hbar k_0 t / m)^2}{2a^2 \left(1 + \frac{i\hbar t}{ma^2} \right)} + ik_0 x - \frac{i\hbar t}{2ma^2}\right]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Квадрат модуля функции (5.7) равен (рис. 5.9):

$$|\Psi_{wp}(x, t)|^2 = \frac{1}{a\pi^{1/2}} \left[1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right]^{-1/2} \exp\left[-\frac{(x - \hbar k_0 t / m)^2}{a^2 \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right)}\right]. \quad (5.8)$$

Положение максимума $x = \hbar k_0 t / m$ функции (5.8) линейно зависит от времени. Это означает, что максимум волнового пакета движется со скоростью $v = x/t = \hbar k_0/m$. Ширина волнового пакета постоянно увеличивается. Действительно, полуширина Δ функции (5.8) на половине высоты равна

$$\Delta = a \left[(\ln 2) \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 a^4} \right) \right]^{1/2}$$

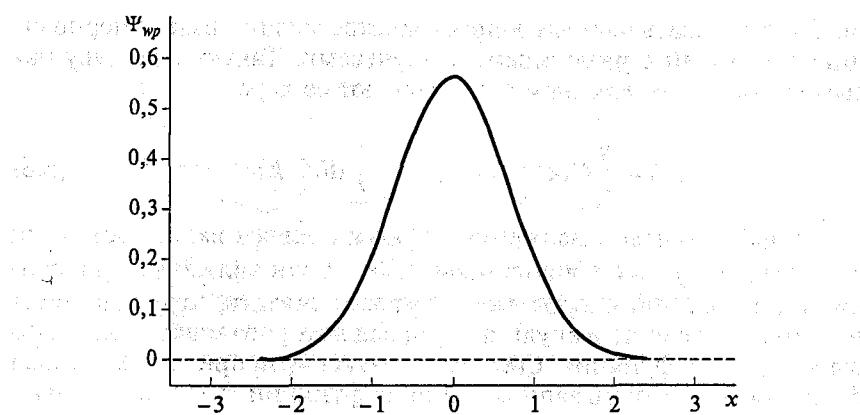


Рис. 5.9. Волновой пакет для свободно движущейся частицы

С течением времени волновой пакет «расплывается». Расплывание пакета связано с тем, что импульс частицы не имеет определенного значения. Этим уширением можно пренебречь, если $t \ll ma^2/\hbar$. К этому времени волновой пакет пройдет расстояние, равное $vt = k_0 a^2$.

Волновая функция (5.7) является решением уравнения Шрёдингера (5.5). Можно, в частности, вычислить ожидаемое значение оператора Гамильтона

$$\bar{H} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{2ma^2}.$$

Первый член равен кинетической энергии частицы, которая движется по законам классической механики с импульсом $\hbar k_0^2$. Если импульс велик, как и размер пакета (равный по порядку величины a), то эта энергия заметно больше, чем второй член, которым в этом случае можно пренебречь, и волновой пакет описывает классическое движение частицы с определенными импульсом и энергией. Хотя плотность вероятности для волнового пакета не сосредоточена в одной точке $x = vt$, вероятность того, что эта плотность отлична от нуля, резко падает при удалении от упомянутой точки. Таким образом, волновой пакет представляет собой структуру, локализованную в некоторой области пространства.

Общие замечания. В данной главе описаны модельные задачи на одномерное движение. Спектр операторов Гамильтона для финитного движения во всех случаях дискретен, однако закономерности изменения интервалов между последовательными уровнями энергии различны. Узловая структура волновых функций во всех

случаях подчиняется одной и той же закономерности: функция основного состояния узлов не имеет, с ростом энергии число узлов монотонно увеличивается.

Контрольные задания*

- Найдите вероятность нахождения частицы в интервале шириной 0,1 нм в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной 1 нм вблизи точки с координатой x : а) для $x = 0,5$ нм, $n = 1$; б) для $x = 0,25$ нм, $n = 4$.
- Какова зависимость интервала $E_{n+1} - E_n$ от n для бесконечно глубокой потенциальной ямы?
- Найдите уровни энергии для прямоугольной потенциальной ямы глубиной 1,5 а. е. и шириной 5 а. е. длины.
- Постройте график потенциала Морзе для $A = 10$ эВ, $\alpha = 2$.
- Найдите энергии трех низших состояний для потенциала Морзе при $A = 2$ а. е., $\alpha = 0,01$ и $m = 2000$ а. е.
- Постройте график потенциала Морзе для $A = 4,76$ эВ, $\alpha = 1,05$.
- Найдите энергии трех низших состояний для потенциала Морзе при $A = 4,76$ эВ, $\alpha = 1,05$ и $m = 1000$ а. е.
- Найдите зависимость числа уровней в прямоугольной потенциальной яме от ее глубины. Каково условие появления новых уровней при увеличении глубины ямы?
- Какова самая низшая кинетическая энергия электрона, движущегося в бесконечно глубокой потенциальной яме?

* В заданиях, если специально не оговорено, все величины выражены в атомных единицах (1 а. е. энергии составляет $\frac{e^4 m}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 27,211$ эВ, 1 а. е. длины —

$\frac{\hbar^2}{me^2} = 0,0529177$ нм). Масса протона равна приблизительно 1840 массам электрона, т. е. 1840 а. е. массы частиц.

Глава 6

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ И ОПЕРАТОРОВ В МАТРИЧНОЙ ФОРМЕ

Рассмотрим некоторую функцию $\Psi(x)$, где x — вся совокупность переменных, от которых зависит данная функция. Представим эту функцию в виде разложения в ряд по собственным функциям эрмитова оператора \hat{L} , $\phi_i(x)$:

$$\Psi(x) = \sum_i a_i \phi_i(x). \quad (6.1)$$

Как отмечалось ранее, число собственных значений и собственных функций зависит от природы оператора, поэтому мы не уточняем границы суммирования. Такое разложение будет точным, если суммирование проводят по всему набору собственных функций оператора \hat{L} , а коэффициенты a_i вычисляют по формуле

$$a_i = \int \phi_i^*(x) \Psi(x) dx.$$

Рассмотрим функцию $\Phi(x)$, которая является результатом действия оператора \hat{F} на $\Psi(x)$: $\Phi(x) = \hat{F} \Psi(x)$. Запишем обе функции в виде разложения по ϕ_i :

$$\Phi(x) = \sum_i b_i \phi_i(x) = \sum_i a_i \hat{F} \phi_i(x).$$

Коэффициенты разложения b_i можно найти, применяя прием, который уже использовался ранее: поочередно умножим обе части равенства на $\phi_k^*(x)$ ($k = 1, 2, \dots$) и проинтегрируем. В результате получим формулы для определения коэффициентов b_i :

$$b_i = \sum_i a_i \int \phi_k^*(x) \hat{F} \phi_i(x) dx \equiv \sum_i F_{ki} a_i \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (6.2)$$

Вернемся к равенству $\Psi(x) = \sum_i a_i \phi_i(x)$. Допустим, что собственные функции $\phi_i(x)$ оператора \hat{L} известны. Тогда, зная значения коэффициентов a_i , можно вычислить значение функции $\Psi(x)$ для любых значений переменных $\{x\}$, т. е. набор величин $\{a_i\}$ воспроиз-

водит ту же информацию, которая содержится в исходной функции $\Psi(x)$. Поэтому набор $\{a_i\}$ можно рассматривать как некоторую новую форму или *представление* функции $\Psi(x)$. В данном случае говорят об *L-представлении*, имея в виду, что функция представлена в виде разложения по собственным функциям оператора \hat{L} , которые образуют ортонормированный базис этого разложения. Точно так же совокупность коэффициентов $\{b_i\}$ определяет функцию $\Phi(x)$ в том же *L-представлении*. Функции $\Psi(x)$, $\Phi(x)$ и оператор \hat{F} , записанные в виде функций от координат и их производных, можно рассматривать как заданные в *координатном представлении*, или *x-представлении*.

Запишем наборы коэффициентов a_i и b_i в виде столбцовых матриц

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \dots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \dots \end{pmatrix},$$

матричные элементы оператора \hat{F} : $F_{ik} \equiv \int \phi_i^*(x) \hat{F} \phi_k(x) dx$ в виде квадратной матрицы

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

Тогда равенство (6.2) в виде

$$b_k = \sum_i F_{ki} a_i \quad (k = 1, 2, \dots)$$

можно рассматривать как результат умножения матриц

$$\mathbf{B} = \mathbf{FA}.$$

Видно, что матрица \mathbf{B} (функция $\Phi(x)$ в *L-представлении*) определяется как элементами матрицы \mathbf{A} (функция $\Psi(x)$ в *L-представлении*), так и матричными элементами оператора \hat{F} (матрицей \mathbf{F}), что дает возможность рассматривать матрицу \mathbf{F} как оператор \hat{F} в *L-представлении*. Таким образом, операторное равенство

$$\Phi(x) = \hat{F} \Psi(x)$$

и матричное равенство

$$\mathbf{B} = \mathbf{FA}$$

эквивалентны, и оба показывают действие оператора $\widehat{\mathbf{F}}$ на функцию $\Psi(x)$.

Матрицу \mathbf{F}^* с элементами $(\mathbf{F}^*)_{ij} = F_{ji}^*$ называют *комплексно-сопряженной* матрице \mathbf{F} . *Транспонированной* называют матрицу, получающуюся из матрицы \mathbf{F} путем замены строк и столбцов: $\tilde{F}_{ij} = F_{ji}$. Матрицу \mathbf{F}^+ с матричными элементами $(\mathbf{F}^+)^*_{ij} = (F_{ji})^*$ называют матрицей, *сопряженной* матрице \mathbf{F} . Если $(\mathbf{F}^+)^*_{ij} = F_{ij}$, то матрица \mathbf{F} будет *самосопряженной* или *эрмитовой*. Очевидно, что такое определение эрмитовой матрицы полностью согласуется со свойствами эрмитова оператора (5.1).

В матричной форме единичный оператор представлен диагональной матрицей, на диагонали которой стоят единицы. Обычно элементы этой матрицы записывают в виде символа Кронекера $\delta_{ik} = \delta_{ki}$: $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$; $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

Оператор в своем собственном представлении. Рассмотрим оператор $\widehat{\mathbf{L}}$ в его собственном представлении. Матричные элементы L_{ik} в этом случае содержат собственные функции этого оператора и имеют вид

$$L_{ik} = \int \phi_i^*(x) \widehat{\mathbf{L}} \phi_k(x) dx = \int \phi_i^* [l_k \phi_k(x)] dx = l_k \int \phi_i^* \phi_k(x) dx = l_k \delta_{ik}. \quad (6.3)$$

Таким образом, матрица оператора $\widehat{\mathbf{L}}$ в его собственном представлении диагональна.

Среднее значение (математическое ожидание) физической величины F . Ранее было введено равенство, на основе которого устанавливалось соответствие между физической величиной F и оператором \widehat{F} :

$$\bar{F} = \int \Psi^*(x) \widehat{F} \Psi(x) dx, \quad (6.4)$$

где \bar{F} — среднее значение (математическое ожидание) величины F для системы, находящейся в состоянии с волновой функцией Ψ .

В матричной форме записи для функции в L -представлении формула (6.4) выглядит следующим образом:

$$\bar{F} = \sum_i \sum_j a_i^* a_j \int \phi_i^*(x) \widehat{F} \phi_j(x) dx = \sum_i \sum_j a_i^* F_{ij} a_j$$

или в виде произведения матриц — строчной, квадратной и столбцовой

$$\bar{F} = \mathbf{A}^+ \mathbf{F} \mathbf{A} = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & \dots \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix}.$$

Эта форма записи эквивалентна представленной формулой (6.4). Для самого оператора $\widehat{\mathbf{L}}$ в силу диагональности его матрицы в L -представлении среднее значение равно

$$\bar{L} = \sum_i \sum_j a_i^* L_{ij} a_j = \sum_i l_i |a_i|^2.$$

Обратимся теперь к условию нормировки волновой функции $\Psi(x)$:

$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = 1.$$

Подставив в интеграл функцию, записанную в виде (6.1), и учитывая ортогональность функций $\phi_i(x)$, получим

$$\int \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \sum_i \sum_j a_i^* a_j \int \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \sum_i |a_i|^2 = 1.$$

При записи функции в матричной форме это условие выглядит следующим образом:

$$\mathbf{A}^+ \mathbf{A} = 1.$$

где \mathbf{A}^+ — матрица, сопряженная матрице \mathbf{A} .

Поскольку матрица \mathbf{A} — столбцовая, матрица \mathbf{A}^+ должна быть строчкой с элементами a_i^* :

$$\mathbf{A}^+ = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots).$$

Тогда произведение строчной и столбцовой матриц

$$\mathbf{A}^+ \mathbf{A} = (a_1^* a_2^* a_3^* \dots) \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = 1.$$

приведет к результату

$$\sum_i |a_i|^2 = 1.$$

Как было показано выше, среднее значение величины F , вычисленное в базисе ее собственных функций, равно

$$\bar{F} = \sum_i |a_i|^2 f_i,$$

где f_i — собственные значения оператора \hat{F} .

Поскольку согласно постулатам квантовой механики результаты измерений должны давать значения, совпадающие с f_i , то очевидно, квадраты модулей коэффициентов a_i представляют собой вероятности появления величин f_i в ходе процесса измерения.

Это равенство является основой для вероятностной трактовки волновой функции в матричной форме. Напомним, что в случае координатного представления квадрат модуля одноэлектронной волновой функции рассматривается как плотность вероятности нахождения системы вблизи некоторой точки в пространстве. По аналогии будем считать, что квадрат модуля коэффициента a_i представляет собой вероятность нахождения системы в состоянии, для которого собственное значение оператора \hat{F} равно f_i . Сумма таких вероятностей равна единице, так как если физическая величина для рассматриваемой системы имеет смысл, то вероятность найти систему в одном из таких состояний равна вероятности достоверного события.

В предыдущих рассуждениях размер матриц не оговорен. Однако на практике работа ведется с матрицами конечного размера, что будет принято во внимание в дальнейшем.

В литературе часто используют форму записи волновой функции и матричных элементов операторов, предложенную Дираком. Волновую функцию записывают в виде «скобки» $| \rangle$, внутри которой приводят все необходимые характеристики функций. Функцию, сопряженную приведенной, также записывают в виде «скобки», но «направленной» в противоположную сторону: $\langle |$. Эти скобки носят название «бра» и «кэт» (вместе это дает английское слово bracket, что и означает «скобка»). Конструкция $\langle | \rangle$ обозначает интеграл

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle \equiv \int \psi_i^* \psi_j d\tau.$$

Матричный элемент оператора записывают следующим образом:

$$\langle \psi_i | V | \psi_j \rangle \equiv \int \psi_i^* \hat{V} \psi_j d\tau.$$

Линейные преобразования. Рассмотрим следующую задачу. Пусть оператор \hat{F} , как и ранее, записан в L -представлении, т.е. его матричные элементы рассчитаны в базисе собственных функций ϕ_μ оператора \hat{L} . Перейдем к новому ортонормированному базису, состоящему из функций ψ_i , связанных со старым базисом следующим образом:

$$\psi_i = \sum_\mu \phi_\mu U_{\mu i}.$$

Выясним, какими свойствами должна обладать матрица U , чтобы функции ψ_i были ортогональны и нормированы:

$$\begin{aligned} \int \psi_i^* \psi_j dx &= \sum_\mu \sum_\nu (U_{\mu i})^* U_{\nu j} \int \phi_\mu^* \phi_\nu dx = \\ &= \sum_\mu \sum_\nu (U^+)_i{}^\mu \delta_{\mu\nu} U_{\nu j} = \sum_\mu (U^+)_i{}^\mu U_{\mu j} = \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (6.5)$$

где U^+ — матрица, сопряженная матрице U : $(U^+)_i{}^\mu = U_{\mu i}^*$.

Проведем этот же вывод в матричной форме:

$$\psi = \phi U, \quad (6.6)$$

$$\psi^* \psi = \mathbf{U}^+ \phi^* \phi \mathbf{U} = \mathbf{U}^+ \mathbf{I} \mathbf{U} = \mathbf{U}^+ \mathbf{U} = \mathbf{I},$$

где \mathbf{I} — единичная матрица, элементы которой $I_{ij} = \delta_{ij}$.

Из формул (6.5), (6.6) следует, что U^+ — матрица, обратная матрице U : $U^+ = U^{-1}$. Такие матрицы, называемые *унитарными* (а в случае если элементы этих матриц вещественны — *ортогональными*), определяют такой переход от одного ортонормированного базиса к другому, при котором свойство ортонормированности сохраняется.

Запишем матричные элементы оператора \hat{F} в базисе функций ψ_i :

$$\begin{aligned} F_{ij}^{(\psi)} &= \int \psi_i^* \hat{F} \psi_j dx = \sum_\mu \sum_\nu (U)_i{}^\mu U_{\nu j} \int \phi_\mu^* \hat{F} \phi_\nu dx = \\ &= \sum_\mu \sum_\nu (U^+)_i{}^\mu F_{\mu\nu} U_{\nu j} = (U^+ F^{(\phi)} U)_{ij} \end{aligned}$$

или

$$F^{(\psi)} = \mathbf{U}^+ \mathbf{F}^{(\phi)} \mathbf{U}. \quad (6.7)$$

Переход от одного ортонормированного базиса к другому с помощью унитарной матрицы называют *унитарным преобразованием*. Очевидно, что если новые функции будут собственными функциями оператора \hat{F} , то матрица $F^{(\psi)}$ будет диагональ-

ной, а диагональные элементы будут совпадать с собственными значениями оператора \hat{F} : $F_{ii}^{(\psi)} = f_i \delta_{ii}$. В таком случае говорят, что проведена *диагонализация* матрицы \mathbf{F} .

При преобразовании (6.7) сохраняется величина, называемая *следом матрицы*, равная сумме диагональных элементов

$$\text{Sp} F = \sum_{i=1}^M F_{ii}.$$

Действительно, используя свойства унитарных матриц, можно показать, что

$$\begin{aligned}\text{Sp} F^{(\psi)} &= \sum_{i=1}^M F_{ii}^{(\psi)} = \sum_{i=1}^M \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M (U^+)_i{}^\mu F_{\mu v}^{(\phi)} U_{vi} = \\ &= \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M F_{\mu v}^{(\phi)} \sum_{i=1}^M U_{vi} (U^+)_i{}^\mu = \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M F_{\mu v}^{(\phi)} I_{\mu v} = \\ &= \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M F_{\mu v}^{(\phi)} \delta_{\mu v} = \sum_{\mu=1}^M F_{\mu \mu}^{(\phi)} = \text{Sp} F^{(\phi)}.\end{aligned}$$

Гармонический осциллятор в матричном представлении. Напомним, что оператор Гамильтона для гармонического осциллятора выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2. \quad (6.8)$$

Уровни энергии осциллятора можно получить как диагональные матричные элементы этого оператора в базисе его собственных функций $E_n = H_{nn}$. При этом будем нумеровать стационарные состояния в порядке возрастания их энергии, но прежде приведем формулу (6.8) к другому виду, записав оператор импульса через оператор скорости $\hat{v} = \hat{x}$: $\hat{p}_x = m\hat{x}$ (здесь точка сверху означает производную по времени). Тогда выражение для энергии можно будет построить из матричных элементов операторов координаты и ее производной по времени.

В операторной форме формула классической механики $F = \dot{p} = -\nabla V$ будет иметь вид

$$m\hat{v} = m\hat{x} = -\nabla V.$$

В рассматриваемой задаче

$$V = \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

и таким образом получаем уравнение движения в виде

$$\ddot{x} + \omega^2 x = 0$$

или в матричной форме

$$(\ddot{x})_{mn} + \omega^2 x_{mn} = 0. \quad (6.9)$$

Согласно формуле (3.5) оператор производной координаты по времени равен $\hat{x} = \frac{i}{\hbar} (\hat{H}x - x\hat{H})$. Это позволяет вычислить матричные элементы этого оператора в базисе собственных функций гамильтониана (6.8):

$$\begin{aligned}(\dot{x})_{mn} &= \frac{i}{\hbar} \sum_k (H_{mk} x_{kn} - x_{mk} H_{kn}) = \frac{i}{\hbar} (E_m x_{mn} - x_{mn} E_n) = \\ &= \frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) x_{mn} = i\omega_{mn} x_{mn}.\end{aligned}$$

Матричные элементы второй производной координаты по времени равны $(\ddot{x})_{mn} = i\omega_{mn} (\dot{x})_{mn} = -\omega_{mn}^2 x_{mn}$. Таким образом, уравнение (6.9) приобретает вид

$$(\omega^2 - \omega_{mn}^2) x_{mn} = 0.$$

Отсюда следует, что матричные элементы x_{mn} могут быть отличными от нуля только в том случае, если $\omega_{mn}^2 = \omega^2$ или, иными словами, если разность энергий состояний m и n по абсолютной величине равна $\omega\hbar$. Если числа m и n отличаются на единицу, то величина $\omega\hbar$ представляет собой разность энергий между соседними уровнями. Таким образом, все соседние уровни отстоят друг от друга на одну и ту же величину. Тогда разности энергий состояний, номера которых отличаются более чем на единицу, будут равны $\pm 2\omega\hbar$, $\pm 3\omega\hbar$, $\pm 4\omega\hbar$, ..., т. е. для таких состояний равенство $(\omega^2 - \omega_{mn}^2) = 0$ не выполняется, и отличными от нуля могут быть только $x_{n, n\pm 1}$. Будем считать собственные функции оператора Гамильтона вещественными. Поскольку координата x — величина вещественная, а соответствующий оператор эрмитов, то матрица x_{mn} симметрична: $x_{mn} = x_{nm}$.

Теперь вычислим значения ненулевых матричных элементов $x_{n, n\pm 1}$. Для этого воспользуемся условиями коммутаций операторов координаты и импульса, записав последний через оператор скорости:

$$\dot{x}x - x\dot{x} = -i \frac{\hbar}{m}.$$

Запишем диагональный матричный элемент этого равенства, учитывая, что $\omega_{nm} = -\omega_{mn}$:

$$i \sum_k (\omega_{nk} x_{nk} x_{kn} - x_{nk} \omega_{kn} x_{kn}) = 2i \sum_k \omega_{nk} x_{nk}^2 = -i \frac{\hbar}{m}.$$

Оставив в сумме только ненулевые члены, получим

$$(x_{n+1, n})^2 - (x_{n, n-1})^2 = \frac{\hbar}{2m\omega},$$

откуда следует, что квадраты матричных элементов образуют неограниченную сверху арифметическую прогрессию

$$(x_{n+1, n})^2 = (x_{n, n-1})^2 + \frac{\hbar}{2m\omega}.$$

Прогрессия ограничена снизу, так как содержит лишь положительные члены.

Выберем теперь значение n , соответствующее нижнему уровню энергии. Поскольку речь идет не о значениях энергии, а только о нумерации, мы можем принять это значение n равным нулю. Тогда матричный элемент $x_{0, -1}$ должен быть тождественно равен нулю, и отсчет начинается с члена $(x_{1, 0})^2 = \hbar/(2m\omega)$. Произвольный член прогрессии, следовательно, равен

$$(x_{n, n-1})^2 = \frac{n\hbar}{2m\omega}$$

$$x_{n, n-1} = x_{n-1, n} = \sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}. \quad (6.10)$$

Теперь мы можем вычислить значения энергий стационарных состояний гармонического осциллятора с оператором Гамильтона

$$\hat{H} = \frac{m}{2} ((\hat{x})^2 + \omega^2 x^2)$$

как диагональные матричные элементы этого оператора. Используя полученные значения матричных элементов (6.10) и опуская несложные промежуточные преобразования, получим

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega \hbar,$$

что совпадает с результатом, полученным в гл. 5.

1. Вероятность найти электрон с проекцией спина $+\frac{1}{2}\hbar$ равна 0,64. Напишите спиновую волновую функцию системы в матричной форме.
 2. Оператор \hat{A} , записанный в базисе трех ортогональных функций φ_1 , φ_2 , φ_3 , имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Является ли оператор эрмитовым?

3. Подействуйте оператором \hat{A} , приведенным в задании 2, на функцию

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Объясните физический смысл полученного результата.

4. Собственные значения оператора физической величины равны -2 , $+3$, $+5$. Найдите среднее значение этой величины, если волновая функция имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0,40 \\ 0,70 \\ 0,59 \end{pmatrix}.$$

5. Выполните нормировку функции $y = \cos^2 \theta$ (в сферической системе координат). Найдите коэффициенты разложения функции y по функциям: а) $\frac{1}{\sqrt{2}}$; б) $\sqrt{\frac{3}{2}} \cos \theta$; в) $\sqrt{\frac{5}{8}} (3 \cos^2 \theta - 1)$.

6. Найдите коэффициенты разложения функции $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$ по функциям $\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \varphi e^{\pm i\varphi}$.

МОМЕНТ КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ

7.1. Оператор момента количества движения

Орбитальный момент количества движения для одной частицы в классической механике определяется как векторное произведение радиуса-вектора на импульс:

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

В декартовых координатах проекции момента импульса на оси координат равны

$$l_x = yp_z - zp_y, \quad l_y = zp_x - xp_z, \quad l_z = xp_y - yp_x.$$

Соответствующие операторы имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (7.1)$$

Совокупность трех операторов проекций на оси координат определяет оператор момента количества движения.

Приведем выражения для операторов проекций момента импульса на оси координат в сферических координатах

$$\begin{aligned} \hat{l}_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{l}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Оператор квадрата момента количества движения \hat{l}^2 , как и в классической механике, равен сумме квадратов его проекций на оси координат:

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2.$$

В сферической системе координат получим

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \nabla_{\theta, \varphi}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (7.3)$$

Рассмотрим коммутационные соотношения между введенными операторами, учитывая известные соотношения для координат и компонент импульса, $(x\hat{p}_x - \hat{p}_x x) = i\hbar$. Проверим, коммутируют ли операторы \hat{l}_x, \hat{l}_y :

$$\begin{aligned} \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x &= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(z\hat{p}_x - x\hat{p}_z) - (z\hat{p}_x - x\hat{p}_z)(y\hat{p}_z - z\hat{p}_y) = \\ &= y\hat{p}_x(\hat{p}_z z) - z^2 \hat{p}_x \hat{p}_y - xy\hat{p}_z + x\hat{p}_y(z\hat{p}_z) - \\ &\quad - y\hat{p}_x(z\hat{p}_z) + xy\hat{p}_z^2 + z^2 \hat{p}_x \hat{p}_y - x\hat{p}_y(\hat{p}_z z) = \\ &= x\hat{p}_y(z\hat{p}_z - \hat{p}_z z) - y\hat{p}_x(z\hat{p}_z - \hat{p}_z z) = i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar \hat{l}_z. \end{aligned}$$

Таким образом, операторы \hat{l}_x, \hat{l}_y не коммутируют. Аналогичным образом можно показать, что это справедливо и для других пар операторов проекций момента импульса. Приведем соответствующие коммутационные соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{l}_x, \hat{l}_y] &= i\hbar \hat{l}_z, \\ [\hat{l}_z, \hat{l}_x] &= i\hbar \hat{l}_y, \\ [\hat{l}_y, \hat{l}_z] &= i\hbar \hat{l}_x. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Покажем теперь, что операторы проекций момента импульса коммутируют с оператором квадрата момента импульса. При этом мы будем использовать коммутационные соотношения (7.4):

$$\begin{aligned} \hat{l}_x(\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2) - (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2)\hat{l}_x &= \hat{l}_x \hat{l}_y \hat{l}_y + \hat{l}_x \hat{l}_z \hat{l}_z - \hat{l}_y \hat{l}_y \hat{l}_x - \hat{l}_z \hat{l}_z \hat{l}_x = \\ &= (i\hbar \hat{l}_z + \hat{l}_y \hat{l}_x) \hat{l}_y - \hat{l}_y (\hat{l}_x \hat{l}_y - i\hbar \hat{l}_z) + (\hat{l}_z \hat{l}_x - i\hbar \hat{l}_y) \hat{l}_z - \hat{l}_z (i\hbar \hat{l}_y + \hat{l}_x \hat{l}_z) = \\ &= i\hbar (\hat{l}_z \hat{l}_y + \hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_z) = 0. \end{aligned}$$

Точно так же можно показать, что две другие компоненты \hat{l}_y , \hat{l}_z коммутируют с оператором \hat{l}^2 . Таким образом, получим

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_x] = 0,$$

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_y] = 0,$$

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0.$$

(7)

Полученные коммутационные соотношения показывают, что если квадрат момента импульса и одна из его компонент имеют определенные значения, то две другие проекции определенного значения не имеют. Обычно предполагают, что та компонента, значение которой определено, — это проекция на ось z , или иначе говоря, направление оси z выбирают вдоль известной компоненты момента количества движения.

7.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента импульса

Как было показано, операторы \hat{l}^2 и \hat{l}_z коммутируют, поэтому они должны иметь общую систему собственных функций. Собственные функции и собственные значения оператора \hat{l}_z были найдены ранее (гл. 2):

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}.$$

Будем искать собственные функции оператора \hat{l}^2 в виде

$$\psi(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

Подставляя это выражение в уравнение

$$\begin{aligned} \hat{l}^2\psi(\theta, \phi) &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi(\theta, \phi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi(\theta, \phi)}{\partial \phi^2} \right] = \\ &= L\hbar^2\psi(\theta, \phi), \end{aligned}$$

где символом $L\hbar^2$ обозначены собственные значения оператора \hat{l}^2 (множитель \hbar^2 введен из соображений размерности), получаем уравнение для нахождения функций $\Theta(\theta)$:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left(L - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta(\theta) = 0. \quad (7.6)$$

Уравнение (7.6) имеет решения, удовлетворяющее условию конечности и однозначности, если $L = l(l+1)$; l — целые положительные числа $l \geq |m|$. С учетом условия нормировки эти решения имеют вид

$$\Theta_{l, m}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|} \cos \theta, \quad (7.7)$$

где $P_l^{|m|} \cos \theta$ — присоединенные полиномы Лежандра:

$$P_l^{|m|} \cos \theta = \frac{1}{2^l l!} \sin^{|m|} \theta \frac{d^{l+|m|}}{(d \cos \theta)^{l+|m|}} (\cos^2 \theta - 1)^l.$$

Записанные в форме (7.7) собственные функции оператора \hat{l}^2 называют *сферическими функциями* (или *сферическими гармониками*):

$$Y_{l, m}(\theta, \phi) = \Theta_{l, m}(\theta)\Phi(\phi) = A \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}, \quad (7.8)$$

где

$$A = \begin{cases} 1, & m \geq 0; \\ (-1)^m, & m < 0. \end{cases}$$

Сферические функции нормированы на единицу. Включенный в формулу (7.8) фазовый множитель $(-1)^m$ для отрицательных m является вопросом соглашения; в литературе встречается разный выбор фазового множителя. Это не приводит к разногласиям в конечных результатах вычислений, однако, сделав определенный выбор, нужно последовательно придерживаться его.

Приведем выражения для сферических функций с $l = 0, 1, 2$:

$$Y_{0, 0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{1, 0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1, \pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{2, 0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2, \pm 1} = \pm \sqrt{\frac{5}{24\pi}} 3 \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{2, \pm 2} = \sqrt{\frac{5}{96\pi}} 3 \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}.$$

Угловые части функций s , p , d атомов, выраженные в декартовых координатах

Функции	Компоненты функции	Угловая часть
s	—	1
p	p_x p_y p_z	x y z
d	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{xz} d_{yz}	$\frac{1}{2}(3z^2 - r^2)$ $\frac{\sqrt{3}}{2}(x^2 - y^2)$ $\sqrt{3}xy$ $\sqrt{3}xz$ $\sqrt{3}yz$

Сферические функции (7.9) записаны в комплексной форме. При проведении квантовохимических расчетов, как правило, переходят к вещественным функциям, выраженным через декартовы координаты. Эти функции могут быть представлены как линейные комбинации функций (7.9). Для этого надо использовать соотношения, описывающие переход от сферических координат к декартовым:

$$x = r \sin \theta \cos \phi,$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi,$$

$$z = r \cos \theta,$$

и известное равенство

$$e^{\pm im\phi} = \cos(m\phi) \pm i \sin(m\phi).$$

Наиболее употребительные сферические гармоники, выраженные через декартовы координаты (с точностью до нормировочного множителя, общего для функций с одинаковым l), приведены в табл. 7.1.

7.3. Спин электрона

Помимо орбитального момента, обусловленного движением вокруг некоторого центра, электрон обладает еще собственным моментом количества движения — спином. Оператор спина для одного электрона будем обозначать \hat{s} . Естественно, существуют так-

же операторы \hat{s}^2 , \hat{s}_x , \hat{s}_y , \hat{s}_z . Коммутационные соотношения для этих операторов такие же, как для операторов орбитального момента. Собственное значение оператора \hat{s}^2 равно $s(s+1)\hbar^2$, где $s = 1/2$,

а собственные значения оператора \hat{s}_z — $m_s\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar$. Обозначим

собственные функции оператора \hat{s}_z как $\chi_{m_s}(\sigma)$, где σ — спиновая переменная, принимающая всего два значения $+1/2, -1/2$. Значения этих функций удобно записать в виде:

$$\chi_{1/2}(1/2) = 1,$$

$$\chi_{-1/2}(1/2) = 0,$$

$$\chi_{1/2}(-1/2) = 0,$$

$$\chi_{-1/2}(-1/2) = 1.$$

Для более краткого написания функции $\chi_{1/2}(1/2)$ и $\chi_{-1/2}(-1/2)$ обозначают символами α и β с указанием номера электрона. Поскольку спиновая переменная принимает дискретный ряд значений, интегрирование по этой переменной заменяется суммированием. Используем этот прием, чтобы показать ортогональность спиновых функций α и β :

$$\int \alpha \beta d\sigma \rightarrow \sum_{\sigma=1/2}^{1/2} \chi_{1/2}(\sigma) \chi_{-1/2}(\sigma) =$$

$$= \chi_{1/2}(-1/2) \chi_{-1/2}(-1/2) + \chi_{1/2}(1/2) \chi_{-1/2}(1/2) = 0,$$

так как в каждом произведении одна из функций равна нулю. Компактное обозначение собственных функций оператора \hat{s}_z , соответствующих квантовым числам m_s , равным $+1/2$ и $-1/2$, буквами α и β в настоящее время общепринято.

7.4. Общая теория момента количества движения

Ранее был рассмотрен момент импульса одной частицы, совершающей движение вокруг некоторого выделенного центра. Выражения для оператора орбитального момента были получены исходя из записи операторов координаты и импульса и были найдены собственные функции и собственные значения операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z . К величинам, имеющим смысл и размерность момента импульса, относятся также оператор спина электрона, оператор полного момента импульса электрона, равного сумме его орби-

тального и спинового моментов, а также орбитальный и полный моменты системы частиц (например, электронов в атоме). Поэтому желательно построить общую квантовую теорию момента количества движения, которая охватила бы все перечисленные случаи. При построении такой теории исходным пунктом являются коммутационные соотношения типа тех, которые были получены для орбитального момента электрона, а все рассмотрение проводится в базисе собственных функций операторов квадрата момента и его проекций на ось z . Конкретный вид этих функций обычно не задают, предполагают лишь, что они существуют. Такой обобщенный момент импульса будем обозначать буквой \hat{j} . Формулы для частных случаев, например для оператора спина, будем получать из обобщенных путем замены соответствующих символов (например, \hat{s}^2 вместо \hat{j}^2).

Выпишем исходные коммутационные соотношения:

$$[\hat{j}_x, \hat{j}_y] = i\hbar \hat{j}_z; \quad [\hat{j}_z, \hat{j}_x] = i\hbar \hat{j}_y; \quad [\hat{j}_y, \hat{j}_z] = i\hbar \hat{j}_x. \quad (7.10)$$

Поскольку такие коммутационные соотношения были использованы при доказательстве того, что операторы проекций момента коммутируют с оператором \hat{l}^2 , ясно, что полученный результат справедлив и в самом общем случае:

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_x] = 0; \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_y] = 0; \quad [\hat{j}^2, \hat{j}_z] = 0. \quad (7.11)$$

Введем два новых оператора

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y \text{ и } \hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y.$$

Для этих операторов получим коммутационные соотношения

$$\begin{aligned} [\hat{j}_+, \hat{j}_z] &= [\hat{j}_x, \hat{j}_z] + i[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = -i\hbar \hat{j}_y + i(i\hbar \hat{j}_x) = -\hbar(\hat{j}_x + \hat{j}_y) = -\hbar \hat{j}_+, \\ [\hat{j}_-, \hat{j}_z] &= [\hat{j}_x, \hat{j}_z] - i[\hat{j}_y, \hat{j}_z] = -i\hbar \hat{j}_y - i(i\hbar \hat{j}_x) = \hbar(\hat{j}_x - \hat{j}_y) = \hbar \hat{j}_-, \\ [\hat{j}_+, \hat{j}_-] &= (\hat{j}_x + \hat{j}_y)(\hat{j}_x - \hat{j}_y) - (\hat{j}_x - \hat{j}_y)(\hat{j}_x + \hat{j}_y) = \\ &= 2i(\hat{j}_y \hat{j}_x - \hat{j}_x \hat{j}_y) = 2\hbar \hat{j}_z. \end{aligned}$$

Очевидно, что операторы \hat{j}_+ и \hat{j}_- коммутируют с оператором \hat{j}^2 .

Введем теперь собственные функции оператора \hat{j}_z . Будем обозначать их ψ_m и полагать, что они соответствуют разным проекциям одного и того же вектора \vec{j} :

$$\hat{j}_z \psi_m = m \psi_m$$

(здесь используется система единиц, в которой $\hbar = 1$).

Подействуем на функцию ψ_m коммутатором $[\hat{j}_+, \hat{j}_z] = -i\hat{j}_+$:

$$[\hat{j}_+, \hat{j}_z] \psi_m = \hat{j}_+ \hat{j}_z \psi_m - \hat{j}_z \hat{j}_+ \psi_m = -i\hat{j}_+ \psi_m.$$

Подействовав на функцию ψ_m оператором \hat{j}_z и перегруппировав члены, получим

$$\hat{j}_z (\hat{j}_+ \psi_m) = (m+1)(\hat{j}_+ \psi_m),$$

откуда следует, что функция, найденная в результате действия оператора \hat{j}_+ на ψ_m , является собственной функцией оператора \hat{j}_z , принадлежащей собственному значению $(m+1)$, и может отличаться от ψ_{m+1} лишь на некоторый множитель, который обозначим a_m :

$$\hat{j}_+ \psi_m = a_m \psi_{m+1}. \quad (7.12)$$

Таким образом, действие оператора \hat{j}_+ на собственную функцию ψ_m заключается в том, что он как бы поворачивает вектор момента импульса, увеличивая (повышая) его проекцию на единицу. Этот оператор называют *оператором повышения*. Действуя аналогичным образом, можно показать, что оператор *понижения* \hat{j}_- , действуя на функцию ψ_m , переводит ее в функцию ψ_{m-1} :

$$\hat{j}_- \psi_m = b_m \psi_{m-1}. \quad (7.13)$$

Произведение операторов $\hat{j}_+ \hat{j}_-$ равно

$$\begin{aligned} \hat{j}_+ \hat{j}_- &= (\hat{j}_x + i\hat{j}_y)(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + i(\hat{j}_y \hat{j}_x - \hat{j}_x \hat{j}_y) = \\ &= \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 - i(i\hat{j}_z) = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z, \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_+ \hat{j}_- - \hat{j}_z + \hat{j}_z^2.$$

Легко проверить, что

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2.$$

Приведенные формулы очень удобны при определении результатов действия оператора квадрата момента на многоэлектронные волновые функции.

Операторы повышения и понижения неэрмитовы. В этом легко убедиться, рассмотрев интеграл

$$\begin{aligned} \int \psi_m^* \hat{j}_+ \psi_m d\tau &= \int \psi_m^* (\hat{j}_x + i \hat{j}_y) \psi_m d\tau = \left(\int \psi_m^* \hat{j}_x \psi_m d\tau \right)^* + i \left(\int \psi_m^* \hat{j}_y \psi_m d\tau \right)^* = \\ &= \left(\int \psi_m^* \hat{j}_x \psi_m d\tau - i \int \psi_m^* \hat{j}_y \psi_m d\tau \right)^* = \left(\int \psi_m^* \hat{j}_- \psi_m d\tau \right)^*. \end{aligned}$$

Полагая $m' = m + 1$, получаем

$$\int \psi_{m+1}^* \hat{j}_+ \psi_m d\tau = a_m = \left(\int \psi_m^* \hat{j}_- \psi_{m+1} d\tau \right)^* = b_{m+1}^*.$$

Таким образом, устанавливается связь между коэффициентами a_m и b_m . В дальнейшем будем считать эти коэффициенты вещественными.

Длина вектора \vec{j} , очевидно, является конечной величиной. Обозначим максимальное значение проекции этого вектора на ось z как j , и, подействовав оператором \hat{j}^2 на функцию ψ_j , получим

$$\hat{j}^2 \psi_j = \left(\hat{j}_- \hat{j}_+ + \hat{j}_z + \hat{j}_z^2 \right) \psi_j = (j + j^2) \psi_j = j(j+1) \psi_j,$$

и снова введем в явном виде постоянную Планка

$$\hat{j}^2 \psi_j = j(j+1) \hbar^2 \psi_j.$$

Здесь учтено, что при действии оператора повышения на функцию с максимальной проекцией получается нуль.

Возьмем теперь диагональный матричный элемент оператора \hat{j}^2 :

$$\begin{aligned} (\hat{j}^2)_{m, m} &= j(j+1) = (\hat{j}_- \hat{j}_+)_{m, m} + (\hat{j}_z)_{m, m} + (\hat{j}_z^2)_{m, m} = \\ &= \sum_m (\hat{j}_-)_{m, m} (\hat{j}_+)_{m', m} + m + m^2 = b_{m+1} a_m + m + m^2. \end{aligned}$$

Поскольку $b_{m+1} = a_m$, получаем выражение для квадрата коэффициента a_m :

$$a_m^2 = j(j+1) - m - m^2 = (j+m)(j-m+1)$$

или

$$a_m = \sqrt{(j-m)(j+m+1)}.$$

Аналогичная формула для коэффициентов b_m имеет вид

$$b_m = \sqrt{(j+m)(j-m+1)}.$$

Из этих формул видно, что результат действия операторов повышения и понижения на функции, соответствующие максимальной ($m = j$) и минимальной ($m = -j$) проекциям момента импульса на ось z , автоматически получается равным нулю.

7.5. Сложение моментов

Сложение моментов в квантовой механике проводят следующим образом. Рассмотрим систему, состоящую из N невзаимодействующих подсистем. Пусть каждой из подсистем соответствует свой оператор \hat{j}_i^2 ($i = 1, 2, \dots, N$) с собственными значениями $j_1(j_1+1), j_2(j_2+1), \dots, j_N(j_N+1)$. Будем считать, что для каждой подсистемы сохраняется момент импульса. Тогда можно построить оператор полного момента импульса для всей системы

$$\hat{J} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2 + \dots + \hat{j}_N$$

и операторы проекций полного момента на оси координат, например на ось z :

$$\hat{J}_z = \hat{j}_{z1} + \hat{j}_{z2} + \dots + \hat{j}_{zN}.$$

Обозначим собственные значения введенных операторов $J(J+1)$, M . Тогда проблему сложения моментов можно свести к решению следующих задач:

- найти значения, которые могут принимать квантовые числа J и M при заданных $j_1, j_2, \dots, j_N, m_1, m_2, \dots, m_N$
- построить собственные функции оператора \hat{J}^2 , если известны собственные функции операторов \hat{j}_i^2 .

Эти задачи сильно отличаются по уровню сложности. Поскольку проекция суммы векторов есть просто сумма их проекций, получим

$$M = m_1 + m_2 + \dots + m_N.$$

Для решения остальных задач используем следующий прием. Сумму векторов можно получить, складывая последовательно каждый раз только два вектора, сначала первый со вторым, затем полученный вектор с третьим и т.д. Поэтому достаточно рассмотреть задачу о сложении двух моментов.

Будем характеризовать собственные функции \hat{J}^2 четырьмя числами: J, M, j_1, j_2 . Квантовые числа j_1, j_2 необходимы только для того, чтобы указать, для каких состояний проводится сложение моментов. Кратность вырождения по квантовому числу M равна $2J + 1$.

Из собственных функций операторов \hat{j}_1^2 и \hat{j}_2^2 можно построить $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ базисных функций, которые для краткости будем называть микросостояниями, и которые отличаются значениями пар чисел m_1, m_2 . Из этих $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций путем унитарного преобразования можно получить столько же новых функций, которые уже будут собственными функциями \hat{J}^2 , при надлежащими допустимым собственным значениям этого оператора.

Определим возможные наборы квантовых чисел m_1, m_2 , дающие в сумме соответствующие значения M (табл. 7.2).

Прежде чем приступить к рассмотрению табл. 7.2, сделаем замечание. Чтобы можно было говорить о существовании состояния, характеризуемого некоторым квантовым числом J , необходимо, чтобы существовало $(2J + 1)$ функций, соответствующих всем $(2J + 1)$ возможным проекциям момента на ось z . Из таблицы видно, что существует всего одно микросостояние с $M = j_1 + j_2$ соответствующее максимально возможной проекции полного момента, а следовательно максимально возможному значению J . Для $J = j_1 + j_2 - 1$ существует два микросостояния, из которых одно в соответствии со сказанным выше, принадлежит $J = j_1 + j_2$, тогда второе относится к $J = j_1 + j_2 - 1$. При движении вниз по таблице с уменьшением значения проекции M на единицу число состояний будет увеличиваться на единицу, но это, очевидно, будет

Таблица 7.2

Наборы квантовых чисел m_1, m_2 , дающие в сумме значение M

m_1	m_2	M	Число микросостояний
j_1	j_2	$j_1 + j_2$	1
j_1	$j_2 - 1$	$j_1 + j_2 - 1$	2
$j_1 - 1$	j_2		
$j_1 - 1$	$j_2 - 1$		
j_1	$j_2 - 2$	$j_1 + j_2 - 2$	3
$j_1 - 2$	j_2		
		...	

продолжаться до тех пор, пока появление новых значений M не станет невозможным. Определить наименьшее возможное значение квантового числа J можно, например, следующим простым способом. Из замечания, приведенного выше, следует, что полное число микросостояний должно быть равно

$$\sum_{J(\min)}^{J(\max)} (2J + 1) = (j_1 + j_2)(j_1 + j_2 + 1) - J(\min)(J(\min) - 1) + (j_1 + j_2 - J(\min) + 1). \quad (7.13)$$

В то же время это число равно $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$, что позволяет сразу получить решение: $J(\min) = |j_1 - j_2|$. Физический смысл этого результата очевиден: при сложении двух векторов длина результирующего вектора будет наименьшей, если векторы направлены в противоположные стороны. Таким образом, мы приходим к следующему правилу: при сложении двух моментов, которые характеризуются квантовыми числами j_1, j_2 , квантовое число J пробегает следующий ряд значений

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (7.14)$$

7.6. Построение собственных функций оператора \hat{J}^2

Обратимся теперь к задаче о построении собственных функций оператора квадрата полного момента системы, которая состоит из двух подсистем, при этом каждая подсистема характеризуется собственным оператором \hat{j}_i^2 ($i = 1, 2$). Обозначим собственные функции этих операторов $\Phi_{j_1 m_1}$ и $\Phi_{j_2 m_2}$ ($m_1 = -j_1, -j_1 + 1, \dots, j_1; m_2 = -j_2, -j_2 + 1, \dots, j_2$). Из этих функций можно построить $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций-произведений $\Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}$, каждое из которых является собственной функцией оператора \hat{J}_z :

$$\hat{J}_z \Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2} = (\hat{j}_{z1} + \hat{j}_{z2}) \Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2} = (\hat{j}_{z1} \Phi_{j_1 m_1}) \Phi_{j_2 m_2} + \Phi_{j_1 m_1} (\hat{j}_{z2} \Phi_{j_2 m_2}) = (m_1 + m_2) \Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}.$$

Набор функций $\{\Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}\}$ ортонормирован. Путем унитарного преобразования можно перейти к новому набору $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ функций, которые будут собственными функциями оператора \hat{J}^2 :

$$\Phi_{JM} = \sum_{m_1} \sum_{m_2} (j_1 \ j_2 \ m_1 \ m_2 \ | \ J \ M) \Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}.$$

Коэффициенты $(j_1 j_2 m_1 m_2 | J M)$ называют *коэффициентами Клебша—Гордона*. Коэффициенты Клебша—Гордона строго равны нулю, если не выполняются следующие условия:

$$M = m_1 + m_2; \quad |j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2.$$

7.7. Спиновые функции. Диаграмма ветвления

Рассмотрим так называемую *диаграмму ветвления*, наглядно представляющую последовательное сложение спинов электронов (рис. 7.1).

Начнем рассмотрение со спиновых функций одного электрона, которые были определены ранее. Напомним, что спиновые функции, соответствующие состоянию электрона с проекцией спина $m_s = 1/2$ и $-1/2$ обозначают как α и β соответственно. Для одного электрона квантовое число $s = 1/2$, что изображается крайней левой точкой на диаграмме.

Для двух электронов согласно правилу (7.14) квантовое число S может принимать значения 0 и 1, что изображается двумя точками на диаграмме. Спиновые свойства двухэлектронных систем играют чрезвычайно важную роль в теории химической связи, поэтому остановимся на них подробнее.

Построим прежде всего возможные произведения $\Phi_{j_1 m_1} \Phi_{j_2 m_2}$, которые в данном случае имеют вид

$$\begin{aligned} &\alpha(1)\alpha(2) (M_S = +1); \\ &\alpha(1)\beta(2) (M_S = 0); \\ &\beta(1)\alpha(2) (M_S = 0); \\ &\beta(1)\beta(2) (M_S = -1). \end{aligned} \quad (7.15)$$

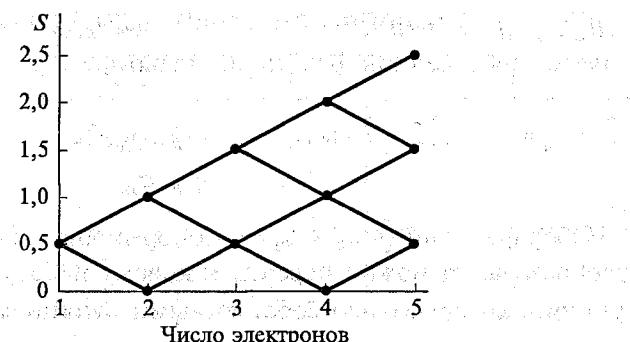


Рис. 7.1. Диаграмма ветвления

Следовательно, должно быть всего четыре функции, которые будут собственными функциями оператора \hat{S}^2 . Начать построение этих функций проще всего с состояния с $M_S = +1$, для которого имеется единственный вариант (см. табл. 7.2):

$$\Theta_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2). \quad (7.16)$$

Здесь в скобках указаны номера электронов, от координат которых зависят соответствующие одноэлектронные спиновые функции. Подействовав на $\Theta_{1,1}(1, 2)$ оператором понижения $S_- = s_{1-} + s_{2-}$, получим функцию

$$\begin{aligned} S_- \Theta_{1,1}(1, 2) &= S_- \alpha(1)\alpha(2) = (s_{1-} + s_{2-})\alpha(1)\alpha(2) = \\ &= (s_{1-}\alpha(1))\alpha(2) + \alpha(1)(s_{2-}\alpha(2)) = \beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2). \end{aligned}$$

Однако согласно формуле (7.13) имеем

$$S_- \Theta_{1,1}(1, 2) = \sqrt{(S + M_S)(S - M_S + 1)} \Theta_{1,0}(1, 2) = \sqrt{2} \Theta_{1,0}(1, 2)$$

откуда следует

$$\Theta_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(1)]. \quad (7.17)$$

Функцию $\Theta_{1,-1}(1, 2)$ для состояния с квантовым числом $M_S = -1$ можно получить, действуя оператором понижения на функцию (7.17), или можно взять единственную такую функцию из четырех функций-произведений (7.15):

$$\Theta_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2).$$

Функцию для $S = 0$, $\Theta_{0,0}(1, 2)$ легко получить, используя то обстоятельство, что $\Theta_{0,0}(1, 2)$ должна быть ортогональна $\Theta_{1,0}(1, 2)$:

$$\Theta_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(1)].$$

В табл. 7.3 приведены спиновые функции для двухэлектронной системы.

Величина $(2S + 1)$ показывает кратность вырождения для состояний с квантовым числом S ; как известно, она совпадает с числом состояний с разными проекциями спина на ось z . В применении к спиновому моменту это число называют *мультиплетностью*. Для $S = 0$ мультиплетность равна единице, такие состояния называют *синглетными*. Состояния с $S = 1$ (мультиплетность равна трем) на-

Таблица 7

Спиновые функции для двухэлектронной системы

S	M_S	$\Theta_{S, M_S}(1, 2)$
1/2	0	$\Theta_{0, 0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(1)]$
	+1	$\Theta_{1, 1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2)$
	0	$\Theta_{1, 0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(1)]$
	-1	$\Theta_{1, -1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2)$

зывают *триплетными*. Как и должно быть, все функции представляют собой линейные комбинации четырех функций (7.15).

Для трех электронов также возможны два значения квантового числа S : 3/2 и 1/2. Начиная построение функций с $M_S = 3/2$ (*квартетные состояния*) получаем

$$\Theta_{3/2, 3/2} = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$$

и далее, действуя на $\Theta_{3/2, 3/2}$ оператором понижения, имеем

$$\Theta_{3/2, 1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)].$$

Теперь можно перейти к построению функции с $M_S = 1/2$ (*дублетное состояние*). Как и ранее, эту функцию можно получить, если использовать условие ортогональности $\Theta_{3/2, 1/2}$ и $\Theta_{1/2, 1/2}$. Оказывается, однако, что можно построить не одну, а две такие функции:

$$\Theta_{1/2, 1/2, 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \quad (7.18)$$

и

$$\Theta_{1/2, 1/2, 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]. \quad (7.19)$$

Легко проверить, что обе функции принадлежат одному и тому же собственному значению оператора \hat{S}^2 , равному $1/2(1/2 + 1) = 3/4$:

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \Theta_{1/2, 1/2, 1} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \hat{S}_- \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \right. \\ &\quad \left. - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \right\} + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] + \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \frac{3}{4} \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \\ &\quad - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)], \\ \hat{S}^2 \Theta_{1/2, 1/2, 2} &= (\hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \\ &\quad - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \hat{S}_- \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)] \right\} + \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] + \\ &\quad + \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \\ &= \frac{3}{4} \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \frac{1}{2} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]. \end{aligned}$$

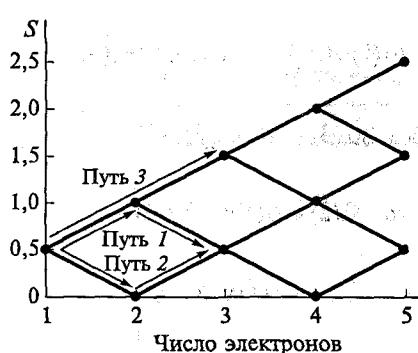
Понять происхождение двух разных функций с одним и тем же квантовым числом $M_S = 1/2$ можно, если проанализировать их структуру. Функция

$$\Theta_{1/2, 1/2, 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)],$$

как легко видеть, может быть получена из синглетной функции для первых двух электронов, если добавить к ним третий электрон с проекцией спина +1/2:

$$\Theta_{1/2, 1/2, 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3).$$

Рис. 7.2. Пути 1—3 вдоль диаграммы ветвления для трехэлектронной системы



Более сложным образом строится функция

$$\Theta_{1/2, 1/2, 2} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)].$$

Первый член соответствует тому, что к триплетной функции с $M_S = 3/2$ для первых двух электронов присоединяется функция $\beta(3)$, что понижает значение проекции до $+1/2$. Второй и третий члены соответствуют добавлению третьего электрона с проекцией спина $+1/2$ к триплетной двухэлектронной функции с $M_S = 1/2$. Таким образом, функция $\Theta_{1/2, 1/2, 1}$ генетически связана с триплетным состоянием первой пары электронов, а $\Theta_{1/2, 1/2, 2}$ — с их синглетным состоянием. Таким образом, два состояния $\Theta_{1/2, 1/2, 1}$ и $\Theta_{1/2, 1/2, 2}$, отличаются *схемой спиновой связи*, или схемой сложения спинов. Сказанное легко проследить с помощью диаграммы ветвления (рис. 7.2). Точка $S = 1/2$ для трех электронов связана с двумя разными точками ($S = 0, S = 1$) на вертикальной линии, соответствующей $N = 2$. Таким образом, к точке с $S = 1/2$ для $N = 3$ можно прийти двумя путями (1 и 2), а к точке с $S = 3/2$ ведет всего один путь (3).

Этот же результат можно получить и более формальным образом, используя коэффициенты Клебша—Гордона.

В данном случае коэффициент $(j_1 j_2 m_1 m_2 | J, M)$ записываем в виде

$$\left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S M \right).$$

Спиновая N -электронная функция конструируется путем добавления на каждом этапе одной одноэлектронной спиновой функции согласно следующей схеме:

$$\Theta_{S, M, k}^N = \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S M \right) \Theta_{S+1/2, M-1/2, k}^{N-1} \alpha(N) + \\ + \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S M \right) \Theta_{S+1/2, M+1/2, k}^{N-1} \beta(N) \\ (k = 1, 2, \dots, f_{S+1/2}^{N-1}),$$

$$\Theta_{S, M, k}^N = \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S M \right) \Theta_{S-1/2, M-1/2, k}^{N-1} \alpha(N) + \\ + \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S M \right) \Theta_{S-1/2, M+1/2, k}^{N-1} \beta(N) \\ (k = 1, 2, \dots, f_{S-1/2}^{N-1}).$$

В рассматриваемом случае коэффициенты Клебша—Гордона имеют достаточно простой вид:

$$\begin{aligned} \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S M \right) &= -\sqrt{\frac{S - M + 1}{2S + 2}}, \\ \left(S + \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S M \right) &= \sqrt{\frac{S + M + 1}{2S + 2}}, \\ \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M - \frac{1}{2} \frac{1}{2} | S M \right) &= \sqrt{\frac{S + M}{2S}}, \\ \left(S - \frac{1}{2} \frac{1}{2} M + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} | S M \right) &= \sqrt{\frac{S - M}{2S}}. \end{aligned} \quad (7.20)$$

Пользуясь этими коэффициентами, можно последовательно построить спиновые функции для произвольного числа электронов.

7.8. Сложение орбитального и спинового моментов электрона. Спин-орбитальное взаимодействие

Электрон обладает одновременно как орбитальным моментом, характеризуемым квантовым числом l , так и спином (квантовое число $s = 1/2$). Введем оператор полного момента электрона $\hat{j} = \hat{l} + \hat{s}$. Квантовое число j может принимать всего два значения:

полный момент просто совпадает со спиновым $j = 1/2$. Ранее мы исходили из того, что взаимодействие между моментами отсутствует или мало. Такое приближение вполне оправдывает себя в случае атомов легких элементов, однако для тяжелых элементов необходимо учесть наличие *спин-орбитального взаимодействия*, оператор которого для одного электрона \hat{H}_{SO} имеет вид

$$\hat{H}_{SO} = \xi \hat{j} \hat{s} = \xi (\hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z) = \xi \left[\frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) + \hat{l}_z \hat{s}_z \right],$$

где ξ — константа спин-орбитального взаимодействия, которая для электрона в центральном поле с потенциалом $V(r)$ равна

$$\xi = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right).$$

Найдем собственные функции оператора \hat{l}^2 ; помимо этого, рассматривая спин-орбитальное взаимодействие как возмущение, определим поправки к энергии электрона.

В качестве примера рассмотрим p -электрон в атоме. Предварительно построим матрицу оператора \hat{H}_{SO} в базисе функций $p_m\sigma$ ($\sigma = \alpha, \beta$). Из формул (7.12), (7.13) следует, что для любого m имеем $\hat{l}_\pm p_m = \sqrt{2} p_{m \pm 1}$. Подействуем, например, оператором \hat{H}_{SO} на функцию $p_{-1}\alpha$:

$$\begin{aligned} \xi \left[\frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) + \hat{l}_z \hat{s}_z \right] p_{-1}\alpha &= \xi \left[\frac{1}{2} \hat{l}_+ p_{-1} \hat{s}_- \alpha + (\hat{l}_z p_{-1}) \hat{s}_z \alpha \right] = \\ &= \xi \left(\frac{\sqrt{2}}{2} p_0 \beta - \frac{1}{2} p_{-1} \alpha \right), \end{aligned}$$

откуда

$$\langle p_0 \beta | \xi \hat{l} \hat{s} | p_{-1}\alpha \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \xi; \langle p_{-1}\alpha | \xi \hat{l} \hat{s} | p_{-1}\alpha \rangle = -\frac{1}{2} \xi.$$

Действуя таким образом, можно построить все искомые матричные элементы (табл. 7.4). Как видно, матрица оператора \hat{H}_{SO} разбивается на четыре независимых блока, каждый из которых соответствует определенному значению квантового числа $M_j = m + m_s$. Решая соответствующие вексовые уравнения, получаем следующие поправки к энергии: для $j = 3/2$ поправка $+0,5\xi$, для $j = 1/2$ поправка $-\xi$.

Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия для p -электрона

Функция	M_j	$ p_1\alpha\rangle$	$ p_1\beta\rangle$	$ p_0\alpha\rangle$	$ p_0\beta\rangle$	$ p_{-1}\alpha\rangle$	$ p_{-1}\beta\rangle$
		3/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-3/2
$ p_1\alpha\rangle$	3/2	$\frac{1}{2} \xi$	0	0	0	0	0
$ p_1\beta\rangle$	1/2	0	$-\frac{1}{2} \xi$	$\frac{\sqrt{2}}{2} \xi$	0	0	0
$ p_0\alpha\rangle$	1/2	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} \xi$	0	0	0	0
$ p_0\beta\rangle$	-1/2	0	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} \xi$	0
$ p_{-1}\alpha\rangle$	-1/2	0	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{2} \xi$	$-\frac{1}{2} \xi$	0
$ p_{-1}\beta\rangle$	-3/2	0	0	0	0	0	$\frac{1}{2} \xi$

Контрольные задания

1. Для трех матриц Паули: $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ установите коммутационные соотношения между операторами $\hat{s}_i = \frac{1}{2} \sigma_i$; сравните полученные соотношения с коммутационными соотношениями для компонент одноэлектронного оператора спина; постройте матрицу одноэлектронного оператора \hat{s}^2 .

2. Подействуйте оператором \hat{l}_+ на функцию $Y_{3,2}(\theta, \phi)$.

3. Используя формулы для операторов \hat{l}_+ и \hat{l}_- , постройте матрицы операторов \hat{l}_x и \hat{l}_y для $l = 1$.

4. Докажите, что операторы \hat{l}^2 и \hat{l}_+ коммутируют.

5. Частица со спином $1/2$ находится в состоянии, описываемом в матричной форме как $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Определите вид этой функции в системе координат, в которой ось z' наклонена к предыдущей под углом θ .

6. Пользуясь коэффициентами Клебша—Гордона (уравнения (7.20)), постройте спиновые функции: а) для системы из трех электронов ($S = 1/2$, $M_S = 1/2$); б) для системы из четырех электронов ($S = 0$).

ДВИЖЕНИЕ В ЦЕНТРАЛЬНОМ ПОЛЕ. АТОМ ВОДОРОДА

Атом водорода и водородоподобные ионы состоят из двух частиц: атомного ядра и электрона, взаимодействие между которыми описывается потенциалом $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, зависящим только от расстояния. Как и в классической механике, такая задача сводится к задаче о движении частицы в центрально-симметричном поле.

В классической механике кинетическая энергия может быть записана в виде

$$T = \frac{1}{2} m_1 (\dot{\vec{r}}_1)^2 + \frac{1}{2} m_2 (\dot{\vec{r}}_2)^2.$$

Введем вектор расстояния между частицами

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$$

и вектор центра инерции

$$\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2},$$

получим выражение для кинетической энергии через новые переменные:

$$T = \frac{1}{2} M(\dot{\vec{R}})^2 + \frac{1}{2} m(\dot{\vec{r}})^2 = \frac{1}{2M} (\vec{P})^2 + \frac{1}{2m} (\vec{p})^2,$$

где

$$M = m_1 + m_2; m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Переходя к операторам, получаем выражение для гамильтониана

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V(r).$$

Волновую функцию можно представить как произведение двух функций $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \chi(\vec{R})\psi(\vec{r})$, первая из которых описывает дви-

жение центра инерции (свободное движение частицы с эффективной массой M), вторая — движение частицы массой m в центральном поле $V(r)$. Последнюю задачу мы и будем рассматривать. В случае если атом или ион одноэлектронный, то потенциал $V(r)$ является кулоновским. В случае многоэлектронных атомов принимают, что движение каждого электрона происходит в поле ядра и остальных электронов, последние создают потенциал, который также сферически симметричен.

В сферических координатах оператор кинетической энергии записываем следующим образом:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] = \\ & = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2}. \end{aligned}$$

Запишем уравнение Шредингера для стационарных состояний в сферических координатах, используя выражение для оператора кинетической энергии, включающее квадрат момента импульса:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2 \Psi}{2mr^2} + V(r)\Psi = E\Psi. \quad (8.1)$$

Поскольку операторы \hat{l}^2 и \hat{l}_z коммутируют друг с другом и с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{l}^2}{2mr^2} + V(r),$$

эти три оператора должны иметь общую систему собственных функций, которые для операторов \hat{l}^2 и \hat{l}_z уже были получены ранее (см. гл. 7). Это дает возможность записать функцию Ψ в виде

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (8.2)$$

Поскольку

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \phi),$$

то для радиальной функции $R(r)$ получаем уравнение

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(r)]R = 0. \quad (8.3)$$

Вид волновой функции (8.2) определяется исключительно сферической симметрией поля, действующего на частицу, и не зависит от конкретного вида потенциала $V(r)$. Это дает возможность классифицировать состояния электрона по квантовым числам l , не только в случае одноэлектронных атомов и ионов, но и в случае электронов в многоэлектронных атомах, для которых предполагается, что движение электронов происходит в сферически симметричном поле.

Для одноэлектронных систем потенциал $V(r)$ — кулоновский и уравнение (8.3) приобретает вид

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} R + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{Ze^2}{r} \right] R = 0, \quad (8.4)$$

где e — заряд электрона; Z — заряд ядра в единицах заряда электрона.

Введем новые безразмерные переменные

$$\rho = \frac{r}{a_0}; \quad \epsilon = \frac{Ea_0}{e^2},$$

где

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Величины a_0 и $\frac{e^2}{a_0}$ имеют размерность длины и энергии соответственно. Уравнение (8.4) принимает вид

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dR}{d\rho} \right) - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + 2 \left(\epsilon + \frac{Z}{\rho} \right) R = 0. \quad (8.5)$$

Для отрицательных значений энергии решение уравнения (8.5), конечное при всех ρ , удовлетворяет условию нормировки и выглядит следующим образом:

$$R_{nl}(\rho) = N_{nl} \rho^l e^{-Z\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n).$$

Здесь n — целое число, равное 1, 2, ...; N_{nl} — нормировочный множитель:

$$N_{nl} = [(2Z/n)^{2l+3} (n-l-1)!/(n+l)!^2 2n]^{1/2},$$

$L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n)$ — присоединенные полиномы Лагерра:

$$L_k^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} L_k(\xi); \quad L_k(\xi) = e^\xi \frac{d^k}{d\xi^k} (e^{-\xi} \xi^k).$$

Собственные значения оператора энергии равны

$$\epsilon_n = -\frac{Z^4}{2n^2},$$

или

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (8.6)$$

Переменную ρ , хотя она и является безразмерной величиной, обычно рассматривают как длину, выраженную в атомных единицах длины, $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0,529177 \text{ \AA}$. Точно так же величину ϵ_n рассматривают как энергию, выраженную в соответствующих атомных единицах; атомная единица энергии (Хартри) равна

$$1 \text{ а. е.} = \frac{e^4 m}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a_0} = 27,211 \text{ эВ.}$$

Радиальные функции нормированы к единице:

$$\int_0^\infty R_{nl}(\rho) \rho^2 d\rho = 1.$$

Радиальные функции с разными n ортогональны.

Наконец, полная функция $\psi(r, \theta, \phi)$ выглядит следующим образом:

$$\Psi_{nl}^m(r, \theta, \phi) = N_{nl} \rho^l e^{-Z\rho/n} L_{n+l}^{2l+1}(2Z\rho/n) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (8.7)$$

Функции (8.7) также нормированы на единицу. Приведем вид радиальных функций для $n = 1, 2, 3$:

$$R_{10}(\rho) = 2e^{-\rho},$$

$$R_{20}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\rho/2} \left(1 - \frac{1}{2}\rho \right),$$

$$R_{21}(\rho) = \frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-\rho/2} \rho,$$

$$R_{30}(\rho) = \frac{2}{3\sqrt{3}} e^{-\rho/3} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2 \right),$$

$$R_{32}(\rho) = \frac{8}{27\sqrt{6}} e^{-\rho/3} \rho \left(1 - \frac{1}{6}\rho \right).$$

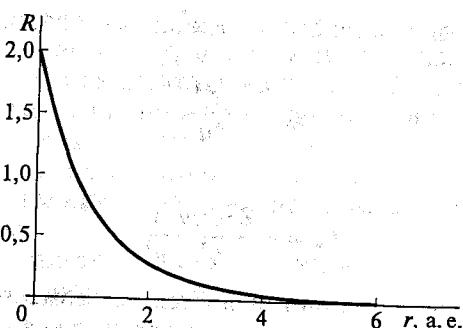


Рис. 8.1. Радиальная часть функции 1s атома водорода

Напомним, что квантовое число n называют главным, l — азимутальным и m — магнитным. При фиксированном значении n , квантовое число l меняется в пределах $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$. Состояние с энергией E_n вырождено n^2 -кратно. Это составляет особенность атома водорода и водородоподобных ионов. Состояния электрона в атоме принято обозначать латинскими буквами s, p, d, f, \dots для $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ соответственно.

Радиальная компонента атомной функции 1s всегда положительная (рис. 8.1); функция 2s имеет узел при $r = 2$ а. е. (рис. 8.2). Это обеспечивает ортогональность функций 1s и 2s: интеграл от их произведения при $r < 2$ а. е. положителен, а при $r > 2$ а. е. — отрицателен. Этому же служит и увеличение числа узлов при увеличении главного квантового числа (рис. 8.3). Функция $R_{2p}(r)$ положительна при всех значениях r ; ортогональность 2p- и 2s-функций обеспечивается за счет ортогональности их угловых частей.

Перечислим некоторые закономерности, которые можно получить из анализа этих графиков.

1. Число узлов n_r на кривых $R(r)$ равно $n_r = n - l - 1$.
2. При $r = 0$ s-функции имеют отличное от нуля значение, все остальные функции в этой точке равны нулю.
3. При $r \rightarrow \infty$ функции $R(r)$ асимптотически стремятся к нулю.

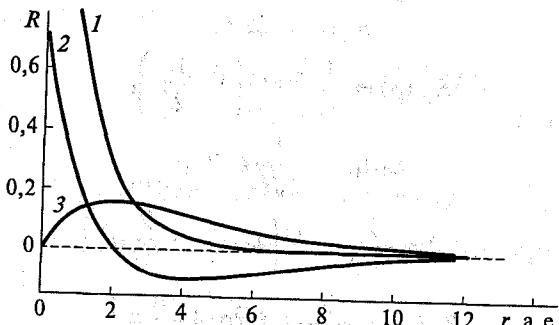


Рис. 8.2. Радиальная часть функций 1s (1), 2s (2), 2p (3) атома водорода

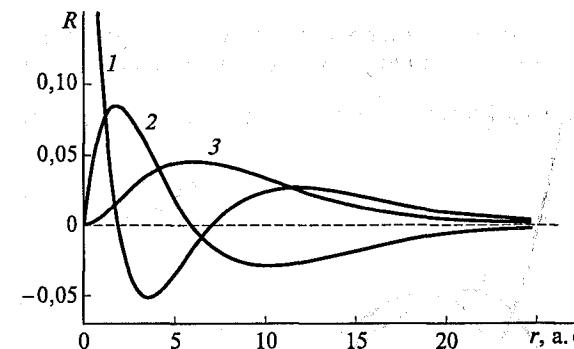


Рис. 8.3. Радиальная часть функций 3s (1), 3p (2), 3d (3) атома водорода

Приведенные правила определяют вид функций $R(r)$ не только для атома водорода и водородоподобных ионов, но и для любых в том числе многоэлектронных атомов. Разумеется, эти правила не позволяют определить количественные характеристики радиальных функций (значение при $r = 0$, положение узлов и максимумов), но они чрезвычайно полезны для понимания поведения атомных волновых функций в молекулярных системах.

Обратимся теперь к распределению электронной плотности в атомах. Вероятность найти электрон в элементарном объеме вблизи точки (r, θ, ϕ) определяется квадратом модуля волновой функции

$$dw(r, \theta, \phi) = R_{nl}^2(r)r^2dr|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2\sin\theta d\theta d\phi \equiv R_{nl}^2(r)r^2dr|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 d\Omega.$$

Проинтегрировав полученное выражение по углам θ и ϕ , получим вероятность нахождения электрона в сферическом слое радиуса r и толщиной dr :

$$dw(r) = R_{nl}^2(r)r^2dr = P_{nl}^2(r)dr.$$

Здесь введена новая функция $P_{nl}(r) = R_{nl}(r)r$. Эти функции для 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d электронов изображены на рис. 8.4, 8.5. Характерная черта всех функций $P_{nl}(r)$ — наличие нескольких малых максимумов в области вблизи ядра (число которых определяется узловой структурой радиальной части) и одного большого максимума, положение которого может служить характеристикой «размеров» атомных волновых функций. С увеличением главного квантового числа положение главного максимума сдвигается в сторону больших значений r . Причину нетрудно понять: все радиальные функции содержат множитель $e^{-Zr/n}$, при увеличении n экспонента медленно уменьшается с ростом r : функция становится более

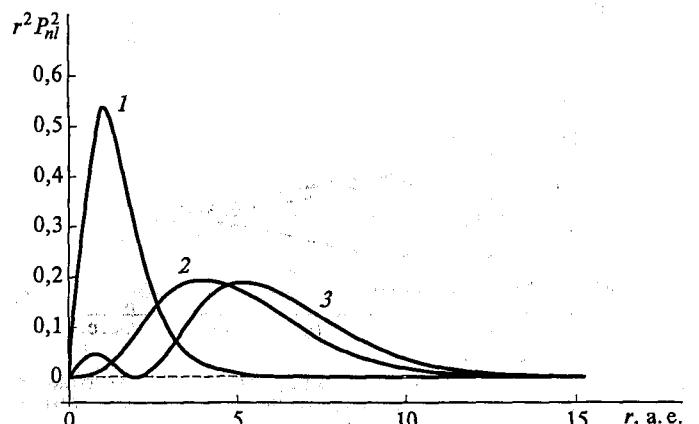


Рис. 8.4. Радиальная зависимость $r^2R(r)^2$ для функций 1s (1), 2s (2), 2p (3) атома водорода

3. Изобразите радиальные функции атомных орбиталей 1s, 2s, 3s, 4s.
4. Как связана энергия атомной орбитали с ее узловой структурой?
5. Вычислите среднее значение потенциальной энергии $\left(V(r) = -\frac{1}{r}\right)$

для функций $2e^{-r}$; $\frac{1}{2\sqrt{6}} e^{-r/2}r$.

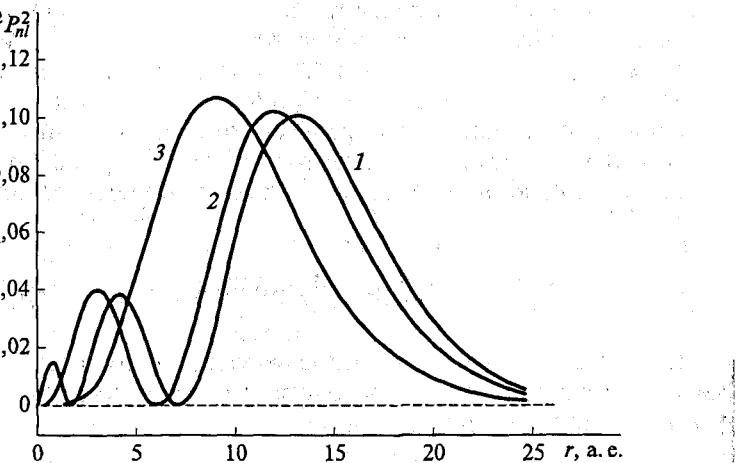


Рис. 8.5. Радиальная зависимость $r^2R(r)^2$ для функций 3s (1), 3p (2), 3d (3) атома водорода

диффузной. Наоборот, при фиксированном значении n функция при увеличении заряда ядра становится все более сжатой.

Контрольные задания

1. Выполните нормировку функции $e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}r\right)$.
2. Проверьте ортогональность функций $\frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2}} \left(1 - \frac{1}{2}r\right)$; $2e^{-r}$.

Глава 9

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Чрезвычайная сложность решений уравнения Шрёдингера для атомов, молекул и кристаллов вынуждает обратиться к использованию приближенных методов расчета. Наиболее общими являются два подхода — вариационный метод и теория возмущений.

Вариационный метод. Пусть для системы задан оператор Гамильтона, имеющий только дискретный спектр:

$$\widehat{H}\Phi_n = E_n \Phi_n. \quad (9.1)$$

Обозначим энергию основного состояния (состояния с наименьшей энергией) E_0 . Среднее значение энергии для системы, состояние которой описывается произвольной нормированной функцией Ψ (называемой обычно *пробной функцией*),

$$\bar{E} = E(\Psi) = \int \Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau, \quad (9.2)$$

изменяется при изменении (варьировании) функции, входящей в интеграл. Поэтому можно сказать, что $\bar{E} = E(\Psi)$ — это функция от функции, или *функционал* (в данном случае функционал полной энергии).

Разложим пробную функцию Ψ в ряд по собственным функциям оператора Гамильтона

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n.$$

Тогда

$$E(\Psi) = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq \sum_n |c_n|^2 E_0 = E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$$

или

$$E(\Psi) \geq E_0. \quad (9.3)$$

Таким образом, функционал полной энергии имеет нижнюю границу, совпадающую с точной энергией основного состояния системы. В формуле (9.3) знак равенства реализуется только в том случае, если функция Ψ совпадает с функцией основного состоя-

ния системы ϕ_0 , при этом значение функционала полной энергии достигает минимального значения. Отсюда следует, что задача решения уравнения Шрёдингера (9.1) можно свести к задаче поиска такой функции Ψ , которая соответствует минимуму функционала $E(\Psi)$.

Очевидно, что поиск этого минимума желательно проводить систематическим образом, используя при этом аналогию с поведением обычной функции вблизи ее минимума. Требование равенства нулю производной в точке минимума означает, что в области минимума функция при изменении ее аргументов меняется лишь незначительно. Поэтому можно ввести понятие вариации функционала $\delta E(\Psi)$ и сформулировать задачу следующим образом: вариация $\delta E(\Psi)$ должна обращаться в нуль:

$$\delta E(\Psi) = 0$$

для всех допустимых вариаций $\delta\Psi$ (т. е. приращений, изменений) функции Ψ . Под допустимыми понимают те вариации, при которых сохраняется нормировка функции Ψ .

Вариации функционала полной энергии связаны с вариациями пробной функции $\delta\Psi$ следующим образом. Заменим в выражении для функционала

$$\bar{E} = E(\Psi) = \int \Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau$$

функцию Ψ на $\Psi + \delta\Psi$ и будем понимать под вариацией функционала δE разность полученных выражений, в которой сохраним только члены, линейные по $\delta\Psi$:

$$\begin{aligned} \delta E &= \int (\Psi + \delta\Psi)^* \widehat{H} (\Psi + \delta\Psi) d\tau - \int \Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau = \int \Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau + \\ &+ \int \delta\Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau + \int \Psi^* \widehat{H} \delta\Psi d\tau + \int \delta\Psi^* \widehat{H} \delta\Psi d\tau - \int \Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau = \\ &\approx \int \Psi^* \widehat{H} \delta\Psi d\tau + \int \delta\Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau. \end{aligned}$$

Учитывая эрмитовость оператора Гамильтона, получим

$$\delta E = \int \delta\Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau + \left(\int \delta\Psi^* \widehat{H} \Psi d\tau \right)^*.$$

Варьируя как Ψ^* , так и Ψ , получаем сумму выражений, взаимно комплексно сопряженных, поэтому можно ограничиться варьированием только функции Ψ^* .

Для того чтобы учесть условие сохранения нормировки пробной функции, используем метод неопределенных множителей Лагранжа (см. прил. 1), т. е. будем варьировать функционал

$$E'(\Psi) = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau - E \int \Psi^* \Psi d\tau.$$

Варьируя функцию Ψ^* и приравнивая полученную вариацию функционала E' нулю, получаем

$$\delta E'(\Psi) = \int \delta \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau - E \int \delta \Psi^* \Psi d\tau = \int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\tau = 0. \quad (9.4)$$

При произвольной вариации функции Ψ^* равенство нулю интеграла в уравнении (9.4) будет обеспечено, если равен нулю множитель при $\delta \Psi^*$ в подынтегральном выражении:

$$(\hat{H} - E) \Psi = 0. \quad (9.5)$$

Таким образом, пользуясь вариационным методом, мы получили уравнение Шредингера для стационарного состояния. Еще раз отметим, что варьирование функции Ψ не дает ничего нового!

$$\begin{aligned} \delta E'(\Psi) &= \int \Psi^* \hat{H} \delta \Psi d\tau - E \int \Psi^* \delta \Psi d\tau = \int \Psi^* (\hat{H} - E) \delta \Psi d\tau = \\ &= \left(\int \delta \Psi^* (\hat{H} - E) \Psi d\tau \right)^* = 0, \end{aligned}$$

и снова приходим к уравнению Шредингера (9.5).

Линейный вариационный метод (метод Ритца). Представим пробную функцию в функциональной форме, содержащей некоторые числовые параметры, например:

$$\Psi = c_1 e^{-\alpha_1 x} + c_2 e^{-\alpha_2 x},$$

где c_1, c_2 — линейные параметры; α_1, α_2 — нелинейные параметры.

Подставив функцию Ψ в выражение для функционала полной энергии, представим функционал в виде обычной функции $f(c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2)$ от этих четырех параметров, а минимум функционала будем искать, дифференцируя $f(c_1, c_2, \alpha_1, \alpha_2)$ по параметрам и приравнивая полученные производные нулю:

$$\frac{\partial f}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial f}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial f}{\partial \alpha_1} = 0, \frac{\partial f}{\partial \alpha_2} = 0.$$

Если функциональная форма для пробной функции выбрана удачно, то, найдя минимум функционала полной энергии, можно получить точное решение уравнения Шредингера для основного состояния.

Варьирование нелинейных параметров обычно представляет собой достаточно сложную задачу, поэтому на практике наиболь-

шее распространение получил метод, в котором варьируют только линейные параметры, — *линейный вариационный метод*, или *метод Ритца*.

Если волновая функция представлена в виде разложения в ряд по базисным функциям χ_i :

$$\Psi = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i,$$

то функционал полной энергии будет представлять собой квадратичную форму вида

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* H_{ij} c_j.$$

Метод поиска минимума таких форм с учетом дополнительных условий рассмотрен в приложении. Здесь мы вернемся к рассмотрению этой задачи, учитывая то, что в практике расчетов обычно используют базисные наборы из функций, которые не являются ортогональными (хотя условие нормировки сохраняется). Введем для базисных функций интегралы неортогональности, или *интегралы перекрывания* S_{ij} :

$$S_{ij} = \int \chi_i^* \chi_j d\tau.$$

Тогда функционал полной энергии с учетом дополнительного условия нормировки пробной функции будет иметь следующий вид:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* H_{ij} c_j - E \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_i^* S_{ij} c_j,$$

где E — неопределенный множитель Лагранжа.

Дифференцируя по c_i^* ($i = 1, 2, \dots, M$), получаем систему уравнений

$$\sum_{j=1}^M (H_{ij} - E S_{ij}) c_j = 0. \quad (9.6)$$

Более подробно эта система уравнений выглядит следующим образом:

$$(H_{11} - E) c_1 + (H_{12} - E S_{12}) c_2 + \dots + (H_{1M} - E S_{1M}) c_M = 0,$$

$$(H_{21} - E S_{21}) c_1 + (H_{22} - E) c_2 + \dots + (H_{2M} - E S_{2M}) c_M = 0,$$

...

$$(H_{M1} - E S_{M1}) c_1 + (H_{M2} - E S_{M2}) c_2 + \dots + (H_{MM} - E) c_M = 0.$$

Как известно, нетривиальное решение системы линейных однородных уравнений получается в том случае, если равен нулю определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных (в данном случае — из коэффициентов c_{ij}):

$$|(H_{ij} - ES_{ij})| = 0,$$

или в более подробном виде

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & (H_{12} - ES_{12}) & \dots & (H_{1M} - ES_{1M}) \\ (H_{21} - ES_{21}) & (H_{22} - E) & \dots & (H_{2M} - ES_{2M}) \\ (H_{M1} - ES_{M1}) & (H_{M2} - ES_{M2}) & \dots & (H_{MM} - E) \end{vmatrix} = 0. \quad (9.7)$$

Уравнение (9.7) называют *вековым*. Раскрывая по известным правилам определитель (9.7), получаем уравнение M -й степени относительно E , которое имеет M корней (E_1, E_2, \dots, E_M). Подставляя значение первого корня в систему уравнений (9.6), получаем набор коэффициентов $\{c_{i1}\}$, соответствующих этому корню и определяющих волновую функцию состояния с энергией E_1 :

$$\Psi_1 = \sum_{i=1}^M c_{i1} \chi_i.$$

Однако ввиду однородности системы уравнений (9.6) эти коэффициенты определены лишь с точностью до некоторого общего множителя. Для того чтобы устранить эту неопределенность используем условие нормировки функции Ψ_1 :

$$\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M c_{i1}^* S_{ij} c_{j1} = 1.$$

Последовательно действуя аналогичным образом, мы получим наборы коэффициентов для всех состояний системы. Волновая функция состояния с энергией E_n при этом имеет вид

$$\Psi_n = \sum_{i=1}^M c_{in} \chi_i.$$

Найденные коэффициенты можно объединить в матрицу \mathbf{C} :

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1M} \\ c_{21} & c_{22} & \dots & c_{2M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{M1} & c_{M2} & \dots & c_{MM} \end{pmatrix}.$$

Волновой функции Ψ_n в этой матрице соответствует n -й столбец, а сама матрица описывает переход от базиса χ_i к функциям Ψ_n :

$$\Psi = \chi \mathbf{C},$$

где Ψ, χ — строчные матрицы.

Вариационный принцип в случае возбужденных состояний. Все предыдущее рассмотрение было выполнено для случая основного состояния (состояния с наименьшей энергией). При учете возбужденных состояний вариационный принцип выглядит следующим образом. Расположим полученные решения в порядке возрастания энергии E_0, E_1, E_2, \dots . Тогда соблюдаются следующие соотношения между приближенными решениями E_i^{var} и точными значениями E_i энергии: $E_0 \leq E_0^{var}, E_1 \leq E_1^{var}, E_2 \leq E_2^{var}, \dots$. Таким образом, каждое значение энергии имеет нижнюю границу, соответствующую точному значению, при этом полученные при решении вариационной задачи волновые функции будут наилучшими (в данном базисе) приближениями к точным функциям.

В случае возбужденного состояния при варьировании волновой функции необходимо принять во внимание дополнительные условия двух типов: условие нормировки пробной функции и требование, чтобы пробная функция была ортогональна волновым функциям всех более низко лежащих состояний. Это все больше и больше ограничивает свободу варьирования пробной функции при увеличении номера возбужденного состояния. В пределе (при представлении функции в виде разложения по конечному набору базисных функций) вид функций начинает определяться почти исключительно условиями ортогональности низшим состояниям, что делает решения все менее и менее точными. Тем не менее можно полагать, что для низших возбужденных состояний получающаяся ошибка будет относительно невелика и вариационный метод может быть использован для приближенного решения уравнения Шредингера для возбужденных состояний.

Существует ряд случаев, когда ортогональность пробной функции волновой функции основного состояния обеспечивается за счет симметрии (функции имеют разную симметрию или относятся к разным спиновым состояниям). В этом случае под основным состоянием фактически понимают низшее по энергии состояние с данной симметрией или мультиплетностью.

Рассмотрим так называемую двухуровневую задачу. Это означает, что базисный набор состоит всего из двух функций и, следовательно, имеется всего два состояния с энергиями E_1 и E_2 . Эта модельная задача соответствует целому ряду практических важных случаев, таких как энергетические уровни молекулярных орбиталей молекулы водорода, задача о пересечении (точнее — о псевдо-пересечении) потенциальных кривых двухатомных молекул и др.

Начнем со случая, когда базисные функции χ_1 и χ_2 ортогональны. В этом базисе матрица оператора Гамильтона имеет вид

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}.$$

В квантовой химии базисные функции, как правило, вещественны. Поэтому, учитывая эрмитовость оператора Гамильтона, можно принять $H_{21} = H_{12}$. Система уравнений (9.6) имеет вид

$$\begin{cases} (H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 = 0, \\ H_{12}c_1 + (H_{22} - E)c_2 = 0. \end{cases} \quad (9.8)$$

Раскрывая определитель из коэффициентов при неизвестных

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E) & H_{12} \\ H_{12} & (H_{22} - E) \end{vmatrix}$$

и приравнивая полученное выражение нулю, получаем квадратное уравнение

$$\begin{aligned} (H_{11} - E)(H_{22} - E) - (H_{12})^2 &= \\ &= E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - (H_{12})^2 = 0. \end{aligned}$$

Запишем решения этого уравнения

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} + H_{22}}{2}\right)^2 - H_{11}H_{22} + H_{12}^2} = \\ &= \frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} - H_{22}}{2}\right)^2 + H_{12}^2}. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Рассмотрим сначала случай, когда $H_{11} = H_{22}$, тогда

$$E_{1,2} = H_{11} \pm H_{12}.$$

В квантовохимических задачах недиагональный элемент гамильтонiana часто отрицателен. С учетом этого будем считать, что основному состоянию соответствует энергия $E_1 = H_{11} + H_{12}$. Подставляя это решение в первое из уравнений (9.8), получим

$$(H_{11} - H_{11} - H_{12})c_1 + H_{12}c_2 = 0$$

или

$$H_{12}c_1 = H_{12}c_2,$$

откуда $c_1 = c_2$.

Из условия нормировки $c_1^2 + c_2^2 = 1$ следует, что $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Повторим эту процедуру для второго корня: $E_2 = H_{11} - H_{12}$. Из первого уравнения (9.8) следует, что

$$(H_{11} - H_{11} + H_{12})c_1 + H_{12}c_2 = 0$$

или

$$H_{12}c_1 = -H_{12}c_2.$$

Следовательно, $c_1 = -c_2$; $c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$; $c_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Функции Ψ_1 и Ψ_2 ортогональны:

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau &= \frac{1}{2} \int (\chi_1 + \chi_2)^* (\chi_1 - \chi_2) d\tau = \frac{1}{2} (\int \chi_1^* \chi_1 d\tau - \\ &- \int \chi_1^* \chi_2 d\tau + \int \chi_2^* \chi_1 d\tau - \int \chi_2^* \chi_2 d\tau) = \frac{1}{2} (1 - 0 + 0 - 1) = 0. \end{aligned}$$

Проверим, является ли матрица оператора Гамильтона, вычисленная в базисе функций Ψ_1 и Ψ_2 , диагональной:

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* \widehat{H} \Psi_2 d\tau &= \frac{1}{2} \int (\chi_1^* + \chi_2^*) \widehat{H} (\chi_1 - \chi_2) d\tau = \\ &= \frac{1}{2} [\int \chi_1^* \widehat{H} \chi_1 d\tau - \int \chi_1^* \widehat{H} \chi_2 d\tau + \int \chi_2^* \widehat{H} \chi_1 d\tau - \int \chi_2^* \widehat{H} \chi_2 d\tau] = \\ &= \frac{1}{2} (H_{11} - H_{12} + H_{21} - H_{22}) = 0. \end{aligned}$$

Легко проверить, что диагональные матричные элементы равны полученным собственным значениям E_1 и E_2 . Кроме того, сохраняется и след матрицы H :

$$H_{11} + H_{22} = E_1 + E_2.$$

Подведем некоторые итоги. Мы получили, что в рассматриваемом случае имеется два уровня с энергиями и волновыми функциями:

$$E_1 = H_{11} + H_{12}; \quad \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 + \chi_2),$$

$$E_2 = H_{11} - H_{12}; \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_1 - \chi_2).$$

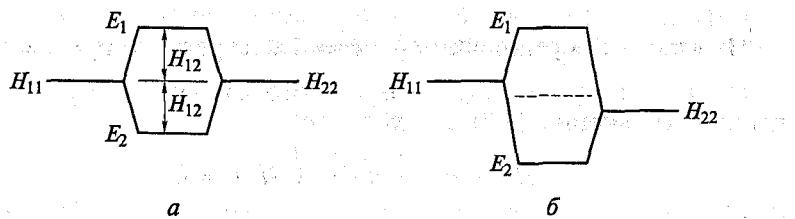


Рис. 9.1. Диаграмма энергетических уровней для гамильтониана:
а — $H_{11} = H_{22}$; б — $H_{11} \neq H_{22}$

Было показано, что полученные функции ортогональны, а матрица оператора Гамильтона в базисе этих функций диагональна. Отметим, что функция основного состояния безузловая, а функция второго состояния имеет один узел, что согласуется с результатами, полученными ранее.

Схема полученных уровней энергии приведена на рис. 9.1, а. Этую схему можно интерпретировать следующим образом. Величины H_{11} и H_{22} естественно рассматривать как энергии двух невзаимодействующих подсистем, находящихся в состояниях χ_1 и χ_2 соответственно, величины E_1 и E_2 — как энергии состояний, возникших в результате взаимодействия исходных подсистем. При этом недиагональный матричный элемент H_{12} можно рассматривать как меру этого взаимодействия. Если H_{12} равен нулю, то взаимодействие отсутствует, и не происходит никакого изменения энергий подсистем.

Рассмотрим теперь случай, когда $H_{11} \neq H_{22}$. В результате решения векторного уравнения опять получаются два новых энергетических состояния (формула (9.9); рис. 9.1, б). Интервал между уровнями энергии определяется как недиагональным матричным элементом гамильтониана, так и разностью диагональных элементов. Как видно из рис. 9.1, б, взаимодействующие уровни «отталкиваются». В остальном же отмеченные закономерности можно проследить и в данном случае.

Таблица 9.1
Энергии и коэффициенты в волновых функциях трехуровневой задачи

ψ_n	E_n	c_1	c_2	c_3
ψ_1	-24,114	0,867	0,195	0,458
ψ_2	-9,554	-0,477	0,594	0,649
ψ_3	-5,331	0,146	0,781	-0,608

Рассмотрим трехуровневую задачу с матрицей оператора Гамильтона (матричные элементы выражены в некоторых произвольных единицах):

$$\begin{pmatrix} -22 & 0 & -4 \\ 0 & -10 & -6 \\ -4 & -6 & -14 \end{pmatrix}.$$

Путем решения векторного уравнения были получены значения энергии и коэффициенты в волновых функциях, приведенные в табл. 9.1 (рис. 9.2).

Поверхность на рис. 9.3 была получена путем варьирования коэффициентов c_1 и c_2 при условии, что функция нормирована, т. е. что сумма квадратов всех трех коэффициентов равна единице (напомним, что базисные функции χ_i ортогональны). Положение минимума (-24,114) хорошо согласуется с данными табл. 9.1.

Кривая на рис. 9.4 получена путем варьирования коэффициента c_1 при условии ортогональности функции ψ_2 к функции основного состояния и нормировки функции ψ_2 . При заданном значении c_1 это сразу определяет коэффициенты c_2 и c_3 . Полученные значения минимума (-9,554) и коэффициентов хорошо согласуются с данными табл. 9.1. Однако уже в случае второго состояния варьирование пробной функции существенно ограничено, практически мы варьируем не три, а всего один коэффициент.

Это ограничение играет решающую роль при получении решения для третьего состояния: три уравнения (условие нормировки и два условия ортогональности) полностью определяют коэффициенты при базисных функциях, а следовательно, и энергию. Эти особенности применения вариационного метода к возбужденным состояниям были кратко рассмотрены ранее.

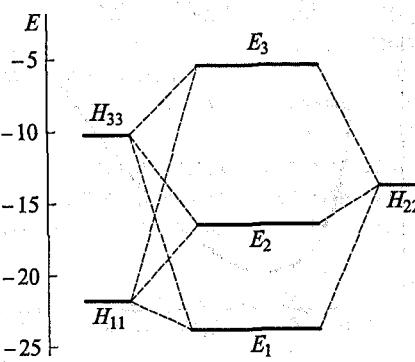


Рис. 9.2. Диаграмма энергий состояний для трехуровневой задачи

Решения для матрицы гамильтониана в случае ортогональных и неортогональных функций

Базис	E_n	c_1	c_2
Ортогональный:			
Ψ_1	-19,385	0,828	0,561
Ψ_2	-8,615	0,561	-0,828
Неортогональный:			
Ψ_1	-9,010	0,984	0,050
Ψ_2	-11,463	0,360	-1,047

Сравним результаты решения для одной и той же матрицы гамильтониана

$$\begin{pmatrix} -16 & -5 \\ -5 & -12 \end{pmatrix}$$

элементы которой одинаковы для ортогональных или неортогональных базисных функций (примем $S_{12} = 0,3$). Результаты приведены в табл. 9.2.

Как видно, неортогональность базисных функций сильно влияет как на значения энергии, так и на волновые функции получающихся состояний. Так, ряд коэффициентов для «воздушного» состояния по абсолютному значению может быть даже большим, чем единица. Такая ситуация часто встречается в неэмпирических квантовохимических расчетах.

Варьирование нелинейных параметров. Атом водорода. Перед нами стоят две задачи. Во-первых, показать, как важно выбрать пробную функцию из того же класса, к которому относится функция точного решения. Во-вторых, подготовиться к изучению базисных функций, используемых в современных программах для квантовохимических расчетов.

В гл. 8 была рассмотрена задача об атоме водорода. Напомним, что основным является состояние $1s$ с радиальной функцией $R_{1s}(r) = 2e^{-r}$ (здесь использована атомная система единиц). Энергия основного состояния (также в атомных единицах) равна $-1/2$. Запишем пробную функцию для атомной орбитали $1s$ в виде

$$R(\zeta, r) = Ne^{-\zeta r},$$

где ζ — нелинейный варьируемый параметр; N — нормировочный множитель.

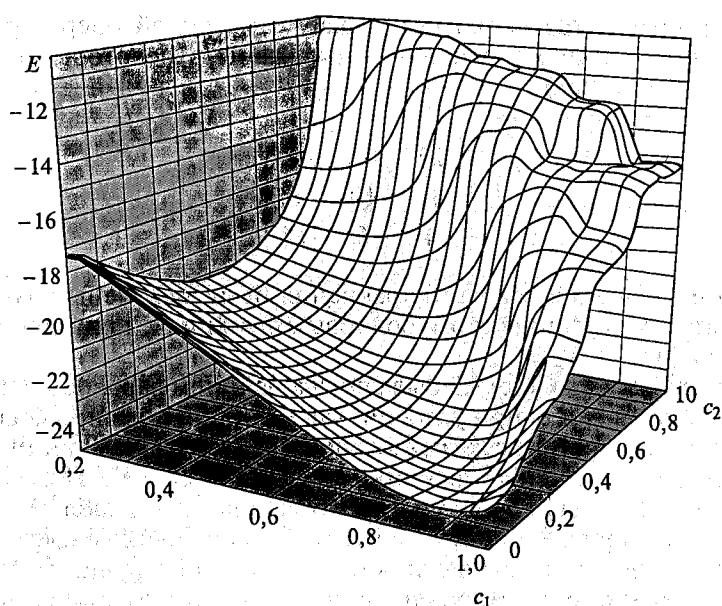


Рис. 9.3. Потенциальная поверхность для основного состояния трехуровневой задачи (варьирование коэффициентов c_1, c_2)

В заключение остановимся на влиянии неортогональности базисных функций на результаты расчета (см. уравнения (9.6)). Выпишем формулы для расчета энергий состояний для двухуровневой системы:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2} \frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}}{1 - S_{12}^2} \pm \sqrt{\frac{H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12}}{2(1 - S_{12}^2)} - \frac{H_{11}H_{22}}{(1 - S_{12}^2)^2} + \frac{H_{12}^2}{(1 - S_{12}^2)}}.$$

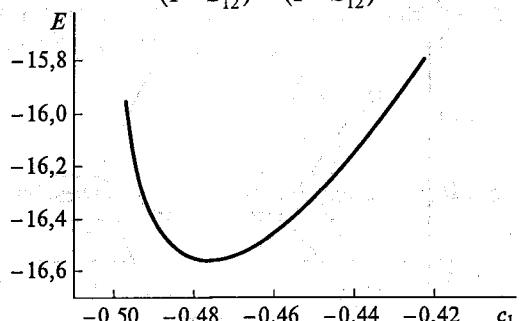


Рис. 9.4. Потенциальная кривая для второго состояния трехуровневой задачи (варьирование коэффициента c_1)

Гамильтониан (в атомной системе единиц) имеет вид

$$\widehat{H} = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{l}^2}{2r^2} - \frac{1}{r}.$$

Учитывая, что при действии оператора \vec{l}^2 на волновую функцию $1s$ ($l = 0$) последняя умножается на нуль, а также, что угловая часть волновой функции нормирована на единицу, получаем выражение для среднего значения энергии

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{1}{2} \int_0^\infty R(\zeta, r) \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(\zeta, r)}{\partial r} \right) r^2 dr - \\ &\quad - \int_0^\infty \frac{1}{r} R^2(\zeta, r) r^2 dr = \\ &= -\frac{1}{2} \left[\int_0^\infty R(\zeta, r) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(\zeta, r)}{\partial r} \right) dr + 2 \int_0^\infty R^2(\zeta, r) r dr \right]. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Предварительно найдем нормировочный множитель из условия

$$\int_0^\infty R^2(\zeta, r) r^2 dr = N^2 \int_0^\infty e^{-2\zeta r} r^2 dr = 1.$$

Интеграл вычисляем с использованием формулы

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}. \quad (9.11)$$

В данном случае $a = 2\zeta$, $n = 2$, а сам интеграл равен $1/(4\zeta^3)$. Таким образом, нормировочный множитель равен $N = 2\zeta^{3/2}$. Возвращаясь к равенству (9.10), выполнив дифференцирования в подынтегральных выражениях, учитывая значение нормировочного множителя и используя для вычисления интегралов формулу (9.11), получаем

$$\bar{E} = \frac{1}{2} (\zeta^2 - 2\zeta).$$

Дифференцируя полученное выражение по ζ и приравняв производную нулю, получим значение параметра ζ , при котором средняя энергия минимальна: $\zeta(\min) = 1$, $\bar{E}(\min) = -1/2$ (а.е.). Таким образом, в данном случае вариационный метод привел к решению, совпадающему с точным. Подчеркнем, что это стало воз-

можным только вследствие того, что пробная функция относится к тому же классу, что и истинное решение уравнения Шредингера.

Возьмем теперь пробную функцию в виде $R(\alpha, r) = Ne^{-\alpha r^2}$, относящуюся к классу гауссовых функций. При расчете нормировочного множителя и интегралов в выражении (9.10) используем следующие формулы:

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-r^2 x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} r^{2n+1}} \sqrt{\pi} \quad (r > 0, n = 1, 2, \dots),$$

$$\int_0^\infty x e^{-r^2 x^2} dx = \frac{1}{2r^2}.$$

В результате получаем следующие выражения для нормировочного множителя и для средней энергии:

$$N^2 = \frac{8\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2},$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \alpha - 2 \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}}.$$

Минимум $\bar{E}(\min)$ полной энергии достигается при $\alpha = 8/(9\pi)$ и равен

$$\bar{E}(\min) = -\frac{4}{3\pi} = -0,424 \text{ а.е.}$$

Таким образом, ошибка в расчете полной энергии составляет $0,076$ а.е. = $2,013$ эВ, что довольно значительно по сравнению с правильным значением — $13,6$ эВ. Сравнение функций $R(\zeta, r)$ и $R(\alpha, r)$ (рис. 9.5) показывает, что гауссова функция слишком мед-

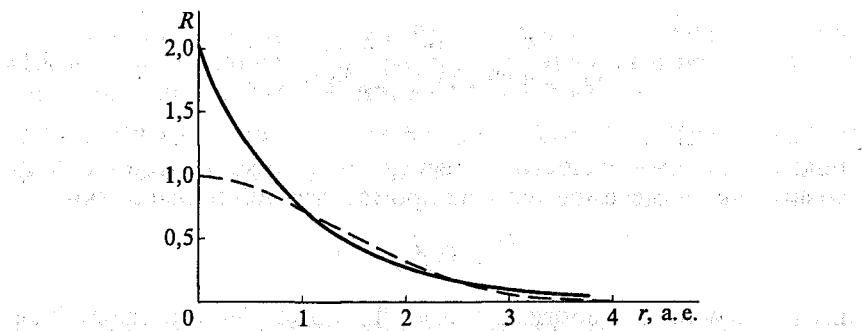


Рис. 9.5. Сравнение функции $1s$ атома водорода (сплошная линия) и оптимизированной гауссовой функции (пунктирная линия)

ленно меняется при малых r , но близка к правильной функции при $r > 1$. Ошибка в расчете энергии в основном связана с поведением гауссовой функции в области вблизи ядра.

Теория возмущений. Случай отсутствия вырождения. Во многих случаях гамильтониан может быть записан в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W},$$

где \widehat{H}_0 — оператор, для которого собственные функции и собственные значения известны (или предполагаются известными), \widehat{W} — оператор возмущения.

Этот оператор или, точнее, вызываемые им эффекты малы по сравнению с эффектами, связанными с оператором \widehat{H}_0 , что подчеркивается наличием малого множителя λ . Вопрос о «малости» оператора \widehat{W} не прост, далее в соответствующих главах будут даны необходимые комментарии. Однако обычно предполагается, что вносимое возмущение лишь незначительно изменяет состояния системы, поэтому для получения решения достаточно лишь несколько уточнить решения, полученные для оператора \widehat{H}_0 :

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}.$$

Процедура уточнения основана на том, что сначала вводят наиболее существенные поправки, затем — менее значимые, и процедуру повторяют до тех пор, пока не будет достигнута желаемая точность. Формально эта идея выражается в том, что решения уравнения Шрёдингера

$$\widehat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (9.12)$$

т.е. энергии и волновые функции записывают в виде

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (9.13)$$

Здесь и далее малый параметр λ используют для того, чтобы показать порядок малости соответствующих членов. Будем использовать так называемое условие промежуточной нормировки:

$$\int \Psi_n^* \Psi_n^{(0)} d\tau = 1;$$

в случае необходимости функция Ψ_n может быть в дальнейшем перенормирована. Это условие обозначает, что функции $\Psi_n^{(1)}, \Psi_n^{(2)}, \dots$ должны быть ортогональны $\Psi_n^{(0)}$.

Подставляя разложения (9.13) в уравнение (9.12), получаем

$$\begin{aligned} (\widehat{H}_0 + \lambda \widehat{W})(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots) &= \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots). \end{aligned}$$

Приравнивая члены одного порядка малости в обеих частях этого уравнения, получим систему уравнений для нахождения поправок к энергии и волновым функциям

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}, \quad (9.14)$$

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(1)} + \widehat{W} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}, \quad (9.15)$$

$$\widehat{H}_0 \Psi_n^{(2)} + \widehat{W} \Psi_n^{(1)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}. \quad (9.16)$$

Обратимся к уравнениям (9.14), (9.15). Первое из них совпадает с уравнением для невозмущенной задачи. Поэтому анализ начнем с уравнения (9.15) и рассмотрим сначала случай, когда уровень $E_n^{(0)}$ не вырожден. Умножим обе части уравнения на $(\Psi_n^{(0)})^*$ и проинтегрируем. Учитывая, что в силу эрмитовости оператора Гамильтона

$$\int (\Psi_n^{(0)})^* \widehat{H}_0 \Psi_n^{(1)} d\tau = \left(\int (\Psi_n^{(1)})^* \widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} d\tau \right)^* = E_n^{(0)} \left(\int (\Psi_n^{(1)})^* \Psi_n^{(0)} d\tau \right)^* = 0,$$

а также ортогональность функции $\Psi_n^{(0)}$ и поправки к ней первого порядка $\Psi_n^{(1)}$, получаем

$$E_n^{(1)} = \int (\Psi_n^{(0)})^* \widehat{W} \Psi_n^{(0)} d\tau = W_{nn}.$$

Таким образом, поправка первого порядка к энергии равна диагональному элементу оператора возмущения и не зависит от поправок к волновой функции.

Представим теперь поправку $\Psi_n^{(1)}$ в виде разложения в ряд по собственным функциям оператора \widehat{H}_0 :

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_k c_k^{(1)} \Psi_k^{(0)},$$

где штрих у знака суммирования означает, что член при $k = n$ в сумму не включен. Это обеспечивает ортогональность $\Psi_n^{(1)}$ функции нулевого приближения.

Умножим обе части уравнения на $(\Psi_i^{(0)})^*$ и проинтегрируем. В результате получим уравнение

$$\int (\Psi_i^{(0)})^* \widehat{W} \Psi_n^{(0)} d\tau + \int (\Psi_i^{(0)})^* \widehat{H}_0 \Psi_n^{(0)} d\tau = E_n^{(0)} \int (\Psi_i^{(0)})^* \Psi_n^{(0)} d\tau,$$

или

$$W_{in} + c_l^{(1)} E_l^{(0)} = c_l^{(1)} E_n^{(0)}.$$

Отсюда следует, что

$$c_l^{(1)} = \frac{W_{in}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}},$$

а энергии и волновые функции в первом порядке теории возмущений равны

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + W_{in}, \\ \Psi_n &= \Psi_n^{(0)} + \sum_l \frac{W_{in}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \Psi_k^{(0)}. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Приведенная в формуле (9.17) волновая функция нормирована с точностью до членов второго порядка. Считая, что поправки к волновым функциям должны быть малыми, получаем условие применимости теории возмущений:

$$|W_{in}| \ll |E_n^{(0)} - E_l^{(0)}|,$$

т.е. матричные элементы оператора возмущения должны быть малы по сравнению с разностями собственных значений невозмущенной задачи.

Приведем без вывода выражения для поправок второго порядка к собственным значениям и волновым функциям

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{l \neq n} \frac{|W_{in}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}, \\ \Psi_n^{(2)} &= \sum_{l \neq n} \sum_{k \neq n} \frac{W_{lk} W_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} \Psi_l^{(0)} - \sum_{l \neq n} \frac{W_{in} W_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2} \Psi_l^{(0)}. \end{aligned}$$

Теория возмущений. Вырожденные собственные значения. Обозначим собственные функции невозмущенного гамильтониана, относящиеся к f -кратно вырожденному уровню с энергией $E_n^{(0)}$, как $\Psi_1^{(0)}, \Psi_2^{(0)}, \dots, \Psi_f^{(0)}$ (опуская индекс n). Выбор этих функций неод-

нозначен, так как любая их линейная комбинация также является собственной функцией оператора \widehat{H}_0 . Выбор можно сделать определенным, если потребовать, чтобы изменения функций под влиянием приложенного малого возмущения были малыми.

Будем искать правильные функции нулевого приближения следующим образом: запишем их в виде линейных комбинаций

$$\Psi_{im}^{(0)} = \sum_{k=1}^f c_{km} \Psi_{ik}^{(0)}$$

и подставим в уравнение (9.21), проводя перегруппировку слагаемых:

$$\sum_{k=1}^f (\widehat{W} - E_i^{(1)}) c_k \Psi_{ik}^{(0)} = (E_i^{(0)} - \widehat{H}_0) \Psi_i^{(1)}.$$

Умножим полученное выражение слева на $\Psi_{in}^{(0)}$ и проинтегрируем. Интегрирование левой части равенства дает

$$\sum_{k=1}^f (W_{nk} - E_i^{(1)} \delta_{nk}) c_k,$$

а интеграл от правой части равен нулю вследствие эрмитовости оператора Гамильтона:

$$\int (\Psi_{in}^{(0)})^* (E_i^{(0)} - \widehat{H}_0) \Psi_i^{(1)} d\tau = \int (\Psi_i^{(1)})^* (E_i^{(0)} - \widehat{H}_0) \Psi_{in}^{(0)} d\tau = 0.$$

Здесь учтено также, что все функции $\Psi_{ik}^{(0)}$ ($k = 1, 2, \dots, f$) принадлежат одному и тому же собственному значению $E_i^{(0)}$.

Таким образом, мы приходим к уже известному нам вековому уравнению

$$\sum_{i=1}^f (W_{ii} - E_i^{(1)} \delta_{ii}) c_i = 0,$$

методика решения которого была рассмотрена ранее. Уравнение имеет, вообще говоря, f различных корней $E_{n1}^{(1)}, E_{n2}^{(1)}, \dots, E_{nf}^{(1)}$, т.е. поправок к собственному значению $E_n^{(0)}$. Это означает, что ранее вырожденный уровень перестает быть вырожденным: возмущение «снимает» вырождение (полностью или частично).

Контрольные задания

- Найдите поправки первого и второго порядка к энергии системы с потенциалом в виде потенциальной ямы с бесконечно высокими стенками, внутри которой $V(x) = \alpha x$.

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

2. Гармонический осциллятор находится в однородном электрическом поле, которое рассматривают как возмущение. Найдите поправки к уровням энергии и среднее значение координаты.

3. Определите поправку третьего порядка к собственным значениям энергии.

4. Определите поправки к энергиям ангармонического линейного осциллятора, если оператор возмущения имеет вид $cx^3 + dx^4$.

5. Атом водорода помещен в однородное электрическое поле. Определите поправки к энергии и вид волновых функций для состояний электрона $n = 2$.

6. Атом водорода помещен в однородное электрическое поле. Рассмотрите поправки к волновой функции $1s$.

7. Определите поправки первого приближения к собственным значениям гамильтониана для двукратно вырожденного уровня энергии.

Рассмотрим случай, когда гамильтониан системы можно представить как сумму оператора Гамильтона для некоторого стационарного состояния \hat{H}_0 и зависящего от времени оператора возмущения $\hat{W}(x, t) : \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(x, t)$, тогда получим

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(x, t))\Psi(x, t). \quad (10.1)$$

Запишем решение уравнения (10.1) в виде разложения по собственным функциям оператора \hat{H}_0 :

$$\Psi(x, t) = \sum_k a_k(t) \Psi_k^0(x, t) = \sum_k a_k(t) \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar}.$$

Подставляя полученное выражение в уравнение (10.1), получим

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \left[\frac{da_k(t)}{dt} \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} - (iE_k / \hbar) a_k(t) \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} \right] &= \\ &= \sum_k \left[E_k a_k(t) \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} + \hat{W}(x, t) a_k(t) \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} \right] \end{aligned}$$

или

$$i\hbar \sum_k \frac{da_k(t)}{dt} \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar} = \sum_k \hat{W}(x, t) a_k(t) \phi_k^0(x) e^{-iE_k t / \hbar}. \quad (10.2)$$

Умножая обе части равенства (10.2) на $(\phi_m^0(x) e^{-iE_m t / \hbar})^*$ и интегрируя по пространственным переменным, получаем систему уравнений для нахождения коэффициентов разложения $a_m(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{da_m(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k(t) \int \phi_m^0(x)^* \hat{W}(x, t) \phi_k^0(x) dx e^{-i(E_k - E_m)t / \hbar} = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_k(t) W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}, \end{aligned} \quad (10.3)$$

где $W_{mk}(t)$ — матричный элемент оператора возмущения; $\omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar$.

При выводе системы уравнений (10.3) не делались никакие предположения о величине возмущения, так что эта система является точной.

Приближения теории возмущений можно получить, если учтите малость возмущения, а коэффициенты представить в виде ряда с последовательно убывающими по порядку величины членами

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

Подставив этот ряд в уравнение (10.3) и приравнивая члены одного порядка малости, получим уравнения для нахождения $a_k^{(r)}$:

$$\begin{aligned} \frac{da_k^{(0)}}{dt} &= 0, \\ \frac{da_k^{(r+1)}}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_m a_m^{(r)} W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t}. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Будем предполагать, что первоначально система находилась в состоянии с энергией E_i , описываемом собственной функцией $\Psi_i(x, t)$, т. е. $a_k(t=0) = \delta_{ki}$. При этих допущениях уравнение для $a_m(t)$ выглядит следующим образом:

$$\frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t}.$$

Для состояния m ($m \neq i$) решение этого уравнения имеет вид

$$a_m^{(1)}(\tau) = a_m^{(1)}(t=0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} dt = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} dt. \quad (10.5)$$

Подставим полученные значения коэффициентов $a_m^{(1)}$ в уравнение (10.4):

$$\frac{da_m^{(2)}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_k W_{mk}(t) e^{i\omega_{mk} t} \int_0^t W_{ki}(t') e^{i\omega_{ki} t'} dt'.$$

Интегрируя это уравнение, получаем выражение для коэффициентов a_m во втором приближении (для $m \neq i$):

$$a_m^{(2)}(\tau) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} dt + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_k \int_0^\tau W_{mk}(t') e^{i\omega_{mk} t'} dt' \int_0^{t'} W_{ki}(t'') e^{i\omega_{ki} t''} dt''.$$

Смысл этого выражения очевиден. Первый член правой части представляет собой $a_m^{(1)}(\tau)$ (первое борновское приближение), который описывает непосредственное возбуждение $i \rightarrow m$, второй — малые поправки к $a_m^{(1)}(\tau)$. Эти поправки можно рассматривать как следствие нескольких последовательных событий (например, сначала возбуждения $i \rightarrow k$, затем перехода $k \rightarrow m$; второе борновское приближение). Это приближение может оказаться существенным, если, например, матричный элемент $W_{mi}(t)$ равен нулю.

Переходы. Напомним, что мы рассматриваем случай, типичный для проведения эксперимента: первоначально система находится в состоянии с энергией E_i , описываемом собственной функцией $\Psi_i(x, t)$, или, иными словами, $a_k(t=0) = \delta_{ki}$. Таким образом, до начала появления возмущающего взаимодействия вероятность найти систему в состоянии $\Psi_i(x, t)$ равна единице, вероятность же найти систему в любом другом состоянии $k \neq i$ равна нулю. В дальнейшем будем полагать, что действие возмущения начинается в момент времени $t = 0$: $W(t) = 0$ при $t < 0$. После начала действия возмущения значения коэффициентов $a_k(t)$ начинают изменяться. Вероятность найти систему в состоянии $k \neq i$, $|a_k(t)|^2$ становится, вообще говоря, отличной от нуля. После окончания действия возмущения (в момент времени t) эти вероятности (которые формально можно записать как $|a_k(t=\infty)|^2$) далее уже не изменяются (хотя, в принципе, могут начаться некоторые новые процессы, изменяющие состояние системы: переходы в другие возбужденные состояния, спонтанное излучение энергии, безызлучательные переходы, внутримолекулярный перенос электрона). Таким образом, величина $|a_m(t=\infty)|^2$ определяет вероятность (P_{im}) перехода из начального состояния i в состояние m . Записывая эту вероятность с использованием приближения первого порядка, получаем

$$\begin{aligned} P_{im} &= |a_m(t=\infty)|^2 = |a_m^{(1)}(t=\infty)|^2 = \\ &= \left| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} dt \right|^2 = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} W_{mi}^2(\omega_{mi}). \end{aligned}$$

Здесь мы учили два обстоятельства. Во-первых, поскольку как само возмущение, так и его матричные элементы отличны от нуля только в интервале времени $0 < t < \tau$, можно расширить границы интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$. Во-вторых, использовано фурье-преобразование для этих матричных элементов:

$$W_{mi}(\omega_{mi}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{mi}(t) e^{i\omega_{mi} t} dt.$$

Полученное выражение означает, что в спектре возмущения должна содержаться частота $\omega = \omega_{mi} = (E_m - E_i)/\hbar$.

Рассмотрим теперь некоторые задачи о возбуждениях с разной временной зависимостью. Начнем с задачи о постоянном возмущении, действующем в течение конечного промежутка времени при $0 < t < \tau$. $W(t) = V_0 = \text{const}$.

Тогда согласно уравнению (10.5) при $t > \tau$ получим

$$a_m^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} V_0 \int_0^\tau e^{i\omega_{mi}t} dt = -\frac{V_0}{\hbar\omega_{mi}} (e^{i\omega_{mi}\tau} - 1) = \frac{V_0(1 - e^{i\omega_{mi}\tau})}{E_m - E_i}.$$

Вероятность перехода равна

$$P_{mi}(\tau) = \frac{2V_0^2 [1 - \cos(\omega_{mi}\tau)]}{(E_m - E_i)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2(\omega_{mi}\tau/2)}{(E_m - E_i)^2/2}. \quad (10.6)$$

Рассмотрим теперь переходы под влиянием возмущения, зависящего от времени периодически:

$$W(t) = V_0(x) \cos(\omega t) = V_0(x)(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})/2.$$

В этом случае

$$\begin{aligned} a_m(\tau) &= -\frac{iV_0}{2\hbar} \int_0^\tau e^{i\omega_{mi}t} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) dt = \\ &= -\frac{V_0}{2\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{mi}+\omega)t} - 1}{(\omega_{mi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mi}-\omega)t} - 1}{(\omega_{mi} - \omega)} \right]. \end{aligned} \quad (10.7)$$

Знаменатель первого слагаемого в квадратных скобках выражения (10.7) обычно велик, в то время как знаменатель второго слагаемого может быть близок к нулю (при условия близости ω_{mi} и частоты возмущения). Поэтому в формуле (10.7) можно пренебречь первым членом, в результате чего получим выражение, уже встречавшееся при рассмотрении задачи о постоянном возмущении. В итоге вероятность перехода равна

$$P_{mi} = \frac{2V_0^2 \{1 - \cos[(\omega_{mi} - \omega)\tau]\}}{(\omega_{mi} - \omega)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2[(\omega_{mi} - \omega)\tau/2]}{(\omega_{mi} - \omega)^2/2}. \quad (10.8)$$

Как видно, в обоих рассмотренных случаях зависимость вероятности перехода от времени определяется выражением

$$\frac{\sin^2(xt)}{x^2} = \left(t \frac{\sin(xt)}{tx} \right)^2,$$

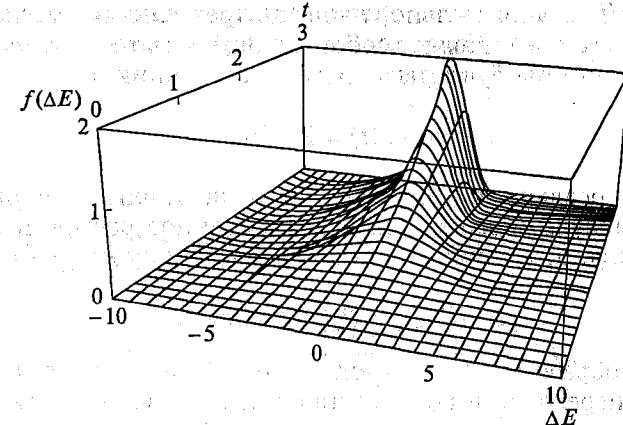


Рис. 10.1. Вид функции $f(E_m - E_i)$ в зависимости от времени

где $x = \omega_{mi}/2$ (или $(\omega_{mi} - \omega)/2$), а вид этой функции изображен на рис. 10.1. Если рассмотреть зависимость вероятности перехода от частоты, то видно, что при близких к нулю разностях частот (при резонансе) вероятность перехода резко возрастает со временем. Зависимость функции вероятности (10.8) от времени в случае резонанса определяется ее пределом при $xt \rightarrow 0$:

$$\lim_{xt \rightarrow 0} \left[\frac{\sin(xt)}{xt} \right]^2 = \lim_{xt \rightarrow 0} \left[\frac{xt - (xt)^3/6 + \dots}{xt} \right]^2 = 1.$$

Таким образом, при резонансе сама вероятность перехода пропорциональна $V_0^2 t^2$. Как ни мало было возмущение (т. е. параметр V_0), при неограниченном возрастании времени вероятность может быть больше единицы. Это означает, что использованные приближения не могут применяться для изучения поведения системы при больших временных интервалах, а сама задача должна быть подвергнута более подробному рассмотрению.

Прежде всего нужно принять во внимание, что поглощаемое молекулярной системой излучение не является монохроматическим. Для вычисления вероятности перехода под действием такого излучения нужно просуммировать вероятности перехода для всех длин волн, входящих в спектр излучения, или, иными словами, взять интеграл от функции, изображенной на рис. 10.1. Как видно, основной вклад в этот интеграл дает центральный максимум. Площадь под кривой в области максимума можно оценить, привав ее площади треугольника высотой $V_0^2 t^2$ и основанием, длина которого равна расстоянию до первого значения $(\omega_{mi} - \omega)$, для которого функция равна нулю. В этой точке $(\omega_{mi} - \omega)t/2 \equiv \Delta\omega t = \pi$

и $\Delta\omega = 2\pi/t$. Следовательно, площадь треугольника равна $2\pi V_0^2 t$. Эта величина представляет собой вероятность того, что в момент времени t система будет находиться в состоянии Ψ_m :

$$P_m(t) = 2\pi V_0^2 t.$$

Однако реально при проведении эксперимента измеряется не число молекул, перешедших в возбужденное состояние, а скорость процесса, т. е. число переходов в единицу времени, равное

$$W_{t \rightarrow m} = P_m(t)/t = 2\pi V_0^2.$$

Таким образом, экспериментально определяемая величина — скорость переходов в возбужденное состояние — не зависит от времени.

Вернемся теперь к более детальному рассмотрению задачи о вероятностях переходов. Мы учли то обстоятельство, что поглощаемое излучение не является монохроматическим, однако по-прежнему полагаем, что энергия возбужденного состояния равна строго определенному значению E_m^0 . Это неверно уже в силу того, что для рассматриваемых возбужденных состояний энергетические уровни имеют конечную ширину, определяемую соотношением неопределенностей для энергии. В практике спектроскопических исследований более существенно то, что эксперимент проводится в конденсированной фазе. За счет взаимодействия с окружающей средой энергия молекулярной системы постоянно изменяется, флюктуируя вблизи некоторого среднего значения \bar{E}_m . Число состояний с энергией в интервале от E_m до $E_m + dE_m$ обозначим

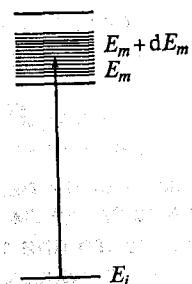
$$dN = \rho(E_m)dE_m,$$

где $\rho(E_m)$ — плотность состояний (рис. 10.2). Теперь вероятность перехода в тесно лежащую группу возбужденных состояний равна

$$P(t) = \sum_m P_m(t) = \int \frac{4V_0^2 \sin^2[(\omega_{mi} - \omega)t/2]}{(\omega_{mi} - \omega)^2} \rho_n(E_m)dE_m, \quad (10.9)$$

где интегрирование ведется по E_m в тех пределах, в которых расположены уровни энергий рассматриваемой группы состояний («полосы»). В дальнейшем мы заменим dE_m на $\hbar d\omega_{mi}$ и перейдем к интегрированию по частоте (энергии) возбуждения. Будем полагать, что в пределах полосы возбужденных состояний величина $\rho(E_m)$ меняется слабо и ее можно заменить плотностью состояний для \bar{E}_m . Используем также то обстоятельство, что подынтегральное выражение быстро уменьшается при возрастании $\Delta\omega = (\omega_{mi} - \omega)$; поэтому пределы интегрирования можно расширить от $-\infty$

Рис. 10.2. К понятию плотности состояний: число состояний dN в области между E_m и $E_m + dE_m$ равно $\rho(E_m)dE_m$



до $+\infty$, что дает возможность заменить интеграл (10.9) на табличный:

$$\begin{aligned} P(t) &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{mi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mi} - \omega)/2]^2} d\omega_{mi} = \\ &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{mi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mi} - \omega)t/2]^2} d\omega_{mi}. \end{aligned}$$

Введя обозначение $x = (\omega_{mi} - \omega)t/2$, получим

$$\begin{aligned} P(t) &= \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(\omega_{mi} - \omega)t/2]}{[(\omega_{mi} - \omega)t/2]^2} d\omega_{mi} = \\ &= 2\hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 dx = 2\pi \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m) t. \end{aligned}$$

Скорость перехода равна

$$W_{t \rightarrow m} = 2\pi \hbar V_0^2 \rho_n(\bar{E}_m). \quad (10.10)$$

Как видно, скорость перехода, как и ранее, не зависит от времени. Формулу (10.10) в литературе часто называют «золотым» правилом Ферми. Это правило выполняется для большинства случаев, встречающихся в спектроскопических исследованиях. Как видно из вывода этого правила, оно справедливо при использовании теории первого порядка. При молекулярных столкновениях и многих внутримолекулярных процессах это приближение не выполняется, но правило (10.10) по-прежнему может быть использовано, однако матричный элемент возмущения имеет более сложный вид.

Вернемся к задаче о переходе между двумя состояниями с энергиями E_i и E_m (формула 10.6):

$$P_{mi}(\tau) = \frac{2V_0^2 [1 - \cos(\omega_{mi}\tau)]}{(E_m - E_i)^2} = \frac{V_0^2 \sin^2[(E_m - E_i)\tau/(2\hbar)]}{(E_m - E_i)^2 / 2}$$

Поведение функции

$$f(E_m - E_i) = \frac{\sin^2[(E_m - E_i)\tau/(2\hbar)]}{(E_m - E_i)^2\tau/2} = \frac{P_{mi}(\tau)}{\tau V_0^2}$$

уже рассматривалось ранее. При очень больших значениях τ она имеет вид (см. рис. 10.1) очень высокого и узкого пика, высота которого при $\tau \rightarrow \infty$ также стремится к бесконечности, а ширина — к нулю. С этой точки зрения функция $f(E_m - E_i)$ напоминает δ -функцию, введенную в гл. 2:

$$\begin{aligned}\delta(0) &= \infty, \\ \delta(x) &= 0 \text{ при } x \neq 0, \\ \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(a)dx &= f(a).\end{aligned}$$

Отсюда следует, что

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} f(E_m - E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_m - E_i). \quad (10.11)$$

Сравнивая равенства (10.8) и (10.11), получаем выражение для скорости перехода между двумя состояниями (в англоязычной литературе такие переходы называют *state-to-state*):

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 \delta(E_m - E_i). \quad (10.12)$$

Это равенство удовлетворяет требованию закона сохранения энергии и фактически представляет «золотое» правило в том случае, когда $\rho(E_m) = \delta(E_m)$. В общем случае в формулу (10.10) входит матричный элемент оператора возмущения W_{mi} :

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mi}|^2 \delta(E_m - E_i). \quad (10.13)$$

Расширение полученной формулы на случай периодического возмущения трудности не представляет: достаточно заменить в (10.12) разность энергий на $(E_m - E_i \pm \omega)$:

$$W_{i \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{mi}|^2 \delta(E_m - E_i \pm \omega). \quad (10.14)$$

В случае $E_m > E_i$ при частоте ω нужно брать знак «минус» (что соответствует $E_m = E_i + \omega$ или поглощению энергии), в противном

случае берем знак «плюс», что соответствует $E_m = E_i - \omega$ или излучению энергии. Закон сохранения энергии по-прежнему соблюдается.

Поглощение электромагнитного излучения. Рассмотрим взаимодействие света с длиной волны λ , распространяющейся в направлении \vec{r} , с атомом или молекулой — так называемое *дипольное взаимодействие*. Будем считать, что свет монохроматичен и поляризован. Оператор возмущения записывают в виде

$$\widehat{W}(\vec{r}, t) = -e\phi(\vec{r}, t),$$

где $\phi(\vec{r}, t) = -E\vec{r}$ — скалярный потенциал.

Напряженность электрического поля изменяется следующим образом:

$$E(\vec{r}, t) = E_0 \cos(\omega t - 2\pi\vec{r}/\lambda).$$

В химической практике длина волны лежит в пределах от 1 000 нм (инфракрасное излучение) ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см} = 10 \text{ \AA}$) до 100 нм (коротковолновое ультрафиолетовое излучение). Таким образом, даже в случае коротковолнового ультрафиолетового излучения длина волны во много раз больше, чем типичные размеры молекул ($10^0 - 10^1 \text{ \AA}$). Поэтому в пределах молекулярной системы фаза волны меняется незначительно. Если принять, что начало координат находится в центре системы, слагаемым $2\pi\vec{r}/\lambda$ можно пренебречь. Оператор возмущения принимает вид

$$\widehat{W}(\vec{r}, t) = -eE_0\vec{r} \cos(\omega t).$$

Для определения скорости переходов под действием световой волны (формула 10.12) нужно вычислить матричный элемент оператора возмущения V_{mi} , равный в данном случае

$$V_{mi} = E_0 \int \Psi_m^*(-e\vec{r}) \Psi_i d\tau. \quad (10.15)$$

Таким образом, вероятность перехода определяется матричным элементом дипольного момента перехода, который сводится к матричному элементу радиуса-вектора. В формуле (10.15) предполагается, что Ψ_m, Ψ_i — многоэлектронные функции конечного и начального состояний, а интегрирование ведется по координатам и спиновым переменным всех электронов. Сам же оператор возмущения является *одночастичным*, т. е. световая волна воздействует на каждый электрон по отдельности.

Поглощение света не будет происходить, если матричный элемент дипольного момента перехода равен нулю. В случае если длина волны мала по сравнению с размерами молекулярной систе-

мы, необходимо учесть изменение фазы волны в пределах этой системы. В этом случае матричный элемент V_{mi} может быть представлен в виде ряда, первым членом которого является матричный элемент дипольного взаимодействия (10.15), а последующие матричные элементы более высоких мультипольных (и в первую очередь — квадрупольного) электростатических взаимодействий, а также магнитного взаимодействия. Как правило, вероятности (интенсивности) таких переходов гораздо меньше, чем дипольных переходов.

Контрольные задания

- Оператор возмущения имеет вид $\hat{W} = V(1 - e^{-kt})$. Найдите зависимость вероятности обнаружения системы в возбужденном состоянии от времени.
- Электрическое поле, направленное вдоль оси z , растет линейно со временем. Первоначально система (атом водорода) находится в основном состоянии. Какова вероятность обнаружения электрона в момент времени t в состоянии $2p_z$?
- Электрическое поле сначала возрастает по закону $E = E_0(1 - e^{-kt})$, а начиная с момента времени T убывает экспоненциально по закону $e^{-k(t-T)}$ ($t > T$). Найдите вероятность возбуждения $1s$ -электрона в состояние $2p_z$ через большой промежуток времени после момента T ($k(t-T) \gg 1$).
- Электрическое поле возрастает линейно до момента времени $t = T/2$, после чего линейно убывает по тому же закону. Какова вероятность обнаружения электрона в состоянии $2p_z$ в момент времени T ?
- Постройте график зависимости функции $f(x) = \frac{\sin^2(xt/2)}{x^2}$ от x и $(x = -10, 0, +10; t = 0, 1, 2, 3)$.
- На заряженный осциллятор, находящийся в основном состоянии, внезапно накладывается однородное электрическое поле. Определите вероятность перехода осциллятора в возбужденные состояния под действием этого возмущения.
- Решите вековое уравнение для гамильтониана

$$\begin{pmatrix} -10 & -\sqrt{7} \\ -\sqrt{7} & -4 \end{pmatrix}$$

Глава 11 СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

11.1. Элементы и операции симметрии

Симметрия системы определяется совокупностью *операций симметрии* — тех перемещений, при которых молекула совмещается сама с собой, т. е. изменения заключаются в том, что некоторые атомы обмениваются своими позициями. При этом меняются местами могут только атомы одного типа (одного и того же элемента). *Элементы симметрии* — это (воображаемые) оси вращения, плоскости и точки, которые служат основой для выполнения операций симметрии (вращений вокруг осей, отражения в плоскостях и точках).

Элементы и операции симметрий связаны друг с другом, однако если элементы симметрии — это геометрические объекты: оси (линии), плоскости или точки, то операции симметрии — это некоторые действия, производимые над молекулой.

Линии называют *осью n -го порядка*, если молекула совмещается сама с собой при повороте вокруг этой линии на угол $360/n$ градусов. После поворота на 360° все атомы в молекуле возвращаются на свои исходные позиции. Например, в молекуле воды — ось второго порядка, в молекуле аммиака — ось третьего порядка, в плоских квадратных комплексах — ось четвертого порядка, в молекуле ферроцена — ось пятого порядка, в молекуле бензола — ось шестого порядка.

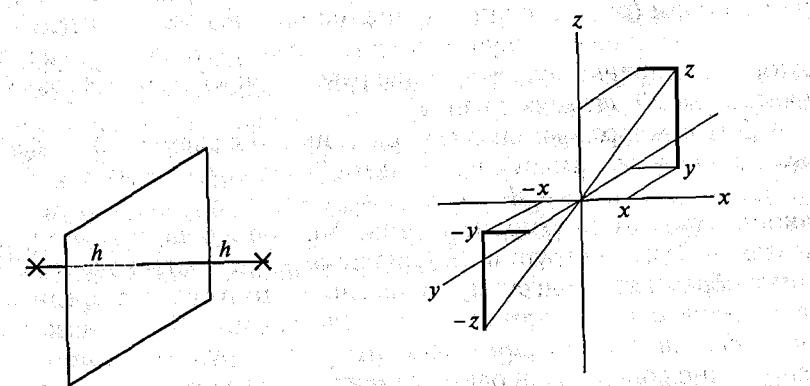


Рис. 11.1. Отражение в плоскости

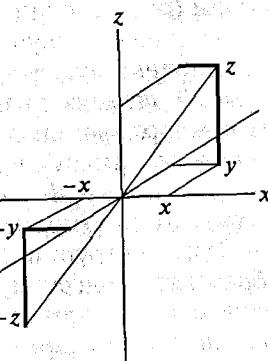


Рис. 11.2. Отражение в центре инверсии

Операция отражения в плоскости заключается в следующем: из точки на плоскость опускают перпендикуляр; отраженная точка лежит на продолжении перпендикуляра (рис. 11.1).

При инверсии в некоторой точке (ее можно рассматривать как точку начала декартовых координат) все координаты меняют знак: $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$ (рис. 11.2).

Для молекулярных систем при действии всех перечисленных операций симметрии имеется по крайней мере одна точка, положение которой не меняется. Поэтому эти операции можно охарактеризовать как *точечные* операции симметрии. Этим молекулярные системы отличаются от кристаллов, где некоторые элементы симметрии соответствуют трансляциям на некоторый вектор. При этом ни одна из точек не сохраняет свое положение.

11.2. Теория групп

Группой G называют совокупность (конечную или бесконечную) элементов, для которых выполняется ряд условий (групповых постулатов). Обозначим элементы группы латинскими буквами A, B, C, \dots . Число элементов h , образующих группу, называют *порядком группы*. Элементы группы обладают рядом свойств.

1. Задано *произведение* (или *композиция*, или *закон умножения*) согласно которому каждой паре A и B элементов группы единственным образом ставится в соответствие элемент C этой же группы: $AB = C$. Если результат произведения не зависит от порядка элементов ($AB = BA$), то группа называется *абелевой*. Произведение произвольного числа элементов группы также является одним из элементов группы.

2. Для произведения элементов выполняется закон ассоциативности: $ABCDF = A(BC)DF = AB(CD)F = A(BCD)F \dots$ Это означает, что внутри произведения элементы можно группировать произвольным образом (при условии сохранения порядка сомножителей).

3. Среди элементов группы имеется *единичный элемент* (E), для которого выполняются следующие равенства: $AE = EA = A$, где A — произвольный элемент группы.

4. Для каждого элемента группы A имеется элемент A^{-1} , *обратный* ему, определяемый следующим образом: $AA^{-1} = A^{-1}A = E$.

Набор, составленный из ряда элементов группы G с тем же законом умножения (произведением) и образующий группу, называют *подгруппой* группы G . Оставшиеся элементы группы G не могут образовать подгруппу, в частности потому, что среди них не имеется единичного элемента. Две группы G и F называют *изоморфными*, если каждому элементу одной группы A может быть однозначно сопоставлен один элемент A' другой группы. При этом если $AB = C$, то $A'B' = C'$. Если же некоторым элементам одной

группы может быть сопоставлен один элемент другой группы, то между этими группами существует отношение *гомоморфизма*.

Термин «произведение» не следует относить к обычным понятием умножения. Вкладываемый в него смысл зависит от природы элементов группы и должен быть конкретизирован для каждого индивидуального случая. Проиллюстрируем это на примере нескольких групп.

Группа, элементами которой является набор всех целых чисел включая нуль. Групповым произведением является операция сложения, а единичным элементом — нуль. Элемент, обратный I , — число I , взятое с обратным знаком. Это бесконечная абелева группа.

Набор всех рациональных чисел за исключением нуля образуют бесконечную абелеву группу, для которой групповое произведение совпадает с обычным произведением. Единичный элемент — 1; элемент, обратный a , — $1/a$. Положительные рациональные числа образуют подгруппу этой группы. Отрицательные рациональные числа группы не образуют.

Элементы симметрии молекулярных систем также образуют группы. Каждому элементу R_i группы G ставится в соответствие квадратная матрица размерности $n = \Gamma(R_i)$, такая что произведению любых двух элементов группы соответствует произведение соответствующих им матриц. Группа матриц $\Gamma(R_i)$ образует *представление* группы G . Набор из n функций, взаимное преобразование которых описывают матрицы $\Gamma(R_i)$, называют *базисом представления*. Число n называют *размерностью представления*. Сумму диагональных элементов матрицы $\Gamma(R_i)$ называют *характером* $\chi(R_i)$ операции R_i в представлении Γ . Совокупность характеров операций данного представления называют *характером представления*.

Можно показать, что любое представление конечной группы эквивалентно унитарному, т.е. такому, в котором все матрицы представления $\Gamma(R_i)$ унитарны. Такие представления наиболее употребительны в предложениях, связанных с симметрией молекулярных систем. В дальнейшем мы будем использовать только унитарные представления.

Группа перестановок. Рассмотрим совокупность n объектов, перенумерованных целыми числами от 1 до n . Из этих объектов можно построить $n!$ последовательностей, называемых *перестановками*. Перестановки могут быть четными или нечетными в зависимости от числа *транспозиций* — преобразований перестановки, в результате которой два объекта (числа) меняются местами. Обозначим перестановки символом

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_n \end{pmatrix},$$

где i_k — число, которое в результате перестановки занимает место числа k .

Таблица 11.1

Групповое произведение операций симметрии для точечной группы C_{2v}

Операция симметрии	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
E	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}
C_2	C_2	E	σ_{yz}	σ_{xz}
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	E	C_2
σ_{yz}	σ_{xz}	σ_{yz}	C_2	E

Произведение перестановок P_2P_1 также есть перестановка, которая определяется как выполнение сначала перестановки P_1 , а затем — перестановки P_2 . Обратным элементом для перестановки P является такая перестановка, которая возвращает числа в исходные положения. Группы перестановок из n чисел обозначают символами π_n .

Сопряженные элементы и классы. Два элемента A и B группы относятся к одному классу, если имеется такой элемент X группы G , что

$$X^{-1}AX = B.$$

Иначе говорят, что элемент B получается из элемента A в результате *преобразования подобия* с элементом X . Такие элементы A и B называют *сопряженными*. Совокупность сопряженных элементов образует *класс*.

К одному классу относятся такие операции симметрии, которые эквивалентны в том смысле, что они взаимно заменяют друг друга при различном выборе системы координат. Такие операции связаны или с одним элементом симметрии (например, вращением на разные углы вокруг одной и той же оси), или с элементами симметрии, которые меняются местами при преобразованиях симметрии молекулы (например, отражения в разных плоскостях σ_i в молекуле аммиака).

11.3. Набор элементов симметрии молекулы воды

При определении группы природа образующих ее элементов не обсуждалась. В выше были приведены примеры групп, элементами которых были целые или рациональные числа. Начнем рассмотрение с одной из самых простых и наглядных групп: группы, построенной из элементов симметрии молекулы воды. Для молекулы воды имеются следующие элементы симметрии (рис. 11.3): ось 2-го порядка, совпадающая с биссектрисой угла H_1-O-H_2 ; две плоскости симметрии — плоскость xz (в которой лежит молекула) и плоскость yz .

Этим элементам симметрии соответствуют три операции симметрии — поворот вокруг оси на 180° (этот элемент обозначают C_2) и отражения в плоскостях xz (σ_{xz}) и yz (σ_{yz}). Вместе с единичным элементом E (отсутствие каких-либо действий) эти элементы (т.е. операции симметрии) образуют абелеву

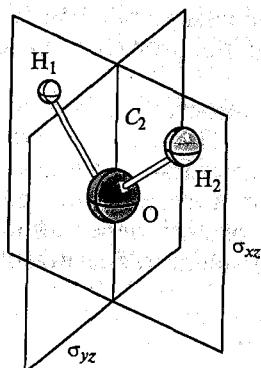


Рис. 11.3. Элементы симметрии молекулы воды

группу C_{2v} порядка $h = 4$. Символ « v » указывает на наличие двух вертикальных плоскостей отражения. Для этой группы произведение элементов определено как их последовательное выполнение. Так, запись произведения элементов $\sigma_{yz}C_2$ означает, что сначала осуществляют поворот на 180° , затем — отражение в плоскости yz . Результатом будет то, что атом кислорода не изменит своего положения, а атомы водорода вернутся в исходные положения, т.е. никаких изменений не произойдет. Однако тем же набором элементов симметрии, что и молекула воды, обладает молекула дихлорметана CH_2Cl_2 . Если применить те же операции к этой молекуле, то атомы водорода действительно вернутся в исходные положения, но атомы хлора поменяются местами. Результат будет тем же, что и при одной операции симметрии, — отражение в плоскости σ_{xz} . Таким образом, $\sigma_{yz}C_2 = \sigma_{xz}$. Перебирая все возможные сочетания операций симметрии, каждый раз будем находить, что последовательное выполнение двух операций симметрии дает тот же результат, что и действие какой-либо одной операции симметрии. Результаты такого анализа можно представить в виде таблицы группового умножения (табл. 11.1).

При построении табл. 11.1 предполагалось, что сначала выполняется операция, приведенная в верхней строке, затем — операция, приведенная в первом столбце. Данные табл. 11.1 показывают следующее:

1) групповое произведение как последовательное выполнение операций симметрии удовлетворяет требованию, чтобы результатом произведения был один из элементов набора (одна из операций симметрии);

2) в набор входит единичный элемент — отсутствие каких-либо действий;

3) каждый элемент имеет обратный элемент, совпадающий с ним самим;

4) порядок элементов в произведении не влияет на результат.

Таким образом, набор, состоящий из перечисленных в табл. 11.1 групповых произведений операций симметрии, образует точечную группу C_{2v} . Помимо молекул воды и дихлорметана эта точеч-

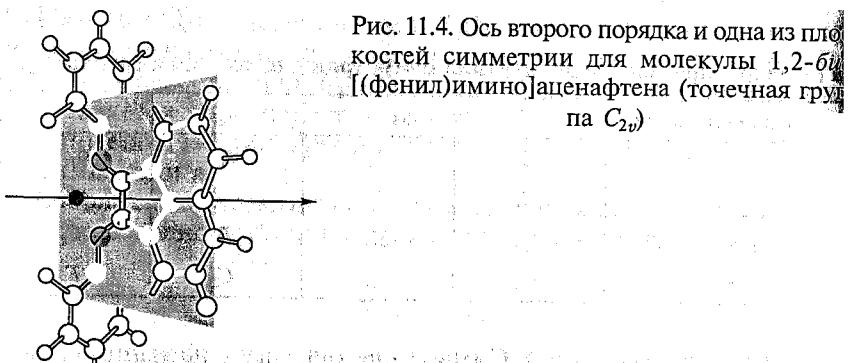


Рис. 11.4. Ось второго порядка и одна из плоскостей симметрии для молекулы 1,2-бис(фенилимино)аценафтина (точечная группа C_{2v})

ная группа описывает свойства симметрии и многих других молекул (например, формальдегида, *цис*- $[PdCl_2Br_2]^{2-}$ и др.; рис. 11.4).

Рассмотрим множество из четырех матриц размерности 5:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix};$$

$$\Gamma(\sigma_{xy}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Эти четыре матрицы образуют группу:

- перемножение любых двух матриц дает одну из матриц, входящих в это множество, т. е. в данном случае групповое умножение — это умножение матриц согласно правилам действий с матрицами;
- единичный элемент — матрица $\Gamma(E)$;
- умножение каждой матрицы на себя дает единичную матрицу, т. е. каждая матрица имеет обратную матрицу (совпадающую с этой матрицей).

Проверка показывает, что таблица группового умножения для группы с элементами $\Gamma(E)$, $\Gamma(C_2)$, $\Gamma(\sigma_{xz})$, $\Gamma(\sigma_{yz})$ совпадает с табл. 11.1 групповых произведений группы C_{2v} . Это означает, что эта группа *изоморфна* рассмотренной ранее группе C_{2v} , а матрицы

$\Gamma(R_i)$ образуют *представление* группы C_{2v} (точнее — одно из возможных представлений). Напомним, что природа элементов этих двух групп совершенно различна: в одном случае это некоторые действия (операции симметрии), в другом — квадратные матрицы. Можно, очевидно, предложить и группы, природа элементов которых иная, но которые изоморфны группе C_{2v} , и группе матриц $\Gamma(R_i)$. Среди всех таких возможных групп группа $\Gamma(R_i)$ занимает особое место: ее элементы являются матричными объектами и поэтому очень удобны для работы в области теоретической физики и химии.

Согласно определению представления группы матрицы $\Gamma(R_i)$ должны соответствовать операциям симметрии. Более конкретно, матрицы (11.1) имеют следующий физический смысл: они описывают результаты перестановки атомов при операциях симметрии точечной группы C_{2v} . Действительно, при повороте молекулы дихлорметана на 180° вокруг оси второго порядка меняются местами атомы водорода и хлора. Формально это можно описать как результат умножения матрицы $\Gamma(C_2)$ на столбцовую матрицу, элементами которой являются номера атомов:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 3 \\ 2 \\ 5 \\ 4 \end{pmatrix}$$

Таким образом, матрицу $\Gamma(C_2)$ можно сопоставить элементу группы C_{2v} — повороту вокруг оси. Аналогично можно показать, что матрицы $\Gamma(\sigma_{xz})$ и $\Gamma(\sigma_{yz})$ соответствуют операциям отражения в плоскостях xz и yz . Отметим, что элементы матриц $\Gamma(E)$, $\Gamma(C_2)$, $\Gamma(\sigma_{xz})$, $\Gamma(\sigma_{yz})$ равны или единице, или нулю. Представления, реализуемые матрицами такого вида, называют *перестановочными*. Характеры этих матриц равны числу атомов, остающихся на своих местах при операциях симметрии.

Набор из четырех матриц

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(C_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\Gamma(\sigma_{xz}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_{yz}) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

также образует группу. Эти матрицы описывают результаты действия операций симметрии группы на три p -функции атома кислорода, например:

$$(p_x, p_y, p_z) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = (-p_x, -p_y, +p_z).$$

В точечной группе C_{2v} каждый элемент группы образует класс.

11.4. Точечная группа молекулы аммиака. Приводимые и неприводимые представления

Точечная группа молекулы аммиака содержит шесть элементов: единичный E (отсутствие каких-либо действий), поворот на 120° против часовой стрелки (C_3), поворот на 240° против часовой стрелки (C_3^2) и три отражения в вертикальных плоскостях, каждая из которых проходит через атом азота, один из атомов водорода и ось третьего порядка ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$) (см. далее рис. 11.5). Такую точечную группу обозначают C_{3v} .

Результаты группового анализа приведены в табл. 11.2.

Как видно из таблицы, каждое отражение в плоскости является своим собственным обратным элементом. Элементом, обратным повороту на 120° , является поворот на 120° в противоположном направлении, результат которого совпадает с результатом поворота на 240° . Таким образом, элементы C_3 и C_3^2 образуют пару взаимно обратных элементов. Группа C_{3v} неабелева.

Рассматривая перестановки атомов при операциях симметрии можно построить перестановочное представление группы C_{3v} , аналогично тому, как это было сделано для группы C_{2v} . Также можно

Таблица 11.2

Групповое произведение операций симметрии для точечной группы C_{3v}

Операция симметрии	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
E	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
C_3	C_3	C_3^2	E	σ_3	σ_1	σ_2
C_3^2	C_3^2	E	C_3	σ_2	σ_3	σ_1
σ_1	σ_1	σ_2	σ_3	E	C_3	C_3^2
σ_2	σ_2	σ_3	σ_1	C_3^2	E	C_3
σ_3	σ_3	σ_1	σ_2	C_3	C_3^2	E

построить и набор матриц, описывающих преобразование атомных $2p$ -орбиталей азота при операциях симметрии:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$\Gamma(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad (11.2)$$

$$\Gamma(\sigma_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Как видно, орбital $2p_z$ при всех операциях симметрии остается неизменной, а орбитали $2p_x$ и $2p_y$ преобразуются друг через друга согласно правилам изменения векторов при поворотах. Набор матриц $\Gamma(R)$ (11.2) является представлением группы C_{3v} , в том смысле, что он позволяет математически представить действие операций симметрии на атомные орбитали. Как отмечалось выше, перестановочное представление описывает обмен позиций атомов при этих же операциях. Таким образом, группе может соответствовать целый ряд представлений, содержащих матрицы разного размера и вида. Представление (11.2) описывает преобразование $2p$ -орбиталей азота. Очевидно, что в случае молекулы NH_3 эти же матрицы будут описывать отдельно преобразования $2p$ - и $3p$ -орбиталей атома фосфора. Для того чтобы описать преобразование набора всех шести ($2p$ и $3p$) орбиталей, необходимо ис-

пользовать матрицы размером 6×6 , имеющие блочно-диагональный вид. Так, матрица $\Gamma(C_3)$ приобретет вид

$$\Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Очевидно, что преобразования $3d$ -орбиталей будут описываться матрицами, которые, вообще говоря, не совпадают с матрицами (11.2). Таким образом, вид матриц, образующих некоторое представление, определяется базисом данного представления.

Матрицы (11.2) также имеют блочно-диагональный вид. Каждую из них можно представить как объединение двух матриц: одной размером 2×2 , которая показывает, как преобразуются орбитали $2p_x$ и $2p_y$, и единичной матрицы размером 1×1 вида (1), которая соответствует поведению функции $2p_z$, остающейся при всех операциях симметрии неизменной:

$$\Gamma(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(C_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad \Gamma(C_3^2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad (11.3)$$

$$\Gamma(\sigma_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_2) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad \Gamma(\sigma_3) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

и соответственно

$$\Gamma(E) = (1); \quad \Gamma(C_3) = (1); \quad \Gamma(C_3^2) = (1); \quad (11.4)$$

$$\Gamma(\sigma_1) = (1); \quad \Gamma(\sigma_2) = (1); \quad \Gamma(\sigma_3) = (1).$$

$$(11.4)$$

Таким образом, множество матриц (11.2) можно заменить двумя наборами матриц меньшего размера (11.3) и (11.4). Дальнейшее уменьшение размера матриц (11.3) и (11.4) не представляется возможным: $2p_x$ - и $2p_y$ -орбитали атома азота в молекуле аммиака смешиваются при некоторых (хотя и не при всех) операциях симметрии. Говорят, что представление (11.2) является *приводимым*, а представления (11.3) и (11.4) — *неприводимыми*.

Теория групп предсказывает, что для точечной группы C_{3v} существует еще одно одномерное неприводимое представление вида

$$\Gamma(E) = (1); \quad \Gamma(C_3) = (1); \quad \Gamma(C_3^2) = (1); \quad (11.5)$$

$$\Gamma(\sigma_1) = (-1); \quad \Gamma(\sigma_2) = (-1); \quad \Gamma(\sigma_3) = (-1).$$

Поскольку $1s$ - и $2s$ -орбитали атома азота при любых операциях симметрии остаются неизменными, преобразования этих орбиталей при операциях симметрии точечной группы C_{3v} описываются тем же набором из шести единичных матриц (11.4), которые передают свойства орбитали $2p_z$. Таким образом, функции $1s$, $2s$, $2p_z$ при проведении операций симметрии ведут себя одинаковым образом, т. е. их свойства симметрии (или просто симметрия) одинаковы и могут быть переданы набором матриц, относящихся к неприводимому представлению (11.4).

Матрицы $\Gamma(R)$ (11.3), показывающие преобразования пары орбиталей $2p_x$ и $2p_y$, описывают также трансформационные свойства орбиталей $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, центрированных на атоме азота (или фосфора). Говорят, что каждая пара из этих функций преобразуется по одному и тому же неприводимому представлению. Более того, функции $2p_x$ и $3d_{xz}$ преобразуются в соответствии с элементами первого, а функции $2p_y$ и $3d_{yz}$ — в соответствии с элементами второго столбцов матриц (11.3). Функции, преобразующиеся по элементам одного и того же столбца, обладают одинаковой симметрией. Таким образом, неприводимое представление полностью описывает симметрию волновых функций (в данном случае атомных орбиталей). Преобразование базиса приводит к изменению вида матриц соответствующего неприводимого представления. Представления, связанные унитарным преобразованием, называют *эквивалентными*. При этом для каждой из преобразованных матриц характер элемента группы сохраняется.

Атомные орбитали атома азота преобразуются согласно неприводимым представлениям — двумерному (11.3) и одномерному (11.4). В то же время преобразование s -орбиталей атомов водорода происходит в соответствии с обменом позициями атомов водорода, т. е. согласно перестановочному представлению (11.1) размерности 3. Поскольку неприводимые представления группы C_{3v} имеют размерности 1 и 2, то представление (11.1) является приводи-

ым. Это означает, что из базисных функций перестановочной представления (11.1) желательно построить такие линейные комбинации, которые преобразовывались бы по неприводимым представлениям группы C_{3v} , — симметризованные функции (орбитали). Если такое преобразование возможно, то говорят, что приводимое представление может быть разложено по неприводимым представлениям. Число функций, относящихся к неприводимому представлению α , показывает, сколько раз данное неприводимое представление содержится в приводимом. Это число m_α рассчитывается по формуле

$$m_\alpha = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R_i) \chi^\alpha(R_i), \quad (11.6)$$

где $\chi(R_i)$, $\chi^\alpha(R_i)$ — характеристы соответственно приводимого и неприводимого представлений.

Далее для неприводимых представлений построение симметризованных функций проводят следующим образом. Выбирают один из базисных функций приводимого представления и действуют на нее *операторами проектирования*, число которых равно размерности неприводимого представления:

$$\varepsilon_{ik}^\alpha = \frac{m_\alpha}{h} \sum_R \Gamma_{ik}^\alpha(R) \hat{R} \quad (i, k = 1, \dots, m_\alpha). \quad (11.7)$$

Для построения набора симметризованных функций, преобразующихся по данному неприводимому представлению, необходимо использовать операторы с фиксированным вторым индексом.

Если матрицы неприводимого представления недоступны, можно использовать формулу, в которой присутствуют характеристы неприводимого представления

$$\varepsilon^\alpha = \frac{m_\alpha}{h} \sum_R \chi^\alpha(R) \hat{R}. \quad (11.8)$$

В квантовой химии неприводимые представления обозначают буквами латинского алфавита согласно определенным правилам. Одномерные представления — a и b , двумерные — e , трехмерные — t . Если имеется несколько представлений одной и той же размерности, то вводят нижний индекс 1, 2 ... (b_1, b_2). Если базисные функции не меняются при операции инверсии, то добавляют индекс g , в противном случае — индекс u (t_{1g}, t_{2u}). Для линейных молекул неприводимые представления обозначают греческими буквами: σ — для одномерных представлений; π, δ, \dots — для двумерных представлений. Как правило, симметрию одноэлектро-

Характеры неприводимых и приводимого представлений для точечной группы C_{3v}

Элемент	E	C_3, C_3^2	$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
Неприводимое представление:			
a_1	1	1	1
a_2	1	1	-1
e	2	-1	0
Приводимое представление	3	0	1

ронных функций (молекулярных орбиталей) записывают строчными, а многоэлектронных функций — прописными буквами.

Построим симметризованные орбитали атомов водорода для молекулы аммиака. Базисными функциями представления являются $1s$ -функции этих атомов, обозначим их s_1, s_2, s_3 . В табл. 11.3 представлены характеристы приводимого в базисе этих функций и трех неприводимых представлений точечной группы C_{3v} .

По формуле (11.8) получаем кратности вхождения неприводимых представлений в приводимое:

$$m(a_1) = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 1 \cdot 1) = 1,$$

$$m(a_2) = \frac{1}{6} (3 \cdot 1 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1)) = 0,$$

$$m(e) = \frac{1}{6} (3 \cdot 2 + 0 \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1) = 1.$$

Выберем в качестве исходной базисной функции орбиталь s_1 . Напомним, что при операциях симметрии эта функция преобразуется следующим образом:

$$\widehat{E}s_1 = s_1, \widehat{C}_3s_1 = s_2, \widehat{C}_3^2s_1 = s_3, \widehat{\sigma}_1s_1 = s_1, \widehat{\sigma}_2s_1 = s_3, \widehat{\sigma}_3s_1 = s_2.$$

Подставляя в формулу (11.7) значения матричных элементов $\Gamma_{11}(R)$ неприводимого представления a_1 , получаем

$$\varepsilon_{11}^{a_1} s_1 = \frac{1}{6} (1 \cdot s_1 + 1 \cdot s_2 + 1 \cdot s_3 + 1 \cdot s_1 + 1 \cdot s_3 + 1 \cdot s_2) = \frac{1}{3} (s_1 + s_2 + s_3).$$

Полагая, что перекрывание между $1s$ -орбиталами атомов водорода мало, получаем нормированную симметризованную функцию

$$\phi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} (s_1 + s_2 + s_3).$$

Получим теперь две симметризованные орбитали неприводимого представления e . Подставляя в формулу (11.7) значения матричных элементов $\Gamma_{11}(R)$ матриц (11.3), получаем

$$\begin{aligned}\epsilon_{11}^e s_1 &= \frac{2}{6} \left[1 \cdot s_1 + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot s_2 + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot s_3 + 1 \cdot s_1 + \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot s_3 + \left(-\frac{1}{2} \right) \cdot s_2 \right] = \frac{1}{3} (2s_1 - s_2 - s_3).\end{aligned}$$

Используем теперь оператор проектирования ϵ_{21}^e :

$$\epsilon_{21}^e s_1 = \frac{2}{6} \left(0 \cdot s_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_3 + 0 \cdot s_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_3 + \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot s_2 \right) = \frac{\sqrt{3}}{3} (s_2 - s_3).$$

Нормируем полученные функции:

$$\phi(e_x) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2s_1 - s_2 - s_3); \quad \phi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_2 - s_3). \quad (11.9)$$

Покажем, что эти функции действительно образуют базис двумерного представления E , т. е. преобразуются по матрицам (11.3). Рассмотрим, например, поворот на 120° против часовой стрелки. Поскольку при этом повороте $\widehat{C}_3 s_1 = s_2$, $\widehat{C}_3 s_2 = s_3$, $\widehat{C}_3 s_3 = s_1$, это преобразование приводит к следующему результату:

$$\widehat{C}_3 \phi(e_x) = \frac{1}{\sqrt{6}} (2s_2 - s_3 - s_1) = \phi'(e_x),$$

$$\widehat{C}_3 \phi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_3 - s_1) = \phi'(e_y).$$

В то же время результатом поворота будет преобразование функций $\phi(e_x)$ и $\phi(e_y)$ в соответствии с матричным умножением:

$$\begin{aligned}(\phi'(e_x), \phi'(e_y)) &= (\phi(e_x), \phi(e_y)) \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \left(-\frac{1}{2} \phi(e_x) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} \phi(e_y), -\frac{\sqrt{3}}{2} \phi(e_x) - \frac{1}{2} \phi(e_y) \right) = \left(\frac{1}{\sqrt{6}} (2s_2 - s_1 - s_3), \frac{1}{\sqrt{2}} (s_3 - s_1) \right).\end{aligned}$$

Таким образом, преобразование функций (11.9) при операциях симметрии действительно описывается матрицами $\Gamma(E)$, по которым преобразуются функции p_x и p_y . При этом функция e_x преобразуется точно так же, как функция p_x , а e_y — как функция p_y . Поэтому соответствующие пары функций принадлежат одному и тому же неприводимому представлению.

Использование операторов (11.8) связано с некоторыми трудностями. Подействуем этим оператором на функцию s_1 :

$$\begin{aligned}\epsilon^a s_1 &= \frac{m_a}{h} \sum_R \chi^a(R) \widehat{R} s_1 = \frac{2}{3} (2 \cdot s_1 - 1 \cdot s_2 - 1 \cdot s_3 + \\ &\quad + 0 \cdot s_1 + 0 \cdot s_3 + 0 \cdot s_2) = \frac{2}{3} (2 \cdot s_1 - s_2 - s_3),\end{aligned} \quad (11.10)$$

что совпадает с (11.9). Для того чтобы получить вторую компоненту неприводимого представления e , необходимо подействовать на какую-либо другую функцию, например s_2 :

$$\begin{aligned}\epsilon^a s_2 &= \frac{m_a}{h} \sum_R \chi^a(R) \widehat{R} s_2 = \\ &= \frac{2}{3} (2 \cdot s_2 - 1 \cdot s_3 - 1 \cdot s_1) = \frac{2}{3} (2s_2 - s_3 - s_1).\end{aligned} \quad (11.11)$$

Полученная функция не обладает должной симметрией, так как пара функций (11.10) и (11.11) не преобразуется по матрицам (11.3). Поэтому используют следующий прием: ищут такую линейную комбинацию исходных функций $\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3$, которая была бы ортогональна к функциям $\phi(e_i)$ и (11.10):

$$\int (\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3)(s_1 + s_2 + s_3) d\nu = 0,$$

$$\int (\alpha s_1 + \beta s_2 + \gamma s_3)(2s_1 - s_2 - s_3) d\nu = 0.$$

Полагая, как и ранее, что $1s$ -орбитали, принадлежащие разным атомам, ортогональны, получим $\alpha = 0$, $\beta = 1$, $\gamma = -1$. Таким

образом, $\phi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_2 - s_3)$ — функция, действительно преобразующаяся как вторая компонента неприводимого представления e .

Приведем два важных соотношения, касающихся свойств неприводимых представлений.

1. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы.

2. Число различных неприводимых представлений группы равно числу ее классов.

11.5. Теорема Вигнера — Эккарта

Согласно теореме Вигнера — Эккарта матричные элементы оператора Гамильтона между функциями, относящимися к разным неприводимым представлениям или преобразующимися по разным столбцам одного и того же неприводимого представления, равны нулю. Доказательство основано на том факте, что значение интеграла

$$\int \Psi_i^*(R) \hat{H} \Psi_k(R) dR$$

не зависит от выбора системы координат, в частности от преобразования координат в соответствии со свойствами симметрии молекулы. Это означает, что подынтегральная функция должна преобразовываться по полносимметричному неприводимому представлению точечной группы молекулы Γ_1 . Однако поскольку оператор Гамильтона инвариантен относительно операций симметрии, произведение функций Ψ_i и Ψ_k также должно содержать полносимметричное неприводимое представление, что возможно только при соблюдении условий, сформулированных в теореме.

В случае одноэлектронных функций (т. е. орбиталей) роль оператора Гамильтона играет оператор Фока, который также инвариантен относительно преобразований симметрии. Поэтому оказываются равными нулю матричные элементы между молекулярными орбиталями, относящимися к разным неприводимым представлениям. Матрица оператора Фока приобретает блочно-диагональный вид, причем каждый блок соответствует некоторому неприводимому представлению. Следствием является отсутствие смешивания между орбиталями, относящимися к разным неприводимым представлениям, т. е. молекулярные орбитали имеют определенные свойства симметрии и могут быть распределены по неприводимым представлениям соответствующей точечной группы.

Соображения симметрии определяют и правила отбора в спектрах поглощения. Вероятность перехода определяется значением матричного элемента дипольного момента перехода $\bar{\mu}$:

$$W_{i,k} = \int \Psi_i^*(R) \hat{\mu} \Psi_k(R) dR. \quad (11.12)$$

Дипольный момент перехода преобразуется как радиус-вектор. Интеграл (11.12) будет отличен от нуля и переход будет разрешен только в том случае, если произведение неприводимых представлений функций Ψ_i и Ψ_k содержит представление, по которому преобразуется радиус-вектор. Поскольку оператор $\hat{\mu}$ одноэлектронный, должна рассматриваться симметрия орбиталей, вовлеченных в переход.

11.6. Группа перестановок и спиновые функции

Рассмотрим на примере группы перестановок $\pi(3)$ некоторые вопросы структуры спиновых функций многоэлектронных систем.

Группа $\pi(3)$ состоит из шести элементов: $P(123)$ (единичный элемент), $P(231)$, $P(312)$, $P(213)$, $P(132)$, $P(321)$. Проанализируем действие этих перестановок на спиновые функции трехэлектронной системы, описанные в гл. 7.

Функция $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$ — собственная функция оператора \hat{S}^2 ,

принадлежащая собственным значениям $S(S+1) = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2}$ и $M_S = \frac{3}{2}$.

Любая перестановка электронов оставляет эту функцию без изменений. Функция, соответствующая проекции спина $M_S = \frac{1}{2}$:

$$\Theta_{3/2, 1/2} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)],$$

при действии любой перестановки также не меняется. Аналогично ведут себя и функции $\Theta_{3/2, -1/2}$ и $\Theta_{3/2, -3/2}$.

Рассмотрим теперь две функции, соответствующие дублетному спиновому состоянию:

$$\Theta_{1/2, 1/2, 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)],$$

$$\Theta_{1/2, 1/2, 2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)].$$

Для краткости будем обозначать эти функции Θ_1 и Θ_2 соответственно. Подействуем перестановкой $P(231)$ на функцию Θ_1 :

$$\begin{aligned} \hat{P}(231) \frac{1}{\sqrt{6}} & [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] = \\ & = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(2)\alpha(3)\beta(1) - \alpha(2)\beta(3)\alpha(1) - \beta(2)\alpha(3)\alpha(1)] = \\ & = A \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] + \\ & + B \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]. \end{aligned}$$

Из сравнения левой и правой частей равенства получаем

$$A = -\frac{1}{2}, B = -\frac{\sqrt{3}}{2}, \text{ т.е. } \hat{P}(231)\Theta_1 = -\frac{1}{2}\Theta_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_2. \text{ Выполнив те же}$$

действия с функцией Θ_2 , получим $\hat{P}(231)\Theta_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_1 - \frac{1}{2}\Theta_2$ или в матричной форме

$$(\Theta'_1\Theta'_2) = (\Theta_1\Theta_2) \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Матрица, по которой преобразуются функции Θ_1 и Θ_2 , совпадает с матрицей $\Gamma(C_3^2)$, по которой преобразуются функции, относящиеся к неприводимому представлению e точечной группы C_{3v} (уравнение (11.3)). Заметим, что при операции поворота на 240° происходит перестановка атомов водорода в молекуле аммиака (рис. 11.5) как $(123) \rightarrow (231)$.

Рассмотрев действие всех перестановок группы $\pi(3)$ на спиновые функции Θ_1 и Θ_2 , можно убедиться, что они преобразуются по такому же закону, что и функции неприводимого представления e точечной группы C_{3v} . При этом имеет место соответствие перестановок группы $\pi(3)$ и операций симметрии группы C_{3v} . Матрицы (11.3) образуют представление для обеих групп. Это является частным случаем теоремы Кейли: любая конечная группа порядка h изоморфна подгруппе групп перестановок $\pi(h)$.

Вернемся к свойствам симметрии спиновых функций. Из проведенного анализа видно, что функции квартетного состояния преобразуются по неприводимому представлению a_1 , а функции дублетных состояний — по неприводимому представлению e . Общее правило заключается в том, что классификация N -электронных спиновых функций может проводиться по неприводимым представлениям группы перестановок $\pi(N)$.

Рассмотрим задачу о построении функции, преобразующейся по антисимметричному представлению. Волно-

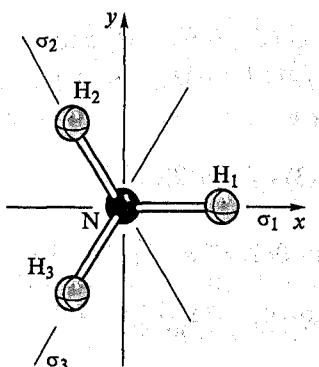


Рис. 11.5. Элементы симметрии молекулы аммиака

ые функции многоэлектронных систем антисимметричны относительно перестановок электронных координат (включая спиновые координаты) (см. гл. 12). Антисимметричная функция при действии перестановок умножается на (-1) в степени, равной четности перестановки. Рассмотрим две группы функций: первая (ϕ_i) при перестановках преобразуется по некоторому представлению $\Gamma^a(P)$, вторая (ψ_i) — по представлению $\tilde{\Gamma}^a(P)$, матричные элементы которого равны

$$\tilde{\Gamma}_{ij}^a(P) = (-1)^p \Gamma_{ji}^a(P).$$

Такие представления называют *сопряженными*.

Будем считать, что эти неприводимые представления имеют размерность f . Тогда функция, построенная как

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \phi_k \psi_k$$

будет антисимметричной. Действительно, подействуем на эту функцию перестановкой P :

$$\begin{aligned} \hat{P}\Phi &= \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \left(\sum_{i,j} \tilde{\Gamma}_{ik}^a \Gamma_{jk}^a \phi_k \psi_j \right) = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \left(\sum_{i,j} (-1)^p \Gamma_{ik}^a \Gamma_{jk}^a \phi_i \psi_j \right) = \\ &= (-1)^p \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \sum_j \left(\sum_k \Gamma_{ik}^a \Gamma_{jk}^a \phi_i \psi_j \right) = (-1)^p \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \sum_j \delta_{ij} \phi_i \psi_j = \\ &= (-1)^p \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_i \phi_i \psi_i = (-1)^p \Phi. \end{aligned}$$

Здесь использовано свойство унитарных матриц

$$\sum_k \Gamma_{ik} \Gamma_{jk} = \delta_{ij}.$$

Если ϕ_i — функции от пространственных координат, а ψ_i — функции от спиновых координат, то для построения правильной антисимметризованной функции необходимо использовать пространственные и спиновые функции, преобразующиеся по сопряженным представлениям согласно формуле

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{f}} \sum_k \phi_k \psi_k.$$

Контрольные задания

- Одноэлектронный атом помещен в поле трех точечных зарядов, так что образуется правильная пирамида. На какие уровни распадается уровень $2p$ свободного атома?
- Покажите, что оператор Лапласа инвариантен относительно поворота вокруг оси z .
- Покажите, что операции A^{-1} соответствует матрица $\Gamma(A)^{-1}$.
- Характеры неприводимых представлений точечной группы C_{2v} , приведены в табл. 11.4.

Таблица 11.4

Характеры неприводимых представлений для точечной группы C_{2v}

Неприводимое представление	E	C_2^z	σ_v^{xz}	σ_v^{yz}
A_1	+1	+1	+1	+1
A_2	+1	+1	-1	-1
B_1	+1	-1	+1	-1
B_2	+1	-1	-1	+1

Определите кратность вхождения неприводимых представлений группы в приводимое, имеющее следующие характеристики:

$$\begin{array}{ccccc} R & \dots & E & C_2^z & \sigma_v^{xz} \\ \chi(R) & \dots & +7 & +1 & +5 \end{array}$$

Видим, что в приводимом представлении имеется один экземпляр A_1 и пять экземпляров B_1 . Поэтому кратность вхождения A_1 равна 1, а B_1 — 5.

РАЗДЕЛ II. МЕТОДЫ

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Глава 12

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

12.1. Общие свойства волновых функций многоэлектронных систем

В квантовой химии атомы и молекулы рассматривают как системы из N электронов, находящихся в поле остова из атомных ядер и взаимодействующих с ними и между собой. Фундаментальные свойства коллектива электронов обусловливают структуру и свойства многоэлектронных волновых функций, что необходимо учитывать при построении волновых функций и работе с ними. Одним из таких фундаментальных свойств является неразличимость, или тождественность, электронов. Этот вывод сделан на основе обобщения всей совокупности экспериментальных данных о поведении микрочастиц. Принцип неразличимости электронов означает, что если поменять местами два (или более) электронов, то состояние системы при этом не изменится. Это значит, что не должны измениться средние значения физических величин, которые и характеризуют состояние системы. Однако в выражения для средних значений физических величин волновая функция входит квадратично, поэтому при перестановке электронов функция должна сохраняться или менять знак. Рассмотрим эту процедуру более подробно.

Запишем волновую функцию N -электронной системы в виде $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Каждой цифре в скобках соответствует набор четырех чисел — координат электрона (включая спиновую). Условимся далее, что положение этого набора координат (или соответствующей цифры) в ряду будет определять номер электрона, которому принадлежит этот набор координат. Введем теперь оператор перестановки координат электронов \hat{P}_{ij} . При действии этого оператора на волновую функцию многоэлектронной системы электрон номер i перемещается в точку, занимаемую ранее электроном номер j , а электрон номер j — в точку, ранее занимаемую электроном номер i , т. е. электроны обмениваются своими координатами. Поскольку электроны неразличимы, в дальнейшем для простоты будем рассматривать перестановку координат первых двух

электронов \hat{P}_{12} , имея в виду, по существу, перестановку произвольной пары электронов. При действии этого оператора на многоэлектронную функцию последняя в соответствии со сказанным ранее либо будет оставаться неизменной, либо будет менять знак:

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(2, 1, 3, \dots, N) = \pm\Psi(1, 2, \dots, N).$$

Из всей совокупности экспериментальных данных следует, что многоэлектронная волновая функция при такой операции меняет знак

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi(2, 1, 3, \dots, N) = -\Psi(1, 2, \dots, N).$$

Таким образом, волновая функция многоэлектронной системы *антисимметрична*, т. е. меняет знак при перестановке координат (включая спиновые) любой пары электронов. В этом заключается *принцип Паули*, сформулированный в самом общем виде. Частицам, волновые функции которых ведут себя согласно принципу Паули, в статистической физике соответствует статистика Ферми — Дирака; такие частицы называют *фермионами*. Частицы, волновые функции которых не меняются при перестановке координат, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна — *бозоны*.

Волновая функция обычно очень сложна, поэтому важно найти наиболее удобную форму ее записи (хотя бы и приближенную). Можно попытаться построить ее, используя одноэлектронные функции, каждая из которых зависит от координат только одного электрона (одноэлектронных функций) — *спин-орбиталей* $\psi_\mu(x_i, y_i, z_i, \sigma_i)$. Спин-орбиталь может быть записана в виде произведения двух функций: орбитали $\phi_\mu(x_i, y_i, z_i)$, которая зависит от пространственных координат электрона, и спиновой функции χ_{m_s} :

$$\psi_\mu(x_i, y_i, z_i, \sigma_i) = \phi_\mu(x_i, y_i, z_i)\chi_{m_s}(\sigma_i). \quad (12.1)$$

В случае если система является атомом, одноэлектронные функции называют *атомными орбиталями*, в случае если система является молекулой — *молекулярными орбиталями*.

Рассмотрим модель, в которой каждый электрон движется в поле атомных ядер и усредненном поле, создаваемом остальными электронами; такое приближение называют *одноэлектронным*. Движение электронов при этом происходит независимо, а квадрат модуля одноэлектронной функции (спин-орбитали) определяет плотность вероятности нахождения электрона вблизи некоторой точки в пространстве при произвольных положениях остальных электронов. Тогда полную волновую функцию можно записать в виде произведения спин-орбиталей, что согласуется с

вероятностной трактовкой волновой функции (см. гл. 2). Действительно, если считать, что движение электронов происходит независимо, то квадрат модуля полной волновой функции будет равен произведению вероятностей независимых событий — нахождения электронов в различных точках пространства. Однако такая функция не будет удовлетворять принципу Паули — при перестановке электронных координат будет получаться другая функция.

Если исходную волновую функцию записать в виде произведения спин-орбиталей, можно получить многоэлектронную волновую функцию, обеспечивающую соблюдение требований принципа Паули. Такая форма записи была предложена Дж. А. Гоунтом (1928) и Дж. Слэтером (1929). В простейшем случае волновую функцию записывают в виде определителя (детерминанта), построенного по определенным правилам.

Пусть имеется набор (вообще говоря, произвольно большой) ортонормированных спин-орбиталей ψ . Выберем из них N функций и построим определитель, в котором номер столбца будет соответствовать номеру электрона, а номер строки — одной из спин-орбиталей:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \det \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (12.2)$$

Величина $1/\sqrt{N!}$ — нормировочный множитель для функций, которая в развернутой форме состоит из N ортонормированных произведений спин-орбиталей. Отметим, что поскольку N функций, вообще говоря, выбирают из некоторого набора спин-орбиталей, то их сплошная нумерация имеет смысл только внутри конкретного определителя. Мы еще вернемся к этому вопросу.

Рассмотрим действие перестановки пары электронов на полную волновую функцию, которое формально заключается в том, что переставляют номера электронов в соответствующих столбцах (или, что то же самое, переставляют сами столбцы):

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(2) & \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(2) & \psi_2(1) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(2) & \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

Однако, как известно, при перестановке столбцов определитель меняет знак, чего и следует требовать от функции, антисимметричной относительно перестановки электронных координат.

Как известно, замена строк столбцами и столбцов строками не меняет значения определителя. Поэтому часто применяют другой способ построения детерминантной функции, при котором строки соответствуют номерам электронов, а столбцы — функциям Перестановке двух электронов при этом соответствует перестановка двух строк.

Детерминантная форма (*слэтеровские определители*) представляет компактный способ записи волновых функций многоэлектронных систем, особенно удобный тем, что правила действия с определителями хорошо известны, а принцип Паули удовлетворяется автоматически. В частности, определитель можно представить в виде действия *оператора антисимметризации* на простое произведение спин-орбиталей. Этот оператор имеет следующий вид:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P.$$

Суммирование проводят по всем возможным перестановкам Λ электронов; q — четность соответствующей перестановки, определяемая четностью числа парных перестановок (транспозиций), которые приводят к данной перестановке P . Результатом действия оператора антисимметризации на произведение функций $\psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_N(N)$ является нормированная детерминантная функция (12.2).

Практика расчетов показала, что запись в виде одного детерминанта, которая по способу построения соответствует одноэлектронному приближению, представляет собой удобное приближение для волновых функций молекул, находящихся в основном состоянии. Поэтому однодетерминантное приближение является наиболее распространенным в квантовохимических расчетах. Такие функции часто используют для получения набора орбиталей, применяемых в дальнейшем в более сложных расчетах.

Очевидным расширением однодетерминантного подхода является запись волновой функции состояния Q в виде линейной комбинации определителей

$$\Psi_Q(1, 2, \dots, N) = \sum_K A_{KQ} \Psi_K(\psi_{k1}, \psi_{k2}, \psi_{k3}, \dots, \psi_{kN}), \quad (12.3)$$

где $\Psi_K(\psi_{k1}, \psi_{k2}, \psi_{k3}, \dots, \psi_{kN})$ — детерминантная функция, построенная из N спин-орбиталей $\psi_{k1}, \psi_{k2}, \psi_{k3}, \dots, \psi_{kN}$, взятых, ка-

отмечалось выше, из достаточно большого набора функций ψ . В случае если этот набор обладает свойством полноты, т. е. если любая одноэлектронная функция может быть точно представлена в виде разложения по ортогональным функциям ψ , то разложение (12.3) является точным. При этом любые линейные преобразования функций ψ не приводят к изменению энергии системы и любых других характеристик молекулы, т. е. выбор функций полного ортогонального набора достаточно произведен. Однако понятно, что в практических расчетах невозможно оперировать бесконечными разложениями, поэтому выбор спин-орбиталей имеет существенное значение. Для нахождения оптимальных орбиталей и коэффициентов при детерминантах используются различные модификации вариационного метода. Представление волновой функции в виде разложения по определителям фактически лежит в основе всех современных методов квантовохимических расчетов. Детально эти методы рассмотрены далее.

Приведем примеры записи волновых функций атомов и молекул в детерминантной форме. Начнем рассмотрение с некоторых простых атомов.

Атом гелия. Электронная конфигурация основного состояния атома гелия — $1s^2$. Поэтому спин-орбитали запишем в виде $\psi_1 = 1s\alpha$, $\psi_2 = 1s\beta$, где $1s$ — атомная орбиталь. Тогда полная двухэлектронная волновая функция будет иметь вид

$$\Psi(1, 2) = \det |\psi_1 \psi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Раскрыв детерминант, получаем

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)] = \\ &= 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \end{aligned}$$

где $\frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ — уже известная нам спиновая функция для синглетного состояния двухэлектронной системы.

При перестановке пространственных координат произведение орбиталей $1s(1)1s(2)$ не изменяется (меняется лишь порядок сомножителей), а спиновая функция при перестановке спиновых координат меняет знак. В целом же при одновременной перестановке пространственных и спиновых переменных волновая функция меняет знак на противоположный.

Атом гелия в возбужденном состоянии. Электронная конфигурация атома гелия в возбужденном состоянии — $1s^1 2s^1$. Начнем рас-

смотрение со случая, когда $\psi_1 = 1s\alpha$, $\psi_2 = 2s\beta$. Полная двухэлектронная волновая функция имеет вид

$$\Psi_1(1, 2) = \det |\psi_1 \psi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Раскрыв детерминант, находим

$$\Psi_1(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - 2s(1)\beta(1)1s(2)\alpha(2)].$$

Полученная функция не может быть записана в виде произведения функции от пространственных координат на спиновую функцию; кроме того, она не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 . Учитывая вид спиновых функций двухэлектронных систем, этот недостаток легко исправить, добавив к функции $\Psi_1(1, 2)$ определитель, построенный на спин-орбиталях $\psi_3 = 1s\beta$, $\psi_4 = 2s\alpha$.

$$\begin{aligned} \Psi_2(1, 2) &= \det |\psi_3 \psi_4| = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_3(1) & \psi_3(2) \\ \psi_4(1) & \psi_4(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\beta(1)2s(2)\alpha(2) - 2s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2)]. \end{aligned}$$

Взяв нормированные линейные комбинации функций $\Psi_1(1, 2)$ и $\Psi_2(1, 2)$, находим

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 \pm \Psi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) \mp 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)].$$

Как видно, полученные функции могут быть записаны в виде произведений пространственных и спиновых компонент, причем спиновые функции являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 , соответствующими равным нулю проекциям полного спина на ось z . Одна из функций описывает синглетное состояние:

$$\Psi(S = 0, M_S = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 - \Psi_2) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

а другая — триплетное:

$$\begin{aligned} \Psi(S = 1, M_S = 0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1 + \Psi_2) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned}$$

Для того чтобы некое состояние можно было определить как триплетное, необходимо убедиться в существовании функций, которые характеризуются квантовыми числами $S = 1$, $M_S = +1$ и $S = 1$, $M_S = -1$. Нетрудно убедиться, что эти функции могут быть записаны в виде одного детерминанта каждого:

$$\begin{aligned} \Psi(S = 1, M_S = +1) &= \det |\psi_2 \psi_3| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi(S = 1, M_S = -1) &= \det |\psi_1 \psi_4| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2). \end{aligned}$$

Все триплетные функции имеют общую пространственную компоненту — функцию

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)],$$

антисимметричную относительно перестановки координат электронов. Все три триплетные спиновые функции (соответствующие трем возможным проекциям спина), как уже отмечалось ранее, симметричны относительно перестановки спиновых переменных. Координатная компонента синглетной функции симметрична относительно перестановки пространственных координат, а спиновая — меняет знак при перестановке спинов электронов.

Атом гелия в двукратно возбужденном состоянии. Электронная конфигурация атома гелия в двукратно возбужденном состоянии — $2s^2$. Очевидно, что волновая функция двукратно возбужденного состояния имеет ту же структуру, что и функция основного состояния (конфигурация $1s^2$):

$$\begin{aligned} \Psi'(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [2s(1)\alpha(1)2s(2)\beta(2) - 2s(1)\beta(1)2s(2)\alpha(2)] = \\ &= 2s(1)2s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \end{aligned}$$

Поскольку оба электрона находятся в s -состояниях, во всех рассмотренных функциях суммарный орбитальный момент равен нулю. Таким образом, имеется три синглетных функции 1S , соответствующих конфигурациям $1s^2$, $1s^12s^1$, $2s^2$:

$$\Psi_1 = \Psi'(^1S, 1s^2) = 1s(1)1s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

$$\Psi_2 = \Psi'(^1S, 1s2s) = [1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

$$\Psi_3 = \Psi'(^1S, 2s^2) = 2s(1)2s(2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Более точная по сравнению с однодетерминантной функцией 1S может быть записана в виде линейной комбинации функций Ψ_1 , Ψ_2 , Ψ_3 :

$$\Psi(^1S) = A_1\Psi_1 + A_2\Psi_2 + A_3\Psi_3.$$

Коэффициенты A_i могут быть определены с помощью вариационного метода.

Атом лития. Электронная конфигурация атома лития в основном состоянии — $1s^22s^1$. Волновая функция этой трехэлектронной системы в детерминантной форме записи выглядит следующим образом:

$$\Psi_{Li}(1, 2, 3) = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}.$$

Путем непосредственного сравнения можно убедиться¹ в том, что эту же функцию можно представить в иной форме:

$$\begin{aligned} \Psi_{Li}(1, 2, 3) = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} [2(1s(1)1s(2)2s(3)) - 1s(1)2s(2)1s(3) - \right. \\ & - 2s(1)1s(2)1s(3)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] - \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2)1s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)] \times \\ & \times \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \} \end{aligned} \quad (12.4)$$

Здесь спиновые компоненты представляют собой собственные функции операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z ($S = 3/2$, $M_s = 1/2$). Первая из них соответствует схеме спиновой связи, при которой спины двух первых электронов складываются таким образом, что суммарный спин равен нулю. Поэтому перестановка спинов первого и второго электронов приводит к изменению знака этой функции, в то время как функция от пространственных координат, стоящая при рассматриваемой спиновой функции в качестве сомножителя, при перестановке координат электронов 1 и 2 остается неизменной. Второй член в формуле (12.4) — произведение спиновой функции, соответствующей схеме связи с первыми двумя электронами в триплетном состоянии (спиновая функция не меняет знака при перестановке спинов первых двух электронов, а пространственная функция изменяет знак при перестановке координат этих электронов). В целом при перестановке электронов 1 и 2 функция (12.4) меняет знак. При других перестановках электронов спиновые и пространственные компоненты ведут себя более сложным образом, однако при любой перестановке, которая может быть представлена в виде нечетного числа транспозиций электронов, происходит изменение знака функции $\Psi_{Li}(1, 2, 3)$. Как и в случае функции атома гелия, прослеживается взаимосвязь в поведении пространственных и спиновых компонент волновой функции атома лития при перестановках координат и спинов электронов. Как видно, поведение пространственной и спиновой компонент соответствует преобразованиям по сопряженным представлениям (см. гл. 11). Таким образом, детерминантное представление волновых функций многоэлектронных систем заключает в себе более глубокую структуру, отражающую возможные схемы сложения спинов электронов.

Атом азота. Запишем в краткой форме функцию для основного (квартетного) состояния:

$$\Psi_N(1, 2, \dots, 7) = \det |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta 2p_{-1}\alpha 2p_0\alpha 2p_{+1}\alpha|.$$

12.2. Симметрия многоэлектронных систем

Покажем, что оператор Гамильтона молекулярной системы коммутирует с операторами, соответствующими операциям симметрии этой системы. Действительно, при преобразовании координат будут сохраняться как оператор кинетической энергии, так и все расстояния между частицами (электронами и ядрами), т. е. оператор потенциальной энергии.

Рассмотрим сначала случай отсутствия вырождения. При действии оператора Гамильтона функцию просто умножают на энергию данного состояния:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Поскольку операторы Гамильтона и операций симметрии коммутируют, то

$$\hat{R}\hat{H}\Psi = E(\hat{R}\Psi) = \hat{H}(\hat{R}\Psi).$$

Это означает, что с точностью до знака функция $\hat{R}\Psi$ совпадает с исходной функцией Ψ :

$$\hat{R}\Psi = \pm 1 \cdot \Psi.$$

Иначе говоря, функция Ψ преобразуется по некоторому одномерному неприводимому представлению.

В случае f -кратно вырожденного состояния функция $\hat{R}\Psi$ будет, вообще говоря, линейной комбинацией f функций, принадлежащих собственному значению E оператора Гамильтона, т.е. функции $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_f$ будут преобразовываться по некоторому f -мерному неприводимому представлению точечной группы молекулы.

Рассмотрим два неприводимых представления Γ_1 и Γ_2 группы G с базисами $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m\}$ и $\{\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\}$. Образуем новый базис из $m n$ произведений $\varphi_i \psi_j$: $\{\varphi_1 \psi_1, \varphi_2 \psi_2, \dots, \varphi_m \psi_n\}$. Этому базису соответствует некоторое представление Γ , которое, вообще говоря, является приводимым и может быть разложено по неприводимым представлениям группы G . Обычно интерес представляет определение того, какие именно неприводимые представления группы G входят в Γ . Эта задача решается стандартным образом с использованием уравнения (11.6). Характеры представления Γ , $\chi_\Gamma(R)$ определяются по следующим правилам:

1) если Γ_1 и Γ_2 — разные неприводимые представления, то

$$\chi_\Gamma(R_i) = \chi_{\Gamma_1}(R_i)\chi_{\Gamma_2}(R_i);$$

2) если Γ_1 и Γ_2 — одно и то же неприводимое представление, то переходят к симметризованному базису:

$$s_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(x_1)\psi_j(x_2) + \psi_j(x_1)\varphi_i(x_2)],$$

$$t_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_i(x_1)\psi_j(x_2) - \psi_j(x_1)\varphi_i(x_2)].$$

Функции s_{ij} и t_{ij} образуют два набора S и T , независимых в том смысле, что функции s_{ij} преобразуются только друг через друга, а функции t_{ij} — только через функции s_{ij} . Таким образом, представление Γ распадается на два представления, характеры которых равны:

$$\chi(S; R_i) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(R_i) + \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(R_i^2),$$

$$\chi(T; R_i) = \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}^2(R_i) - \frac{1}{2} \chi_{\Gamma_1}(R_i^2).$$

Определим симметрию многоэлектронной функции, в которой электронами с одинаковой проекцией спина заняты все f орбиталей, относящихся к одному и тому же неприводимому представлению. Этую функцию можно записать в виде слэтеровского детерминанта

$$\Phi = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f|.$$

Если действие операции симметрии R приводит к преобразованию орбиталей φ_i по правилу

$$\hat{R}\varphi_i = \psi_\mu = \sum_{i=1}^f \Gamma_{\mu i}(R) \varphi_i,$$

то функция Φ преобразуется следующим образом:

$$\hat{R}\Phi = |\hat{R}\varphi_1 \hat{R}\varphi_2 \dots \hat{R}\varphi_f| = \sum_{i=1}^f \Gamma_{1i}(R) \sum_{j=1}^f \Gamma_{2j}(R) \dots \sum_{m=1}^f \Gamma_{fm}(R) |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f|.$$

Вследствие принципа Паули в детерминанте $\Psi = \det |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_m|$ не могут содержаться орбитали с одинаковыми индексами, т.е. этот детерминант может отличаться от функции Φ лишь порядком расположения в нем функций φ_i .

Следовательно, останутся лишь такие функции Ψ , которые отличаются от исходного детерминанта только знаком, определяемым четностью перестановки индексов \hat{Q} :

$$\begin{aligned} \hat{R}\Phi &= |\hat{R}\varphi_1 \hat{R}\varphi_2 \dots \hat{R}\varphi_f| = \\ &= \sum_{i=1}^f \Gamma_{1i}(R) \sum_{j=1}^f \Gamma_{2j}(R) \dots \sum_{m=1}^f \Gamma_{fm}(R) (-1)^q \hat{Q} |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f| = \\ &= \left[\sum_q (-1)^q \Gamma_{1i}(R) \Gamma_{2j}(R) \dots \Gamma_{fm}(R) \right] |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f| = \det |\Gamma_{ij}(R)| \Phi = \pm \Phi. \end{aligned}$$

Здесь использовано свойство матрицы унитарных преобразований (определитель этой матрицы равен $+1$ или -1). Таким образом, антисимметризованный набор орбиталей с одним и тем же спином при операциях симметрии преобразуется по одномерному представлению.

Рассмотрим теперь определитель вида

$$\Phi = |\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_f \bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2 \dots \bar{\varphi}_f|$$

с дважды занятymi орбиталами. При операциях симметрии наборы орбиталей с проекциями спинов +1/2 и -1/2 преобразуются по полносимметричным представлениям, поэтому их симметризованное произведение также относится к полносимметричному представлению.

Когда дважды заняты все f молекулярных орбиталей, относящихся к неприводимому представлению размерности f , говорят, что имеется *замкнутая оболочка*. Замкнутые оболочки в атомах представляют собой частный случай: при всех операциях симметрии группы шара (вращениях, отражениях в плоскостях, проходящих через точку, в которой находится атомное ядро) атомные орбитали с одинаковыми квантовыми числами n и l преобразуются друг через друга, т.е. образуют базис неприводимого представления размерности $(2l+1)$. Волновая функция, построенная из орбиталей, образующих замкнутую оболочку, всегда преобразуется по полносимметричному представлению (обычно это представление A_1 или A_{1g}). Если в системе имеется несколько замкнутых оболочек, то многоэлектронная функция, описывающая электроны на этих орбиталях, также имеет симметрию A_1 . Полная симметрия молекулы будет определяться симметрией подсистемы из электронов, входящих в незамкнутые оболочки. Таких электронов обычно немного, что сильно упрощает задачу определения симметрии многоэлектронной молекулы.

Контрольные задания

- Напишите детерминантную волновую функцию для атома лития.
- Напишите функцию квартетного состояния атома лития в возбужденном состоянии (конфигурация $1s^1 2s^1 3s^1$).

3. Пользуясь таблицей характеров неприводимых представлений точечной группы C_{2v} (см. задания к гл. 11), определите симметрию полных волновых функций молекулы воды для следующих конфигураций:

- $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^1(4a_1)^1$;
- $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^1(3a_1)^2(1b_2)^2(4a_1)^1$.

Запишите детерминантные волновые функции, соответствующие этим состояниям.

Глава 13

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МЕЖДУ ДЕТЕРМИНАНТНЫМИ ФУНКЦИЯМИ

Как показано в гл. 12, волновые функции многоэлектронных систем удобно записывать в виде одного детерминанта или линейной комбинации детерминантов. Поэтому для расчета как энергии, так и других молекулярных параметров, необходимо уметь вычислять матричные элементы между слэтеровскими детерминантами. Оператор Гамильтона для молекулярных систем является удобным объектом для того, чтобы выяснить правила расчета этих матричных элементов.

Запишем оператор Гамильтона для молекулы, состоящей из M ядер и N электронов:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Этот оператор обладает важным свойством: он инвариантен относительно любых перестановок электронов. Действительно, электронная перестановка изменяет порядок слагаемых в первом члене и оставляет неизменными все расстояния между ядрами и электронами и между электронами. Этот оператор может быть представлен в более компактном виде

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^M \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{g}_{ij}, \quad (13.1)$$

где \hat{h}_i — одноэлектронные операторы; \hat{g}_{ij} — двухэлектронные операторы; смысл операторов ясен из равенства (13.1).

Вообще говоря, для дальнейшего вывода их конкретный вид не имеет существенного значения.

Предварительно получим вспомогательное соотношение, позволяющее существенно упростить операции с детерминантными функциями. Пусть $\Psi(1, 2, \dots, N)$ — антисимметризованная функция, такая что

$$\hat{P}\Psi(1, 2, \dots, N) = (-1)^q \Psi(1, 2, \dots, N),$$

где q — четность перестановки; $\Phi(1, 2, \dots, N)$ — произвольная функция (вообще говоря, не антисимметризованная; например, произведение N спин-орбиталей).

Матричные элементы между одинаковыми детерминантами

Пусть имеем функцию

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N),$$

где спин-орбитали ψ образуют ортонормированный набор, а функция Ψ имеет вид

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \widehat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \widehat{A}\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N).$$

Рассмотрим матричные элементы операторов для различного числа электронов.

Оператор, не зависящий от координат электрона (единичный оператор, оператор взаимодействия между ядрами). Такой оператор можно вынести из интеграла и ограничиться рассмотрением матричного элемента

$$\begin{aligned} & \int \Psi^*(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \int \widehat{A}\Phi^*(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N)\widehat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1)\psi_2^*(2)\dots\psi_N^*(N) \widehat{P}\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \quad (13.3) \end{aligned}$$

Если P — единичная перестановка, то интеграл в (13.3) равен произведению одноэлектронных интегралов

$$\int \psi_1^*(1)\psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2)\psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N)\psi_N(N) d\tau_N = 1.$$

При любой другой перестановке в произведении появятся как минимум два интеграла вида $\int \psi_i^*(i)\psi_k(i) d\tau_i$, $\int \psi_k^*(k)\psi_i(k) d\tau_k$, равные нулю. Следовательно, все остальные перестановки будут давать нулевой вклад, и интеграл $\int \Psi^*(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau$ будет равен единице.

Одноэлектронные операторы. В оператор Гамильтона входит член

$\sum_{i=1}^N \hat{h}_i$, инвариантный относительно перестановок электронов. Начнем рассмотрение с матричного элемента оператора \hat{h}_1 :

где \widehat{F} — оператор, инвариантный относительно перестановок электронов; \widehat{A} — оператор антисимметризации; напомним, что суммирование ведется по всем M перестановкам.

Выполним теперь в каждом интеграле следующую операцию: подействуем на $\widehat{F}\Psi^*(1, 2, \dots, N)$ и $\widehat{P}\Phi(1, 2, \dots, N)$ одним и тем же оператором \widehat{P}^{-1} , т. е. оператором перестановки, обратной \widehat{P} . Значение интеграла при этом не изменится, так как результат действия является просто изменение нумерации электронов. При этом функция $\Psi^*(1, 2, \dots, N)$ умножается на $(-1)^q$, а $\widehat{P}^{-1}\widehat{P}\Phi(1, 2, \dots, N) = \Phi(1, 2, \dots, N)$.

Таким образом, получим

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q \int \widehat{P}^{-1} \widehat{P}\Phi^*(1, 2, \dots, N) (\widehat{P}^{-1} \widehat{F}) \widehat{P}^{-1} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^q (-1)^q \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \widehat{F}\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \widehat{F}\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \widehat{F}\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau. \end{aligned}$$

В результате находим

$$\begin{aligned} & \int \widehat{A}\Phi^*(1, 2, \dots, N) \widehat{F}\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ &= \sqrt{N!} \int \Phi^*(1, 2, \dots, N) \widehat{F}\Psi(1, 2, \dots, N) d\tau, \quad (13.2) \end{aligned}$$

что позволяет рассматривать в подынтегральном выражении лишь одну антисимметризованную функцию вместо двух.

Рассмотрим последовательно матричные элементы между детерминантными функциями для операторов различных типов. Начнем со случая диагональных матричных элементов.

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{h}_1 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ = \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{h}_1 \hat{P} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$$

Для единичной перестановки получаем

$$\int \psi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \hat{h}_1 \psi_N(N) d\tau_N = h_{11}.$$

При любой другой перестановке в произведении появятся равные нулю интегралы вида $\int \psi_i^*(i) \psi_k(i) d\tau_i$. Аналогичные рассуждения приводят к выводу, что

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \hat{h}_2 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = h_{22}.$$

Таким образом,

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(i) \psi_i(i) d\tau_i = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) d\tau_1 = \sum_{i=1}^N h_{ii}.$$

Здесь использовано то обстоятельство, что при интегрировании номер электрона не имеет значения.

Двухэлектронные операторы. Диагональный матричный элемент имеет вид

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i < j} g_{ij} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ = \sum_{i < j} \sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) g_{ij} \hat{P} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$$

Выберем один из двухэлектронных операторов, например \hat{g}_{12} :

$$\sum_P (-1)^q \int \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) g_{12} \hat{P} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N.$$

Для единичной перестановки получим

$$\int \int \psi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ = \int \int \psi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Для перестановки P_{12} находим

$$-\int \int \psi_1^*(1) \psi_2(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ = \int \int \psi_1^*(1) \psi_2(1) g_{12} \psi_2^*(2) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Все остальные перестановки, как и ранее, приводят к появлению в произведении равных нулю интегралов $\int \psi_i^*(i) \psi_k(i) d\tau_i$. В итоге получим

$$\int \Psi^*(1, 2, \dots, N) \sum_{i < j} g_{ij} \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ = \sum_{i < j} \left[\int \int \psi_i^*(1) \psi_i(1) g_{12} \psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) g_{12} \psi_j^*(2) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right].$$

Матричные элементы между детерминантами, отличающимися одной спин-орбитальной

Пусть имеются две детерминантные функции:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

$$\Psi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}' \Phi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A}' \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

имеющие $(N - 1)$ одинаковых функций, но отличающиеся спин-орбиталями ψ_1 и ϕ_1 , которые занимают одинаковое положение в исходных функциях-произведениях. Рассмотрим матричные элементы различных операторов между этими функциями.

Операторы, не зависящие от координат электрона. Достаточно рассмотреть интегралы вида

$$\int (\Psi')^* \Psi d\tau = \\ = \sum_P (-1)^q \int \phi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{P} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N.$$

Для единичной перестановки получим вследствие ортогональности спин-орбиталей ψ_1 и ϕ_1

$$\int \phi_1^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = 0.$$

Нулевые сомножители существуют и при любой другой перестановке. Следовательно, окончательно имеем

$$\int (\Psi'(\phi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 0.$$

Одноэлектронные операторы. Как и ранее, сначала выдели оператор \hat{h}_1 :

$$\int (\Psi^*)^*(1, 2, \dots, N) \hat{h}_1 \Psi(1, 2, \dots, N) d\tau = \\ = \sum_P (-1)^q \int \phi_1^*(1) \psi_2^*(2) \dots \psi_N^*(N) \hat{h}_1 \hat{P} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$$

Для единичной перестановки получаем

$$\int \phi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1 \int \psi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_2 \dots \int \psi_N^*(N) \psi_N(N) d\tau_N = \\ = \int \phi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1,$$

для всех остальных перестановок интегралы равны нулю. Равные нулю и матричные элементы для $\hat{h}_2, \hat{h}_3, \dots, \hat{h}_N$. Таким образом окончательно получим

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \times \\ \times \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \\ = \int \phi_1^*(1) \hat{h}_1 \psi_1(1) d\tau_1.$$

Двухэлектронные операторы. Приведем без обсуждения конечный результат

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \psi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \\ = \sum_{i=2}^N \left[\int \phi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \psi_i^*(1) \psi_i(1) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \phi_1^*(1) \psi_i(1) g_{12} \psi_i^*(1) \psi_1(1) d\tau_1 d\tau_2 \right].$$

Суммирование ведется только по орбиталям, которые являются общими для обоих детерминант.

Матричные элементы между детерминантами, отличающимися двумя спин-орбиталями

Пусть имеются две детерминантные функции:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

$$\Psi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \Phi'(1, 2, \dots, N) = \hat{A} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \psi_N(N),$$

включающие $(N-2)$ одинаковых одноэлектронных функций, однако отличающиеся спин-орбиталями ψ_1, ψ_2 и φ_1, φ_2 , занимающими одинаковые положения в исходных функциях-произведениях. В этом случае выполняются соотношения

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \psi_N))^* \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 0,$$

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 0,$$

$$\int (\Psi'(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \psi_N))^* \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau =$$

$$= \int \phi_1^*(1) \psi_1(1) g_{12} \varphi_2^*(2) \psi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \phi_1^*(1) \psi_2(1) g_{12} \varphi_2^*(2) \psi_1(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

Основные формулы для матричных элементов между детерминантами

Введем ряд обозначений, которые будем использовать в дальнейшем:

$$\langle i | h | j \rangle \equiv \int \psi_i^*(1) \hat{h}_1 \psi_j(1) d\tau_1,$$

$$[ij | kl] \equiv \int \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) g_{12} \psi_k^*(2) \psi_l(2) d\tau_1 d\zeta_2.$$

Тогда результаты, полученные ранее, можно записать следующим образом:

$$\int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 1,$$

$$\int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_b^*, \dots, \psi_N^*) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = 0,$$

$$\int \Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle,$$

$$\int \Psi^*(\psi_a^*, \psi_b^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}_i \right) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \langle a | h | b \rangle,$$

$$\Psi^*(\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \sum_{i < j} ([ii | jj] - [ij | ji]),$$

$$\Psi^*(\psi_a^*, \psi_b^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_b, \psi_2, \dots, \psi_N) d\tau = \sum_i ([ab | jj] - [aj | jb]),$$

$$\Psi^*(\psi_a^*, \psi_c^*, \dots, \psi_N^*) \left(\sum_{i < j} g_{ij} \right) \Psi(\psi_b, \psi_d, \dots, \psi_N) d\tau = [ab | cd] - [ad | cd].$$

Контрольные задания

1. Сколько атомных единиц энергии содержится: а) в 1 эВ; б) 1 см⁻¹; в) 1 ккал/моль?
2. Покажите эквивалентность двух форм записи выражения для взаимодействия между электронами:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} (i \neq j) \text{ и } \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

3. Напишите выражение гамильтонiana для атома гелия (два электрона).

4. Напишите выражение гамильтонiana для атома гелия, если исключить взаимодействие между электронами.

5. Покажите, что произведение двух функций $\psi_{100}(r_1)\psi_{100}(r_2)$ является собственной функцией гамильтониана для атома гелия, если исключено взаимодействие между электронами ($\psi_{100}(r)$ — решение задачи для водородоподобного атома).

6. Используя правила Слэтера для матричных элементов, запишите

выражение для интеграла $\left\langle 1s\alpha 1s\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s\alpha 2s\beta \right\rangle$.

Глава 14

МЕТОД ХАРТРИ—ФОКА

14.1. Общая характеристика

Метод Хартри—Фока является основным расчетным методом квантовой химии. Метод Хартри—Фока представлен в различных вариантах: как для систем с замкнутыми электронными оболочками, так и для систем с открытыми оболочками. Во многих случаях он позволяет получить результаты, достаточные и для интерпретации экспериментальных данных, и для прогнозирования свойств молекулярных систем*. Этим, однако, его значение не исчерпывается. Разработанная еще в 1930-е гг. идея итерационного решения уравнений Хартри—Фока получила в последние десятилетия дальнейшее развитие в виде различных вариантов метода самосогласованного поля (ССП). Метод позволяет рассчитать полную энергию молекул с точностью до нескольких процентов, что, как правило, недостаточно для расчета относительно малых энергетических эффектов, связанных с химическими превращениями или электронными возбуждениями в молекулах. Тем не менее волновая функция метода Хартри—Фока может рассматриваться как очень хорошее начальное приближение для применения более рафинированных подходов. Полученные в ходе решения уравнений Хартри—Фока орбитали используют как стартовые для методов, позволяющих учесть эффекты корреляции, и в расчетах возбужденных состояний атомов и молекул. Поэтому вывод, уравнений, описание методов их решения, подходов к анализу полученных результатов приведены с той степенью детализации, которая необходима для понимания более сложных методов современной вычислительной квантовой химии.

Метод Хартри—Фока часто называют методом самосогласованного поля, и это название используют в литературе для обозначения методов, не учитывающих эффекты электронной корреляции. Основанный на использовании вариационного подхода метод весьма гибок и позволяет, оставаясь в рамках приближения ССП, последовательно уточнять решения (например, за счет расширения используемого базиса). Разработанный в 1950-е гг. метод решения уравнений Хартри—Фока на основе уравнений Рутана —

* Подробная иллюстрация возможностей метода Хартри—Фока и его сопоставление с другими методами даны в прил. 2.

Холла (являющихся результатом применения линейного вариационного метода для нахождения одноэлектронных функций молекулярных орбиталей) оказался чрезвычайно удобным для реализации в виде программ для ЭВМ, что фактически и обусловило бурное развитие прикладной квантовой химии в последний десятилетия.

14.2. Выражение для полной энергии

Будем исходить из гамильтониана N -электронной системы

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^M \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^M \widehat{h}_i + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Пробную функцию запишем в виде одного детерминанта, построенного из N ортонормированных спин-орбиталей:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \det |\psi_1 \ \psi_2 \dots \psi_N|.$$

Запишем в развернутом виде выражение для полной энергии молекулы

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(1) \widehat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 + \\ + \sum_{i < j} \left[\int \frac{\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\psi_i^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right]$$

Будем проводить варьирование функционала полной энергии с учетом в качестве дополнительных условия ортогональности и нормировки одноэлектронных функций

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \psi_i^*(1) \psi_j(1) d\tau_1.$$

Варьируя, как и ранее, комплексно-сопряженные функции ψ_j^* получаем

$$\delta\Phi = \int \delta\psi_i^*(1) \widehat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 + \\ + \sum_j \left[\int \frac{\delta\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\delta\psi_i^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] \\ - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \delta\psi_i^* \psi_j(1) d\tau_1 = 0.$$

Принимая во внимание, что вариация $\delta\psi_i^*$ — произвольная величина, приходим к аналогу уравнения Шредингера для спин-орбитали:

$$\widehat{h}_i \psi_i(1) + \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right] - \\ - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \psi_j(1) = 0.$$

Изменяя индекс i в пределах от 1 до N , приходим к системе связанных интегро-дифференциальных уравнений

$$\widehat{F} \psi_i(1) - \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \psi_j(1) = 0,$$

где $\widehat{F} \psi_i(1)$ — оператор Фока:

$$\widehat{F} \psi_i(1) = \widehat{h}_i \psi_i(1) + \\ + \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right]. \quad (14.1)$$

Докажем, что этот оператор эрмитов, для чего умножим его слева на ψ_k^* и проинтегрируем. В результате получим матричный элемент оператора Фока F_{ki} :

$$F_{ki} = \int \psi_k^*(1) \widehat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 + \\ + \sum_j \left[\int \frac{\psi_k^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\psi_k^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right]. \quad (14.2)$$

Затем проведем операцию комплексного сопряжения

$$(F_{ki})^* = \left[\int \psi_k^*(1) \widehat{h}_i \psi_i(1) d\tau_1 + \right. \\ \left. + \sum_j \left[\int \frac{\psi_k^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\psi_k^*(1) \psi_j(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] \right]^* = \\ = \int \psi_i^*(1) \widehat{h}_k \psi_k(1) d\tau_1 + \\ + \sum_j \left[\int \frac{\psi_k(1) \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \int \frac{\psi_k(2) \psi_j^*(2) \psi_j(1) \psi_i^*(1)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] = F_{ik}.$$

Здесь была учтена эрмитовость оператора \hat{h} .

Убедимся теперь в том, что матрица лагранжевых множителей λ_{ij} также эрмитова. Из уравнения (14.2) следует, что

$$F_{ki} = \int \psi_k^* \hat{F} \psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \int \psi_k^* \psi_j(1) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \delta_{kj} = \lambda_{ki}.$$

Однако поскольку матрица оператора Фока эрмитова, то та же свойством обладает и матрица λ .

14.3. Канонические уравнения Хартри—Фока (канонические орбитали)

Наличие в уравнениях Хартри—Фока суммы с недиагональными множителями Лагранжа существенно осложняет их решение. Поэтому желательно устраниТЬ эти лишние составляющие, привести уравнения к виду уравнений на собственные значения оператора Фока. Этого, очевидно, можно добиться путем диагонализации эрмитовой матрицы λ , однако нужно проверить, не изменится ли при этом вид оператора \hat{F} .

Для проверки введем новые спин-орбитали ϕ , связанные с орбиталью ψ унитарным преобразованием (суммирование по i в пределах от 1 до N):

$$\psi_i = \sum_{\mu} \phi_{\mu} U_{i\mu}.$$

Подставим это выражение для ψ в уравнения (14.1):

$$\begin{aligned} & \hat{h}_1 \sum_{\mu} \phi_{\mu}(1) U_{i\mu} + \\ & + \sum_{\lambda} \sum_{v} \sum_{\mu} \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_v(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\mu}(1) - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_v(1) \right] \times \\ & \times U_{\lambda j}^* U_{v\mu} - \sum_{v} \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \phi_v(1) U_{vj} = 0. \end{aligned} \quad (14.3)$$

Изменим порядок суммирования и используем свойство унитарной матрицы $\sum_j U_{vj} U_{j\lambda}^* = \delta_{\lambda v}$. Тогда равенство (14.3) принимает более простой вид

$$\begin{aligned} & \hat{h}_1 \sum_{\mu} \phi_{\mu}(1) U_{i\mu} + \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\mu}(1) - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\lambda}(1) \right] \times \\ & \times U_{\mu i} - \sum_{v} \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \phi_v(1) U_{vj} = 0. \end{aligned}$$

Умножим обе части этого равенства на $U_{i\sigma}^*$ и просуммируем по i :

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu, i} U_{\mu i} U_{i\sigma}^* \left\{ \hat{h}_1 \phi_{\mu}(1) + \sum_{\lambda} \left[\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\mu}(1) - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\mu}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\lambda}(1) \right] \right\} - \\ & - \sum_{v, i} \sum_{j=1}^N \lambda_{ji} \phi_v(1) U_{vj} U_{i\sigma}^* = \\ & = \left\{ \hat{h}_1 \phi_{\sigma}(1) + \sum_{\lambda} \left[\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\sigma}(1) - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\lambda}(1) \right] \right\} - \\ & - \sum_{v} \phi_v(1) \sum_{i, j} U_{vj} \lambda_{ji} U_{i\sigma}^*. \end{aligned}$$

В случае если U — преобразование, диагонализирующее матрицу λ , получаем канонические уравнения Хартри—Фока

$$\hat{h}_1 \phi_{\sigma}(1) + \sum_{\lambda} \left[\int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\lambda}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\sigma}(1) - \int \frac{\phi_{\lambda}^*(2) \phi_{\sigma}(2)}{r_{12}} d\tau_2 \phi_{\lambda}(1) \right] = \varepsilon_{\sigma} \phi_{\sigma}.$$

Возвращаясь к обозначению спин-орбиталей через ψ_j , перепишем полученное уравнение в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \hat{h}_1 \psi_i(1) + \sum_{\lambda} \left[\int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right] = \\ & = \varepsilon_i \psi_i(1). \end{aligned} \quad (14.4)$$

Напомним, что величина $\psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_2$ имеет смысл вероятности нахождения электрона номер 2 в некотором элементарном объеме $d\tau_2$. Умноженная на заряд электрона e , эта величина может рассматриваться как малый заряд dq_2 , составная часть размытого электронного «облака» электрона 2, который создает в точке, где находится электрон номер 1, потенциал dq_2/r_{12} . Тогда интеграл

$$-e \int \frac{\psi_j^*(2) \psi_j(2) d\tau_2}{r_{12}}$$

дает значение потенциала, создаваемого в точке нахождения первого электрона распределенным в пространстве зарядом электрона, находящегося на орбитали ψ_j (отметим, что словосочетание «находящийся на орбитали» означает, что состояние электрона описывается одноэлектронной функцией ψ_j). Сумма

$$\sum_j \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

по занятым (входящим в детерминантную функцию) орбиталам $j \neq i$, умноженная на e^2 (в атомной системе единиц $e^2 = 1$), равна энергии взаимодействия электрона номер 1 на орбитали ψ_i со всеми остальными электронами. Таким образом, рассмотренная компонента оператора Фока соответствует классической картине кулоновского взаимодействия электрона с распределенными в пространстве зарядами, вследствие чего такие интегралы называются **кулоновскими**. Эти интегралы можно рассматривать как операторы, действующие на одноэлектронные функции, и ввести для них специальное обозначение

$$\hat{J}_j(1) = \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

(оператор действует на функции от координат первого электрона)
Оператор

$$\hat{J} = \sum_{j \neq i} \hat{J}_j(1)$$

представляет собой полный оператор кулоновского взаимодействия электрона, находящегося на орбитали ψ_i , со всеми остальными электронами.

Здесь необходимо иметь в виду следующее: сумма по орбиталам ψ_j в (14.4) содержит N слагаемых, в то время как электрон взаимодействует с $(N - 1)$ электронами. Следовательно, из этой суммы необходимо вычесть член, учитывающий взаимодействие электрона с самим собой. Как будет показано, сама структура оператора Фока такова, что этот результат получается автоматически. Однако сначала необходимо кратко остановиться на интегралах, формуле (14.4) вида

$$\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

Появление таких интегралов в операторе Фока есть результат записи волновой функции многоэлектронной системы в детерминантной форме, т.е. в конечном счете следствие неразличимости электронов. На ранних стадиях развития квантовой механики такое положение дел весьма нестрого трактовалось как чрезвычайно быстрый обмен электроном между орбиталами ψ_j и ψ_i , вследствие чего интегралы рассматриваемого типа стали называть **обменными**, а описываемое ими взаимодействие — **обменным**. Поскольку интеграл

$$\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}$$

включает суммирование по спиновой переменной, то он не будет равен нулю только в том случае, если спиновые компоненты входящих в него функций одинаковы (обе α или обе β). Таким образом, обменные взаимодействия наблюдаются только между электронами с одинаковыми проекциями спина. Аналогично случаю кулоновского взаимодействия введем оператор обменного взаимодействия между электронами на орбиталях ψ_j и ψ_i ,

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

а также оператор полного обменного взаимодействия

$$\hat{K} = \sum_j \hat{K}_j(1).$$

Вернемся к анализу структуры оператора Фока. Как уже отмечалось, суммирование в формуле (14.4) ведется только по занятым, т.е. входящим в детерминантную функцию, орбиталям. Однако задача нахождения собственных функций и собственных значений оператора Фока, вообще говоря, имеет бесконечно много решений, и только часть из них соответствует занятым орбиталям. Обычно таким орбиталям сопоставляют решения, соответствующие N наимизшим собственным значениям ε_i .

Если функция ψ_i относится к занятым орбиталям, то при суммировании непременно появится значение индекса j , равного i . Это означает, что в сумму будут входить два одинаковых интеграла, умноженных на функцию $\psi_i(1)$:

$$\int \frac{\psi_i^*(2)\psi_i(2)d\tau_2}{r_{12}}\psi_i(1),$$

один со знаком «плюс», а другой со знаком «минус», так что эти два члена взаимно уничтожаются. Таким образом, останется, как и должно быть, $(N - 1)$ кулоновский интеграл, описывающий взаимодействие электрона на орбитали $\psi_i(1)$ с $(N - 1)$ электроном.

Если же функция $\psi_i(1)$ не входит в детерминантную функцию (такие орбитали называют *виртуальными*), то при суммировании индекс j никогда не примет значения, равного i , а, следовательно, электрон на орбитали $\psi_i(1)$ будет взаимодействовать с N электронами. Поэтому между энергиями занятых и виртуальных молекулярных орбиталей будет иметься щель, по порядку величин равная некоторой эффективной энергии кулоновского взаимодействия между двумя электронами. Типичные значения энергии такого взаимодействия — около 10 эВ.

Эти же соображения можно изложить несколько по другому, используя при записи оператора Фока введенные кулоновские обменные операторы:

$$\hat{F}\Psi_i(1) = \hat{h}\Psi_i(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)\Psi_i(1).$$

Очевидно, что $\hat{J}_i = \hat{K}_i$, т. е. при $j = i$ соответствующие члены сумме взаимно уничтожаются, что возможно только в том случае, если функция $\psi_i(1)$ относится к занятым орбиталям.

Спин-орбитали, которые являются решениями уравнений Хартри — Фока, ортогональны. Для занятых орбиталей это является следствием варьирования при дополнительных условиях, обеспечивающих их ортогональность, а для виртуальных орбиталей — следствием эрмитовости оператора Фока.

14.4. Теорема Бриллюэна

Рассмотрим две детерминантные функции, включающие орбитали, являющиеся решениями уравнения Хартри — Фока: одну построенную из занятых орбиталей (которые будем нумеровать индексами i), и другую, в которой одна из орбиталей (например, $\psi_i(1)$) заменена на виртуальную орбиталь (будем обозначать ее индексами a, b, \dots), например, $\psi_a(1)$:

$$\Psi_0(1, 2, \dots, N) = \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_k \dots \psi_N|,$$

$$\Psi_{k \rightarrow a}(1, 2, \dots, N) = \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_a \dots \psi_N|.$$

Можно сказать, что функция $\Psi_{k \rightarrow a}$ получается из функции Ψ_0 путем однократного возбуждения электрона с орбитали $\psi_{ki}(1)$ на орбиталь $\psi_a(1)$. Рассмотрим матричный элемент оператора Гамильтона между $\Psi_{k \rightarrow a}$ и Ψ_0 . Согласно правилам для матричных элементов между функциями, отличающимися одной спин-орбитальной, этот матричный элемент равен

$$\langle \Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = h_{ak} + \sum_{j \neq k, a} ([ak | jj] - [aj | jk]) = F_{ak}.$$

Однако оператор Фока в базисе собственных функций диагонален, а, следовательно, матричный элемент F_{ak} равен нулю. Отсюда следует, что матричный элемент между волновой функцией Ψ_0 и функцией, полученной путем однократного возбуждения $\Psi_{k \rightarrow a}$, $\langle \Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$, также равен нулю. Это составляет содержание теоремы Бриллюэна. Поскольку теорема доказана для функций, которые являются решениями уравнения Хартри — Фока, ее выполнимость может служить критерием завершения процесса самосогласования в ходе решения этого уравнения (см. гл. 15).

Теорема Бриллюэна тесно связана с выводом уравнений Хартри — Фока вариационным методом. Будем исходить из существования ортонормированного набора функций ψ , который разделим на два подмножества: первое — из N функций ψ_i ($i = 1, 2, \dots, N$), где N — число электронов в системе, второе — из всех остальных функций ψ_a ($a = N + 1, N + 2, \dots$). Построим из функций ψ слэтеровский определитель

$$\Psi = \det |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|$$

и определим среднее значение энергии для системы, состояния которой описывается функцией Ψ :

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

Для нахождения минимума полной энергии будем варьировать функцию Ψ^* путем варьирования входящих в нее орбиталей ψ_i : $\psi'_i = \psi_i + \delta\psi_i$. Условие сохранения ортогональности орбиталей из первого набора можно обеспечить, если варьировать функции путем примешивания к ним орбиталей из второго набора, т. е. приняв $\delta\psi_i = \lambda\psi_a$. Тогда $\langle \psi'_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \psi_j \rangle + \lambda \langle \psi_a | \psi_j \rangle = 0$ вследствие предположения об ортогональности исходных орбиталей. Следовательно, можно варьировать функционал полной энергии,

не выписывая в явном виде условия соблюдения ортонормированности орбиталей, входящих в детерминант:

$$\delta E = \langle \Psi + \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (14.5)$$

Рассмотрим структуру вариации функции Ψ :

$$\begin{aligned} \delta \Psi &= \det |\psi_1 \dots \psi_i \dots \psi_N| - \det |\psi_1 \dots \psi_i \dots \psi_N| = \\ &= \det |\psi_1 \dots (\psi_i + \lambda \psi_a) \dots \psi_N| - \det |\psi_1 \dots \psi_i \dots \psi_N| = \\ &= \lambda \det |\psi_1 \dots \psi_a \dots \psi_N| = \lambda \Psi_{i \rightarrow a}. \end{aligned}$$

Подставляя полученное выражение в формулу (14.5) и правивая вариацию функционала полной энергии нулю, получаем

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0,$$

что и является содержанием теоремы Бриллюена. Раскрывая это выражение, пользуясь правилами для вычислений матричных элементов между слэтеровскими детерминантами (в данном случае определители отличаются одной спин-орбитальной) и сравнив полученное с матричными элементами оператора Фока, приходим к соотношению

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi_a | \hat{F} | \Psi_i \rangle = 0.$$

Вообще говоря, функция Ψ_a — произвольная; единственное требование, которое предъявлялось к ней, — это ортогональность ко всем функциям, входящим в определитель (т. е. Ψ_i , $i = 1, 2, \dots, N$). Следовательно, результатом действия оператора \hat{F} на функцию Ψ_i должна быть линейная комбинация функций Ψ_j ($j = 1, \dots, N$):

$$\hat{F} \Psi_i = \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} \Psi_j.$$

Отсюда видна тесная взаимосвязь между теоремой Бриллюена и приближением Хартри — Фока. Однако теорема Бриллюена имеет более широкую область применения. Действительно, в данном случае было использовано однодетерминантное приближение, но можно рассмотреть и случай многодетерминантной волновой функции

$$\Psi = \sum_I A_I \Psi_I (1, 2, \dots, N) = \sum_I A_I \det |\psi_{1I} \psi_{2I} \dots \psi_{NI}|. \quad (14.6)$$

В этом случае разделение спин-орбиталей на два подмножества проводится следующим образом. Пусть $\{\psi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, M$, где $M \geq N$) — спин-орбитали, входящие в детерминантные функции в выражении (14.6). Это значит, что среди этих функций нет ни одной, которая не входила хотя бы в один слэтеровский определитель Ψ_I ; в свою очередь, детерминанты Ψ_I не содержат ни одной функции, которая не входит в подмножество $\{\psi_i\}$. Второе подмножество состоит из орбиталей $\{\psi_a\}$, которые не входят ни в один определитель Ψ_I и ортогональны всем орбиталям из первого подмножества. Очевидно, что и в этом случае варьирование функционала полной энергии может быть проведено точно так же, как и для однодетерминантного приближения, а условием стационарного решения служит выполнение равенства $\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$, в котором функция $\Psi_{i \rightarrow a}$ получается путем подстановки спин-орбитали ψ_a вместо орбитали ψ_i во все детерминанты, содержащие функцию ψ_i .

Уравнение

$$\langle \Psi_{i \rightarrow a} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$$

в данном случае составляет содержание *обобщенной теоремы Бриллюена*, которая фактически является формулировкой вариационного принципа для случая многодетерминантного приближения.

14.5. Уравнения Хартри — Фока для пространственных орбиталей

Уравнения Хартри — Фока в форме (14.4) записаны для спин-орбиталей общего вида $\Psi_i = \phi_i \alpha$ или $\Psi_i = \phi_i \beta$. Поскольку спиновые компоненты спин-орбиталей и число электронов с разными проекциями спина заданы заранее, необходимо найти уравнения для нахождения пространственных частей — молекулярных орбиталей ϕ_i .

Запишем уравнения Хартри — Фока, представив спиновые множители в явном виде:

$$\begin{aligned} \hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha(1) &= \hat{h} \phi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha, \\ \hat{F}^\beta \phi_i^\beta(1) &= \hat{h} \phi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \phi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Если число электронов со спином $\alpha(p)$ не равно числу электронов со спином $\beta(q)$, то операторы \hat{F}^α и \hat{F}^β будут разными прежде всего из-за различного числа ненулевых обменных взаимодействий, что хорошо видно, если записать уравнения в несколько другой форме

$$\begin{aligned}\hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha(1) &= \hat{h} \phi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^p (\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) \phi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^q \hat{J}_j^\beta \phi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha, \\ \hat{F}^\beta \phi_i^\beta(1) &= \hat{h} \phi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^q (\hat{J}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) \phi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^p \hat{J}_j^\alpha \phi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta.\end{aligned}$$

В случае если $p = q$, уравнения с операторами \hat{F}^α и \hat{F}^β будут симметричными, и вполне допустимо самосогласованное решение, такое, что $\phi_i^\alpha = \phi_i^\beta$. Это соображение лежит в основе *ограниченного метода Хартри—Фока*.

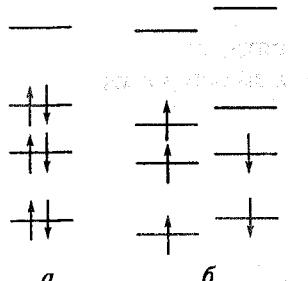
14.6. Ограниченнный метод Хартри—Фока для замкнутых оболочек

Наиболее простой вид имеют уравнения для случая молекул с замкнутыми электронными оболочками. Здесь используется следующее приближение: предполагается, что все электроны можно сгруппировать парами так, что каждой пространственной орбитали соответствуют две спин-орбитали ($\psi = \phi, \alpha$ и $\psi = \phi, \beta$), а число электронов с проекцией спина $+1/2$ равно числу электронов с проекцией спина $-1/2$. Другими словами, на каждой пространственной орбитали находится по два электрона. Этому приближению соответствует *ограниченный метод Хартри—Фока* (Restricted Hartree—Fock — RHF). Детерминантная волновая функция ограниченного метода Хартри—Фока (Ψ_{RHF}) выглядит следующим образом:

$$\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(2)\alpha(2) & \dots & \phi_1(N)\alpha(N) \\ \phi_1(1)\beta(1) & \phi_1(2)\beta(2) & \dots & \phi_1(N)\beta(N) \\ \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(2)\alpha(2) & \dots & \phi_2(N)\alpha(N) \\ \phi_2(1)\beta(1) & \phi_2(2)\beta(2) & \dots & \phi_2(N)\beta(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_{N/2}(1)\alpha(1) & \phi_{N/2}(2)\alpha(2) & \dots & \phi_{N/2}(N)\alpha(N) \\ \phi_{N/2}(1)\beta(1) & \phi_{N/2}(2)\beta(2) & \dots & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

Рис. 14.1. Схема размещения электронов по уровням энергии молекулярных орбиталей:

a — ограниченный метод Хартри—Фока; *b* — неограниченный метод Хартри—Фока



Полная электронная энергия равна

$$E_{\text{RHF}} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}),$$

где $J_{ij} = [ii \mid jj]$; $K_{ij} = [ij \mid ji]$.

Число ненулевых обменных интегралов в два раза меньше числа кулоновских интегралов из-за ортогональности спиновых функций.

Используя введенные ранее обозначения, запишем канонические уравнения ограниченного метода Хартри—Фока

$$\hat{F} \phi_i(1) = \hat{h} \phi_i(1) + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1).$$

Здесь уместно отметить, что хотя фактически для каждой орбитали имеется свой собственный оператор Фока (эти операторы отличаются тем, какие именно члены отсутствуют в сумме по j), форма записи такова, что вид этих разных операторов одинаков, т.е. можно говорить об одном едином операторе Фока.

В ходе процесса самосогласования (см. гл. 15) электроны размещаются по два на орбиталях, соответствующих $N/2$ низшим энергиям ε_i (рис. 14.1, *a*).

14.7. Неограниченный метод Хартри—Фока

Вернемся к уравнениям (14.7):

$$\hat{F}^\alpha \phi_i^\alpha(1) = \hat{h} \phi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^p (\hat{J}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) \phi_i^\alpha(1) + \sum_{j=1}^q \hat{J}_j^\beta \phi_i^\alpha(1) = \varepsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha,$$

$$\hat{F}^\beta \phi_i^\beta(1) = \hat{h} \phi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^q (\hat{J}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) \phi_i^\beta(1) + \sum_{j=1}^p \hat{J}_j^\alpha \phi_i^\beta(1) = \varepsilon_i^\beta \phi_i^\beta.$$

Если записать матричные элементы оператора Фока в базисе спин-орбиталей, то вследствие ортогональности спиновых функций α и β матрица будет иметь блочно-диагональный вид

$$(F_{ij}) = \begin{pmatrix} F_{ij}^\alpha & 0 \\ 0 & F_{ij}^\beta \end{pmatrix}.$$

Поэтому фактически имеем две системы уравнений: отдельно для орбиталей ϕ_i^α и ϕ_i^β . Эти уравнения не независимы, они связаны между собой через кулоновские взаимодействия между электронами с разными спинами. В результате решения получаем два набора орбиталей ϕ_i^α и ϕ_i^β . Сразу отметим, что в случае открытых оболочек ситуацияносит более сложный характер (что будет подробнее рассмотрено далее). Здесь ограничимся однодетерминантным приближением, которое носит название *неограниченного метода Хартри—Фока* (Unrestricted Hartree—Fock — UHF). Волновую функцию неограниченного метода Хартри—Фока (Ψ_{UHF}) удобно записать в виде ($p > q$):

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{UHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \hat{A}[(\phi_1^\alpha(1)\alpha(1) \dots \phi_p^\alpha(p)\alpha(p)\phi_1^\beta(p+1)\beta(p+1) \dots \phi_q^\beta(p+q)\beta(p+q))] = \\ &= \det |\phi_1^\alpha \dots \phi_i^\alpha \dots \phi_p^\alpha \alpha \phi_1^\beta \beta \dots \phi_{j-p}^\beta \beta \dots \phi_q^\beta \beta|. \end{aligned}$$

В ходе процедуры самосогласования p электронов размещают по одному на p орбиталах с наименшими энергиями ϵ_i^α , а q электронов — также по одному на q орбиталах с наименшими энергиями ϵ_i^β (рис. 14.1, б).

14.8. Ограниченнный метод Хартри—Фока для открытых оболочек

Из уравнений неограниченного метода Хартри—Фока следует вывод о том, что в случае разного числа спин-орбиталей с разными спиновыми функциями операторы Фока \hat{F}^α и \hat{F}^β неодинаковы, и, следовательно, их собственные функции также должны различаться. Однако метод UHF имеет тот недостаток, что функции, полученные в этом приближении, не являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 . Этого недостатка лишена функция ограниченного метода Хартри—Фока для открытых оболочек (Restricted Open-Shell Hartree—Fock — ROHF). Строится эта функция (Ψ_{ROHF}) следующим образом.

Пусть p — число электронов с проекцией спина $+1/2$, q — число электронов с проекцией спина $-1/2$. Будем считать, что $2q$

электронов находятся на дважды занятых орбиталях, а $n = p - q$ орбиталей заняты каждая одним электроном. Полное число электронов равно $N = p + q = 2q + n$. Таким образом, q молекулярных орбиталей, образующих замкнутую оболочку, должны быть общими для электронов со спинами α и β . Это противоречит физически оправданному условию, согласно которому операторы \hat{F}^α и \hat{F}^β неодинаковы. Следовательно, должно быть введено дополнительное требование, обеспечивающее существование общего оператора Фока для группы дважды занятых орбиталей. В данном разделе на примере атома лития продемонстрируем некоторые проблемы, возникающие для функций ограниченного метода Хартри—Фока для открытых оболочек, и наметим пути их решения.

Электронная конфигурация атома лития — $1s^2 2s^1$, чему соответствует детерминантная функция

$$\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, 3) = \det |\phi_{1s}\alpha \phi_{1s}\beta \phi_{2s}\alpha|.$$

Полную электронную энергию записываем в виде

$$E = 2\langle 1s | \hat{h} | 1s \rangle + \langle 2s | \hat{h} | 2s \rangle + 2[1s 1s | 1s 1s] + 2[1s 1s | 2s 2s] - [1s 2s | 2s 1s].$$

Варьирование функционала полной энергии проводим при дополнительных условиях с использованием неопределенных множителей Лагранжа:

$$\begin{aligned} \Phi = E - \lambda_{1s,1s} \langle 1s | 1s \rangle - \lambda_{2s,2s} \langle 2s | 2s \rangle - \\ - \lambda_{1s,2s} \langle 2s | 1s \rangle - \lambda_{2s,1s} \langle 1s | 2s \rangle. \end{aligned} \quad (14.8)$$

Считая вариации орбиталей $\delta\phi_{1s}$, $\delta\phi_{1s}^*$, $\delta\phi_{2s}$, $\delta\phi_{2s}^*$ независимыми малыми величинами, приходим к следующим уравнениям:

$$\begin{cases} \hat{F}_{1s}\phi_{1s} = \epsilon_{1s,1s}\phi_{1s} + \epsilon_{2s,1s}\phi_{2s} \\ \hat{F}_{2s}\phi_{2s} = \epsilon_{1s,2s}\phi_{1s} + \epsilon_{2s,2s}\phi_{2s} \\ \hat{F}_{1s}\phi_{1s}^* = \epsilon_{1s,1s}\phi_{1s}^* + \epsilon_{2s,1s}\phi_{2s}^* \\ \hat{F}_{2s}\phi_{2s}^* = \epsilon_{2s,1s}\phi_{1s}^* + \epsilon_{2s,2s}\phi_{2s}^* \end{cases} \quad (14.9)$$

Здесь имеется два оператора Фока для $1s$ и $2s$ орбиталей:

$$\begin{aligned} \hat{F}_{1s} &= \hat{h} + \hat{J}_{1s} + \hat{J}_{2s} - \frac{1}{2}\hat{K}_{2s}, \\ \hat{F}_{2s} &= \frac{1}{2}(\hat{h} + 2\hat{J}_{1s} - \hat{K}_{1s}). \end{aligned} \quad (14.10)$$

Вернемся к функционалу (14.8). Функция Φ должна быть вещественной, так как только в этом случае имеет смысл поиск ее минимума. Условием вещественности является выполнение следующих равенств: $\lambda_{ij} = (\lambda_{ij})^*$ ($i, j = 1s, 2s$) и аналогичных равенств для ε_{ij} . При выполнении этих условий вторая пара уравнений (14.9) будет комплексно-сопряженной первой пары, что делает обе пары равносильными, а именно — уравнениями Хартри — Фока для функций $1s, 2s$. Для диагональных элементов матрицы ε_{ij} это требование выполняется автоматически, чего нельзя сказать о ненагональных членах. Из уравнений (14.9) следует, что

$$\begin{aligned}\varepsilon_{2s, 1s} &= \int \phi_{2s}^* \widehat{F}_{1s} \phi_{1s} dv, \\ \varepsilon_{1s, 2s} &= \int \phi_{1s}^* \widehat{F}_{2s} \phi_{2s} dv.\end{aligned}\quad (14.11)$$

Равенство $\varepsilon_{2s, 1s} = (\varepsilon_{1s, 2s})^*$ автоматически не выполняется, так как \widehat{F}_{1s} и \widehat{F}_{2s} — разные операторы. Это равенство можно записать иначе, используя (14.11):

$$\int \phi_{2s}^* \widehat{F}_{1s} \phi_{1s} dv = \left(\int \phi_{1s}^* \widehat{F}_{2s} \phi_{2s} dv \right)^* = \int \phi_{2s}^* \widehat{F}_{2s} \phi_{1s} dv,$$

или

$$\int \phi_{2s}^* (\widehat{F}_{1s} - \widehat{F}_{2s}) \phi_{1s} dv = 0.$$

Используя выражения (14.10) для операторов \widehat{F}_{1s} и \widehat{F}_{2s} получаем

$$\int \phi_{2s}^* (\widehat{F}_{1s} - \widehat{F}_{2s}) \phi_{1s} dv = \frac{1}{2} (h_{2s, 1s} + [2s 1s | 1s 1s] + [2s 1s | 2s 2s]) = 0.$$

Выражение в скобках представляет собой матричный элемент оператора Гамильтона между детерминантными функциями

$$\Psi_{\text{РОНФ}}(1, 2, 3) = \det |\phi_{1s} \alpha \phi_{1s} \beta \phi_{2s} \alpha|$$

и

$$\Psi_{1s \rightarrow 2s}(1, 2, 3) = \det |\phi_{1s} \alpha \phi_{2s} \beta \phi_{2s} \alpha|,$$

которая получается из функции $\Psi_{\text{РОНФ}}(1, 2, 3)$ путем однократного возбуждения с атомной орбитали $\phi_{1s} \beta$ на орбиталь $\phi_{2s} \beta$ (обратите внимание на то, что обменные интегралы обращаются в нуль вследствие ортогональности спиновых функций). Таким образом, получим

$$\int \phi_{2s}^* (\widehat{F}_{1s} - \widehat{F}_{2s}) \phi_{1s} dv = \frac{1}{2} \int \Psi_{1s \rightarrow 2s}^* \widehat{H} \Psi_{\text{РОНФ}} d\tau = 0.$$

Иначе говоря, дополнительным условием является соблюдение требования теоремы Бриллюэна.

В общем виде выражение для полной энергии (E_{el}) в приближении ограниченного метода Хартри — Фока может быть записано следующим образом:

$$E_{el} = 2 \sum_i f_i h_{ii} + \sum_{ij} \{\alpha_{ij}[ii | jj] + \beta_{ij}[ij | ji]\},$$

причем суммирование ведут по всем занятым орбиталям. Здесь f_i — заселенность i -й молекулярной орбитали; α_{ij}, β_{ij} — коэффициенты связи между молекулярными орбиталями i и j .

Приведем значения коэффициентов связи для наиболее часто встречающихся случаев*.

Замкнутые оболочки. Суммирование проводим по всем дважды занятым орбиталям:

$$E_{el} = 2 \sum_i f_i h_{ii} + \sum_{ij} \{2[ii | jj] - [ij | ji]\}.$$

Открытые оболочки с максимально возможным значением спина. Наиболее часто встречаются дублетные, триплетные и квартетные состояния с параллельными спинами всех электронов на однократно занятых орбиталях:

$$\begin{aligned}E_{el} = & 2 \sum_i^{\text{дв. зан.}} h_{ii} + \sum_m^{\text{одн. зан.}} h_{mm} + \sum_{ij}^{\text{дв. зан.}} \{2[ii | jj] - [ij | ji]\} + \\ & + \sum_i^{\text{дв. зан.}} \sum_m^{\text{одн. зан.}} \{2[ii | mm] - [im | mi]\} + \frac{1}{2} \sum_{m, n}^{\text{одн. зан.}} \{[mm | nn] - [mn | nm]\},\end{aligned}$$

где «дв. зан.», «одн. зан.» означает суммирование по дважды занятым (i, j) и однократно занятым (m, n) орбиталям соответственно.

Синглетно связанный электронная пара, образованная двумя электронами на однократно занятых орбиталях m и n со спинами α и β соответственно. В данном случае получим

$$\begin{aligned}E_{el} = & 2 \sum_i^{\text{дв. зан.}} h_{ii} + h_{mm} + h_{nn} + \sum_{ij}^{\text{дв. зан.}} \{2[ii | jj] - [ij | ji]\} + \\ & + \sum_i^{\text{дв. зан.}} \{2[ii | mm] - [im | mi]\} + \sum_i^{\text{дв. зан.}} \{2[ii | nn] - [in | ni]\} + \\ & + [mm | nn] + [mn | nm]\}.\end{aligned}$$

* Yamaguchi Y., Goddard J.D., Osamura Y., Schaefer H.F. A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in ab initio Molecular Electronic Structure Theory. — N.Y.: Oxford University Press, 1994.

Значения параметров f_i , α_{ij} , β_{ij} , как правило, используют по умолчанию в наиболее распространенных программных комплексах.

Подробно общая проблема уравнений Хартри—Фока рассмотрена в монографиях С. Фудзинаги «Метод молекулярных орбит» (М.: Мир, 1983) и Л. Цюлике «Квантовая химия» (М.: Мир, 1976).

14.9. Метод Хартри—Фока и оператор \hat{S}^2

Выясним, являются ли однодетерминантные функции различных вариантов метода Хартри—Фока собственными функциями операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z . Напомним вид этих операторов:

$$\hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{s}_{zi},$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \left(\sum_{i=1}^N \hat{s}_{-i} \right) \left(\sum_{j=1}^N \hat{s}_{+j} \right) + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2. \quad (14.12)$$

Из формул (14.12) видно, что операторы \hat{S}^2 и \hat{S}_z инвариантны относительно перестановок электронов. Поэтому они коммутируют с оператором антисимметризации

$$\hat{S}_z \hat{A}(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)) = \hat{A}\hat{S}_z(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)),$$

$$\hat{S}^2 \hat{A}(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)) = \hat{A}\hat{S}^2(\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_N(N)). \quad (14.13)$$

Рассмотрим теперь детерминантную функцию, в которой имеется p электронов с проекцией спина $+1/2$ и q электронов с проекцией спина $-1/2$ ($p + q = N$). Для удобства дальнейших выкладок расположим спин-орбитали в исходной неантисимметризованной функции в следующем порядке: сначала все спин-орбитали со спиновыми функциями α , затем все спин-орбитали со спиновыми функциями β :

$$\Phi(1, 2, \dots, N) = \phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)\dots\phi_p(p)\alpha \times$$

$$\times (\phi_{p+1}(p+1)\beta(p+1)\dots\phi_N(N)\beta(N)). \quad (14.14)$$

Подействуем на эту функцию оператором \hat{S}_z . При действии однозелектронных операторов \hat{s}_{zi} функцию будем умножать на $+1/2$, если спиновая функция $\chi_\sigma(i) = \alpha$ (p раз), и на $-1/2$, если $\chi_\sigma(i) = \beta$ (q раз).

В целом функцию будем умножать на величину $M_S = \frac{1}{2}(p - q)$.

Таким образом, получим

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \Phi(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \hat{A}\hat{S}_z(\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2)\dots\phi_p(p)\alpha(p)\phi_{p+1}(p+1)\beta(p+1)\dots\phi_N(N)\beta(N)) = \\ &= \frac{1}{2}(p - q)\Phi(1, 2, \dots, N) = M_S\Phi(1, 2, \dots, N). \end{aligned}$$

Следовательно, функция $\Phi(1, 2, \dots, N)$ (14.14) есть собственная функция оператора \hat{S}_z , принадлежащая собственному значению $M_S = \frac{1}{2}(p - q)$. В силу равенств (14.13) детерминантная функция $\Psi(1, 2, \dots, N)$, полученная путем антисимметризации функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, также будет собственной функцией оператора \hat{S}_z :

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \Psi(1, 2, \dots, N) &= \hat{S}_z \hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\hat{S}_z\Phi(1, 2, \dots, N) = \\ &= M_S\hat{A}\Phi(1, 2, \dots, N) = M_S\Psi(1, 2, \dots, N). \end{aligned}$$

Теперь для того чтобы определить результат действия оператора \hat{S}^2 на функцию $\Phi(1, 2, \dots, N)$ (14.14), достаточно выяснить, как действует на нее оператор

$$\hat{S}_- \hat{S}_+ = \left(\sum_{i=1}^N \hat{s}_{-i} \right) \left(\sum_{j=1}^N \hat{s}_{+j} \right) = \sum_{i,j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} = \sum_i \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} + \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j}.$$

Рассмотрим прежде всего действие на функцию $\Phi(1, 2, \dots, N)$ оператора $\sum_i \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j}$. Очевидно, что если $i \leq p$, то результат действия оператора повышения на спиновую функцию α будет нулевым. Для всех $i > p$ получаем

$$\hat{s}_{-i} \hat{s}_{+i} (\dots \phi_i(i) \beta(i) \dots) = \hat{s}_{-i} (\dots \phi_i(i) \alpha(i) \dots) = (\dots \phi_i(i) \beta(i) \dots).$$

Поскольку число операторов $\hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j}$ при $i > p$ равно $q = N - p$, то

$$\left(\sum_i \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \right) \Phi(1, 2, \dots, N) = q\Phi(1, 2, \dots, N).$$

Таким образом, в качестве промежуточного результата получаем

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Phi(1, 2, \dots, N) &= \left[\frac{1}{2}(p - q) + (N - p) + M_S^2 \right] \Phi(1, 2, \dots, N) + \\ &+ \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N) = \\ &= \left(\frac{N}{2} + M_S^2 \right) \Phi(1, 2, \dots, N) + \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N) = \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2} \right)^2 \right] \Phi(1, 2, \dots, N) + \sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi(1, 2, \dots, N).\end{aligned}$$

Множитель, стоящий в квадратных скобках, не изменяет вид функции $\Phi(1, 2, \dots, N)$, поэтому для того чтобы выяснить, будет ли эта функция собственной функцией оператора квадрата спина, необходимо рассмотреть действие оператора $\left(\sum_{i \neq j} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \right)$. Предварительно проанализируем некоторые частные случаи.

Функция ограниченного метода Хартри—Фока для замкнутых оболочек. Функция $\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N)$ имеет следующий вид ($p = q = N/2, M_S = 0$):

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_1(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots\varphi_i(p+i)\beta(p+i)\dots\varphi_{N/2}(N)\beta(N).\end{aligned}$$

Рассмотрим действие одного из произведений операторов повышения и понижения на детерминантную функцию $\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \hat{A}\Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N)$:

$$\begin{aligned}\hat{A} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \hat{A} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j} \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_1(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots\varphi_i(p+i)\beta(p+i)\dots\varphi_{N/2}(N)\beta(N).\end{aligned}$$

В случае если $j = p + i$ получаем

$$\begin{aligned}\hat{A} \hat{s}_{-i} \hat{s}_{+(p+i)} \Phi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \hat{A} [\varphi_1(1)\alpha(1)\dots\varphi_i(i)\beta(i)\dots\varphi_p(p)\alpha(p)\varphi_1(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots\varphi_i(p+i)\alpha(p+i)\dots\varphi_{N/2}(N)\beta(N)] = \\ &= \det |\varphi_1\alpha \dots \varphi_i\beta \dots \varphi_p\alpha \varphi_1\beta \dots \varphi_i\alpha \dots \varphi_{N/2}\beta| = \\ &= -\det |\varphi_1\alpha \dots \varphi_i\alpha \dots \varphi_p\alpha \varphi_1\beta \dots \varphi_i\beta \dots \varphi_{N/2}\beta| = -\Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N).\end{aligned}$$

При всех других сочетаниях индексов i и j результат действия или сразу дает нуль (если $j \leq p$ или $i > p$), или получается функция, которая после действия оператора антисимметризации имеет две пары одинаковых столбцов. Поскольку имеется $N/2$ пар индексов, удовлетворяющих условию $j = p + i$, окончательный результат будет таков

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2} \right)^2 \right] \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) - \frac{N}{2} \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= 0 \cdot \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N).\end{aligned}$$

Это означает, что функция ограниченного метода Хартри—Фока для замкнутых оболочек является собственной функцией оператора \hat{S}^2 , соответствующей квантовому числу $S = 0$, т.е. синглетной функцией. Среднее значение квадрата полного спинового момента равно нулю.

Функция ограниченного метода Хартри—Фока для открытых оболочек. Функция $\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N)$ при $p > q$, в случае $2q$ электронов на дважды занятых орбиталах, $n = (N - 2q)$ электронов на однократно занятых орбиталах, $M_S = n/2$ имеет вид

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A} \Phi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= \hat{A} [\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_2(2)\alpha(2)\dots\varphi_q(q)\alpha(q)\varphi_1(q+1)\beta(q+1)\dots \\ &\dots\varphi_{2q}(2q)\beta(2q)\varphi_{2q+1}(2q+1)\alpha(2q+1)\dots\varphi_{2q+n}(N)\beta(N)].\end{aligned}$$

При $i, j \leq 2q$ действие операторов $\hat{s}_{-i} \hat{s}_{+j}$ будет таким же, как для волновой функции Ψ_{RHF} . Поскольку число пар одинаковых пространственных функций равно q , функция $\Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N)$ под действием таких операторов получит множитель $-q$. Если $j > 2q$, то результат действия будет нулевым.

Таким образом, получим

$$\begin{aligned}\hat{S}^2 \Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) &= \\ &= \left[\frac{N}{2} + \left(\frac{N}{2} - q \right)^2 \right] \Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) - q \Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= M_S(M_S + 1) \Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N) = \frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right) \Psi_{\text{ROHF}}(1, 2, \dots, N),\end{aligned}$$

т. е. функция ограниченного метода Хартри—Фока для открытых оболочек также является собственной функцией оператора \hat{S}^2 . Среднее значение квадрата полного спина определяется числом электронов на однократно занятых орбиталях n , а квантовое число S равно $n/2$.

Функция неограниченного метода Хартри—Фока. Функция Ψ_{UHF} ($1, 2, \dots, N$) при $p > q$, имеет вид

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{UHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\Phi_{\text{UHF}}(1, 2, \dots, N) = \hat{A}[\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots \\ &\dots \varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots \varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)] = \\ &= \det |\varphi_1^\alpha\alpha \dots \varphi_i^\alpha\alpha \dots \varphi_p^\alpha\alpha \varphi_1^\beta\beta \dots \varphi_{j-p}^\beta\beta \dots \varphi_q^\beta\beta|.\end{aligned}$$

Подействуем на функцию Ψ_{UHF} оператором $\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}$ ($i \neq j$). Очевидно, что ненулевой результат будет лишь в том случае, если $i \leq p$, $j > p$:

$$\begin{aligned}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\Psi_{\text{UHF}}(1, 2, \dots, N) &= \hat{A}\hat{s}_{-i}\hat{s}_{+j}\Phi_{\text{UHF}}(1, 2, \dots, N) = \\ &= \hat{A}[\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots \varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots \varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)] = \\ &= \hat{A}[\varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\dots \varphi_i^\alpha(i)\beta(i)\dots \varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots \\ &\dots \varphi_{j-p}^\beta(j)\alpha(j)\dots \varphi_q^\beta(p+q)\beta(p+q)] = \\ &= \det |\varphi_1^\alpha\alpha \dots \varphi_i^\alpha\beta \dots \varphi_p^\alpha\alpha \varphi_1^\beta\beta \dots \varphi_{j-p}^\beta\alpha \dots \varphi_q^\beta\beta| = \\ &= -\det |\varphi_1^\alpha\alpha \dots \varphi_{j-p}^\alpha\alpha \dots \varphi_p^\alpha\alpha \varphi_1^\beta\beta \dots \varphi_i^\beta\beta \dots \varphi_q^\beta\beta|.\end{aligned}$$

Полученная функция отличается от исходной двумя спин-орбиталями. Таким образом, функция метода UHF не является собственной функцией оператора \hat{S}^2 .

Для того чтобы оценить вклад различных спиновых состояний, вычислим, пользуясь правилами для матричных элементов между детерминантными функциями, среднее значение квадрата полного спина

$$\bar{S}^2 = \Psi_{\text{RHF}}(1, 2, \dots, N) = \left[\frac{N}{2} + \left(p - \frac{N}{2} \right)^2 \right] - \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle^2, \quad (14.15)$$

где $\langle \varphi_i^\alpha | \varphi_j^\beta \rangle$ — интегралы перекрывания между пространственными орбиталями, относящимися к наборам с разными проек-

циями спина. Для функций Ψ_{RHF} и Ψ_{ROHF} суммы в формуле (14.15) равны $N/2$ и q соответственно, что приводит, как и следует ожидать, к собственным значениям \bar{S}^2 , равным нулю (для Ψ_{UHF}) и $\frac{n}{2} \left(\frac{n}{2} + 1 \right)$ (для Ψ_{ROHF}).

Оператор проектирования. Как было только что показано, однодетерминантные функции ограниченного метода Хартри—Фока являются собственными функциями оператора \hat{S}^2 , т. е. описывают чистые спиновые состояния. Однодетерминантная функция неограниченного метода Хартри—Фока дает пример ситуации, когда волновая функция представляет собой суперпозицию состояний, соответствующих разным квантовым числам S . Однако точные решения уравнения Шредингера, вообще говоря, должны представлять собой чистые спиновые состояния. Одним из способов добиться спиновой чистоты является использование операторов проектирования, которые могут быть сконструированы различным образом. Приведем пример такого оператора.

Если некоторая волновая функция не есть собственная функция \hat{S}^2 , то она может быть представлена в виде разложения по собственным функциям этого оператора:

$$\Psi = \sum_{S_i} C_{S_i} \Psi_{S_i}.$$

Суммирование проводится по всем физически допустимым значениям квантового числа S . Рассмотрим действие на эту функцию оператора

$$\hat{P}_S = \prod_{S_i \neq S} \frac{\hat{S}^2 - S_i(S_i + 1)}{S(S + 1) - S_i(S_i + 1)}.$$

Подействуем сначала сомножителем с $S_i = S_1$:

$$\begin{aligned}\frac{\hat{S}^2 - S_1(S_1 + 1)}{S(S + 1) - S_1(S_1 + 1)} \sum_{S_i} C_{S_i} \Psi_{S_i} &= \\ = \frac{\sum_{S_i} C_{S_i} S_i(S_i + 1) \Psi_{S_i} - \sum_{S_i} C_{S_i} S_1(S_1 + 1) \Psi_{S_i}}{S(S + 1) - S_1(S_1 + 1)} &= \\ = C_S \Psi_S + \sum_{S_i \neq S, S_1} C'_{S_i} \Psi_{S_i}. &\end{aligned}$$

Таким образом, этот оператор уничтожает в волновой функции компоненту с $S_i = S_1$, оставляя неизменным коэффициент при функции Ψ_S . Последующие сомножители уничтожают остальные члены разложения, оставляя каждый раз член $C_S \Psi_S$. В итоге произойдет уничтожение (аннигиляция) всех «лишних» вкладов в волновую функцию и останется только собственная функция \hat{S}^2 , соответствующая заданному значению квантового числа S (с соответствующим коэффициентом). Следовательно, оператор \hat{P}_S превращает произвольную функцию в собственную функцию оператора \hat{S}^2 , или проводит *проектирование* функции на заданное чистое спиновое состояние.

14.10. Теорема Купменса

Теорема Купменса помогает выяснить физический смысл собственных значений оператора Фока — *энергий молекулярных орбиталей*. Теорема основана на так называемом приближении замороженных орбиталей. Предполагается, что при ионизации молекулы орбитали остаются неизменными. Действительно, легко себе представить, что удаление одного электрона из молекулы, в которой имеется несколько десятков или даже сотен электронов, не вызывает серьезных изменений в состоянии отдельных электронов. Тем не менее справедливость теоремы, очевидно, нуждается в экспериментальной проверке.

Обозначим энергию исходной нейтральной молекулы E^0 , энергию иона — E^+ . Оценим, насколько изменится энергия молекулы при удалении электрона с молекулярной орбитали ϕ_i . Очевидно, что для этого из энергии E^0 нужно вычесть кинетическую энергию электрона, находящегося на молекулярной орбитали ϕ_i , а также энергию взаимодействия этого электрона с ядрами и другими электронами.

Таким образом, получим

$$\begin{aligned} E^+ = E^0 - & \left\{ \int \psi_i^*(1) \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \psi_i(1) d\tau_1 + \right. \\ & + \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\psi_i^*(1) \psi_i(1) \psi_j^*(2) \psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ & \left. \left. - \int \frac{\psi_i^*(1) \psi_{ji}(1) \psi_j^*(2) \psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \right] \right\} = E^0 - F_{ii} = E^0 - \varepsilon_i. \end{aligned}$$

Отсюда следует, что разность энергий иона и исходной молекулы равна $E^+ - E^0 = -\varepsilon_i$. Однако эта разность и есть та энергия, которую нужно затратить, чтобы удалить электрон из молекулы, т.е. *энергия ионизации*. Таким образом, энергия молекулярной орбитали — это взятый с обратным знаком потенциал ионизации, соответствующий удалению электрона с данной орбитали:

$$\varepsilon_i = -I_i.$$

Добавим, что имеется в виду вертикальный потенциал ионизации, поскольку при выводе теоремы Купменса предполагалось, что геометрия молекулы остается неизменной.

Теорему Купменса (1933) часто используют при интерпретации фотоэлектронных и рентгеноэлектронных спектров молекул. Из общих соображений очевидно, что полученные с помощью теоремы Купменса значения энергии ионизации должны быть завышены. Это следует из того, что релаксация молекулярных орбиталей — их оптимизация для нового внутримолекулярного потенциала — должна понизить энергию получаемого при ионизации иона.

Помимо этого необходимо принять во внимание изменение энергии корреляции при ионизации, а также особенности уравнений Хартри—Фока для систем с открытыми оболочками. Для таких систем потенциал ионизации связан с орбитальной энергией соотношениями, в которых учитывается, например, происходит ли ионизация с однократно занятой или дважды занятой молекулярной орбитали, а также ряд других факторов. Подробно этот вопрос освещен в книге Р. Заградника и Р. Полака «Основы квантовой химии» (М.: Мир, 1990). Поскольку теорема носит приближенный характер, учитывая перечисленные факторы, которые трудно оценить количественно, степень ее применимости может быть проверена только путем сопоставления результатов расчета с экспериментом.

Для большинства молекул последовательность состояний иона совпадает с последовательностью энергий орбиталей, с которых происходит удаление электрона, а ошибки в оценке энергии ионизации лежат в пределах от 0,1 до 1–2 эВ. Приведем некоторые примеры.

Расчеты для молекулы метана дают значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали –14,83 эВ, экспериментальное значение –12,6 эВ. Таким образом, ошибка составляет 2,23 эВ.

Одна из молекул, для которых теорема Купменса не выполняется, — это молекула ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$, имеющая сэндвичевое строение. Экспериментальные значения потенциалов ионизации равны 6,8, 7,2, 8,8, 9,3 эВ. По спектрам электронного парамагнитного резонанса было установлено, что конфигурация ка-

Таблица 14.1

Энергии молекулярных орбиталей и потенциалы ионизации молекулы ферроцена

Симметрия молекулярных орбиталей	Энергия молекулярных орбиталей, эВ		Потенциал ионизации, эВ	
	Результаты расчета для небольшого базиса*	Результаты расчета для расширенного базиса	Результаты расчета по разности энергий*	Экспериментальные данные
e_{1u}	-11,67	-9,02	11,1	8,8
e_{1g}	-11,89	-9,03	11,2	9,3
e_{2g}	-14,42	-12,23	8,30	6,8
e_{2u}	-16,03	-14,11	15,50	—
a_{1g}	-16,57	-14,18	10,10	7,2

* Данные ст.: *Coutiere M.M., Demuynck J., Veillard A.* // Theor. Chim. Acta. — 1972. — V. 27. — P. 2281.

тиона ферроцена в основном состоянии — $^2E_{2g}[a_{1g}^2e_{2g}^3]$ (приведенные в скобках орбитали имеют преимущественно характер d -орбиталей металла). Первые неэмпирические расчеты ферроцена, выполненные А. Вейаром с сотр., показали, что теория дает совершенно другую картину, как с количественной, так и с качественной точки зрения (табл. 14.1).

Молекулярные орбитали e_{1u} , e_{1g} , a_{2u} локализованы на лигандах, орбитали e_{2g} , a_{1g} — на атомных d -орбиталях металла (на 90 и 65 % соответственно). При ионизации распределение электронной плотности для орбиталей лигандов практически не меняется, а орбитали e_{2g} и a_{1g} становятся почти полностью локализованными на d -орбиталях, т. е. происходит заметная релаксация, которая и приводит к резкому уменьшению энергии ионизации по сравнению с ожидаемой на основании теоремы Купменса. Правильно воспроизвести порядок состояний катиона удалось путем расчета энергии ионизации как разности энергий катиона с вакансиеи на заданной молекулярной орбитали и нейтральной молекулы. Новые расчеты, в которых был использован гораздо более широкий базис, дают тот же порядок молекулярной орбитали, что и расчеты А. Вейара с сотр. с практически минимальным базисом. Для двух высших занятых молекулярных орбиталей (e_{1u} , e_{1g}) расчеты с расширенным базисом показывают, что теорема Купменса выполняется с точностью до нескольких десятых электрон-вольт. Для орбиталей металла e_{2g} , a_{1g} теорема Купменса дает ошибку 5—7 эВ.

Контрольные задания

- Докажите теорему Купменса.
- Покажите эрмитовость операторов \hat{J} и \hat{K} .
- В чем заключается теорема Бриллюэна?
- Какие молекулярные орбитали называют каноническими?
- Напишите оператор Фока для атома гелия.
- Напишите матрицу оператора Фока для молекулярного иона H_2^+ и найдите вид связывающей и разрыхляющей молекулярной орбитали, учитывая неортогональность базисных функций и полагая $S=0,3$. Напишите формулы для энергий этих молекулярных орбиталей.

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ—ФОКА

15.1. Общая характеристика

При решении уравнений Хартри—Фока возникают две основные проблемы. Первая заключается в том, что уравнения Хартри—Фока зависят от своих собственных решений. Иными словами, для того чтобы написать сами уравнения, надо знать их решения. Избежать этой проблемы можно путем использования метода *самосогласованного поля*.

Вторая проблема — чрезвычайная сложность решения системы интегродифференциальных уравнений, каковыми являются уравнения Хартри—Фока. При расчетах электронной структуры атомов методом Хартри—Фока предполагается, что распределение электронной плотности (а следовательно, и потенциал, действующий на электроны) сферически симметрично. Это означает, что атомные орбитали могут быть представлены в виде произведения радиальной функции на угловую, т.е. на шаровую функцию. Поэтому задача сводится к нахождению радиальных функций, что можно относительно легко получить путем решения системы дифференциальных уравнений численными методами. В случае молекулярных систем приближение сферически симметричного потенциала неприменимо, поэтому молекулярные орбитали ищут в виде разложения по некоторым базисным функциям, которые, вообще говоря, не являются ортогональными. Такой метод решения уравнений Хартри—Фока называют методом Рутана, а соответствующие уравнения — уравнениями Рутана—Холла (или Хартри—Фока—Рутана).

15.2. Метод самосогласованного поля

Запишем еще раз уравнение Хартри—Фока в канонической форме

$$\hat{F}\psi_i(1) = \hat{h}_1\psi_i(1) + \\ + \sum_{j=1}^N \left[\int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right] = \epsilon_i \psi_i(1).$$

Величина ϵ_i имеет размерность энергии и называется энергией молекулярной орбитали ψ_i . Физический смысл этой величины определяется теоремой Купменса (см. гл. 14).

Обратимся к структуре оператора Фока. Для более наглядного анализа смысла отдельных входящих в него членов перепишем выражение для этого оператора, вернувшись к обычным единицам:

$$\hat{F}\psi_i(1) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \sum_{A=1}^M \sum_{l=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{1A}} \right] \psi_i(1) + \\ + \sum_{j=1}^N \left[e^2 \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_i(1) - e^2 \int \frac{\psi_j^*(2)\psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \psi_j(1) \right].$$

Одноэлектронный оператор состоит из двух слагаемых: оператора кинетической энергии электрона и энергии электростатического взаимодействия электрона с ядерным остовом молекулы. Обратимся теперь к двухэлектронным интегралам.

Напомним, что квадрат модуля функции $\psi_j(2)$, умноженный на элемент объема, представляет собой вероятность найти электрон в этой малой области пространства. Если умножить $\psi_j^*(2)\psi_j(2)d\nu_2$ на заряд электрона, то результат можно рассматривать как некоторый малый заряд $dq(2)$, а интеграл

$$e \int \frac{e\psi_j^*(2)\psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 = e \int \frac{dq(2)}{r_{12}}$$

как энергию взаимодействия электрона номер 1, находящегося в точке (x_1, y_1, z_1) , с электроном номер 2, представленным в виде размытого заряженного «облака», плотность которого определяется квадратом модуля соответствующей волновой функции. Таким образом, электрон движется в электростатическом поле, создаваемом распределениями электронной плотности остальных электронов — «электронных облаков». Аналогичные рассуждения можно провести и для обменных взаимодействий. Получается следующая цепочка: орбитали задают поле (потенциал) для движения электронов, а это поле определяет вид орбиталей. Это означает, что если рассчитать внутримолекулярное поле, используя решения уравнений Хартри—Фока, то в результате должны получиться те же самые орбитали, которые были использованы для построения потенциала. Поэтому можно предложить следующий путь решения задачи.

Приступая к решению уравнений Хартри—Фока, мы всегда имеем некоторую информацию о виде (хотя бы и весьма при-

ближенном) орбиталей для рассматриваемой системы (симметрию, поведение на больших расстояниях от атомных ядер, а возможно и другие сведения). Поэтому можно выбрать набор *стартовых орбиталей* $\{\phi^{(0)}\}$, на основе которых будет построен оператор Фока $\hat{F}^{(1)}$. Обозначим собственные функции этого оператора как $\{\phi^{(1)}\}$. Скорее всего эти функции не будут совпадать со стартовыми. Поэтому построим оператор $\hat{F}^{(2)}$ и найдем решения соответствующего уравнения $\{\phi^{(2)}\}$. Таким образом строится *итерационная процедура*

$$\{\phi^{(0)}\} \rightarrow \hat{F}^{(1)} \rightarrow \{\phi^{(1)}\} \rightarrow \hat{F}^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \hat{F}^{(p)} \rightarrow \{\phi^{(p)}\} \rightarrow \dots$$

Предположим, что на $(p + 1)$ -й итерации будут получены орбитали, лишь незначительно отличающиеся от орбиталей p -й итерации (очевидно, необходимо заранее определить допустимую меру этого различия). Это означает, что генерированное на p -й итерации поле привело к орбиталям, которые создают такое же поле. Это и означает, что решение задачи получено. Этот метод называют *методом самосогласованного поля* (Self-Consistent Field — SCF).

Изложенная процедура представляется простой, однако на практике для достижения самосогласования, как правило, приходится использовать различные приемы, в частности методы экстраполяции. В современных программных комплексах в качестве стартовых орбиталей используют полученные в расчете одним из полуэмпирических методов (например, методом Хюккеля; см. гл. 19). Возможно также использовать орбитали, в которых в качестве оператора Фока первой итерации используют одноэлектронный оператор \hat{h}_1 (называемый *остовным гамильтонианом*; см. подразд. 14.2), т. е. решается задача для движения одного электрона в поле атомных ядер. В качестве критерия достижения самосогласования можно использовать значение изменения энергии на каждом шаге итерационной процедуры.

15.3. Метод Рутана

Рассмотрим вывод уравнений Рутана в рамках вариационного метода.

Введем набор из M базисных функций χ_μ , нормированных, но неортогональных:

$$\int \chi_\mu^*(1) \chi_\nu(1) d\tau_1 = S_{\mu\nu},$$

где $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания.

Запишем молекулярные орбитали ϕ_i как линейные комбинации базисных функций χ_μ :

$$\phi_i(1) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_\mu(1). \quad (15.1)$$

Проведем варьирование функционала полной энергии с дополнительными условиями нормировки и ортогональности молекулярных орбиталей. При записи этого функционала не будем вводить в явном виде спиновые функции (что сделало бы формулы более громоздкими), просто будем помнить о наличии у спин-орбиталей соответствующего множителя, который проявляется в том, что некоторые интегралы оказываются равными нулю из-за ортогональности спиновых функций. Подставляя разложение (15.1) в функционал

$$\Phi(C) = E - \sum_{i,j}^N \lambda_{ji} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1,$$

получим

$$\begin{aligned} \Phi(C) = & \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, v} c_{\mu i}^* c_{vi} \int \chi_\mu^*(1) \hat{h}_1 \chi_v(1) d\tau_1 + \\ & + \sum_{i < j} \sum_{\mu, v, \sigma, \tau} c_{\mu i}^* c_{vi} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} \times \\ & \times \left[\int \frac{\chi_\mu^*(1) \chi_v(1) \chi_\sigma^*(2) \chi_\tau(2) d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} - \int \frac{\chi_\mu^*(1) \chi_\tau(1) \chi_\sigma^*(2) \chi_v(2) d\tau_1 d\tau_2}{r_{12}} \right] - \\ & - \sum_{i, j=1}^N \sum_{\mu, v} \lambda_{ji} c_{\mu i}^* c_{v j} \int \chi_\mu^*(1) \chi_v(1) d\tau_1. \end{aligned}$$

Суммирование по индексам μ, v, σ, τ проводится от 1 до M . Как и ранее, λ — матрица неопределенных множителей Лагранжа. Воспользовавшись сокращенными обозначениями (см. гл. 13) интегралов в выражении для функционала, получим

$$\begin{aligned} \Phi(C) = & \sum_{i=1}^N \sum_{\mu, v} c_{\mu i}^* c_{vi} h_{\mu v} + \\ & + \sum_{i < j} \sum_{\mu, v, \sigma, \tau} c_{\mu i}^* c_{vi} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} ([\mu v | \sigma \tau] - [\mu \tau | \sigma v]) - \\ & - \sum_{i, j=1}^N \sum_{\mu, v} \lambda_{ji} c_{\mu i}^* c_{v j} S_{\mu v}. \end{aligned}$$

Задача варьирования такого функционала подробно рассмотрена в гл. 9. Как и ранее, будем дифференцировать $\Phi(C)$ по коэффициентам со знаком комплексного сопряжения

$$\frac{\partial \Phi(C)}{\partial c_{\mu i}} = \sum_v c_{vi} h_{\mu v} + \\ + \sum_j \sum_{\sigma, \tau} c_{vi} c_{\sigma j}^* c_{\tau j} ([\mu v | \sigma \tau] - [\mu \tau | \sigma v]) - \sum_{j=1}^N \sum_v \lambda_{ji} c_{vj} S_{\mu v}.$$

Для того чтобы придать этому уравнению форму, аналогичную формуле (14.2), проведем во втором члене суммирование по j , которое коснется только коэффициентов $c_{\sigma j}$, $c_{\tau j}$, и введем обозначение

$$P_{\sigma \tau} = \sum_{j=1}^N c_{\sigma j}^* c_{\tau j}.$$

Матрица P носит название *матрицы плотности*. Приравнивая производные по $c_{\mu i}^*$ нулю, получим систему уравнений ($\mu = 1, 2, \dots, M$)

$$\sum_{v=1}^M \left(h_{\mu v} + \sum_{\sigma, \tau} P_{\sigma \tau} ([\mu v | \sigma \tau] - [\mu \tau | \sigma v]) - \sum_j \lambda_{ji} S_{\mu v} \right) c_{vi} = 0.$$

Однако выражение

$$h_{\mu v} + \sum_{\sigma, \tau} P_{\sigma \tau} ([\mu v | \sigma \tau] - [\mu \tau | \sigma v])$$

есть не что иное, как $F_{\mu v}$ — матричный элемент оператора Фока. Путем непосредственного сравнения легко убедиться в том, что $F_{\mu v} = (F_{\mu \mu})^*$, т. е. оператор Фока, представленный в базисе функций χ_{μ} , эрмитов. Далее можно перейти к новому набору молекулярных орбиталей, связанному с прежним унитарным преобразованием, диагонализирующим матрицу лагранжевых множителей. Обозначив диагональные элементы λ_{ii} как ϵ_i , получим систему уравнений

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - \epsilon_i S_{\mu v}) c_{vi} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M).$$

Стандартный метод решения этих уравнений (уравнений Холла — Рутана) был изложен ранее. Этой системе уравнений соответствует матричная форма записи

$$FC = SC\epsilon, \quad (15.2)$$

которую можно рассматривать как обобщенную задачу на собственные значения. В случае ортогонального базиса это уравнение сводится к обычной задаче на собственные значения

$$FC = SC\epsilon, \quad (15.3)$$

решение которой может быть получено путем последовательной диагонализации матрицы оператора Фока в ходе процедуры самосогласования. Поскольку решение обобщенной задачи (15.2) представляет более сложную проблему, чем решение уравнения (15.3), переходят к симметрично ортогонализованному базису (см. гл. 2) с помощью матрицы $S^{-1/2}$. Фактически построение такого базиса не проводится, а переход к нему осуществляется путем преобразования $F^{\lambda} = S^{-1/2}FS^{-1/2}$ с последующей диагонализацией этой матрицы обычными методами.

В рамках метода Рутана процедура самосогласования имеет свою специфику. Очевидно, что мерой различия между молекулярными орбиталью двух последовательных операций могут служить изменения в коэффициентах $c_{\mu i}$. Более удобным подходом является использование изменений матрицы плотности P в качестве критерия завершения процедуры самосогласования.

15.4. Базисные функции

Обратимся теперь к описанию наборов базисных функций, используемых в современных расчетах методом Рутана. В каждой базисной функции выделяют радиальную компоненту и угловую часть

$$\chi(\vec{r}) = R(r)\Omega(\theta, \phi).$$

При такой форме записи предполагают, что функция описана в системе координат, начало которой находится в точке с заданными координатами. Иначе говоря, функция *центрирована* в данной точке. Как правило, функции центрированы в точках, соответствующих координатам атомных ядер, при этом говорят, что функция центрирована на определенном атоме. Используемые в настоящее время в квантовохимических расчетах базисные функции можно разделить на две большие группы — функции слэтеровского типа и гауссовы функции — в зависимости от того, как выглядит радиальная компонента.

Функции *слэтеровского типа* (STO) были предложены в 1930-е гг. Дж. Слэтером, и их радиальная компонента имеет следующий вид:

$$R_n(r) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}.$$

В качестве угловой части используют шаровые функции, как правило, в вещественной форме. Функции слэтеровского типа — безузловые функции, однако можно построить такие их линейные комбинации, которые передают требуемую узловую структуру атомных орбиталей. Функции слэтеровского типа используют в полуэмпирических расчетах и в некоторых программных комплексах. Основной недостаток орбиталей слэтеровского типа — большие временные затраты (по масштабам современных компьютеров); необходимые для расчета трех- и четырехцентровых двухэлектронных интегралов.

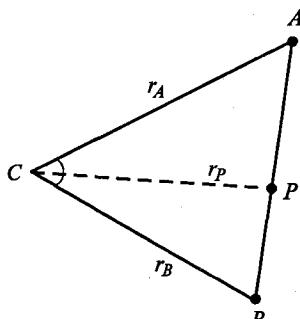
Использовать гауссовые функции (GTO) в качестве базисных молекулярных расчетах предложили в 1950-е гг. С. Ф. Бойс и Р. Мак-Вини. В этих функциях радиальная и угловая части объединены:

$$g(l, m, n, \alpha) = N(\alpha, l, m, n) x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2},$$

$$N(\alpha, l, m, n) = \left(\frac{1}{\pi^3} \right)^{1/4} \sqrt{\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!}}. \quad (15.4)$$

Здесь l, m, n — неотрицательные целые числа, сумма которых равна орбитальному квантовому числу для данной функции. Символ $(2l-1)!!$ означает произведение $1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l-1)$. Пространственная протяженность функции определяется экспоненциальным параметром α , а пространственная ориентация — параметрами l, m, n .

По сравнению с STO гауссовые функции менее удовлетворительно описывают радиальную зависимость атомных орбиталей, однако их важное преимущество состоит в том, что при использовании гауссовых базисов молекулярные интегралы могут быть рассчитаны намного быстрее, поскольку произведение двух гауссовых функций, центрированных на разных атомах в точках $A(x_A, y_A, z_A)$ и $B(x_B, y_B, z_B)$, может быть представлено одной гауссовой функцией, центрированной в некоторой точке P между атомами:



$$P(x_P, y_P, z_P) = (\alpha_A A + \alpha_B B)/\gamma, \gamma = (\alpha_A + \alpha_B),$$

где

$$x_P = (\alpha_A x_A + \alpha_B x_B)/\gamma, y_P = (\alpha_A y_A + \alpha_B y_B)/\gamma, z_P = (\alpha_A z_A + \alpha_B z_B)/\gamma.$$

В частности, произведение двух гауссовых функций $1s$ от координат одного и того же электрона, центрированных на атомах A и B , есть

$$\exp(-\alpha_A r_A^2) \exp(-\alpha_B r_B^2) = \exp(-\alpha_A r_A^2 - \alpha_B r_B^2) =$$

$$= \exp\left(-\alpha_A \alpha_B \frac{R_{AB}^2}{\gamma}\right) \exp(-\gamma r_P^2).$$

Однако для описания атомных орбиталей необходимо в несколько раз больше гауссовых, чем слэтеровских функций. Это приводит к проблеме хранения и обработки двухэлектронных интегралов, число которых имеет порядок величины $M^4/8$ (где M — число базисных функций). Сокращение базисного набора достигается путем использования в качестве базисных функций не элементарных («примитивных») одноэкспоненциальных гауссовых функций (15.4), а их линейных комбинаций с фиксированными коэффициентами при $g(l, m, n, \alpha)$:

$$\chi_\mu = \sum_{i=1}^N C_{i\mu} g(l, m, n, \alpha_i). \quad (15.5)$$

Такие функции называют *сжатыми*, или *контрактированными*, гауссовыми функциями. Параметры l, m, n в элементарных гауссовых функциях, входящих в данную сжатую функцию, одинаковы. Число N в наиболее распространенных базисах лежит в пределах от 1 (одна элементарная гауссова функция в качестве базисной) до 6–7 (для описания орбиталей внутренних оболочек атомов). Таким образом, сжатая гауссова функция характеризуется числом входящих в нее элементарных функций и наборами экспоненциальных параметров и коэффициентов разложения. Отметим, что при заданном наборе элементарных гауссовых функций можно предложить несколько разных способов контрактации. Каждой функции с заданной суммой $(l + m + n)$ соответствует $(2l + 1)$ базисных функций, имеющих одинаковую радиальную зависимость и различающихся пространственной ориентацией: одна для s -орбиталей, три для p -орбиталей и т. д.

Базисные наборы — это наборы базисных функций, описывающих ту или иную атомную орбиталь.

В *минимальных базисных наборах* каждой атомной орбитали из заполненной или заполняемой электронной оболочки сопоставляется одна базисная функция. Для водорода и гелия — одна s -функция, для атомов второго периода (от лития до неона) — две s -функции (для описания $1s$ - и $2s$ -орбиталей) и набор из трех p -функций (для описания $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$ -орбиталей) и т. д. Наи-

более распространенный базис такого типа — базис STO-3G. Это означает, что используют слэтеровские радиальные функции, представленные в виде линейной комбинации трех элементарных гауссовых функций. Экспоненциальные параметры этих гауссиан и коэффициенты разложения оптимизированы путем их последовательного варьирования.

Расширенные базисные наборы строят несколькими способами:

1) путем соотнесения с каждой атомной орбиталью нескольких базисных функций (так называемые *расщепленные наборы*) базисы, в которых атомной орбитали соответствуют две функции, называют базисами double-zeta(DZV), в базисах triple-zeta(TZV) атомные орбитали «расщеплены» на три функции;

2) путем добавления «поляризующих» функций, т. е. функций с орбитальным числом, большим, чем у валентных электронов данного атома; для атомов водорода и гелия это *p*-функции, для непереходных элементов — *d*-функции, для переходных металлов — *f*-функции; в прецизионных расчетах добавляют функции с более высокими орбитальными квантовыми числами;

3) путем введения диффузных функций, т. е. функций с малыми значениями параметра α .

Один из способов описания расширенных базисных наборов заключается в том, что каждой сжатой базисной функции сопоставляют число, равное числу включенных в нее элементарных гауссовых функций. Эти числа записывают внутри скобок, начиная с *s*-функций. Наборы функций с разными квантовыми числами *l* разделяют дробной чертой. Так, запись [631/31/1] означает, что имеется три базисных *s*-функции, одна из которых является линейной комбинацией шести гауссовых функций, вторая — трех функций, а третья — элементарная гауссова функция. Базисных *p*-функций две: одна — сжатая функция из трех гауссиан, вторая — одноэкспонентная функция. Кроме того, имеется одна поляризующая *d*-функция. Учитывая возможное число функций с данным орбитальным квантовым числом, получим полное число базисных функций в этом наборе: $1 + 1 + 1 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 3 + 1 \cdot 5 = 14$.

Поскольку орбитали внутренних (остовных) электронных оболочек сравнительно мало меняются при входении атома в молекулу, были сконструированы *валентно расщепленные базисы*. В таких базисах каждой остовной орбитали сопоставляют одну сжатую базисную функцию, а валентным орбиталам — две (такие базисы обозначают DZV или VDZ), три (TZV) или более базисных функций. Особое распространение получили разработанные Дж. Поплом с сотрудниками валентно расщепленные базисные наборы семейств N-K1G и N-K11G. В этих базисах остовные орбитали описывают сжатыми гауссовыми функциями, содержащи-

ми *N* элементарных гауссиан. В случае базисов N-K1G каждой валентной орбитали сопоставляют две базисные функции, одна из которых представляет собой линейную комбинацию *K* гауссиан, а вторая — одну элементарную гауссову функцию. В базисе N-K11G к этим функциям добавляют еще одну элементарную гауссову функцию. Чаще всего используют два стандартных базисных набора: 3-21G и 6-31G.

Включение поляризующих функций в базисный набор позволяет улучшить описание распределения электронной плотности в молекулах, в которых окружение атомов перестает быть сферически симметричным. В частности, существенно улучшаются результаты расчета геометрической структуры, особенно валентных углов при атомах с неподеленными электронными парами. Как правило, поляризующие функции представлены в виде одноэкспонентных функций, экспоненциальный параметр которых подобран таким образом, что положение максимума близко к положению максимумов валентных орбиталей, форма которых уточняется за счет введения поляризующих функций. При включении поляризующих функций к обозначению базиса добавляют букву Р (DZP, TZP), при этом иногда указывают число добавленных поляризующих функций. При использовании поляризующих *d*-функций к базисам тяжелых атомов (всех атомов кроме водорода и гелия) типа N-K1G добавляют звездочку (6-31G*), введение *p*-орбиталей в базис атома водорода обозначается добавлением еще одной звездочки (6-31G**). Используются и более детализированные описания; так, символ 6-31G(2d, f, p) означает, что к стандартному базису 6-31G добавлены две *d*-функции, одна *f*-функция на атомах тяжелых элементов и одна *p*-функция на атомах водорода.

В последнее время были сконструированы базисы, специально предназначенные для проведения расчетов с учетом корреляционных эффектов (correlation consistent — cc), — базисы типа cc-pvDZ, cc-pvTZ, cc-pvQZ. Так, для атомов второго периода базис cc-pvDZ имеет структуру [881/31/1], базис cc-pvTZ — [8811/311/11/1] и т. д. Таким образом, при расширении базиса подключаются поляризующие функции со все большими значениями орбитального числа. Базисы типа aug-cc-pvDZ и другие строят путем добавления к базисам типа cc-pvDZ диффузных функций для всех орбиталей, включая поляризующие функции. Эти базисы используют для проведения особо точных расчетов.

Оценка качества расчетов, проведенных в разных базисах, менялась с течением времени. Так, если ранее базис 6-31G* рассматривали как достаточно широкий, а результаты расчетов в этом базисе — как расчеты высокого качества, то в настоящее время его характеризуют как базис среднего качества.

i	α_i	C_i
1	3,425251	0,154329
2	0,623914	0,535328
3	0,168855	0,444635

Пример. Построим базисные функции для $1s$ -функции водорода.

Используем базис STO-3G для атома водорода:

$$\chi(r) = \sum_{i=1}^3 C_i N(\alpha_i) e^{-\alpha_i r^2}.$$

Для ясности запишем функцию $\chi(r)$ в явном виде

$$\chi(r) = 0,276934 e^{-3,425251 r^2} + 0,267839 e^{-0,623914 r^2} + 0,083474 e^{-0,168855 r^2}.$$

Здесь нормировочные множители включены в коэффициенты при экспонентах.

В базисе 6-31G для описания атомной орбитали водорода используют две функции — 6-31G(1) и 6-31G(2):

i	α_i	C_i	i	α_i	C_i
6-31G(1)			6-31G(2)		
1	18,731137	0,033495	1	0,161278	1,000000
2	2,825394	0,234727			
3	0,640122	0,813757			

На рис. 15.1 показана зависимость от расстояния до ядра для «правильной» $1s$ -функции атома водорода (далее символом $1s$ будем обозначать истинную функцию свободного атома водоро-

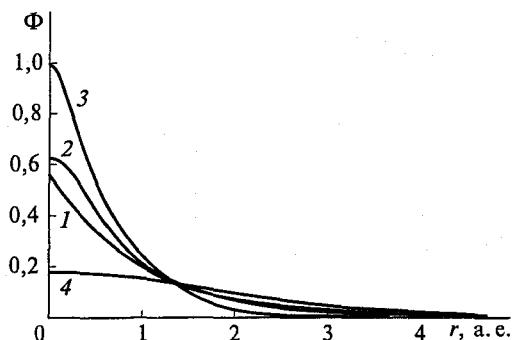


Рис. 15.1. Радиальная зависимость:

1 — слэтеровская $1s$ -функция атома водорода; 2 — базисная функция STO-3G; 3, 4 — компоненты базиса 6-31G: 6-31G(1) и 6-31G(2) соответственно (функции $1s$ и STO-3G нормированы с учетом угловых частей)

да), для базисной функции STO-3G и компонент базиса 6-31G: 6-31G(1) и 6-31G(2). Расчет для атома водорода с функцией STO-3G дает значение энергии, равное $-0,466582$ а. е. (ошибка $6,6\%$, правильное значение $-0,5$ а. е.). При расчете в базисе 6-31G (энергия $-0,498233$ а. е., ошибка $0,35\%$) коэффициенты при 6-31G(1) и 6-31G(2) равны $0,427431$ и $0,665449$ соответственно. Ошибка в расчете энергии определяется прежде всего ходом функций при малых расстояниях от ядра (см. рис. 15.1). Для орбитали STO-3G отклонения от кривой для $1s$ велики, в то время как полученная в расчете 6-31G функция практически совпадает со слэтеровской орбиталью (рис. 15.2). Незначительные отличия наблюдаются лишь в непосредственной близости от ядра на расстояниях менее $0,4$ а. е., что и обеспечивает достаточно высокую точность расчета. Сравнение экспоненциальных параметров в двух базисах указывает на то, что лучшее описание поведения $1s$ -орбитали вблизи ядра связано с тем, что максимальное значение этого параметра в гауссианах базиса 6-31G в $5,5$ раз больше, чем в базисе STO-3G. Действительно, при аппроксимации $1s$ -орбитали гауссовыми функциями основная проблема заключается в передаче поведения функции вблизи точки $r = 0$. Правильная $1s$ -функция в этой точке имеет ненулевую производную по r :

$$\frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} = -2Z\phi(0). \quad (15.6)$$

Производная от любой гауссовой функции при $r = 0$ равна нулю. Чтобы построить функцию, которая хотя бы приближенно передает свойство (15.6), необходимо включать в сжатые функции, описывающие $1s$ -орбитали, гауссианы с очень большими значениями экспоненциального множителя.

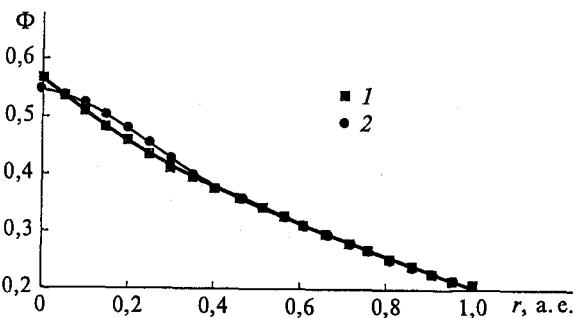


Рис. 15.2. Поведение функции $1s$ (1) и функции, полученной в расчете в базисе 6-31G (2) в области вблизи ядра

Так, для базисной функции атома кислорода 6-31G (которую можно соотнести с $1s$ -орбиталью) отклонение от экспоненциальной зависимости заметно лишь при $r < 0,005$ а.е.:

i	α_i	C_i	i	α_i	C_i
1	5484,671660	0,001831	4	52,964500	0,232714
2	825,234946	0,013950	5	16,897570	0,470193
3	188,046958	0,068445	6	5,799635	0,358521

В заключение отметим, что хотя гауссовые функции описывают атомные орбитали хуже, чем слэтеровские, при расчете электронной плотности в областях между ядрами гауссовые функции, по-видимому, ни в чем не уступают слэтеровским.

При нахождении гауссовых функций, аппроксимирующих слэтеровские, использовали теорему о масштабном преобразовании, согласно которой: если получено разложение STO ϕ_μ при $\zeta = 1,0$ по GTO:

$$\phi_\mu^{\text{STO}}(1, r) = \sum_{k=1}^N c_{\mu k} g(\beta_{k\mu} r),$$

то STO ϕ_μ с произвольным значением ζ можно представить в виде

$$\phi_\mu^{\text{STO}}(\zeta, r) = \sum_{k=1}^N c_{\mu k} g(\alpha_{k\mu} r),$$

при этом коэффициенты $c_{\mu k}$ в обоих формулах совпадают; $\alpha_k = \zeta^2 \beta_k$. Теорема доказывается путем замены переменной r на ζr в обеих частях первого равенства. Масштабирование может быть применено к любой сжатой гауссовой функции, при этом масштабные множители β_k иногда приводят в качестве одной из характеристик базиса.

15.5. Эффективные потенциалы остова

При расчетах электронной структуры молекул, содержащих атомы тяжелых элементов, можно существенно сэкономить время и машинные ресурсы, если использовать эффективные потенциалы остова. Свойства молекул, связанные с их электронной структурой, определяются прежде всего строением валентной оболочки. Именно та электронная плотность, которая связана с валентными электронами, претерпевает наибольшие изменения при протекании химических реакций, при электронных возбуждени-

ях, межмолекулярных взаимодействиях. При этом состояние электронов, относящихся к внутренним электронным оболочкам атомов (электронам остова), практически не меняется. Причины этого явления заключаются в энергетическом и пространственном разделении валентных электронов и электронов остова. Энергии внутренних электронов на несколько порядков ниже, чем валентных, т. е. электроны остова связаны гораздо прочнее. Электронная плотность для таких электронов сосредоточена в относительно небольшой области вблизи атомного ядра.

Поэтому можно ставить вопрос о том, чтобы при проведении расчетов не учитывать остевые электроны явным образом, но сохранить создаваемый ими потенциал. Такой подход должен привести к общему уменьшению числа базисных функций, причем будут исключены те базисные функции, которые включают наибольшее число элементарных гауссиан.

Чтобы исключить остевые орбитали из расчета, используют *модельные потенциалы остова*. Модельный потенциал строят таким образом, чтобы результаты расчета с этим потенциалом были как можно ближе (в идеале — совпадали бы) с результатами полного расчета. Модельный потенциал для молекулярной системы строят как суперпозицию модельных потенциалов для отдельных атомов. Модельные потенциалы обычно представлены в аналитической форме как функции от расстояния до ядра (т. е. они сферически симметричны):

$$V(r) = V_L(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle [V_l(r) - V_L(r)] \langle lm|, \quad (15.7)$$

где l — орбитальное квантовое число; L — максимальное для данного типа атома значение l .

Введение в формулу (15.7) оператора проектирования $|lm\rangle \langle lm|$ обеспечивает отличие от нуля только матричных элементов между теми функциями одного и того же атома, у которых квантовые числа l и m одинаковы. Вид потенциала $V_l(r)$ зависит от значения квантового числа l для базисной функции, описывающей валентные орбитали:

$$V_l(r) = \sum_p C_{lp} r^{n_{lp}-2} e^{-Z_{lp} r^2}.$$

Таким образом, действующий на валентные орбитали потенциал, создаваемый остовными орбиталями, определяется набором коэффициентов C_{lp} , показателей степени n_{lp} и экспоненциальных множителей Z_{lp} .

Для модельных потенциалов подбирают и соответствующие базисные функции. Как известно, ортогональность атомных орби-

талей (в частности, валентных орбиталей и орбиталей остова с одним и тем же орбитальным квантовым числом) обеспечивается за счет их узловой структуры. Исключение оставных орбиталей приводит к тому, что необходимо устраниć наличие узлов валентных орбиталей в той области, где локализованы оставные орбитали. Поэтому потенциалы и базисные функции подобраны таким образом, чтобы обеспечить отсутствие узлов в области малых расстояний до ядра. Изменение узловой структуры валентных орбиталей в совокупности с действием эффективного потенциала имитирующего взаимное отталкивание валентных и оставных электронов, приводит к тому, что уровни энергии валентных атомных орбиталей лежат в правильной области энергий.

В настоящее время при работе с программными комплексами обычно используют термин *эффективный потенциал остава* (Effective Core Potential — ECP). При обращении к эффективным потенциалам остава необходимо определить, какие орбитали следует отнести к валентным, какие — к оставным. Обычно остав выбирают таким образом, чтобы число электронов в нем совпадало с числом электронов в оболочке благородного (инертного) газа.

Проиллюстрируем сказанное выше на примере атома рутения. В случае атома рутения возможны два варианта выбора размеров остава:

1) можно рассматривать $4d$ - и $5s$ -электроны как валентные, а к оставу отнести 36 электронов (конфигурация атома криптона, большой остав);

2) можно исключить из остава восемь $4s$ - и $4p$ -электронов, рассматривая их также как валентные; в этом случае остав (28 электронов) имеет конфигурацию атома аргона (малый остав).

Рассмотрим эти варианты с точки зрения энергетических и пространственных критериев. Согласно данным расчета в базисе 3-21G энергии атомных орбиталей в атоме рутения равны (а. е.): $3p - 17,87$, $3d - 11,65$, $4s - 3,47$, $4p - 2,23$, $4d - 0,58$. Как видно, энергии $4s$ - и $4p$ -орбиталей, хотя и ниже, чем энергия $4d$ -электронов, все же разница гораздо меньше, чем разница между энергиями $4d$ - и $3d$ -электронов.

На рис. 15.3 приведены радиальные волновые функции для $3d$ -, $4p$ - и $4d$ -электронов рутения, рассчитанные с учетом всех электронов атома. Волновая функция $3d$ -электронов безузловая, а $4d$ -орбиталь имеет узел при $r = 0,5$ а. е. Радиальная функция $4p$ имеет узлы при $0,15$ и $0,5$ а. е. Для $3d$ -орбиталей максимум электронной плотности соответствует $r = 0,32$ а. е., для атомной орбитали $4p - 1,02$ а. е., $4d - 1,2$ а. е.

Таким образом, в случае атома рутения (и атомов второго переходного периода) разумно рассматривать $4s$ - и $4p$ -электроны как валентные (вариант «малого остава»).

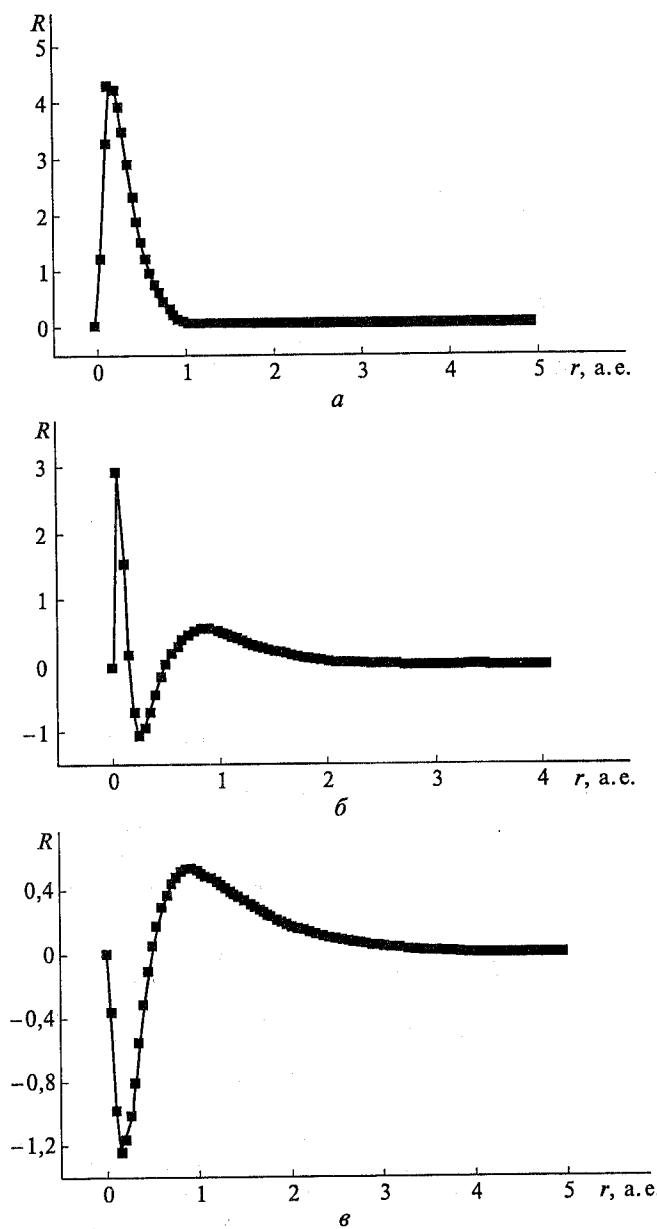


Рис. 15.3. Радиальная функция $3d$ (а), $4p$ (б), $4d$ (в) орбитали атома рутения (базис 3-21G)

На рис. 15.4 показана полученная при расчете с использованием эффективного потенциала остава радиальная функция $4d$ -орбитали рутения. Эта функция безузловая, максимум ее практически

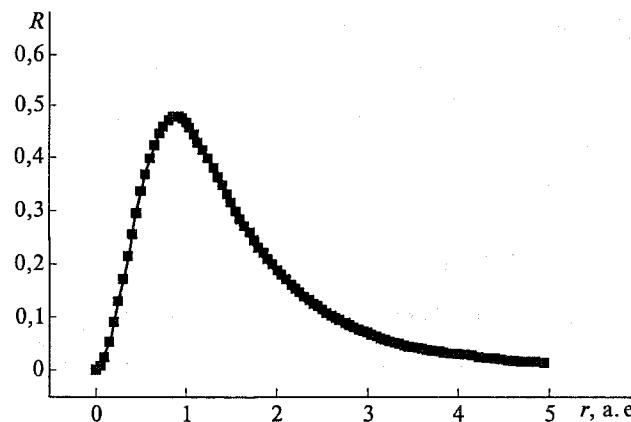


Рис. 15.4. Радиальная функция 4d-орбитали атома рутения (базис SBK)

ски совпадает с максимумом функции, полученной при полном расчете.

В настоящее время наиболее распространены эффективные потенциалы остова, разработанные П. Дж. Хэм и У. Р. Уодтом* и У. Дж. Стивенсом, Х. Бэшем, М. Крауссом и П. Дж. Джесиеном**. Эти эффективные потенциалы остова сокращенно обозначают HW и SBK соответственно. Для эффективных потенциалов остова HW имеются оба варианта — с большим и малым остовами, для эффективных потенциалов остова SBK — только с малым остовом. В программе GAUSSIAN потенциал HW обозначен Lanl2, а соответствующие ему базисы — Lanl2MB (минимальный базис) и Lanl2DZ (двуихэкспонентный базис). Вид эффективных потенциалов остова HW и SBK для d-электронов атома рутения показан на рис. 15.5. Резкое увеличение энергии при малых расстояниях от ядра препятствует проникновению валентных электронов в область, занятую электронами остова.

Помимо экономии на числе базисных функций эффективные потенциалы остова позволяют учесть релятивистские эффекты, которые особенно велики для внутренних электронов, движение которых происходит со скоростями, близкими к скорости света. При этом наблюдается некоторое уменьшение эффективных радиусов для s- и p-орбиталей остова, что в свою очередь влияет на валентные орбитали: происходит сокращение размера валентных s- и p-орбиталей и увеличение размера d- и f-орбиталей. Это проявляется, в частности, в том, что межатомные расстояния в мо-

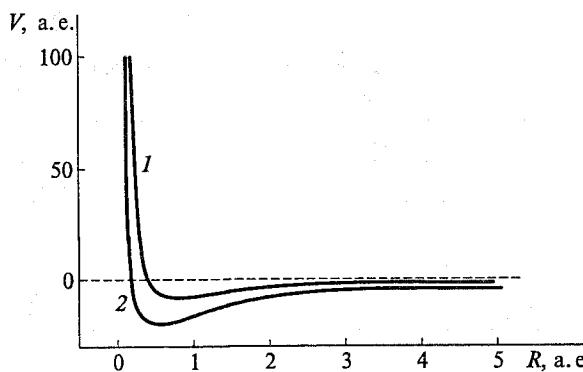


Рис. 15.5. Вид эффективных потенциалов остова HW (1) и SBK (2) для d-электронов атома рутения

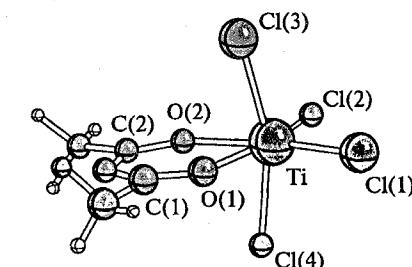


Рис. 15.6. Хелатный комплекс титана

Таблица 15.1

Расчетные*¹ и экспериментальные значения длин связей в хелатном комплексе титана (рис. 15.6)

Связь	Длина связи, нм	
	расчет	эксперимент
Ti—Cl(1)	0,2218	0,2213
Ti—Cl(3)	0,2317	0,2318
Ti—Cl(4)	0,2317	0,2267
Ti—O(1)	0,2158	0,2162
C(1)—O(1)	0,1211	0,1213

* Hay P. J., Wadt W. R. // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 82. — P. 270, 284, 299.

** Stevens W. J., Krauss M., Basch H., Jasien P. J. // Can. J. Chem. — 1992. — V. 70. — P. 612.

¹ Использован псевдопотенциал HW; для расчета электронов атомов хлора, углерода, кислорода и водорода — базис 3-21G.

Таблица 15.2

Расчетные^{*1} и экспериментальные значения валентных углов в хелатном комплексе титана (рис. 15.6)

Валентный угол	Значение валентного угла, град	
	расчет	эксперимент
Cl(1)—Ti—Cl(2)	101,6	100,0
Cl(3)—Ti—Cl(4)	159,5	161,1
O(1)—Ti—O(2)	74,1	76,1

1 Использован псевдопотенциал HW; для расчета электронов атомов хлора, углерода, кислорода и водорода — базис 3-21G.

Таблица 15.3

Расчетные^{*1} и экспериментальные значения энергии диссоциации комплексов M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W), кДж/моль

Комплекс	Результаты расчета			Экспериментальные данные
	методом Хартри — Фока ^{*2}	методом MP2 ^{*3}	методом ccSD(T) ^{*3}	
Cr(CO) ₆	78,2	233,0	180,7	154±8 ^{*4}
Mo(CO) ₆	100,4	183,3	159,8	169,5±8
W(CO) ₆	136,0	220,5	191,2	192,5±8

1 Использован псевдопотенциал HW; для расчета электронов атомов углерода и кислорода — базис 6-31G.

*2 Оптимизация геометрической структуры выполнена методом Хартри — Фока.

*3 Оптимизация геометрической структуры выполнена методом MP2 (см. гл. 17).

*4 Экспериментальные данные, по-видимому, занижены.

лекулах, содержащих тяжелые атомы (например, ртуть), рассчитанные с учетом релятивистских эффектов, меньше, чем рассчитанные в нерелятивистском приближении. Эффективные потенциалы остова обычно рассчитывают таким образом, чтобы воспроизводить результаты полных релятивистских расчетов. Это обстоятельство чрезвычайно важно при расчете соединений элементов четвертого и более высоких периодов.

Практика расчетов показала*, что использование потенциалов остова позволяет воспроизвести с приемлемой точностью как геометрическую структуру соединений тяжелых элементов, так и

энергии их образования (табл. 15.1—15.3). Таким образом, применение техники псевдопотенциала существенно расширяет область применения вычислительной квантовой химии.

Контрольные задания

1. Опишите базисный набор 6-31G.
2. Сколько базисных функций имеется для молекулы аммиака в базисах 6-31G и 6-31G*?
3. Сколько «примитивных» гауссовых функций входит в базисные наборы задания 2?
4. В чем заключается процедура самосогласования?
5. Какие базисные функции называют диффузными? В каких случаях желательно их включение в базисный набор?

* Frenking G., Antes I., Böhme A. et al. // Rev. Comput. Chem. — 1996. — V. 8. — P. 63.

МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЕННОСТИ

16.1. Редуцированные матрицы плотности

Редуцированные (приведенные) матрицы плотности были введены в середине 1950-х гг. независимо Р. Мак-Вини и П.-О. Лёвдином. Они представляют собой очень компактный аппарат для изучения свойств многоэлектронных систем и стали неотделимой составляющей современных вычислительных методов квантовой химии. В данном разделе мы будем следовать работам П.-О. Лёвдина*.

Пусть состояние N -электронной системы описывается волновой функцией $\Psi(1, 2, \dots, N)$. Приведенная матрица плотности p -го порядка $\gamma^{(p)}(x'_1 x'_2 \dots x'_p | x_1 x_2 \dots x_p)$ определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma^{(p)}(x'_1 x'_2 \dots x'_p | x_1 x_2 \dots x_p) = \\ = \left(\frac{N}{p}\right) \int \Psi^*(1', 2', \dots, p', (p+1), \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, p, \dots, N) \times \\ \times dx_{p+1} dx_{p+2} \dots dx_N. \end{aligned} \quad (16.1)$$

Вид волновой функции $\Psi(1, 2, \dots, N)$ может быть любым, в том числе и не выраженным через слэтеровские детерминанты. Из свойств антисимметрии волновой функции следует, что матрицы плотности антисимметричны относительно перестановок внутри обоих наборов индексов (один из наборов обозначен штрихами). Кроме того, из определения (16.1) непосредственно следует, что матрицы плотности эрмитовы. Матрица плотности $(p-1)$ -го порядка может быть получена путем интегрирования из матрицы плотности p -го порядка (т. е. в конечном счете из всех матриц более высоких порядков):

$$\begin{aligned} \gamma^{(p-1)}(x'_1 x'_2 \dots x'_{p-1} | x_1 x_2 \dots x_{p-1}) = \\ = \frac{p}{N+1-p} \int \gamma^{(p)}(x'_1 x'_2 \dots x'_{p-1} x_p | x_1 x_2 \dots x_p) dx_p. \end{aligned}$$

* Lowdin P.-O. // J. Chem. Phys. — 1955. — V. 97. — P. 1474, 1490.

За исключением некоторых специальных случаев матрицы плотности более высоких порядков не могут быть получены из матриц плотности более низкого порядка. В дальнейшем мы будем опускать индекс, определяющий порядок матрицы плотности, если последний ясен из числа индексов, отмеченных и не отмеченных штрихами.

В квантовой химии особый интерес представляют матрицы плотности 1-го и 2-го порядка

$$\begin{aligned} \gamma^{(1)}(x'_1 | x_1) &= N \int \Psi^*(1', 2, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) dx_2 dx_3 \dots dx_N, \\ \gamma^{(2)}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) &= \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(1', 2', 3, \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) dx_3 \dots dx_N. \end{aligned} \quad (16.2)$$

Для матрицы плотности 2-го порядка свойства эрмитовости и антисимметрии могут быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma^{(2)}(x_1 x_2 | x'_2 x'_1) &= \gamma^{(2)*}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2), \\ \gamma^{(2)}(x'_2 x'_1 | x_1 x_2) &= -\gamma^{(2)}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2). \end{aligned}$$

Рассмотрим физический смысл диагональных элементов матриц плотности низших порядков $\gamma(x_i) = \gamma(x_i | x_i)$ и $\gamma(x_1 x_2) = \gamma(x_1 x_2 | x_1 x_2)$. Для этого, как и в случае анализа физического смысла волновой функции, необходимо умножить их на малые элементарные объемы. Тогда $\gamma(x_i) d\nu_i$ равно числу частиц, умноженному на вероятность найти в элементарном объеме $d\nu_i$ вблизи точки с координатами r_i электрон с проекцией спина σ_i , в то время как координаты и спины остальных электронов произвольны. Сами же диагональные элементы имеют смысл электронной плотности (с учетом спина) в рассматриваемой точке.

Диагональные элементы матрицы плотности 2-го порядка, умноженные на элементарные объемы, $\gamma(x_1 x_2) d\nu_1 d\nu_2$, имеют следующий смысл: это число пар частиц, умноженное на вероятность найти в элементарном объеме $d\nu_1$ вблизи точки с координатами r_1 электрон с проекцией спина σ_1 , а в элементарном объеме $d\nu_2$ вблизи точки с координатами r_2 электрон с проекцией спина σ_2 , в то время как координаты и спины остальных электронов произвольны. Такая трактовка согласуется с равенствами, получаемыми при интегрировании (16.2):

$$\int \gamma(x_1) dx_1 = N, \quad \int \gamma(x_1 x_2) dx_1 x_2 = \frac{N(N-1)}{2}$$

(напомним, что $N(N-1)/2$ — число пар частиц в системе из N электронов). Диагональные элементы матрицы плотности 2-го

порядка с одинаковыми индексами x_1 и x_2 ($x_1 = x_2$) равны нулю вследствие антисимметрии матрицы плотности (16.2). Это свойство показывает, что матрицы плотности 2-го и более высоких порядков отражают скоррелированность движения электронов. Все эффекты, связанные с электронной корреляцией, содержатся в этих матрицах плотности высших порядков.

По аналогии с матрицами плотности (16.1) можно ввести матрицы перехода (transition matrix), которые будут необходимы нам в дальнейшем:

$$\begin{aligned}\gamma_{I, II}(x'_1 | x_1) &= N \int \Psi_I^*(1', 2, \dots, N) \Psi_{II}(1', 2, \dots, N) dx_2 dx_3 \dots dx_N, \\ \gamma_{I, II}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) &= \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi_I^*(1', 2', 3, \dots, N) \Psi_{II}(1, 2, \dots, N) dx_3 \dots dx_N.\end{aligned}$$

Матрицы плотности и матричные элементы операторов. Рассмотрим оператор общего вида

$$\widehat{\Omega} = \widehat{\Omega}_0 + \sum_i \widehat{\Omega}_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \widehat{\Omega}_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \widehat{\Omega}_{ijk} + \dots, \quad (16.3)$$

в котором отдельные члены соответствуют операторам нульчастичным, одночастичным, двухчастичным и т.д. Каждый такой оператор (а значит, и оператор $\widehat{\Omega}$) симметричен относительно перестановок между частицами. Штрихи при знаках суммирования означают, что в суммах будут опущены члены, в которых равны по крайней мере два индекса. Среднее значение для оператора $\widehat{\Omega}$ равно

$$\begin{aligned}\bar{\Omega} &= \int \Psi^* \widehat{\Omega} \Psi d\tau = \int \Psi^* \widehat{\Omega}_0 \Psi d\tau + \sum_i \int \Psi^* \widehat{\Omega}_i \Psi d\tau + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \int \Psi^* \widehat{\Omega}_{ij} \Psi d\tau + \\ &\quad + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \int \Psi^* \widehat{\Omega}_{ijk} \Psi d\tau + \dots\end{aligned}$$

Рассмотрим сумму по двухчастичным операторам. Проводя одновременные перестановки частиц в волновых функциях Ψ^* и Ψ и используя инвариантность оператора $\frac{1}{2!} \sum_{ij} \widehat{\Omega}_{ij}$ относительно перестановок, получим, что соответствующий матричный элемент равен сумме $N(N-1)/2$ одинаковых вкладов

$$\begin{aligned}\int \Psi^* \left(\frac{1}{2!} \sum_{ij} \widehat{\Omega}_{ij} \right) \Psi d\tau &= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^* \widehat{\Omega}_{12} \Psi d\tau = \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int [\Psi^*(1', 2', 3, \dots, N) \widehat{\Omega}_{12} \Psi(1, 2, 3, \dots, N)]_{x'_1=x_1, x'_2=x_2} \times \\ &\quad \times dx_1 dx_2 (dx_3 \dots dx_N) = \\ &= \int [\widehat{\Omega}_{12} \gamma(x'_1 x'_2 | x_1 x_2)]_{x'_1=x_1, x'_2=x_2} dx_1 dx_2.\end{aligned}$$

Интегрирование здесь осуществляют следующим образом. Сначала проводят интегрирование по координатам электронов 3, 4, ..., N , после чего переменные, обозначенные штрихом, полагают равными не обозначенным штрихом и проводят окончательное интегрирование по координатам 1-го и 2-го электронов. В дальнейших формулах мы не будем записывать последнее условие в явном виде. В итоге среднее значение для оператора $\widehat{\Omega}$ равно

$$\begin{aligned}\bar{\Omega} &= \int \Psi^* \widehat{\Omega} \Psi d\tau = \\ &= \widehat{\Omega}_0 + \int \widehat{\Omega}_1 \gamma(x'_1 | x_1) dx_1 + \int \widehat{\Omega}_{12} \gamma(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) dx_1 dx_2 + \\ &\quad + \int \widehat{\Omega}_{123} \gamma(x'_1 x'_2 x'_3 | x_1 x_2 x_3) dx_1 dx_2 dx_3 + \dots \quad (16.4)\end{aligned}$$

Вид нуль-, одно- и двухчастичных операторов в случае, если $\widehat{\Omega}$ — оператор Гамильтона для молекулярной системы, очевиден. Поскольку матрица плотности 1-го порядка может быть получена из матрицы плотности 2-го порядка, выражение для среднего значения $\widehat{\Omega}$ может быть записано с использованием лишь двухчастичной матрицы плотности.

Выражения для недиагональных элементов $\widehat{\Omega}$ получают аналогичным образом:

$$\int \Psi_I^* \widehat{\Omega} \Psi_{II} d\tau = \int \widehat{\Omega}_1 \gamma_{I, II}(x'_1 | x_1) dx_1 + \int \widehat{\Omega}_{12} \gamma_{I, II}(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) dx_1 dx_2 + \dots$$

Так, матричный элемент для дипольного момента перехода из состояния Ψ_I в состояние Ψ_{II} имеет вид

$$e \int \Psi_I^* \widehat{r}_1 \Psi_{II} d\tau = \int \widehat{r}_1 \gamma_{I, II}(x_1 | x_1) dx_1.$$

Матрицы плотности для детерминантных волновых функций. Поскольку волновая функция может быть записана в виде разложения в ряд по слэтеровским детерминантам, желательно конкретизировать вид матрицы плотности для этого случая. В работах П.-О.Лёвдина рассмотрены в самом общем виде детерминанты, построенные из нормированных, но неортогональных функций.

Здесь мы ограничимся случаем, когда спин-орбитали, входящие в слэтеровские детерминанты, ортогональны.

Пусть Ψ_K и Ψ_L — детерминантные функции, построенные из спин-орбиталей $\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_N}$ и $\psi_{l_1}, \psi_{l_2}, \dots, \psi_{l_N}$ соответственно. Будем также считать, что индексы k_i и l_j расположены в возрастающем порядке. Интегралы перекрывания между спин-орбиталами обозначим $s(k_i | l_j)$. Вычислим с использованием формулы (13.2) интеграл ($\hat{F} = 1$):

$$\begin{aligned} \int \Psi_K^* \Psi_L d\tau &= \int \psi_{k_1}^*(1) \psi_{k_2}^*(2) \dots \psi_{k_N}^*(N) \det |\psi_{l_1} \psi_{l_2} \dots \psi_{l_N}| d\tau = \\ &= \sum_P (-1)^q \widehat{P}_L s(k_1 | l_1) s(k_2 | l_2) \dots s(k_N | l_N) = \det |s(k | l)| = D_{KL}. \end{aligned}$$

В том случае, если орбитали ортогональны, $\Psi_K = \Psi_L$, и орбитали в них расположены в одинаковом порядке, структура детерминанта $\det |s(k | l)|$ очень проста: все числа на диагонали равны единице, а вне диагонали стоят нули, так что $D_{KL} = 1$. Если же детерминанты Ψ_K и Ψ_L отличаются хотя бы одной орбитальной (которые в обеих функциях расположены в одинаковых позициях), то на диагонали появится по крайней мере один ноль, так что $D_{KL} = 0$.

Представим волновую функцию в виде разложения по слэтеровским детерминантам, построенным из набора спин-орбиталей $\{\psi_1 \psi_2 \dots \psi_M\}$

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \sum_K A_K \Psi_K(\psi_{k_1} \psi_{k_2} \dots \psi_{k_N}). \quad (16.5)$$

В каждом слэтеровском детерминанте орбитали расположены в порядке возрастания индекса. Матрица плотности 1-го порядка тогда может быть представлена в виде разложения по произведениям спин-орбиталей

$$\begin{aligned} \gamma(x_1 | x_1) &= \sum_{k, l} \psi_k^*(x_1) \psi_l(x_1) \sum_K^{\langle k \rangle} \sum_L^{\langle l \rangle} C_K^* D_{KL}(k | l) C_L / \sum_K |C_K|^2 = \\ &= \sum_{k, l} \psi_k^*(x_1) \psi_l(x_1) \gamma_{lk}. \end{aligned}$$

Здесь $D_{KL}(k | l)$ — введенный ранее определитель, в котором вычеркнуты k -я строка и l -й столбец; γ_{lk} — элементы матрицы плотности 1-го порядка в базисе спин-орбиталей.

Диагональные элементы γ_{kk} равны заселенностям спин-орбиталей, а их сумма — полному числу электронов в молекуле

$$\sum_k \gamma_{kk} = N.$$

Аналогично может быть записана в орбитальном представлении и матрица плотности 2-го порядка Γ_{ij}^{kl} . Сумма ее диагональных элементов равна числу пар электронов.

Вернемся к равенству (16.4). В случае гамильтониана это равенство с учетом введенных матриц в орбитальном представлении записывается в виде

$$E = E_0 + \sum_{i,j} h_{ij} \gamma_{ji} + \sum_{ij} \sum_{kl} [\bar{ij} | kl] \times \Gamma_{ij}^{kl}.$$

Составляющая E_0 — вклад от межъядерного отталкивания и взаимодействия с внешними полями.

Функция (16.5) используется в ряде методов расчета, где учитывается *конфигурационное взаимодействие*. Получаемая в расчете матрица плотности 1-го порядка, вообще говоря, оказывается недиагональной. Диагонализация этой матрицы приводит к новым орбиталям, которые называют *натуральными*. П.-О. Лёвдин показал, что в базисе натуральных орбиталей ряд, описывающий конфигурационное взаимодействие, обладает наилучшей сходимостью, т. е. число значимых членов в нем минимально. Это делает натуральные орбитали более наглядными и более естественными при использовании их для описания электронной структуры атомов и молекул.

В случае однодетерминантного приближения (метод Хартри—Фока; см. гл. 14) матрица плотности 2-го порядка выражается через матрицу плотности 1-го порядка

$$\Gamma(x'_1 x'_2 | x_1 x_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \gamma(x'_1 | x_1) & \gamma(x'_1 | x_2) \\ \gamma(x'_2 | x_1) & \gamma(x'_2 | x_2) \end{vmatrix}.$$

Это означает, что матрица плотности 2-го порядка в данном случае не содержит никакой новой информации по сравнению с матрицей плотности 1-го порядка. Таким образом, в методе Хартри—Фока эффекты, связанные с электронной корреляцией, не учитываются.

16.2. Анализ заселенностей, структуры и кратностей связей

Анализ матриц плотности, введенных в этой главе, позволяет определять эффективные заселенности молекулярных орбиталей (МО). Однако для интерпретации результатов расчетов более интересны такие величины, как заряд на атомах, валентное состояние атомов, кратность (порядок) связей. Поскольку молекулярные орбитали ортогональны, с анализом их заселенностей проблем не возникает. Определение доли электронной плотности,

которая «принадлежит» отдельному атому, затруднено в силу двух обстоятельств: 1) на атоме может быть центрировано несколько базисных функций; 2) базисные функции неортогональны. Чтобы учесть первое обстоятельство, достаточно провести суммирование по всем базисным функциям, центрированным на данном атome. Сложнее обстоит дело с проблемой неортогональности базисных функций.

Рассмотрим электрон на молекулярной орбитали. Интеграл от квадрата модуля этой МО имеет простой физический смысл — это вероятность нахождения электрона на данной МО, которая по условию равна единице:

$$\int |\phi_i|^2 dv = \sum_{\mu} \sum_{v} c_{\mu i}^* c_{v i} \int \chi_{\mu}^* \chi_v dv = \sum_{\mu} \sum_{v} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v} = 1. \quad (16.6)$$

Преобразуем формулу (16.6), представив ее в виде суммы двух слагаемых:

$$\sum_{\mu} \sum_{v} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{\mu} \sum_{v \neq \mu} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^* c_{\mu i} + 2 \sum_{\mu < v} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v}.$$

Квадраты модулей коэффициентов МО в первом члене по аналогии со случаем ортогональных базисов можно рассматривать как вероятность того, что электрон находится на атомной орбитали χ_{μ} (напомним, что для краткости мы называем базисные функции атомными орбиталями — АО). Это так называемая *чистая заселенность*.

Второй член образует *заселенность перекрывания*. Эта плотность велика в той области, где орбитали разных атомов имеют одновременно заметные значения. Очевидно, что желательно каким-то образом отнести эту «общую» электронную плотность к каждому из этих атомов. Одну из наиболее распространенных схем предложил в 1955 г. Р. Малликен: согласно анализу заселенностей по Малликену* эта плотность делится поровну между двумя атомами. Данная схема хороша в том случае, если рассматривается заселенность перекрывания между одинаковыми атомами, находящимися в одинаковом окружении. Чтобы учесть возможную неэквивалентность атомов, был предложен ряд схем, в которых отнесение той или иной доли заселенности перекрывания проводилось на основе различных принципов, например в соответствии с электрострицательностями атомов.

Таким образом, согласно анализу заселенностей по Малликену вероятность нахождения электрона, занимающего МО ϕ_i , на атомной орбитали χ_{μ} равна

* Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. — V. 29. — P. 1833, 1841, 2338, 2343.

$$c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{v \neq \mu} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v}.$$

Суммируя по всем занятым МО (которые будем считать дважды занятыми), получим полную заселенность АО χ_{μ} :

$$q_{\mu} = 2 \sum_{\mu}^{\text{зан.}} \left(c_{\mu i}^* c_{\mu i} + \sum_{v \neq \mu} c_{\mu i}^* c_{v i} S_{\mu v} \right) = P_{\mu \mu} + \sum_{v \neq \mu} P_{\mu v} S_{\mu v}.$$

Здесь использована введенная ранее матрица плотности P . Сумма заселенностей АО одного атома A равна эффективному числу электронов (заселенности) на данном атоме P_{AA} . Тогда эффективный заряд атома (Q_A) равен $Z_A - P_{AA}$.

В химии принято классифицировать связи по их кратности. Различают одинарные (простые), двойные, тройные связи. Одно время в качестве индекса кратности связи использовали межатомные заселенности перекрывания. Эти величины имеют тот недостаток, что они численно не соответствуют значениям кратностей связей, традиционно приписываемым связям в реперных системах: 1 — в молекулах H_2 , F_2 , 2 — в молекуле этилена, 3 — в молекулах ацетилена и азота. Кроме того, оказалось, что в ряде случаев (особенно для соединений переходных металлов) заселенности перекрывания оказываются отрицательными, что противоречит самой концепции кратности связей. Впервые индексы порядков связей — индексы Уайберга — были введены К. Уайбергом в 1968 г. для расчетов в ортогональном базисе:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{v \in B} P_{\mu v}^2. \quad (16.7)$$

Квадратичная зависимость от немодиагональных элементов матрицы плотности обеспечивает положительные значения индексов Уайберга, а практика полуэмпирических расчетов показала, что получаемые по этой формуле кратности связей действительно близки (или даже совпадают) с принятыми реперными значениями.

Рассчитанные значения порядка связей можно использовать для расчета реализованных валентностей атомов, входящих в состав молекул. Одно из определений валентности (V) заключается в том, что последняя приравнивается сумме кратностей связей (W), образуемых атомом (Н. П. Борисова и С. Г. Семенов*, Д. Р. Армстронг и П. Г. Перкинс**):

* Борисова Н.П., Семенов С.Г. // Вестн. Ленинград. ун-та. — 1973. — № 16. — С. 119; 1976. — № 16. — С. 98.

** Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1973. — P. 838.

$$V_A = \sum_{B \neq A} W_{AB}.$$

Поскольку понятие кратности относится к ковалентным связям, то рассчитанную таким образом валентность можно определить как **ковалентность**.

В неэмпирических расчетах базисные функции неортогональны. Индексы связи, при расчете которых учитывается это обстоятельство, были предложены И. Майером:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (PS)_{\mu\nu} (PS)_{\nu\mu}.$$

Постепенно были выявлены определенные недостатки анализа заселенности по Малликену: расчеты с диффузными и поляризующими функциями иногда приводят к отрицательным заселеностям; в случае ионных соединений расчет может привести к эффективным атомным зарядам, противоречащим тем, которые можно ожидать из соображений электроотрицательностей атомов; наконец, результаты анализа существенно зависят от базиса, иногда становясь нереалистичными при последовательном расширении базисного набора. Это привело к поискам новых методов анализа, лишенных перечисленных недостатков. Одним из таких подходов является метод *натуральных атомных орбиталей* (Natural Atomic Orbitals — NAO)*.

Как отмечалось в подразд. 16.1, натуральными называют орбитали, в базисе которых матрица плотности диагональна. В данном случае атомные орбитали, обладающие этим свойством, строят следующим образом. На первом шаге проводят диагонализацию внутриатомных блоков матрицы плотности, при этом атомные орбитали (т. е. базисные функции) остаются неортогональными. Далее полученные АО делят на две группы: минимальный набор и ридберговский набор. К *минимальным* относят АО со сравнительно большими заселеностями; эти орбитали и определяют электронную конфигурацию атома в составе молекулы. К *ридберговским* относят орбитали с малыми или практически нулевыми заселеностями; это в основном диффузные и поляризующие функции. Далее проводят симметричную ортогонализацию орбиталей минимального набора таким образом, чтобы обеспечить наименьшие изменения функций при ортогонализации. Это достигается введением весовых множителей, определяемых заселеностями функций, в рамках процедуры, аналогичной методу наименьших квадратов. Такой выбор весовых множителей приводит к тому, что наименьшие изменения претерпевают орбитали с мак-

симальными заселенностями, играющие наибольшую роль в формировании химических связей. После этого ридберговские орбитали ортогонализируют по отношению к минимальному набору АО по Шмидту, а затем проводят симметричную ортогонализацию внутри ридберговского набора АО. Наконец, проводят диагонализацию матрицы плотности, построенной в базисе теперь уже ортогональных функций. Полученные собственные векторы и являются искомыми натуральными атомными орбиталями, а собственные значения матрицы плотности — заселеностями этих орбиталей. Порядки связей в базисе NAO вычисляют так же, как индексы Уайберга, — как суммы квадратов недиагональных элементов матрицы плотности (формула (16.7)).

Методика, использованная при построении натуральных атомных орбиталей, была расширена для построения *натуральных орбиталей связи* (Natural Bond Orbitals — NBO). После работы блока программы, генерирующего NAO, из матрицы удаляют плотности тех элементов, которые соответствуют NAO с заселеностями, большими 1,8. Такие NAO рассматривают как неподеленные электронные пары атомов. Далее выполняют диагонализацию двухатомных блоков матрицы плотности, и полученные двухцентровые орбитали также классифицируют по их заселенности, после чего проводят ортогонализацию этих орбиталей. Процедура аналогична выполняемой при ортогонализации NAO, отдельно для орбиталей с достаточно большой и малой заселенностью.

Среди полученных натуральных орбиталей связи наибольший интерес представляет набор связывающих орбиталей. По своему построению они являются двухцентровыми функциями и могут быть записаны в виде

$$\sigma_{AB} = c_A \chi_A + c_B \chi_B,$$

где $c_A^2 + c_B^2 = 1$; χ_A, χ_B — гибридные орбитали, составленные из базисных функций атомов А и В.

Здесь символ σ использован для краткого обозначения любых связывающих орбиталей (σ, π, δ), а также орбиталей оставных электронов и неподеленных электронных пар. Заселенности связывающих орбиталей обычно близки к двум. Эти орбитали соответствуют валентным штрихам в льюисовских структурах. Каждой связывающей орбитали соответствует разрывляющая орбиталь с малой (или даже практически нулевой) заселенностью:

$$\sigma^*_{AB} = c_B \chi_A - c_A \chi_B.$$

Кроме того, выделяют орбитали ридберговского типа (с малыми заселеностями), построенные из диффузных функций.

* Reed H.E., Weinstock R.B., Weinholder F. // J. Chem. Phys. — 1985. — V. 83. — P. 735.

Таблица 16.1

Значения кратности (порядка) связей в простых молекулах, рассчитанные разными методами

Молекула	Связь	Метод (базис)				
		LDA (cc-pvDZ)	BP86 (cc-pvDZ)	B3LYP (cc-pvDZ)	B3LYP (tzvp)	B3LYP (cc-pvTZ)
H ₂	H—H	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
CO	C—O	2,66	2,64	2,62	2,38	2,52
CO ₂	C—O	2,27	2,25	2,25	2,09	2,25
N ₂	N—N	2,87	2,84	2,87	2,89	2,93
N ₂ O	N—N	2,31	2,27	2,32	2,34	2,38
	N—O	1,75	1,71	1,70	1,63	1,83
F ₂	F—F	0,99	0,99	0,98	0,94	0,97
HF	H—F	1,05	1,06	1,05	0,91	1,04
H ₂ O	H—O	1,03	1,04	1,03	0,93	1,04
HCN	H—C	0,97	0,97	0,98	0,93	0,92
	C—N	3,15	3,11	3,12	3,06	3,12

Таблица 16.2

Значения кратности (порядка) связей в некоторых соединениях, рассчитанные разными методами

Молекула	Связь	Метод (базис)				
		LDA (cc-pvDZ)	BP86 (cc-pvDZ)	B3LYP (cc-pvDZ)	B3LYP (tzvp)	B3LYP (cc-pvTZ)
CH ₄	C—H	0,99	1,00	1,00	0,97	0,97
CF ₄	C—F	1,27	1,24	1,22	1,17	1,23
CCl ₄	C—Cl	1,06	1,04	1,04	1,09	1,06
C ₂ H ₂	C—H	1,04	1,05	1,05	0,97	0,93
	C—C	2,71	2,68	2,70	2,85	2,82
HCHO	C—H	0,91	0,91	0,92	0,90	0,97
	C—O	2,23	2,21	2,20	2,09	2,12
C ₂ H ₆	C—H	0,97	0,97	0,98	0,97	0,97
	C—C	1,12	1,11	1,10	0,97	0,95
C ₆ H ₆	C—H	0,93	0,94	0,95	0,98	0,97
	C—C	1,46	1,45	1,45	1,39	1,38

По своей роли в электронной структуре молекул разрыхляющие NBO принципиально отличаются от виртуальных орбиталей метода Хартри—Фока. Эти NBO необходимы для описания нельюисовских вкладов в химические связи. Соответствующие энергетические вклады в связывание рассчитывают по теории возмущений через матричные элементы оператора Фока:

$$\Delta E_{\sigma\sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma^* | F | \sigma \rangle^2}{\epsilon^* - \epsilon},$$

где ϵ^* , ϵ — энергия взаимодействующих разрыхляющей и связывающей орбиталей соответственно.

Взаимодействие орбиталей сопровождается переносом заряда со связывающей орбитали на разрыхляющую:

$$\Delta q \equiv |\Delta E_{\sigma\sigma^*}| / (\epsilon^* - \epsilon).$$

Натуральные орбитали связи могут быть классифицированы по их симметрии относительно линии связи A—B. Расчеты показывают, что вклад льюисовских структур в полную электронную плотность обычно превосходит 99 %.

В качестве примера приведем индексы порядков связей* для некоторых молекул элементов главных подгрупп (табл. 16.1, 16.2). Приведены результаты расчетов методом функционала плотности с различными функционалами в достаточно широких базисах (см. гл. 18). Зависимость от метода (при одном и том же базисном наборе) проявляется незначительно, но расчеты с одним и тем же функционалом показывают более заметную зависимость от базиса. Все полученные значения кратностей связей близки к общепринятым. Тем не менее в ряде случаев можно отметить систематическое отклонение от стандартных значений. Рассмотрим причину этого отклонения на примере молекулы азота. Для простоты анализа используем результаты полуэмпирического расчета методом PM3, в котором атомные орбитали считают ортогональными (см. гл. 19).

Молекулярные π -орбитали состоят из $2p$ -орбиталей, коэффициенты при которых равны $1/\sqrt{2}$, поэтому вклад каждой из двух таких орбиталей равен единице. Сложнее обстоит дело с σ -орбиталями. Если бы MO $\sigma(2s)$ и $\sigma^*(2s)$ не имели примесей $2p$ -орбиталей, а MO $\sigma(2p)$ не имела примеси $2s$ -функций, то все коэффи-

* Использование индексов порядков связей в неорганической химии рассмотрено в ст.: Bridgeman A. J., Cavigliasse G., Ireland L. R., Roithory J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 2001. — P. 2095.

Окончание табл. 16.2

Молекула	Связь	Метод (базис)				
		LDA (cc-pvDZ)	BP86 (cc-pvDZ)	B3LYP (cc-pvDZ)	B3LYP (tzvp)	B3LYP (cc-pvTZ)
CH ₃ OH	C—H	0,97	0,97	0,97	0,96	0,95
	C—O	1,11	1,09	1,07	0,96	1,01
	O—H	1,00	1,01	1,01	0,92	1,02
CH ₃ CN	C—H	0,94	0,94	0,95	0,95	0,95
	C—C	1,05	1,08	1,07	0,97	0,98
	C—N	3,24	3,18	3,20	3,05	3,26
B ₂ H ₆	B—H _a	0,97	0,97	0,98	0,99	0,98
	B—H _b	0,46	0,47	0,47	0,47	0,48
	B—B	0,75	0,70	0,67	0,60	0,54
BH ₃ NH ₃	B—H	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98
	B—N	0,80	0,77	0,75	0,57	0,62
	N—H	0,97	0,98	0,98	0,90	0,97
PH ₃	P—H	0,83	0,83	0,83	0,85	0,87

Примечание. H_a — концевой (терминальный) атом водорода; H_b — мостико-вый атом водорода.

циенты в этих МО были бы равны $\pm 1/\sqrt{2}$, и вклады связывающих орбиталей в элементы матрицы плотности были бы равны +1, а вклады разрыхляющей орбитали — -1. В итоге кратность связи получается строго равной трем. Учет смешения 2s- и 2p-атомных орбиталей приводит к тому, что коэффициенты МО оказываются меньшими по абсолютной величине, чем $1/\sqrt{2}$, что в конечном итоге приводит к понижению индекса кратности связи до 2,863. Таким образом, отклонение расчетных значений от стандартных является следствием более точного описания взаимодействия между атомами по сравнению с модельными представлениями.

Рассмотрим в качестве примера натуральные атомные орбитали и натуральные орбитали связи молекулы CF₄ (табл. 16.3, 16.4).

Расчет проведен в нескольких базисах, атомы фтора расположены в вершинах куба на расстоянии 0,135 нм от атома углерода.

Как видно из табл. 16.3 и 16.4, во всех случаях заселенность оставшихся NAO 1s близка двум. Заселенности ридберговских орбиталей на порядок или два меньше, чем заселенности валентных орбиталей. Результаты расчета почти всех величин характеризуются заметной зависимостью от используемого базиса, причем ре-

Натуральные атомные орбитали и натуральные орбитали связи молекулы CF₄

Натуральные атомные орбитали* ¹	Базис			
	STO-3G	3-21G	6-31G*	aug-cc-pvDZ
<i>Атом углерода</i>				
Cor(1s)	2,00000	1,99998	1,99997	1,99987
Val(2s)	1,04095	0,79063	0,73070	0,71237
Ryd(4s)	—	—	0,00469	0,00460
Ryd(3s)	—	0,00527	0,00000	0,00000
Val(2p)	0,79968	—	0,59583	0,59575
Ryd(3p)	—	0,64636	0,01908	0,01270
Ryd(4p)	—	0,02665	—	0,00006
<i>Атом фтора</i>				
Cor(1s)	2,00000	1,99983	1,99993	1,99992
Val(2s)	1,91622	1,85803	1,85778	1,86088
Ryd(3s)	—	0,00037	0,00064	0,00016
Ryd(4s)	—	—	0,00030	0,00004
Val(2p)	1,74126	1,81233	1,82777	1,82744
Ryd(3p)	—	0,00034	0,00019	0,00065
Ryd(4p)	—	—	—	0,00004

*¹ Обозначения типов орбиталей: Cor — оставные; Val — валентные; Ryd — ридберговские.

зультаты, полученные в минимальном базисе, заметно отличаются от полученных в расширенных базисах. Сравнение данных анализа в базисе среднего качества 6-31G* с результатами расчета в очень широком базисе aug-cc-pvDZ показывает, что происходит приближение к некоторым предельным значениям. Значения индексов Уайберга находятся в согласии с обычными представлениями о кратностях связей в галогенметанах и близки единице. Вклады ридберговских и поляризующих функций не превосходят 0,3 %. Эффективные конфигурации атомов углерода и фтора близки к тем, которые можно ожидать из представлений о структуре активных валентных орбиталей этих атомов (с учетом перераспределения заряда при образовании молекулы): со стороны фтора связь образуется в основном за счет 2p-орбиталей, а со стороны углерода — за счет гибридных орбиталей вида 2s¹2p^{2,5}.

Результаты анализа валентной структуры молекулы CF

Базис	Порядок связи C—F	Заселенности NAO*			
		атом углерода		атом фтора	
		Val(2s, 2p)	Ryd(s, p)	Val(2s)	Ryd(s)
STO-3G	0,9695	3,44	—	7,14	—
3-21G	0,9373	2,730	0,085	7,295	0,014
6-31G*	0,8989	2,519	0,008	7,341	0,009
aug-cc-pvdz	0,8830	2,500	0,055	7,343	0,018

* Обозначения орбиталей приведены в табл. 16.3.

Для более детального описания структуры связей обратимся к рассмотрению натуральных орбиталей связи. Прежде всего следует выделить пять оставных 1s-орбиталей с заселенностью, равными двум. Далее имеется четыре эквивалентные связывающие орбитали C—F с заселенностью 1,99254 каждая, в которых вклад орбиталей атома углерода равен 26,85 %, а орбиталей фтора — 73,15 %. Волновые функции этих NBO имеют вид

$$\sigma_{\text{св}} = 0,5182\chi_C + 0,8553\chi_F,$$

а гибридные орбитали χ_C и χ_F соответственно:

$$\begin{aligned} \chi_C = & 0,5000(2s) + 0,0025(3s) + 0,4980(2p_x + 2p_y + 2p_z) + \\ & + 0,0302(3p_x + 3p_y + 3p_z) + 0,0330(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_F = & 0,5106(2s) + 0,0178(3s) - 0,4957(2p_x + 2p_y + 2p_z) + \\ & - 0,0008(3p_x + 3p_y + 3p_z) + 0,0243(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}). \end{aligned}$$

Атом углерода не имеет неподеленных электронных пар, а у каждого атома фтора имеется по три таких орбитали ($l p_F$), одна из которых с заселенностью 1,98736 имеет структуру

$$\begin{aligned} l p_F = & 0,8597(2s) - 0,0097(3s) + 0,2948(2p_x + 2p_y + 2p_z) + \\ & + 0,0017(3p_x + 3p_y + 3p_z) - 0,0064(d_{xy} + d_{xz} + d_{yz}), \end{aligned}$$

а две остальные с заселенностью 1,93510 практически перпендикулярны линии связи C—F.

Четыре разрывающие σ^* -орбитали C—F (заселенность по 0,12659) дают вклад 3—15,5 ккал/моль в энергию связи за счет

по Малликену и методом натуральных атомных орбиталей

Заряды на атомах				Валентные конфигурации	
анализ NAO		анализ по Малликену		атома углерода	атома фтора
углерод	фтор	углерод	фтор		
+0,56	-0,14	+0,41	-0,10	$s^{1,04}p^{2,40}$	$s^{1,92}p^{5,22}$
+1,18	-0,30	+1,08	-0,27	$s^{0,79}p^{1,94}3s^{0,01}$	$s^{1,86}p^{5,44}$
+1,40	-0,35	+0,98	-0,24	$s^{0,73}p^{1,79}d^{0,02}$	$s^{1,86}p^{5,48}d^{0,01}$
+1,45	-0,36	+1,46	-0,36	$s^{0,71}p^{1,79}3p^{0,04}$	$s^{1,86}p^{5,48}d^{0,02}$

донорно-акцепторных взаимодействий с неподеленными парами атомов фтора.

Заселенность всех остальных натуральных орбиталей связи пре-небрежимо мала.

Вклады структур различного типа в полную электронную плотность составляют:

ельюисовские структуры	41,40010 (98,5717 %)
валентные нельюисовские структуры	0,50637 (1,2056 %)
ридберговские нельюисовские структуры	0,09352 (0,2227 %)
всего	42 электрона

Полученная картина внутримолекулярных связей полностью соответствует модели с четырьмя ковалентными, слегка полярными связями, образуемыми четырьмя sp^3 -гибридными орбиталами углерода. Более того, модель была уточнена путем включения в связывание относительно слабых донорно-акцепторных внутримолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим натуральные атомные орбитали атома железа и натуральные орбитали связи в комплексном анионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Расчеты выполнены методом B3LYP в базисе Lanl2DZ, в который включены оставные АО 3s и 3p. Натуральные атомные орбитали атома железа приведены в табл. 16.5. Значения главных квантовых чисел во втором столбце (в скобках) отражают возрастающую диффузность соответствующих базисных функций.

В классической схеме химических связей в комплексном анионе атомные орбитали 4s, 4p и $3d_{x^2-y^2}$ центрального атома Fe(II) вакантны, а на орбиталях $d_{t_{2g}}$ находятся шесть электронов. Координационная связь реализуется через донорно-акцепторное взаимодействие неподеленных электронных пар атомов углерода с

вакантными АО иона железа. Предполагается также, что существует π -дативное взаимодействие с обратным переносом заряда $3d(\text{Fe}) \rightarrow \pi^*(\text{CN}^-)$. Данные табл. 16.5 полностью согласуются с этой моделью. Отметим, что заселенность акцепторных $3d_\sigma$ -орбиталей более чем в два раза превосходит заселенность НАО $4s$.

С донорно-акцепторным характером связи $\text{Fe(II)}-(\text{CN}^-)$ хорошо согласуется значение соответствующего индекса Уайберга

Таблица 16.5

Заселенности натуральных атомных орбиталей атома железа в комплексном анионе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

NAO	Тип НАО*	Заселенность	NAO	Тип НАО*	Заселенность
<i>s</i>	Cor($3s$)	1,98681	p_z	Ryd($5p$)	0,00335
<i>s</i>	Val($4s$)	0,44483	d_{xy}	Val($3d$)	1,90860
<i>s</i>	Ryd($5s$)	0,03222	d_{xy}	Ryd($4d$)	0,00253
p_x	Cor($3p$)	1,99787	d_{xz}	Val($3d$)	1,90860
p_x	Ryd($4p$)	0,02653	d_{xz}	Ryd($4d$)	0,00253
p_x	Ryd($5p$)	0,00335	d_{yz}	Val($3d$)	1,90860
p_y	Cor($3p$)	1,99787	d_{yz}	Ryd($4d$)	0,00253
p_y	Ryd($4p$)	0,02653	$d_{x^2-y^2}$	Val($3d$)	0,95426
p_y	Ryd($5p$)	0,00335	$d_{x^2-y^2}$	Ryd($4d$)	0,01242
p_z	Cor($3p$)	1,99787	d_{z^2}	Val($3d$)	0,95426
p_z	Ryd($4p$)	0,02653	d_{z^2}	Ryd($4d$)	0,01242

* Обозначения орбиталей приведены в табл. 16.3.

Таблица 16.6

Эффективные заряды на атомах q (в единицах заряда электрона) и индексы Уайберга (W) для комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Параметр	Анализ NBA	Анализ по Малликену
$q(\text{Fe})$	-0,214	-0,881
$q(\text{C})$	-0,031 (-0,240)	0,142 (-0,606)
$q(\text{N})$	-0,489 (-0,760)	-0,773 (-0,394)
$W(\text{Fe}-\text{C})$	0,498	—
$W(\text{C}-\text{N})$	2,744 (2,838)	—

Примечание. В скобках даны значения соответствующих параметров для свободного лиганда CN^- .

(табл. 16.6). Некоторое уменьшение порядка связи $\text{C}-\text{N}$ при координации отражает наличие слабого переноса заряда на разрыхляющие π^* -орбитали группы CN^- . Из табл. 16.6 видно, что анализ заселеностей методом НАО дает более разумные результаты, чем анализ заселеностей по Малликену (особенно это касается распределения зарядов внутри лигандов).

Контрольные задания

1. Напишите матрицы плотности для детерминантных волновых функций трех низших состояний двухэлектронного атома: 1^1S , 2^1S , 2^3S , соответствующих конфигурациям $1s^2$ и $1s2s$.

2. Получите выражение для матрицы плотности волновой функции Хартри-Фока.

3. Волновая функция имеет вид $0,96|\phi_1\alpha\phi_1\beta| - 0,28|\phi_2\alpha\phi_2\beta|$. Постройте $\psi(1|1)$.

4. Пользуясь данными задания 3, рассчитайте заселенности орбиталей ϕ_1 и ϕ_2 .

5. В молекуле ацетилена связывающая NBO имеет вид $0,7071p_x(C_1) + 0,7071p_x(C_2)$. Какой вид имеет соответствующая разрыхляющая NBO?

6. В молекуле ацетилена разность энергий связывающей NBO $\text{C}-\text{H}$ и разрыхляющей орбитали $\text{C}-\text{C}$ равна 2,22 а.е.; матричный элемент оператора Фока между этими орбиталями равен 0,146 а.е. Оцените вклад (кДж/моль) взаимодействия этих орбиталей в энергию связи.

ЭФФЕКТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИЕЙ

17.1. Общая характеристика

В гл. 2 отмечалось, что движение электронов в атомах и молекулах происходит не независимо, а коррелированно. Поскольку электроны — заряженные частицы, их взаимодействие приводит к тому, что энергетически выгодно, когда в каждый данный момент времени они находятся как можно дальше друг от друга. В то же время вследствие притяжения к положительно заряженным атомам движение электронов происходит в ограниченном объеме пространства, что препятствует удалению электронов друг от друга на большие расстояния. Описанный ранее метод Хартри — Фока (приближение самосогласованного поля) не позволяет учесть эти эффекты. Запишем выражение для полной энергии молекулярной системы через матрицы плотности первого и второго порядка (см. гл. 16):

$$E = \sum_{i,j} h_{ij} \gamma_{ij} + \sum_{i,j,k,l} \left[ij \mid kl \right] \Gamma_{ij}^{kl}.$$

В однодетерминантном приближении матрица плотности второго порядка может быть выражена через матрицу плотности первого порядка, а электрон-электронное взаимодействие сводится к взаимодействию статических зарядовых распределений, т. е. корреляция в движении электронов не учитывается.

В таком расчете предполагается, что движение каждого электрона происходит в поле (потенциале), создаваемом остальными электронами, каждому из которых соответствует некоторое размытое «электронное облако». Так, потенциал $V(r)$, создаваемый $1s$ -электроном атома лития в точке, расположенной на расстоянии r от ядра, равен

$$V(r) = \int (1s(r'))^2 dv' / |r' - r|.$$

Расстояние r' от ядра, для которого вероятность найти $1s$ -электрон максимальна, равно $0,2 \text{ \AA}$. Поместим электрон на этом расстоянии от ядра на оси z . Потенциал, создаваемый этим электроном в точке на оси z на расстоянии r от ядра, равен

$$V'(r) = 1 / |r - r'|.$$

представляет собой разность мгновенного и усредненного потенциалов, назовем ее *флуктуационным потенциалом*. Как видно из рис. 17.1, отклонение усредненного потенциала от мгновенного значительно, но лишь в небольшой области вблизи точки расположения одного из взаимодействующих электронов. Потенциал $F(r)$ количественно характеризует идею о том, что в методе Хартри — Фока не воспроизводится согласованность в движении электронов и зависимость энергии от их мгновенных положений, что и приводит к невозможности учесть корреляционные эффекты. Поэтому для рассмотрения этих эффектов необходим выход за рамки приближения ССП.

Учет корреляционных эффектов является важной и актуальной задачей. Напомним, что существование дисперсионных (ван-дерваальсовых) взаимодействий обусловлено именно коррелированностью в движении электронов во взаимодействующих молекулах. Не меньший интерес представляют последствия этих эффектов для обычных химических процессов. Как известно, молекула фтора F_2 существует в устойчива в газовой фазе, ее энергия диссоциации равна 155 кДж/моль , т. е. диссоциация молекулы фтора — процесс эндотермический. В то же время расчеты в приближении ССП (рис. 17.2) предсказывают, что энергия молекулы F_2 при равновесном расстоянии ($-198,668764 \text{ а.е.}$) на 160 кДж/моль больше, чем сумма энергий двух атомов фтора ($-198,729914 \text{ а.е.}$). Кроме того,

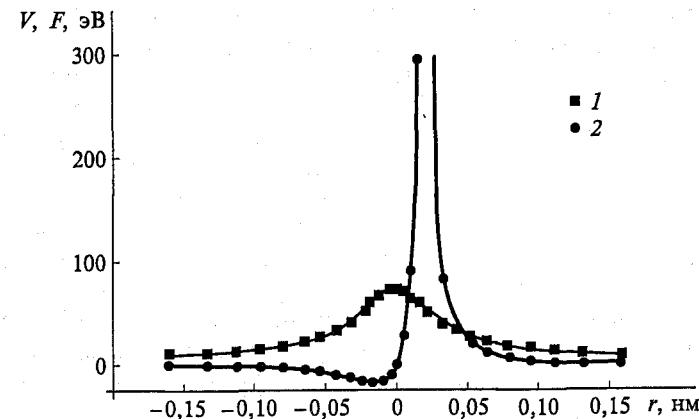


Рис. 17.1. Зависимость усредненного потенциала $V(r) = \int (1s(r'))^2 dv' / |r' - r|$ (1) и флуктуационного потенциала $F(r) = 1 / |r - r'|$ (2) от расстояния r второго электрона от ядра

Таблица 17.1

Составляющие полной энергии атома азота

Составляющая полной энергии	Значение
Экспериментальная энергия основного состояния атома азота, а. е.	-54,6122
Энергия диссоциации D_0 , эВ	9,760
Фундаментальная частота колебаний ω_e , см ⁻¹	2358,07
Экспериментальная энергия основного состояния молекулы азота $E(N_2) = 2E(N) + D_0 + \omega_e/2$, а. е.	-109,5884
Релятивистская энергия атома азота E_N^{rel} , а. е.	-0,02732
Эмпирическая релятивистская энергия молекулы азота ($2E_N^{rel}$), а. е.	-0,05464
Нерелятивистская энергия атома азота $E_{nonrel}(N_2) = E(N_2) - 2E_N^{rel}$, а. е.	-109,5338
Хартри-фоковская энергия молекулы азота $E_{HF}(N_2)$ при равновесном межъядерном расстоянии, а. е.	-108,9956
Эмпирическая корреляционная энергия молекулы азота $E_{corr}(N_2) = E_{nonrel}(N_2) - E_{HF}(N_2)$, а. е.	-0,5382*
Изменение корреляционной энергии при образовании связи N—N	-0,1660 а. е. = -4,517 эВ

* Для сравнения: корреляционная энергия двух изолированных атомов азота -0,3722 а. е.

Однако это определение не вполне корректно (если даже отвлечься от того обстоятельства, что экспериментальное определение энергии атомов и молекул весьма затруднительно). Полная энергия складывается из ряда составляющих, представление о которых дает табл. 17.1*.

Более корректное определение дано П.-О. Лёвдиным: корреляционная энергия для определенного состояния, вычисленная по отношению к определенному гамильтониану, представляет собой разность между точным собственным значением этого гамильтониана и его ожидаемым значением в приближении Хартри—Фока для рассматриваемого состояния.

Однако точные функции неизвестны, аппроксимация МО дает ошибку на конечность набора и конечность разложения конфигурационного взаимодействия и т. д. Поэтому правильнее сравни-

* Данные кн.: Уилсон У. Электронные корреляции в молекулах. — М.: Мир, 1987. — С. 59.

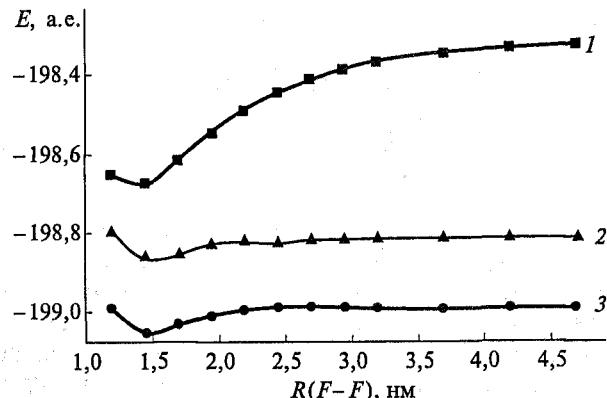


Рис. 17.2. Потенциальные кривые молекулы фтора, рассчитанные методом Хартри—Фока (1), методом конфигурационного взаимодействия (2) и методом связанных кластеров (3)

из рис. 17.2 видно, что расчет в приближении ССП приводит к неправильному диссоциативному пределу: при $R(F-F) = 4,7$ Å энергия равна -198,326917 а. е. — гораздо выше, чем удвоенная энергия атома фтора. Методы конфигурационного взаимодействия и связанных кластеров, описанные далее в этой главе, позволяют правильно учесть процесс диссоциации молекулы F_2 : в обоих случаях при увеличении расстояния энергия стремится к удвоенной энергии атома фтора, рассчитанной соответствующим методом. Использованный в расчете вариант метода конфигурационного взаимодействия учитывает лишь часть корреляционной энергии, тем не менее правильная структура волновой функции в диссоциативном пределе оказывается обеспеченной. Несмотря на разницу в абсолютных значениях энергий, ход диссоциативной кривой соответствует ходу аналогичной кривой для метода связанных кластеров, в котором учтено около 98 % энергии корреляции. Рассчитанные значения энергии диссоциации равны 130 кДж/моль (метод конфигурационного взаимодействия) и 154 кДж/моль (метод связанных кластеров); последнее значение хорошо согласуется с экспериментом. Из рис. 17.2 также видно, что все три метода расчета дают практически одинаковое значение равновесного межатомного расстояния, близкого к экспериментальному (0,145 нм). Таким образом, метод ССП позволяет описать положение минимума на потенциальной поверхности молекулы с приемлемой точностью.

Формально энергию корреляции (E_{cor}) определяют как разность между энергией, рассчитанной методом Хартри—Фока, и экспериментальным нерелятивистским значением полной энергии:

$$E_{cor} = E_0 - E_{HF}.$$

вать хартри-фоковскую энергию с энергией, полученной в расчете, результаты которого, как предполагается, близки к точному решению уравнения Шредингера для данной системы, содержащему только члены, приведенные в подразд. 14.2. Такой гамильтониан по определению не содержит релятивистских вкладов. Применение в расчетах эффективных потенциалов остовов с релятивистскими вкладами (см. гл. 16) как будто снимает это ограничение. Тем не менее следует иметь в виду, что в таких расчетах вносятся дополнительные погрешности, связанные с техникой построения эффективных потенциалов. Кроме того, расчеты обычно проводят в атомных базисах ограниченного размера, что делает рассчитанную энергию корреляции зависящей от базиса. Говорят, что при неограниченном расширении базиса можно достичь хартри-фоковского предела. Однако по-прежнему остается проблема расчета энергии корреляции для данного базиса. Точная энергия корреляции при фиксированном базисе может быть получена в расчете с так называемым *полным конфигурационным взаимодействием* (см. далее). Этот метод применим только для не очень больших систем. На практике в качестве энергии корреляции используют разность между вычисленными в одном и том же базисе энергией Харти—Фока и энергией, полученной в расчете, в котором тем или иным методом проводится учет корреляции.

Энергия корреляции — всегда величина отрицательная. Из сказанного следует очевидный метод вычисления энергии корреляции: стартовав с хартри-фоковского расчета, проводить последовательное уточнение рассчитанной энергии (например, усложняя структуру волновой функции путем расширения числа включаемых в нее конфигураций). Этот подход действительно оказывается оправданным, если энергии электронных состояний разделены большими энергетическим интервалами (отсутствие вырождения или почти вырождения). Для получения достаточно точного значения энергии необходимо включить в расчет большое (до нескольких миллионов) число конфигураций. Такой подход позволяет учесть *динамическую* корреляцию, связанную со стремлением электронов избегать сближения друг с другом. Вклад каждой конфигурации в энергию корреляции мал, именно поэтому число конфигураций должно быть велико.

Рассмотрим с точки зрения приведенного выше определения как меняется энергия корреляции в молекуле водорода при ее диссоциации. При больших межатомных расстояниях хартри-фоковская энергия приближается к значению, равному $-0,75$ а. е. Точное значение энергии двух атомов водорода известно: -1 а. е. Таким образом, энергия корреляции получается равной примерно 7 эВ — величина, не имеющая физического смысла, так как в изолированных одноэлектронных атомах межэлектронной корреляции вообще нет. Аналогичный эффект наблюдается в расчетах,

в которых рассматривается растяжение любой ковалентной связи. Так, при увеличении длин связей $O-H$ в молекуле воды энергия корреляции изменяется следующим образом*:

R	R_e	$1,5R_e$	$2R_e$
E_{cor} , а. е.	$-0,148028$	$-0,210992$	$-0,310067$

По мере удаления атомов водорода от кислорода, т. е. увеличения объема, в котором происходит движение электронов, энергия корреляции должна уменьшаться, между тем она увеличивается по абсолютной величине.

В данном случае мы сталкиваемся с новым эффектом, который для случая молекулы водорода H_2 будет подробно разобран в гл. 20. Причина парадоксального результата заключается в неадекватной структуре использованной в расчете волновой функции, представленной в виде одного слэтеровского детерминанта. Если включить в волновую функцию второй детерминант, соответствующий дважды возбужденной конфигурации, то поведение потенциальных кривых становится правильным: при диссоциации низшего состояния образуются нейтральные атомы водорода, а диссоциативный предел возбужденного состояния соответствует образованию ионов H^- и H^+ .

В приведенных примерах имеется одно общее явление — это вырождение или почти вырождение двух или более состояний, что требует особой методики расчета. В литературе в таких случаях принято говорить о *статической* корреляции.

Современные вычислительные методы учета электронной корреляции можно условно разделить на три группы. Для первой группы характерно использование полученных в результате решения уравнений Хартри—Фока орбиталей (как занятых, так и виртуальных) и построенных из этих орбиталей детерминантных функций. Ко второй группе относятся методы теории возмущений, причем основное внимание уделяется расчету энергии системы. Третья группа — это различные варианты метода функционала плотности, в которых в уравнения Кона—Шэма (аналог уравнений Хартри—Фока) вводится обменно-корреляционный функционал. Начнем рассмотрение с методов, относящихся к первой группе, — *многоконфигурационных* методов.

17.2. Метод конфигурационного взаимодействия

Будем исходить из того, что имеется набор одноэлектронных спин-орбиталей $\{\psi_i\}$. Волновую функцию N -электронной системы

* Harrison R.J., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. — 1983. — V. 95. — P. 386.

записывают в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов

$$\Psi_Q(1, 2, \dots, N) = \sum_K C_{KQ} \Phi_K(1, 2, \dots, N), \quad (17.1)$$

где

$$\Phi_K(1, 2, \dots, N) = \det |\psi_1 \psi_2 \psi_3 \dots \psi_N|. \quad (17.2)$$

Здесь индексы при спин-орбиталях в слэтеровских детерминантах — это их номера в множестве индексов спин-орбиталей $\{\psi_i\}$, а индекс K указывает на то, что данная спин-орбиталь входит в детерминантную функцию $\Phi_K(1, 2, \dots, N)$. Эти детерминантные функции обычно называют *конфигурациями*, поскольку каждая из них соответствует определенному размещению электронов по спин-орбиталям (или орбиталям). Набор функций $\Phi_K(1, 2, \dots, N)$ образует *конфигурационный базис*. Функция (17.1) будет точной, если спин-орбитали образуют полный ортогональный набор (что приводит к бесконечной длине разложения), однако на практике возможны лишь разложения конечной длины, что приводит к проблеме отбора конфигураций, включенных в расчет.

В функции (17.1) вариационными параметрами являются коэффициенты разложения C_{KQ} . Вообще говоря, нет гарантии, что спин-орбитали, использованные для построения конфигураций, будут оптимальными для данной многоконфигурационной функции. Действительно, обычно в многоконфигурационных расчетах используют орбитали, полученные в результате решения уравнений Хартри—Фока с однодетерминантной волновой функцией. Эти функции порождены полем, которое они сами (или точнее — соответствующее им распределение электронной плотности) и создают. При переходе к многоконфигурационной функции (17.1) это поле изменится, что должно привести к изменению орбиталей $\{\psi_i\}$: они больше не будут удовлетворять условиям самосогласованности. Методы, основанные на одновременной оптимизации (варьировании) коэффициентов разложения многоэлектронной функции по конфигурациям и коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по базисным функциям (атомным орбиталям), называют *многоконфигурационными методами самосогласованного поля* (МКСП). Метод, основанный на варьировании только коэффициентов при конфигурациях, называют методом *конфигурационного взаимодействия* (Configuration Interaction — CI). Варианты метода CI определяются принципами построения конфигурационного базиса.

Вернемся к проблеме отбора и классификации конфигураций. Прежде всего выбирают конфигурацию, которую называют *ссылочной* (reference). В качестве ссылочной конфигурации удобно принять однодетерминантную функцию метода Хартри—Фока

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N|.$$

Пусть одноэлектронные функции $\{\psi_i\}$ являются решениями уравнения Хартри—Фока. Будем обозначать занятые орбитали, входящие в Φ_0 , индексами i, j, \dots ($i, j = 1, 2, \dots, N$), а все остальные (виртуальные) орбитали — индексами a, b, \dots ($a, b = N+1, \dots, 2M$), где M — размер базиса в расчете ССП).

Построение детерминантов, входящих в конфигурационный базис, можно осуществить путем замены одной или нескольких спин-орбиталей ψ_i, ψ_j, \dots в функции Φ_0 на такое же число виртуальных спин-орбиталей ψ_a, ψ_b, \dots Такие конфигурации рассматривают как результат возбуждения электронов с орбиталей ψ_i, ψ_j, \dots на орбитали ψ_a, ψ_b, \dots , а число замен занятых орбиталей на виртуальные — *кратностью возбуждения*. Конфигурации с однократными возбуждениями обозначают Φ_i^a , с двукратными — Φ_{ij}^{ab} , с тройными — Φ_{ijk}^{abc} и т. д.

Рассмотрим структуру матрицы оператора Гамильттона в конфигурационном базисе. Обозначим набор однократно возбужденных конфигураций — S , двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций — D, T, Q и т. д. Матрица гамильтонiana в этих обозначениях имеет следующую блочную структуру:

$$\left[\begin{array}{cccccc} \langle 0|H|0 \rangle & \langle 0|H|S \rangle & \langle 0|H|D \rangle & \langle 0|H|T \rangle & \langle 0|H|Q \rangle & \dots \\ \langle S|H|0 \rangle & \langle S|H|S \rangle & \langle S|H|D \rangle & \langle S|H|T \rangle & \langle S|H|Q \rangle & \dots \\ \langle D|H|0 \rangle & \langle D|H|S \rangle & \langle D|H|D \rangle & \langle D|H|T \rangle & \langle D|H|Q \rangle & \dots \\ \langle T|H|0 \rangle & \langle T|H|S \rangle & \langle T|H|D \rangle & \langle T|H|T \rangle & \langle T|H|Q \rangle & \dots \\ & & & & & \dots \end{array} \right] \quad (17.3)$$

Напомним, что для хартри-фоковских орбиталей справедлива теорема Бриллюена: матричные элементы между функцией Φ_0 и детерминантами, полученными из Φ_0 путем однократных возбуждений, равны нулю. Равны нулю также матричные элементы между детерминантами, отличающимися тремя или более спин-орбиталями. В результате матрица (17.3) приобретет вид

$$\left[\begin{array}{ccccc} \langle 0|H|0 \rangle & 0 & \langle 0|H|D \rangle & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \langle S|H|S \rangle & \langle S|H|D \rangle & \langle S|H|T \rangle & 0 & \dots \\ \langle D|H|0 \rangle & \langle D|H|S \rangle & \langle D|H|D \rangle & \langle D|H|T \rangle & \langle D|H|Q \rangle & \dots \\ 0 & \langle T|H|S \rangle & \langle T|H|D \rangle & \langle T|H|T \rangle & \langle T|H|Q \rangle & \dots \\ & & & & & \dots \end{array} \right]$$

В блоках, обозначенных символом «0», все матричные элементы независимо от конкретной задачи равны нулю, остальные блоки также могут содержать нулевые элементы.

Если в конфигурационный базис включены только однократно возбужденные конфигурации (приближение CIS), то в первой строке матрицы гамильтониана все недиагональные элементы будут равны нулю

$$\begin{pmatrix} \langle 0|H|0\rangle & 0 \\ 0 & \langle S|H|S\rangle \end{pmatrix}.$$

Это означает, что однократно возбужденные конфигурации не будут смешиваться со ссылочной функцией Φ_0 и энергия основного состояния, соответствующего функции ССП, не изменится. Таким образом, приближение CIS не учитывает корреляционные эффекты для основного состояния. Для учета последних необходимо включить в расчет по крайней мере двукратно возбужденные конфигурации. Для полученных в результате диагонализации матрицы $\langle S|H|S\rangle$ возбужденных состояний электронная корреляция также не учитывается. Кроме того, те возбужденные состояния, которые получаются в результате двух- и более кратных возбуждений, вообще не могут быть описаны в рамках приближения CIS.

Варианты метода CI, как правило, классифицируют по кратностям возбужденных конфигураций, включенных в базис. Если в конфигурационном базисе содержатся только двукратные возбуждения, то говорят о методе CID (Configuration Interaction, Doubles); если содержатся и однократные, и двукратные возбуждения — о методе CISD (Configuration Interaction, Singles and Doubles); сокращение CISDTQ означает, что учтены все возбуждения вплоть до четырехкратных. Так, в варианте CISD пробная функция имеет вид

$$\Psi_{\text{CISD}} = C_0 \Phi_0 + \sum_i^N \sum_a^M C_i^a \Phi_i^a + \sum_i^N \sum_{<j}^N \sum_a^M \sum_{<b}^M C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}.$$

где N — число занятых орбиталей; M — число виртуальных орбиталей.

Примесь однократно возбужденных конфигураций к функции Φ_0 является следствием взаимодействия их с членом Φ_{ij}^{ab} через матричные элементы типа $\langle S|H|D\rangle$.

Особое место занимает так называемое полное конфигурационное взаимодействие (Full Configuration Interaction — FCI), в

котором рассматриваются все возможные возбуждения. Иначе говоря, строят набор детерминантов, которые соответствуют всем возможным размещениям N электронов по $2M$ спин-орбиталам. Для выбранного орбитального базисного набора метод FCI дает самую точную волновую функцию и самую низкую энергию, которую можно рассматривать как точную энергию в данном базисе. Это позволяет проводить тестирование приближенных методов учета электронной корреляции. При расширении базиса волновая функция и энергия приближаются к точному решению нерелятивистского уравнения Шредингера. Разность энергий метода FCI и метода Хартри — Фока дает полную корреляционную энергию для данного орбитального базиса

$$E_{\text{cor}} = E_{\text{FCI}} - E_{\text{HF}}.$$

Для функции FCI число детерминантов в разложении (17.1) равно

$$\frac{(2M)!}{N!(2M-N)!},$$

т. е. очень быстро возрастает с увеличением размеров базиса. Поэтому на практике прибегают сокращению конфигурационного базиса. Первый (описанный выше) способ такого сокращения — ограничение кратности возбуждений (например, двукратными (CISD) или четырехкратными (CISDTQ)). Влияние ограничения кратности возбуждений на степень учета энергии корреляции демонстрируют данные табл. 17.2.

Как видно, расчет методом CISD позволяет учесть около 95 % энергии корреляции. При учете возбуждений более высокой кратности размер конфигурационного базиса чрезвычайно быстро ра-

Таблица 17.2

Доля энергии корреляции*, получаемая при расчетах методом CI для разной кратности возбуждений, %

Молекула	CISD	CISDT	CISDTQ
BH	94,91	—	99,97
H ₂ O	94,70	95,47	99,82
NH ₃	94,44	95,43	99,84
HF	95,41	96,49	99,86

* За 100 % принята энергия, полученная расчетом по методу FCI. Данные статьи: Harrison R. J., Handy N. C. // Chem. Phys. Lett. — 1983. — V. 95. — P. 386.

Таблица 17.3

Число конфигураций при расчетах методом СІ для разной кратности возбуждений

Молекула	CISD	CISDT	CISDTQ	FCI
BH	568	—	28 698	132 686
H ₂ O	361	3 203	17 698	256 413
NH ₃	461	4 029	19 925	137 321
HF	552	6 712	48 963	944 348

* Данные ст.: Harrison R. J., Handy N. C. // Chem. Phys. Lett. — 1983. — V. 95. — P. 386.

стет (табл. 17.3), что препятствует таким расчетам для молекул даже среднего размера.

Другой путь сокращения размера конфигурационного базиса заключается в ограничении активного пространства. Все орбитали делят на активные и неактивные. Неактивные орбитали входят либо во все детерминанты конфигурационного базиса (их заселенность при этом равна двум), либо не входят ни в один из них (тогда их заселенность равна нулю). Остальные орбитали и образуют *активное пространство* расчета методом СІ. Оно включает те занятые орбитали, с которых будут проводиться возбуждения, и те виртуальные орбитали, на которые будут попадать возбуждаемые электроны. Наконец, можно использовать в качестве базисных не отдельные детерминанты, а симметризованные (прежде всего по спину) функции — конфигурационные функции состояний (Configuration State Function — CSF). Сочетая эти приемы, можно существенно сократить число многоэлектронных функций базиса СІ.

Для возбужденного состояния молекулы пиридина (точечная группа — C_{2v}) с энергией −246,483752 а. е. приведем фрагмент результатов расчета по программе GAMESS.

Рассматривается возбуждение с орбитали $\phi_{19}(a_1)$ на орбиталь $\phi_{22}(b_2)$. Оставляя только однократно занятые орбитали, полную волновую функцию можно приближенно записать в виде линейной комбинации двух детерминантов:

$$\begin{aligned} & 0,66854(|\phi_{22}\alpha \phi_{19}\beta| + |\phi_{19}\alpha \phi_{22}\beta|) = \\ & = 0,66854(|\phi_{19}\alpha \phi_{22}\beta| - |\phi_{19}\beta \phi_{22}\alpha|) = \\ & = 0,66854 \cdot \sqrt{2} \left(\frac{|\phi_{19}\alpha \phi_{22}\beta| - |\phi_{19}\beta \phi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}} \right) = \\ & = 0,97257 \left(\frac{|\phi_{19}\alpha \phi_{22}\beta| - |\phi_{19}\beta \phi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}} \right) = 0,97257 \Phi_{sim}. \end{aligned}$$

Таким образом, симметризованная функция, как и в примерах, приведенных в гл. 12, представляет собой линейную комбинацию простых детерминантных функций

$$\Phi_{sim} = \frac{|\phi_{19}\alpha \phi_{22}\beta| - |\phi_{19}\beta \phi_{22}\alpha|}{\sqrt{2}}.$$

Эта функция симметризована не только по спину, но и по пространственной симметрии, которая определяется симметрией однократно занятых состояний: произведение функций a_1 и b_2 преобразуется по неприводимому представлению b_2 . Таким образом, симметрия (включая спиновое состояние) полученной двухэлектронной функции — 1B_2 .

В расчетах методом СІ волновую функцию записывают в виде линейной комбинации детерминантов, построенных из спин-орбиталей. Перед построением матрицы оператора Гамильтона проводят преобразование двухэлектронных интегралов от атомного к молекулярно-орбитальному базису. Это преобразование обычно занимает большую часть времени расчета.

17.3. Многоконфигурационные методы самосогласованного поля

Многоконфигурационные методы самосогласованного поля (MultiConfiguration Self-Consistent Field — MCSCF) предполагают одновременную оптимизацию как молекулярных орбиталей, так и коэффициентов разложения по конфигурациям. На заключительном этапе расчета, как правило, проводят расчет методом СІ или согласно теории возмущений с новыми оптимизированными МО. Таким образом, метод может быть использован для решения следующих задач:

1) расчет основного состояния или какой-либо точки на одной из потенциальных поверхностей в случае наличия вырождения или почти вырождения;

2) расчет энергий нескольких низших состояний.

Обычно проводят оптимизацию МО для многоконфигурационной функции основного состояния. Возможны и другие варианты расчета, например оптимизация МО для функции одного из возбужденных состояний. Таким образом, для каждого из электронных состояний системы можно получить свой, оптимальный набор орбиталей. Орбитали, входящие в разные наборы, будут вообще говоря, взаимно неортогональны, что создает существенные трудности для расчета, например, дипольных матричных элементов перехода. Поэтому можно использовать такой прием: построить МО, в среднем оптимальные для нескольких электрон-

ных состояний. Это достигается усреднением (с заданными весами) матриц плотности второго порядка, соответствующих волновым функциям рассчитываемых состояний.

На ранних стадиях разработки метода делались многочисленные попытки построить одноэлектронные операторы для метода MCSCF, аналогичные по смыслу оператору Фока. Однако практика показала бесперспективность такого подхода. В настоящее время разработаны методы оптимизации орбиталей и коэффициентов CI, основанные на прямой минимизации полной энергии с использованием различных подходов, основанных, как правило, на методе Ньютона — Рафсона.

Рассмотрим процедуру оптимизации орбиталей на простейшем примере волновой функции Хартри — Фока, когда в активное пространство входит всего один детерминант Φ_0 . Будем последовательно варьировать занятые орбитали, примешивая к ним виртуальные орбитали:

$$\varphi'_i = \varphi_i \cos \theta + \varphi_a \sin \theta.$$

Предполагаем, что угол θ — малая величина. Для того чтобы сохранить ортогональность орбитального набора, необходимо преобразовать и вакантную орбиталь φ_a :

$$\varphi'_a = \varphi_a \cos \theta - \varphi_i \sin \theta.$$

Это преобразование можно записать в матричной форме

$$(\varphi'_i \varphi'_a) = (\varphi_i \varphi_a) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

или

$$\varphi' = \varphi \mathbf{U},$$

где \mathbf{U} — матрица некоторого преобразования.

Эта матрица будет унитарной, если

$$\mathbf{U}^+ = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}.$$

Поэтому для расчета полной энергии с новыми МО следует в детерминанте Φ'_0 в столбце из функций φ'_i представить последние в виде

$$\varphi'_i = \varphi_i \cos \theta + \varphi_a \sin \theta,$$

а в детерминанте Φ_0^* функции φ'_i^* — в виде

$$\varphi_a^{*'} = \varphi_a^* \cos \theta - \varphi_i^* \sin \theta.$$

В результате, используя правило преобразования определителя при замене функций в столбце на сумму или разность других функций, получаем

$$\begin{aligned} \int \Phi_0^{*'} \hat{H} \Phi'_0 d\tau &= \int (\Phi_0^* \cos \theta + \varphi_{i \rightarrow a}^* \sin \theta) \hat{H} (\Phi_0 \cos \theta + \varphi_{i \rightarrow a} \sin \theta) d\tau = \\ &= \cos^2 \theta \int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 d\tau + \sin^2 \theta \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \\ &\quad + \cos \theta \sin \theta \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right]. \end{aligned}$$

При таком преобразовании нормировка детерминантной функции Φ'_0 будет обеспечена

$$\begin{aligned} \int \Phi_0^{*'} \Phi'_0 d\tau &= \int (\Phi_0^* \cos \theta + \varphi_{i \rightarrow a}^* \sin \theta) (\Phi_0 \cos \theta + \varphi_{i \rightarrow a} \sin \theta) d\tau = \\ &= \cos^2 \theta \int \Phi_0^* \Phi_0 d\tau + \sin^2 \theta \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \\ &\quad + \cos \theta \sin \theta \left[\int \Phi_0^* \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \Phi_0 d\tau \right] = 1. \end{aligned}$$

Здесь учтена нормировка функций Φ_0 , $\varphi_{i \rightarrow a}$ и их взаимная ортогональность.

При малых углах поворота θ с точностью до членов первого порядка малости вариация полной энергии равна

$$\begin{aligned} \delta E &= \int \Phi_0^{*'} \hat{H} \Phi'_0 d\tau + \int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_0 d\tau = \sin \theta \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right] = \\ &= x \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right], \end{aligned}$$

где x — малый параметр преобразования (смещения) орбиталей.

Производная вариации (а следовательно, и полной энергии) по этому параметру равна

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \left[\int \Phi_0^* \hat{H} \varphi_{i \rightarrow a} d\tau + \int \varphi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau \right]. \quad (17.4)$$

Условием минимума полной энергии является равенство нулю выражения в правой части формулы (17.4). Если Φ_0 — самосогласованная функция Хартри — Фока, то равенство (17.4) соответствует теореме Бриллюена: не имеется отличных от нуля матричных элементов между функцией основного состояния и любой однократно возбужденной конфигурацией. Для достижения само-

согласования достаточно провести варьирование путем смешивания всех занятых МО со всеми виртуальными МО.

Очевидно, что все предыдущие рассуждения имеют силу и для многодетерминантной функции Φ_0 . Однако если в случае хартрифоковской функции имеет смысл смешивать занятые орбитали только с виртуальными МО, то в методе MCSCF возможно смешивать орбитали разного типа. В этом случае равенство (17.4) соответствует обобщенной теореме Бриллюэна, а выполнение равенства

$$\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{q \rightarrow p} d\tau + \int \Phi_{q \rightarrow p}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau = 0$$

является признаком достижения самосогласования.

Наиболее эффективными процедурами прямой минимизации являются те, которые основаны на методе Ньютона — Рафсона. В одномерном случае можно записать энергию как функцию координаты x . Если ограничиться гармоническим приближением, полагая, что минимуму энергии соответствует точка x_0 , получим

$$E(x) = E(x_0) + \frac{h}{2}(x - x_0)^2.$$

Задача заключается в том, чтобы найти значение x_0 . Первая и вторая производные в точке x равны

$$\frac{\partial E(x)}{\partial x} = h(x - x_0),$$

$$\frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2} = h.$$

Решение находим за «один шаг»:

$$x_0 = x - \frac{\partial E(x)}{\partial x} / \frac{\partial^2 E(x)}{\partial x^2}. \quad (17.5)$$

Гармоническое приближение достаточно хорошо только в непосредственной окрестности точки минимума. Поэтому в реальных ситуациях, где зависимость является более сложной, решение (17.5) приводит лишь к некоторой новой точке, которая скорее всего будет ближе к точке минимума, чем исходная точка. Повторяя этот процесс и стартуя каждый раз с новой точки, полученной по уравнению (17.5), можно найти точку минимума с любой заданной точностью. Процесс, основанный на методе Ньютона — Рафсона, сходится квадратично — невязка (ошибка) для итерации n является квадратичной функцией ошибки на итерации $(n - 1)$.

В многомерном случае набор первых производных энергии по координатам образует вектор \vec{G} — градиент, а набор вторых производных — матрицу \mathbf{H} , называемую *гессианом*. В методе MCSCF берут производные по параметрам смешения молекулярных орбиталей x_{pq} (параметрам вращений). Процесс основан на итерационном решении (17.5), которое в многомерном случае имеет вид

$$X_0 = X - \vec{G}\mathbf{H}^{-1}.$$

Как описано выше, нахождение градиента сводится к вычислению матричных элементов

$$\int \Phi_0^* \hat{H} \Phi_{i \rightarrow a} d\tau, \quad \int \Phi_{i \rightarrow a}^* \hat{H} \Phi_0 d\tau,$$

расчет которых проводят по правилам вычисления матричных элементов между детерминантами. Формулы для расчета гессиана имеют более сложную структуру, но также выражены через матричные элементы гамильтонiana. На практике используют различные приближенные варианты метода Ньютона — Рафсона, описание которых выходит за рамки данного пособия.

Наибольшее распространение в практике расчетов получил вариант метода MCSCF, называемый *полным конфигурационным взаимодействием в активном пространстве* (Complete Active Space Self Consistent Field — CASSCF). В этом методе все орбитали делятся на три группы:

- 1) неактивные орбитали;
- 2) активные орбитали (будем обозначать их индексами i, j);
- 3) внешние орбитали, называемые также вторичными или виртуальными (индексы a, b).

Орбитали произвольного типа будем обозначать индексами p, q .

Неактивные орбитали — это дважды занятые МО, входящие во все детерминантные функции конфигурационного базиса. Неактивные орбитали заняты $2M$ электронами, где M — число неактивных МО. Остальные электроны распределены всеми возможными способами по активным орбиталям, которые выбирают из занятых и виртуальных орбиталей, полученных в расчете методами самосогласованного поля. Таким образом, в активном пространстве проводится полный расчет конфигурационного взаимодействия (Complete CI). Все активные орбитали считаются занятыми, причем заселенности этих орбиталей могут иметь нецелочисленные значения и лежат в пределах от нуля до двух. Внешние орбитали остаются вакантными, они не входят ни в один из детерминантов конфигурационного базиса.

Метод CASSCF представляет собой расширение метода ССП для случаев, когда наблюдается вырождение или почти вырождение состояний. При этом в максимальной степени сохраняется

концептуальная простота метода Хартри — Фока. В частности, общим является деление на занятые и незанятые орбитали, хотя число конфигураций, построенных в пространстве занятых (неактивных и активных) орбиталей, больше единицы. Расчет можно рассматривать как полный в пространстве конфигураций, генерируемом занятymi орбиталями. Движение электронов, находящихся на активных орбиталях, происходит в поле, порождаемом электронами как на неактивных, как правило, дважды занятых МО, так и на активных МО. Очевидно, что неактивные орбитали следует выбирать таким образом, чтобы они не вносили вклада в эффекты, связанные со статическими корреляциями. Выбор же активных орбиталей полностью определяет многодетерминантную функцию метода CASSCF. Число конфигураций в такой функции резко возрастает при увеличении числа активных орбиталей. Хотя технически расчеты с 10—12 такими МО в настоящее время не приводят к существенным трудностям, следует иметь в виду, что метод CASSCF не рассчитан на учет динамических корреляций. Как и в методе ССП, задача заключается в построении функции нулевого приближения, которая может служить хорошей основой для дальнейших уточнений. Эта цель часто достигается путем использования относительно небольшого числа активных орбиталей. Для учета динамических корреляций можно воспользоваться методами многодетерминантной теории возмущений (см. далее) или многосылочного конфигурационного взаимодействия (Multireference Configuration Interaction — MRCI).

17.4. Метод связанных кластеров

Метод *связанных кластеров* (Coupled Clusters — CC) отличается от метода СІ способом построения волновой функции, которую также записывают в виде линейной комбинации детерминантных функций. В методе СІ возбужденные конфигурации получают действием на ссылочную функцию операторов возбуждения \hat{C}_i , где i — кратность возбуждения:

$$\hat{C}_1 = \sum_{i,a} c_i^a \hat{t}_i^a; \quad \hat{C}_2 = \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \dots \quad (17.6)$$

Результат действия этих операторов на ссылочную функцию Φ_0 можно представить следующим образом:

$$(\hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots) \Phi_0 = \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i>j} \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (17.7)$$

Напомним, что коэффициенты при конфигурациях являются параметрами, определяемыми вариационным методом.

В методе связанных кластеров оператор возбуждения записывают в экспоненциальной форме

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = (1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots) |\Phi_0\rangle,$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots,$$

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a \hat{t}_i^a, \quad \hat{T}_2 = \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab}, \dots$$

Операторы возбуждения \hat{T}_i действуют на детерминантные функции точно так же, как операторы \hat{C}_i . Обычно параметры t_i^a , t_{ij}^{ab} , ... называют амплитудами. Как и в методе СІ, классификацию проводят по кратностям возбуждений, включаемых в оператор \hat{T} . Так, если $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$, говорят о методе связанных кластеров с учетом однократных (Single) и двукратных (Double) возбуждений (CCSD). Если включены только двукратные возбуждения, то такой вариант обозначают CCD и т. д. Однако в отличие от метода СІ, вследствие экспоненциальной записи оператора \hat{T} в действительности функция метода СС содержит конфигурации, соответствующие возбуждениям более высокой кратности, чем включенные в оператор \hat{T} . Так, для $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ имеем

$$\begin{aligned} |\Psi_{CC}\rangle &= e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2 + \dots) |\Phi_0\rangle = \\ &= \left[1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1 \hat{T}_1 + 2\hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_2 \hat{T}_2) + \dots \right] |\Phi_0\rangle = \\ &= |\Phi_0\rangle + \sum_{i,a} t_i^a |\Phi_i^a\rangle + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,a} \sum_{j,b} t_i^a t_j^b |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,a} \sum_{j>k, b>c} t_i^a t_{jk}^{bc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (17.8)$$

Как видно, помимо одно- и двукратно возбужденных конфигураций в функцию метода CCSD входят и конфигурации, получаемые путем трех-, четырехкратных и более высокой кратности возбуждений. Очевидно, максимальная кратность возбуждений ограничена числом электронов в системе.

Экспоненциальная форма представления оператора возбуждений имеет еще одно важное следствие. Если система состоит из двух невзаимодействующих фрагментов (молекул) А и В, то пол-

ная волновая функция метода связанных кластеров является произведением функций СС этих молекул

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B = e^{\hat{T}_A} |\Phi_0\rangle^A e^{\hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^B = |\Psi_{CC}\rangle^A |\Psi_{CC}\rangle^B,$$

а энергия равна сумме энергий невзаимодействующих фрагментов (так называемое свойство согласованности по размеру). Функция метода CI в этом случае выглядит следующим образом:

$$\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}_A + \hat{C}_B) |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B,$$

и энергия не равна сумме энергий невзаимодействующих фрагментов.

Сопоставляя формулы (17.7), (17.8) можно сделать вывод, что должно быть определенное соответствие между коэффициентами функции CI и амплитудами функции СС. Покажем это на простейшем примере двухэлектронной системы с двумя атомными базисными функциями. В приближениях CISD и CCSD функции имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{CCSD} &= \left[1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} (\hat{T}_1)^2 \right] |\sigma_g\alpha \sigma_g\beta| = \\ &= |\sigma_g\alpha \sigma_g\beta| + \\ &+ t_1 |\sigma_g\alpha \sigma_u\beta| + t_1 |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta| + \\ &+ t_2 |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta| + \frac{1}{2} t_1^2 |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta| + \frac{1}{2} t_1^2 |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta| = \\ &= |\sigma_g\alpha \sigma_g\beta| + \sqrt{2} t_1 \frac{|\sigma_g\alpha \sigma_u\beta| + |\sigma_u\alpha \sigma_g\beta|}{\sqrt{2}} + (t_2 + t_1^2) |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta|, \end{aligned}$$

$$\Psi_{CISD} = |\sigma_g\alpha \sigma_g\beta| + C_1 \frac{|\sigma_g\alpha \sigma_u\beta| + |\sigma_u\alpha \sigma_g\beta|}{\sqrt{2}} + C_2 |\sigma_u\alpha \sigma_u\beta|.$$

Здесь использована так называемая промежуточная нормировка (коэффициент при ссылочной конфигурации равен единице). Из приведенных равенств следует, что

$$C_1 = \sqrt{2} t_1; \quad C_2 = t_2 + t_1^2.$$

Расчеты молекулярного иона HeH^+ (в минимальном базисе STO-6G, что позволяет точно рассмотреть задачу в приближении полного конфигурационного взаимодействия) приводят к

следующим значениям коэффициентов C_i и t_i : $C_1 = -0,016409$; $C_2 = -0,064232$; $t_1 = -0,011603$; $t_2 = -0,064367$. Легко проверить, что эти значения удовлетворяют приведенным соотношениям между C_i и t_i . Отметим, что оба метода дают одинаковую энергию $-2,875263$ а.е.

К настоящему времени разработан ряд процедур для расчета амплитуд метода СС, мы опишем лишь в общих чертах одну из них.

Уравнение для собственных значений функции СС имеет вид

$$(\hat{H} - E) |\Psi_{CC}\rangle = 0.$$

Здесь E — полная энергия метода СС. Умножим это равенство слева на Φ_0^* и проведем интегрирование по электронным координатам

$$\int \Phi_0^* (\hat{H} - E) \Psi_{CC} d\tau \equiv \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle = 0.$$

Выразим $|\Psi_{CC}\rangle$ через оператор возбуждений и ссылочную функцию Φ_0 , в качестве которой обычно используют функцию метода Хартри — Фока:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Phi_0 \rangle + \\ &+ \langle \Phi_0 | \hat{H} | \hat{T}_3 \Phi_0 \rangle + \dots - E \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle - E \langle \Phi_0 | \hat{T}_1 \Phi_0 \rangle - \dots = \\ &= E_{HF} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle - E = 0. \end{aligned} \quad (17.9)$$

Здесь учтено, что матричные элементы между функцией ССП и однократно возбужденными конфигурациями, так же как и матричные элементы между детерминантными функциями, отличающимися более чем двумя спин-орбитальми, равны нулю; кроме того, все возбужденные конфигурации ортогональны к Φ_0 . Используя правила Слэттера для матричных элементов между детерминантными функциями, получаем

$$E_{HF} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = E_{HF} + \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} (ab | ij) = E = E_{HF} + E_{cor}.$$

Отсюда следует, что энергия корреляции равна

$$E_{cor} = \sum_{i>j} \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} (ab | ij).$$

Заменяя в уравнении (17.9) $\langle \Phi_0 |$ на $\langle \Phi_i^a |$, $\langle \Phi_{ij}^{ab} |$, ..., получаем цепочку уравнений для нахождения амплитуд:

$$\langle \Phi_i^a | \widehat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle = 0,$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \widehat{H} - E | \Psi_{CC} \rangle = 0,$$

...

В эти уравнения в качестве коэффициентов при неизвестных (t_i^a , t_{ij}^{ab} , ...) входят разности энергий МО и комбинации двухэлектронных интегралов. Уравнения решают итерационно до достижения заданной точности*. На практике обычно используют метод связанных кластеров в приближении CCSD, однако часто тройные (Triple) возбуждения включают в расчет, учитывая их методом теории возмущений (такой вариант обозначают CCSD(T)).

Отметим, наконец, название метода связано с тем, что функцию Ψ_{CC} можно рассматривать как результат замены группы орбиталей в ссылочной конфигурации (например, ϕ_i, ϕ_j) на *кластерную* функцию f_{ij} , описывающую корреляцию между электронами на этих орбиталях**.

17.5. Метод многочастичной теории возмущений

Один из способов учета электронной корреляции — использование теории возмущений. Рассмотрим метод Мёллера—Плессе (MPn, где n — наивысший порядок теории возмущений, использованный в расчете).

Прежде всего необходимо выбрать функцию, энергию нулевого приближения и оператор возмущения. В качестве функции нулевого приближения берут функцию, полученную методом Хартри—Фока (Ψ_{HF}). При указанном выборе волновой функции нулевого приближения естественно принять в качестве оператора возмущения \widehat{W} флукуционный потенциал $F(r)$ (см. выше). Этот оператор удобно записать в виде

$$\widehat{W} = \widehat{H} - \sum_i^N \widehat{F}_i,$$

* Достаточно подробно, хотя и в несколько ином контексте, эта методика описана в статье: Pople J., Head-Gordon M., Raghavachari K. // J. Chem. Phys. — 1987. — V. 87. — P. 5968.

** Подробный обзор по методу связанных кластеров см.: Crawford T. D., Schaefer H. F. // Reviews in Computational Chemistry. V.14 / eds K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd. — N.Y.: Wiley and Sons, 2000.

где N — число занятых орбиталей, а гамильтониан невозмущенной задачи — в виде

$$\widehat{H}_0 = \sum_i^N \widehat{F}_i.$$

Все детерминантные функции Ψ_Q , полученные из хартри-Фокской путем замены орбиталей в Ψ_{HF} , являются собственными функциями \widehat{H}_0 :

$$\widehat{H}_0 \Psi_Q = E_Q \Psi_Q.$$

Энергия нулевого приближения равна сумме орбитальных энергий

$$E^{(0)} = \sum_i^N \varepsilon_i.$$

Сумма энергии нулевого приближения и поправки к энергии первого порядка равна энергии, полученной в расчете методом Хартри—Фока:

$$\begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \langle \Psi_{HF} | \widehat{H}_0 | \Psi_{HF} \rangle + \langle \Psi_{HF} | \widehat{W} | \Psi_{HF} \rangle = \\ &= \left\langle \Psi_{HF} \left| \sum_i^N \widehat{F}_i \right| \Psi_{HF} \right\rangle + \left\langle \Psi_{HF} \left| \widehat{H} - \sum_i^N \widehat{F}_i \right| \Psi_{HF} \right\rangle = \\ &= \left\langle \Psi_{HF} \left| \widehat{H} \right| \Psi_{HF} \right\rangle = E_{HF}. \end{aligned}$$

Поправка второго порядка к энергии рассчитывается по обычной формуле теории возмущений

$$E^{(2)} = - \sum_Q \frac{\left| \langle \Psi_{HF} | \widehat{W} | \Psi_Q \rangle \right|^2}{E_Q - E_{HF}}.$$

Все матричные элементы, соответствующие однократным возбуждениям, согласно теореме Бриллюэна равны нулю. В знаменателе все члены положительные, так как функции Ψ_Q получены путем замены занятых орбиталей в Ψ_{HF} на виртуальные. Поэтому поправка второго порядка к энергии всегда отрицательная, и расчет с использованием метода MP2 всегда приводит к понижению энергии. Метод теории возмущений Мёллера—Плессе невариационный, поэтому предугадать поведение энергии при включе-

ния поправок более высоких порядков (MP3, MP4) невозможно. На практике при оптимизации геометрии с учетом корреляций используют метод MP2, а уточнение энергии после оптимизации геометрии проводят методом MP4.

Разработан также вариант метода MP2 для расчета с многоконфигурационными функциями нулевого приближения. В реализованных методиках многодетерминантные функции нулевого приближения получают методом CASSCF. Оператор \hat{H}_0 строят как сумму некоторых одноэлектронных операторов, после чего путем прямой минимизации полной энергии получают волновые функции первого порядка, с которыми и рассчитывают поправки второго порядка к энергии. Таким образом, в рамках теории возмущений можно получить одновременно энергии нескольких состояний, что очень удобно, в частности для расчета электронных спектров молекул.

17.6. Сравнение методов, учитывающих корреляционные эффекты

Подведем некоторые итоги рассмотрения многоконфигурационных методов учета корреляционных эффектов.

1. Размер конфигурационного базиса чрезвычайно быстро растет с увеличением числа базисных функций. Особенно хорошо это видно в случае метода полного конфигурационного взаимодействия. Для молекул с числом атомов, большим 4–5, этот метод не может быть использован в рутинных расчетах. Разумно ограничиться приближением CISD, но как видно из рис. 17.3, та же степень учета корреляционной энергии можно обеспечить, используя метод теории возмущений, который требует гораздо меньше времени и машинных ресурсов. Недостатком этого метода является то, что он применим в основном для оценки корреляционной энергии основного состояния. Расчеты энергий возбужденных состояний методом CASSCF/MP2 для получения достаточно надежных результатов требуют использования больших базисов и высоких параметров вычислительной техники. Метод CI позволяет не только рассчитать энергию возбужденных состояний, но и проанализировать структуру волновых функций, в том числе и для основного состояния, что особенно важно в случае наличия вырождения или почти вырождения.

2. Метод связанных кластеров дает значения энергии корреляции, весьма близкие к полученным в расчете методом полного КВ. Приближение CCSD характеризуется лучшими значениями энергии корреляции, чем метод CISD. Это объясняется тем, что в методе связанных кластеров в волновой функции учитываются возбуждения большей кратности, чем это «заявлено». Однако ме-

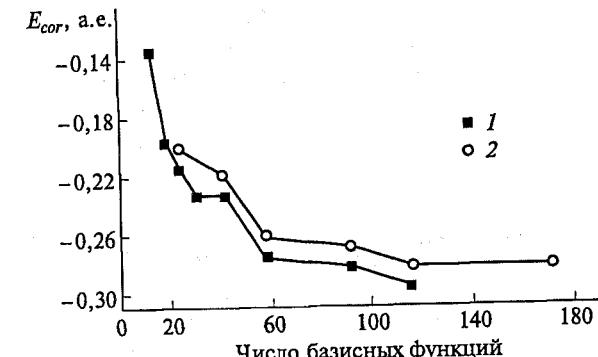


Рис. 17.3. Зависимость энергии корреляции для молекулы воды от числа базисных функций:

1 — результаты расчета методом CCSD(T); 2 — методом MP2

тод связанных кластеров требует больших ресурсов памяти, что ограничивает его использование относительно небольшими молекулами.

3. Как видно из рис. 17.3, наиболее широко используемые в расчетах базисы умеренных размеров (6-31G, 6-31G*) дают всего около 50–60 % полной энергии корреляции, которая в случае молекулы воды составляет приблизительно –0,3 а.е. (около 200 ккал/моль). Более широкие базисы (типа cc-pvTZ), дающие хорошие оценки энергии корреляции, практически не могут быть использованы в массовых расчетах.

4. К методам, учитывающим эффекты электронной корреляции, относится также метод функционала плотности, подробно описанный в гл. 18.

Контрольные задания

- Относятся ли метод конфигурационного взаимодействия и метод связанных кластеров к вариационным?
- Какие параметры являются варьируемыми в многоконфигурационных методах ССП?
- Как изменится энергия основного состояния при расчете методом CI с учетом только однократно возбужденных конфигураций?
- В чем заключается метод (приближение) полного конфигурационного взаимодействия?
- На с. 236 приведена симметризованный функция для синглетного состояния молекулы пиридина, соответствующего возбуждению с орбитали $\phi_{19}(a_1)$ на орбиталь $\phi_{22}(b_2)$. Постройте симметризованный функцию для соответствующего триплетного состояния ($M_S = 0$).

МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

18.1. Общая характеристика

Метод функционала плотности (Density Functional Theory — DFT) стал особенно популярным в последние годы, хотя его основная идея — зависимость свойств атомов или молекул от распределения электронной плотности в этих системах — была высказана еще в конце 1920-х гг. в работах Л. Томаса и Э. Ферми. Метод Томаса—Ферми с определенным успехом применялся при расчетах электронной структуры атомов.

Действительно, полная энергия молекулы содержит в качестве основного слагаемого электростатическое взаимодействие электронов между собой и ядрами. Оба этих вклада могут быть прямо выражены через электронную плотность ($\rho(\vec{r})$).

В методе Томаса—Ферми (1927) функционалы кинетической и потенциальной энергий были представлены в следующей форме:

$$T = C_F \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r},$$

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}',$$

где \vec{r}, \vec{r}' — координаты электронов; $C_F = (3/10)(3\pi^2)^{2/3} = 2,8712$.

Позднее Дж. Слэтером была предложена формула для расчета обменной энергии, согласно которой одноэлектронный обменный потенциал $V_{X\alpha}(\vec{r})$ в некоторой точке пропорционален плотности для электронов с данной проекцией спина (\uparrow или \downarrow) в степени 1/3:

$$V_{X\alpha\uparrow}(\vec{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right)^{1/3}; V_{X\beta\downarrow}(\vec{r}) = 6\alpha \left(\frac{3}{4\pi} \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \right)^{1/3}. \quad (18.1)$$

Числовой множитель α согласно различным оценкам лежит в пределах от 2/3 до 1.

Однако теоретическая база метода появилась лишь в 1964 г., когда была опубликована теорема Хоэнберга—Кона*. Согласно этой

теореме электронная плотность $\rho(\vec{r})$ основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале $V_{\text{внеш}}$, однозначно (т.е. с точностью до некоторой несущественной постоянной) определяет этот потенциал. Поскольку электронная плотность определяет также число частиц в системе, она дает полный гамильтониан системы.

Таким образом, электронная плотность определяет все свойства, получаемые путем решения уравнения Шредингера, а ожидаемое значение любой наблюдаемой (физической) величины L для системы в основном состоянии представляет собой функционал точной (правильной, истинной) электронной плотности основного состояния

$$\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = L[\rho(\vec{r})].$$

Это утверждение относится и к гамильтониану системы, т.е. полная энергия может быть представлена как функционал электронной плотности $\rho(\vec{r})$.

Рассмотрим более подробно, что собственно следует из теоремы Хоэнберга—Кона. Источником внешнего потенциала в молекулярной системе являются атомные ядра, а создаваемый ими потенциал определяется их расположением. Из формулировки теоремы видно, что не только положение атомных ядер обуславливает распределение электронной плотности в молекуле (получаемое при решении, например, уравнений Хартри—Фока, в которые в явном виде входит взаимодействие электронов с ядрами), но и само расположение атомных ядер может быть найдено исходя из функции $\rho(\vec{r})$.

На теореме Хоэнберга—Кона базируется разработанная У. Коном и Л. Шэмом вычислительная схема, известная как уравнения Кона—Шэма*. Вывод уравнений Кона—Шэма основан на вариационном принципе и требует некоторых предварительных преобразований (в которых мы для простоты записи опустим указания на то, что рассматриваемые вклады в полную энергию, как и сама полная энергия, являются функционалами электронной плотности).

Представим точную полную энергию (E_{ex}) и полную энергию метода Хартри—Фока (E_{HF}) в виде сумм кинетической и потенциальной энергий

$$E_{ex} = T + V,$$

$$E_{HF} = T_0 + V_H + V_x,$$

* Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. B. — 1964. — V. 136. — P. 864.

* Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. — 1965. — V. 140. — P. 1133.

где V_H , V_x — энергия электрон-электронного взаимодействия без учета обменного взаимодействия и с учетом обменного вклада соответственно.

Поскольку точная потенциальная энергия включает помимо V_H и V_x еще и энергию корреляции V_{cor} , то видно, что

$$V_{cor} = T - T_0.$$

Здесь необходимо пояснение. Полученное равенство, хотя и является несколько неожиданным, отражает тот факт, что точное значение кинетической энергии соответствует коррелированному движению электронов, а T_0 — кинетическая энергия метода Хартри—Фока — независимому движению невзаимодействующих электронов, что видно из выражения для оператора полной энергии метода Хартри—Фока (см. гл. 15). Поскольку функционал кинетической энергии, дающий точное значение кинетической энергии $T[\rho(\vec{r})]$ неизвестен, желательно воспользоваться функционалом $T_0[\rho(\vec{r})]$ для невзаимодействующих электронов. Для таких электронов, движущихся в заданном внешнем потенциале $V(\vec{r})$, вариационный принцип принимает вид

$$E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E. \quad (18.2)$$

Выражение (18.2) должно быть стационарно по отношению к таким вариациям плотности, при которых сохраняется полное число электронов:

$$\delta E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int \tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} \{V(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})]\}_{\tilde{\rho}=\rho} - \epsilon\} = 0,$$

где $\frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\vec{r})} T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})]$ — функциональная производная, определяющая

изменение функционала $\int T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})]d\vec{r}$ при варьировании $\tilde{\rho}(\vec{r})$. Лагранжев множитель ϵ обеспечивает сохранение числа частиц.

Функциональная производная определяется следующим образом:

$$\delta F[f(x)] = F[f(x) + \delta f(x)] - F[f(x)] = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x)dx.$$

Функция $\tilde{\rho}(\vec{r})$ — точная плотность основного состояния для заданного потенциала; $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2$. Одночастичные волновые функции являются решениями уравнений

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V(\vec{r}) - \epsilon_j \right) \phi_j(\vec{r}) = 0,$$

которые описывают состояния рассматриваемых невзаимодействующих (по условию) частиц, движущихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$.

Функционал для взаимодействующих частиц с учетом обменных взаимодействий может быть построен аналогично выражению (18.2) с использованием функционала кинетической энергии для невзаимодействующих частиц. Поскольку, как было показано выше, энергия корреляции определяется разностью между точной кинетической энергией и кинетической энергией в приближении невзаимодействующих частиц, то для построения такого функционала добавим в (18.2) так называемый функционал обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})]$, что приводит к вариационному принципу

$$E_{V(\vec{r})}[\tilde{\rho}(\vec{r})] = \int V(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + T_0[\tilde{\rho}(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \geq E. \quad (18.3)$$

Варьируя функционал, входящий в выражение (18.3), получаем одночастичное уравнение (уравнение Кона—Шэма), которое формально совпадает с уравнением для невзаимодействующих частиц, движущихся в эффективном потенциале V_{ef} , который, однако, включает взаимодействие между частицами:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{ef}(\vec{r}) - \epsilon_j \right] \phi_j(\vec{r}) = 0.$$

Здесь

$$V_{ef}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\tilde{\rho}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + E_{xc}(\vec{r});$$

$E_{xc}(\vec{r})$ — локальный обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределения плотности:

$$E_{xc}(\vec{r}) = \int f_{xc}(\rho(\vec{r}))d\nu,$$

где $f_{xc}(\rho(\vec{r}))$ — функция от электронной плотности, вид которой должен быть еще определен (вид некоторых функций $f_{xc}(\rho(\vec{r}))$ будет приведен далее).

Как и ранее, плотность рассчитываем по формуле

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\vec{r})|^2.$$

Обменно-корреляционный потенциал можно записать через электронную плотность в виде

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}.$$

В такой форме записи неявно отражено то, что обменная энергия и энергия корреляции носят существенно нелокальный характер, т. е. зависят от поведения электронной плотности не только в точке r , но и в ближайших областях пространства.

Самое простое приближение — приближение локальной плотности (Local Density Approximation — LDA) получается, если пре-небречь этой зависимостью и считать, что ϵ_{xc} зависит только от плотности в данной точке. Это приближение является точным для однородного электронного газа.

Приближением более высокого порядка является обобщенное градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation — GGA):

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}\{\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})\} d\vec{r},$$

в котором учитывается изменение плотности при переходе к соседним точкам.

Обычно потенциал $E_{xc}[\rho]$ записывают в виде суммы двух со-ставляющих: обменного $E_x[\rho]$ и корреляционного $E_c[\rho]$ функционалов. Приведем список некоторых наиболее часто используемых функционалов (табл. 18.1).

Обменные и корреляционные потенциалы определяют исходя из результатов расчетов для однородного электронного газа различной плотности (в том числе с варьируемым соотношением между плотностями электронов с различной проекцией спина) или путем подгонки эмпирических параметров. В качестве примера приведем обменный функционал Беке, в котором вводится поправка к функционалу для однородного электронного газа

$$E_{xc}[\rho] = \int [C_x + f(s(\vec{r}))] \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r},$$

где $s(r) = \frac{|\nabla\rho|(\vec{r})}{\rho^{4/3}(\vec{r})}$ — безразмерный градиент.

Функция $f(s(\vec{r}))$ имеет следующий вид:

$$f(s(\vec{r})) = \frac{\beta(s(\vec{r}))^2}{1 + 6\beta s(\vec{r}) \sin h^{-1} s(\vec{r})}.$$

Значение параметра β ($\beta = 0,0042$) было определено с использованием результатов расчетов методом Хартри—Фока для атомов

Таблица 18.1

Функционалы плотности в приближениях LDA и GGA

Функционал	Приближение	Вид функционала	Обозначение	Литература
Обменный	LDA	Функционал Слэтера (см. формулу (18.1))	S	—
	GGA	Функционалы Беке	B86, B88	Becke A.D. // J. Chem. Phys. — 1986. — V. 84. — P. 4524 Becke A.D. // Phys. Rev. A. — 1988. — V. 38. — P. 3098
		Функционалы Пердью—Янга	PW86, PW91	Perdew J. P., Wang Y. // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 33. — P. 8800; 1992. — V. 46. — P. 6671
Корреляционный	LDA	Функционал Воско—Вилка—Нусера	VWN	Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. — 1980. — V. 58. — P. 1200
	GGA	Функционал Пердью	P86	Perdew J. P. // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 33. — P. 8822
		Функционал Ли—Янга—Парра	LYP	Lee C., Yang W., Parr R. G. // Phys. Rev. B. — 1988. — V. 37. — P. 785

шести благородных газов — от гелия до радона. Качество подгонки параметров демонстрируют следующие данные: для гелия обменная энергия равна $-1,0269$ а. е. по Хартри—Фоку, $-1,0257$ а. е. по Беке; для неона соответственно $-12,126$ и $-12,148$ а. е. Обменная энергия, рассчитанная по Слэтеру, сильно отличается от приведенных значений: $-0,8846$ а. е. для гелия и $-11,043$ а. е. для неона.

В расчетах функционалы, полученные разными авторами, обычно используют в неких сочетаниях, например SVWN — обменный функционал Слэтера с корреляционным функционалом Воско—Вилка—Нусера. Кроме того, сейчас широко используют так называемые гибридные методы, в которые входят обменные и корреляционные потенциалы разных типов. Один из наиболее популярных гибридных функционалов — функционал B3LYP:

$$E_{xc} = (1 - a_0) E_x^{\text{LSDA}} + a_0 E_x^{\text{HF}} + a_x \Delta E_x^{\text{B88}} + a_c E_c^{\text{LYP}} + (1 - a_c) E_c^{\text{VWN}},$$

$$a_0 = 0,20, a_x = 0,72, a_c = 0,81,$$

Таблица 18.2

Значения геометрических параметров и колебательных энергий молекулы воды, рассчитанные разными методами

Метод	$E_{\text{полная}}$, а. е.	Длина связи О—Н, нм	Валентный угол, НОН, град	Частота нормального колебания, см ⁻¹			Дипольный момент, Д
				Деформационное	Валентное симметричное	Валентное асимметричное	
RHF	-76,053	0,0941	106,2	1 726	4 243	4 142	2,196
MP2	-76,279	0,0960	103,4	1 640	3 979	3 858	2,259
SVWN	-75,898	0,0971	105,1	1 520	3 819	3 708	2,214
B3LYP	-76,422	0,0962	105,1	1 610	3 894	3 792	2,159
Экспериментальные данные	-76,438	0,0958	104,5	1 648	3 943	3 832	1,854

где ΔE_x^{B88} — градиентная поправка для обменного функционала.

Приведенные значения параметров метода B3LYP были определены путем сравнения расчетных данных с экспериментальными значениями энергий атомизации для 56 соединений.

Приведем данные о качестве расчетов с двумя из наиболее часто используемых функционалов — SVWN и B3LYP (табл. 18.2, базис 6-311++G**).

Все методы, учитывающие корреляционные эффекты, гораздо лучше, чем приближение ССП (RHF), воспроизводят как геометрические параметры молекулы, так и колебательные частоты. Как правило, расчеты дают завышенные значения колебательных частот, исключение составляет функционал SVWN, с помощью которого частоты получаются заметно заниженными.

18.2. Метод Кара — Парринелло

Метод Кара — Парринелло был задуман как метод изучения структуры и динамики очень больших систем, в том числе кристаллов, реакций на поверхности кристаллов. Типичным подходом при решении столь сложной задачи является использование потенциалов, полученных с помощью экспериментальных дан-

ных, т.е. полуэмпирических методов. Обращение к неэмпирическим методам требует многократного построения и диагонализации матриц гамильтониана очень большой полной энергии.

Рассмотрим, например, жидкую фазу, потенциальная энергия которой определяется взаимным расположением молекул. Меняя на каждом шаге случайным образом положение и ориентацию одной частицы, можно путем отбора неприводящих к повышению энергии изменений добиться постепенного достижения равновесного состояния, для которого энергия будет флуктуировать возле некоторого оптимального значения. Однако Р. Кар и М. Парринелло* пришли к выводу, что более эффективным является достижение оптимального значения некоторых выбранных характеристик системы методом молекулярной динамики (МД), в котором рассматривается также кинетическая энергия молекул. Задают исходные положения и скорости всех молекул системы, после чего путем решения соответствующих уравнений движения находят новые положения частиц через заданный временной интервал. Этот процесс повторяют, причем постепенно температуру системы (которая определяет скорости молекул) понижают и в пределе $T \rightarrow 0$ получают искомое оптимальное решение. Новым в подходе Р. Кара и М. Парринелло было то, что волновые функции электронной подсистемы (орбитали) $\psi_i(r)$ и внешние параметры α_v (например, объем системы Ω , размер элементарной ячейки для кристалла) рассматривают как координаты неких фиктивных частиц, которым приписываются определенную массу (μ — для волновых функций; μ_v — для внешних параметров). Тогда появляется возможность включить эти частицы в общую систему уравнений движения. Таким образом, оптимизация волновых функций и оптимизация положений атомов проводятся одновременно, что и составляет важную особенность метода Кара — Парринелло.

Запишем полную энергию в следующем виде:

$$E[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{\alpha_v\}] = \sum_I \int_{\Omega} d^3 r \psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \psi_i(r) + U[\{\psi_i\}, \{R_I\}, \{\alpha_v\}].$$

Эту энергию рассматривают в качестве потенциала, в котором происходит движение всех «частиц» (ядер, волновых функций, параметров), при этом уравнения движения приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} i\hbar \ddot{\psi}_i(r, t) &= -\delta E / \delta \psi_i^*(r, t) + \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(r, t), \\ M_I \ddot{R}_I &= -\nabla_{R_I} E, \\ \mu_v \ddot{\alpha}_v &= -(\partial E / \partial \alpha_v). \end{aligned} \quad (18.4)$$

* Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. — 1985. — V. 55. — P. 2471.

18.3. Химические концепции в теории функционала плотности

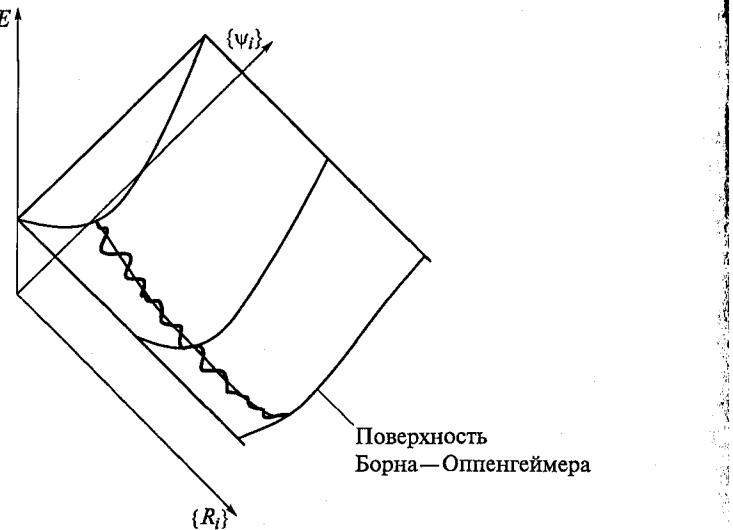


Рис. 18.1. Схематическое изображение динамики системы в расчетах методом Кара—Парринелло. Показано сечение энергии $E[\{\psi_i\}, \{R_i\}]$ при постоянных $\{R_i\}$. Траектория, полученная методом молекулярной динамики (жирная линия), близка к поверхности потенциальной энергии Борна—Оппенгеймера

Здесь Λ_{ik} — лагранжевые множители, вводимые с целью обеспечить ортогональность электронных волновых функций.

Таким образом, будем решать уравнения движения при постепенном понижении температуры. При достижении равновесия имеем $\mu\dot{\psi}_i(r, t) = 0$. Учитывая, что $\delta E / \delta\psi_i^* = \widehat{H}\psi_i^*$, первое из уравнений (18.4) можно представить в виде $\widehat{H}\psi_i = \sum_k \Lambda_{ik}\psi_k$, что с точ-

ностью до унитарного преобразования совпадает с уравнением Кона—Шэма. Таким образом, возможно определение одновременно равновесного положения ядер и волновой функции молекулы. Только после достижения равновесия полученные характеристики приобретают смысл как описывающие реальную систему в конфигурационном пространстве, лежащем на поверхности потенциальной энергии.

Однако задачу можно поставить иным образом: проследить во времени за ходом процесса (например, протекание реакции на поверхности или движение примесного центра в кристалле). При этом путь ядерной подсистемы будет проходить по поверхности потенциальной энергии, весьма близкой к поверхности метода Борна—Оппенгеймера (рис. 18.1).

Теория функционала плотности открывает перед исследователем широкие возможности в проведении расчетов больших систем (в том числе кристаллов). Однако в рамках подхода, основанного на функционале электронной плотности, существует еще одно направление, которое можно назвать «концептуальной теорией функционала плотности». Как выяснилось, аппарат метода DFT позволяет заново рассмотреть основы целого ряда химических концепций и принципов, таких, например, как электроотрицательность, теория мягких и жестких кислот и оснований и др. Обращение к теории функционала плотности позволяет лучше понять природу этих понятий, дать им формализованные определения и, наконец, рассчитать соответствующие величины*.

Рассмотрим некоторые примеры.

В рамках метода DFT запишем вариационный принцип следующим образом:

$$\delta(E - \mu\rho(r)) = 0.$$

Каков смысл лагранжевого множителя μ , роль которого — обеспечить сохранение числа электронов в системе? При заданном внешнем потенциале V множитель μ равен

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial \rho(r)} \right)_V,$$

а изменение полной энергии при условии постоянства внешнего потенциала составляет

$$dE_V = \int \mu \delta \rho(r) dr = \mu \int \delta \rho(r) dr = \mu dN,$$

или

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_V.$$

Хорошо видна аналогия с термодинамическим химическим потенциалом компоненты i в макроскопической системе при температуре T и давлении p :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j (j \neq i)}.$$

* Эти вопросы подробно рассмотрены в обзоре: Geerling P., de Proft F., Langenaeker W. // Chem. Rev. — 2003. — V. 103. — P. 1793.

Таким образом, по существу лагранжев множитель μ — это химический потенциал системы.

Ранее, в 1961 г., Р.П. Ижковский и Дж.Л. Маргрэйв* показали, что полные энергии атомов могут быть записаны в виде полиномов от разности между числом электронов N и зарядом ядра Z :

$$N - Z = n; E = E(N) = an^4 + bn^3 + cn^2 + dn. \quad (18.5)$$

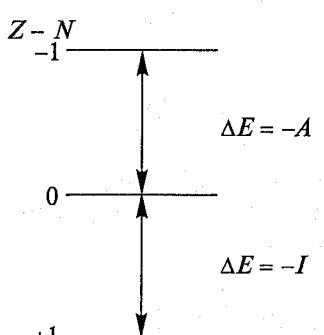
Производную $\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{n=0}$, взятую при $n = 0$, можно рассматривать как меру электроотрицательности атома. Полагая, что энергия E меняется непрерывным образом и дифференцируема, Р.П. Ижковский и Дж.Л. Маргрэйв предложили определить электроотрицательность через эту производную при фиксированном заряде ядра

$$\chi = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right).$$

Поскольку коэффициенты a, b в уравнении малы, то выражение (18.5) можно рассматривать как более общую форму записи определения электроотрицательности по Малликену через энергию ионизации и сродство к электрону:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + A). \quad (18.6)$$

Действительно, вычислим производную $\partial E / \partial N$ при $N = Z$ методом конечных разностей. При переходе от катиона с зарядом $+1$ к аниону с зарядом -1 ($\Delta N = 2$) изменение энергии ΔE равно $-(I + A)$,



откуда и получаем равенство (18.6).

* Iczkovski R.P., Margrave J.L. // J. Am. Chem. Soc. — 1961. — V. 83. — P. 3547.

Из сказанного ясно, что электроотрицательность есть не что иное, как химический потенциал, взятый с обратным знаком.

Однако возникает вопрос: правомерно ли считать дифференцируемой величину, которая для атомов и молекул является целочисленной? Можно показать для основного состояния, что электронная плотность $\rho_\Omega(r)$ некоторой ограниченной, но в остальном произвольной области пространства Ω молекулы, однозначно определяет все свойства как в области Ω , так и в остальных областях молекулы Ω' , а также свойства всей системы в целом. Поэтому малые изменения электронной плотности можно рассматривать как следствие перераспределения электронной плотности внутри молекулы. Уравнение (18.6) не только дает определение электроотрицательности в рамках формализма метода DFT, но и открывает путь к теоретическому расчету этой величины для атомов и функциональных групп и атомов в молекуле.

Обратимся теперь к теории мягких и жестких кислот и оснований. Напомним, что согласно этой теории льюисовские кислоты можно разделить на две группы. К первой группе относят кислоты, атом-акцептор которых положительно заряжен и имеет относительно малый объем (H^+, Li^+, Na^+, Mg^{2+}), ко второй — кислоты с акцептором, имеющим небольшой положительный заряд, но больший объем (Cs^+, Cu^{2+}). Эта классификация по существу основана на поляризуемости атомов (ионов), что позволяет ввести аналогичную классификацию для льюисовских оснований как жестких (NH_3, H_2O, F^-) и мягких (H^-, R^-, R_2S). Согласно принципу, введенному Р.Г. Пирсоном, жесткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Практическая применимость этой концепции осложнена тем, что определение жесткости и мягкости не является однозначным и отнесение новых кислот и оснований к тому или иному классу может оказаться недостаточно обоснованным. Обращение к теории DFT позволяет дать четкое и однозначное определение. Согласно Р.Г. Парру и Р.Г. Пирсону* жесткость определяется по формуле

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 N} \right)_V = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial N} \right)_V,$$

т.е. как вторая производная энергии по числу электронов при заданном внешнем потенциале. Записанная через производную химического потенциала

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_V$$

* Parr R.G., Pearson R.G. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — V. 105. — P. 7512.

жесткость выражает сопротивляемость химического потенциала по отношению к изменению числа электронов. Мягкость S может быть определена как величина, обратная жесткости:

$$S = \frac{1}{2\eta} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_V.$$

Таким образом, теория функционала плотности позволяет корректно описать термохимические свойства основного состояния и геометрическую структуру молекул. Однако этот метод (в том числе его варианты, предназначенные для расчета электронных спектров молекул) приспособлен для работы с однодетерминантными функциями. Между тем зачастую волновая функция имеет более сложную природу (например, является суперпозицией функций, соответствующих различным схемам спиновой связи). Особенно это относится к возбужденным состояниям. Очевидно, что в таких случаях метод функционала плотности оказывается неработоспособным. Поэтому он не может заменить подходы, основанные на многодетерминантных представлениях волновых функций.

Контрольные задания

1. В чем заключается приближение локальной плотности?
2. Какие функционалы называют гибридными?
3. Как методом функционала плотности определяют мягкость и жесткость кислот и оснований?
4. При каких дополнительных условиях проводят варьирование электронной плотности методом DFT?

Глава 19 ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

19.1. Общая характеристика

Разработка и развитие полуэмпирических методов расчета молекулярных структур составляет неотъемлемую часть квантовой химии. Эти методы используют как средство для расчета свойств молекул, так и для построения молекулярных моделей. При удачном выборе модели можно объяснять и предсказывать свойства и их изменения в рядах химических соединений. Более того, появляется возможность интерпретации свойств на основе относительно простых качественных концепций.

Первой расчетной схемой в рамках теории молекулярных орбиталей был метод Хюккеля (1931). Этот метод основан на π -электронном приближении, в котором в явном виде рассматривают только валентные π -электроны, а остальные электроны относят к замороженному остову, в поле которого происходит движение π -электронов. Метод предназначен для исследования ненасыщенных углеводородов и включает всего два параметра: кулоновский интеграл α , описывающий энергию $2p_{\pi}$ -электрона атома углерода в поле остова, и резонансный интеграл β , описывающий взаимодействие между орбиталями соседних атомов углерода. При этом атомные орбитали считают ортогональными, т. е. перекрывание между ними не учитывают, так же как и взаимодействие между атомами, не являющимися соседними. Параметры таких атомов, как, например, атомы азота, кислорода выражают через параметры атома углерода. Несмотря на свою простоту, модель Хюккеля оказалась чрезвычайно плодотворной для объяснения устойчивости молекул, их реакционной способности и других свойств. В частности, для циклических систем было сформулировано известное правило « $4n + 2$ ». Успех теории способствовал включению квантовохимического подхода в аппарат теоретической органической химии, а в дальнейшем (в 1950—1960-е гг.) — и биохимии.

В методе Хюккеля межэлектронное взаимодействие в явном виде не учитывается. Это приводит к серьезному упрощению методики расчета, что было существенно в период, когда электронная вычислительная техника либо отсутствовала, либо находилась в состоянии становления. Успех этого приближения позволил использовать его и в более поздних полуэмпирических методах, таких, как расширенный метод Хюккеля, метод Вольф-

сбера — Гельмгольца, для расчета спектров комплексов переходных металлов.

В расширенном методе Хюкеля используют валентное приближение, т.е. рассматривают только валентные электроны. Диагональные матричные элементы модельного одноэлектронного гамильтониана аппроксимируют взятыми с обратным знаком потенциалами ионизации соответствующих электронов. Недиагональные элементы включают интегралы перекрывания между атомными орбитальными орбиталями. При диагонализации матрицы одноэлектронного гамильтониана учитывают неортогональность базисных функций. Расширенный метод Хюкеля часто используют для получения исходных орбиталей в неэмпирических расчетах.

В методе Вольфсбера — Гельмгольца (1952) рассматривают все валентные электроны соединения; диагональные матричные элементы одноэлектронного гамильтониана H_{ii} полагают равными взятой с обратным знаком энергии ионизации электрона, находящегося на i -й атомной орбитали, а недиагональные элементы считают пропорциональными интегралам перекрывания между соответствующими АО. В дальнейшем метод Вольфсбера — Гельмгольца был усовершенствован (Г. Грэй и др., 1960-е гг.) путем включения зависимости гамильтониана H_{ii} от эффективного заряда и электронной конфигурации атома в составе комплекса. Эта зависимость определялась на основании данных об энергиях электронных состояний атомов.

π -Электронное приближение, но с включением параметров, описывающих электрон-электронное взаимодействие в явном виде, в одноэлектронный гамильтониан, было использовано в методе Паризера — Парра — Попла (PPP), предназначенному для расчета молекул органических соединений. Этот метод стал первым в ряду методов, основанных на уравнениях Хартри — Фока — Рутана и включающих приближение нулевого дифференциального перекрывания (Neglect of Differential Overlap — NDO), таких как CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) и др.

Метод CNDO (Дж. Попл, Д. Сэнтри, Г. Сигал, 1965) открыл период разработки методов расчета в полном валентном базисе, который фактически продолжается и в настоящее время. Этот метод впервые позволил проводить расчеты любых соединений легких элементов и составил серьезную конкуренцию методам, основанным на построении модельных гамильтонианов (таких как расширенный метод Хюкеля, который используется в данное время в основном для получения стартовых орбиталей в неэмпирических расчетах). Методы, основанные на приближении NDO, используют сейчас главным образом для исследования биологии-

ческих объектов, а также электронных спектров органических соединений и комплексов переходных металлов.

19.2. Приближение NDO

В полуэмпирических методах молекулярные орбитали представляют в виде разложения по валентным атомным орбиталям, в качестве которых используют безузловые слэтеровские орбитали с радиальными частями

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r}. \quad (19.1)$$

Матричные элементы оператора Фока формально записывают так же, как в неэмпирических методах

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\sigma, \tau} P_{\mu\nu} ([\mu\nu | \sigma\tau] - \frac{1}{2} [\mu\tau | \sigma\nu]),$$

при этом элементы матрицы плотности равны

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_k^N c_{\mu k}^* c_{\nu k}, \quad (19.2)$$

где N — число занятых орбиталей.

Приближение NDO заключается в том, что входящие в оператор Фока интегралы (все или часть из них) полагают равными нулю, если они содержат произведение разных атомных орбиталей, зависящих от координат одного и того же электрона ($\chi_i(1)\chi_j(1)$, $i \neq j$). Это означает, в частности, что атомные орбитали считаются ортогональными.

В 1960-е гг. были предприняты попытки обосновать приближение NDO теоретически. Использовалось то обстоятельство, что возможен переход к ортогональному базису путем умножения на матрицу $S^{-1/2}$. Можно ожидать, что в симметрично ортогонализованном базисе интегралы указанного типа будут малы и ими можно будет пренебречь, что существенно уменьшит число рассчитываемых молекулярных интегралов и сделает возможным расчет достаточно больших молекул, что было весьма желательно при имевшемся уровне вычислительной техники. Однако расчеты, основанные на такой методике, не привели к успеху: приближение оказалось слишком грубым, а ошибки в расчете остающихся интегралов ничем не компенсировались. В то же время методы, в которых вместо рассчитываемых величин используют парамет-

ры, оцененные на основе экспериментальных данных, хорошо зарекомендовали себя при расчете различных свойств молекул.

19.3. Метод CNDO

Рассмотрим основные приближения метода CNDO.

1. В явном виде рассматривают лишь валентные электроны. Остальные электроны вместе с ядром образуют атомный остов, заряд которого (Z_A) равен числу валентных электронов.

2. Приближение нулевого дифференциального перекрывания применяют ко всем двухэлектронным интегралам.

3. Кулоновские интегралы $[\mu\mu | vv]$ определяются только природой атомов, к которым относятся AO μ и v , и не зависят от типа орбиталей:

$$[\mu\mu | vv] = \gamma_{AA} \text{ при } \mu \in A, v \in A;$$

$$[\mu\mu | vv] = \gamma_{AB} \text{ при } \mu \in A, v \in B.$$

4. Матричные элементы одноэлектронного оператора \hat{h} определяются следующим образом:

$$h_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (\mu \in A).$$

Здесь $U_{\mu\mu}$ — одноцентровый вклад, который включает кинетическую энергию электрона на AO μ и энергию взаимодействия этого электрона с остовом атома A. В стандартной версии CNDO/2 интегралы проникновения V_{AB} рассчитывают как

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB}.$$

Матричные элементы равны

$$h_{\mu\nu} = 0 \text{ при } \mu \neq v; \mu \in A; v \in A;$$

$$h_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)S_{\mu\nu} \text{ при } \mu \in A; v \in B.$$

Здесь $S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания между атомными орбиталями μ и v . В данном случае приближение NDO не применяется. Предположение об ортогональности AO проявляется в том, что в явном виде интегралы перекрывания в уравнения Рутана не входят.

5. Как и во всех методах, использующих приближение NDO, элементы матрицы плотности вычисляют по формуле (19.2). Матричный элемент P_{vv} соответствует заселенности орбитали v , а сумма

заселеностей орбиталей атома B равна эффективному числу электронов на этом атоме P_{BB} . Тогда эффективный заряд атома равен

$$q_B = Z_B - P_{BB}.$$

Матричные элементы фокиана в методе CNDO/2 имеют следующий вид:

при $\mu \in A$

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} = \\ &= U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} q_B \gamma_{AB}; \end{aligned}$$

при $\mu \neq v, \mu \in A, v \in A$

$$F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA};$$

при $\mu \neq v; \mu \in A; v \in B$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}.$$

Параметрами метода CNDO/2 являются $U_{\mu\mu}$, γ_{AA} , β_A^0 . Значения γ_{AB} (эВ) вычисляют по интерполяционным формулам, в которые входят одноцентровые параметры γ_{AA} и γ_{BB} . Например, формула, предложенная К. Оно, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma_{AB}^0 &= \frac{\gamma_{AB}^0}{\sqrt{(1 + 0,06945(\gamma_{AB}^0 R_{AB})^2)}}, \\ \gamma_{AB}^0 &= \frac{1}{2}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB}). \end{aligned}$$

Межатомное расстояние R_{AB} выражено в ангстремах.

Покажем, каким образом данные по потенциалам ионизации и сродству к электрону можно использовать для оценки параметров метода. В нейтральном атоме энергия μ -й орбитали равна диагональному элементу оператора Фока

$$\epsilon_\mu^0 = F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (N_e - 1)\gamma_{AA} = -I_\mu,$$

энергия этой же орбитали в анионе A^- равна

$$\epsilon_\mu^- = U_{\mu\mu} + N_e \gamma_{AA} = -A_\mu.$$

Здесь N_e — число валентных электронов в нейтральном атоме.

Из приведенных равенств следует

$$I_\mu - A_\mu = -\varepsilon_\mu^0 + \varepsilon_\mu^- = -(N_e - 1)\gamma_{AA} + N_e\gamma_{AA} = \gamma_{AA},$$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - \left(N_e - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA}.$$

Параметры β_A^0 не удается связать с какими-либо экспериментально найденными значениями. Подгонка этого параметра может быть осуществлена, например, путем использования результатов неэмпирических расчетов. Последний набор параметров — экспоненциальные множители в формуле (19.1) — находят по правилам, сформулированным Дж. Слэтером в начале 1930-х гг.

Разработка метода CNDO/2 явилась поистине революционным шагом в развитии квантовой химии. Впервые стал возможным расчет электронной структуры и свойств не только соединений углерода с сопряженными связями, но и достаточно широкого круга молекулярных систем. Это способствовало проверке разработанных ранее на качественном уровне теоретических представлений, внедрению методов и понятий квантовой химии в повседневную практику. Именно метод CNDO/2 дал начало целому семейству полуэмпирических методов, которые в ходе своего развития стали надежным средством получения информации о структуре и свойствах самых разных молекулярных систем, начиная с огромных биологически активных молекул и заканчивая комплексами переходных металлов со сложными органическими лигандами.

19.4. Метод INDO

Существенным недостатком метода CNDO/2 является отсутствие обменных интегралов, что не позволяет рассчитывать различные состояния (термы), отвечающие одной и той же электронной конфигурации, а также системы с открытой электронной оболочкой. Этот недостаток, по крайней мере отчасти, преодолевается в методе частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO). В этом методе сохраняются одноцентровые кулоновские и обменные интегралы. Матричные элементы оператора Фока в приближении INDO записывают следующим образом:

при $\mu \in A$

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda=A} P_{\lambda\lambda} \left([\mu\mu | \lambda\lambda] - \frac{1}{2} [\mu\lambda | \lambda\mu] \right) + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB};$$

при $\mu \in A, v \in A, \mu \neq v$

$$F_{vv} = P_{vv} \left(\frac{3}{2} [\mu v | v\mu] - \frac{1}{2} [\mu\mu | vv] \right);$$

при $\mu \in A, v \in B$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}.$$

19.5. Метод MNDO/3

Метод MNDO/3 — результат большой работы, проведенной М. Дьюаром с сотрудниками в 1970—1975-е гг. В данном методе использован принципиально новый подход к оценке параметров. Параметры γ_{AA} рассчитывали, как и ранее, по данным атомной спектроскопии. Для остальных величин параметризацию проводили с использованием экспериментальных данных по теплотам образования и геометрической структуре большого числа реперных соединений. К калибруемым отнесен одноцентровый параметр $U_{\mu\mu}$, а также новые параметры — B_{AB} и α_{AB} , определяющие функциональную зависимость межатомных параметров электронного отталкивания γ_{AB} , резонансного интеграла ($\beta_{\mu\nu}$) и энергии взаимодействия остовов атомов (E_{AB}^{oct}):

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{\sqrt{R_{AB}^2 + 0,25 \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2}},$$

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) B_{AB},$$

$$E_{AB}^{oct} = Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) e^{-\alpha_{AB} R_{AB}} \right].$$

Кроме того, к калибруемым параметрам отнесены экспоненциальные параметры радиальных функций, отдельно для $2s$ (ζ_s) и $2p$ (ζ_p) электронов. Идеи широкой калибровки параметров были использованы в дальнейшем при разработке методов AM1 и PM3.

19.6. Основные приближения метода MNDO

В отличие от приближений CNDO и INDO в методе MNDO приравнивают нулю лишь такие двухэлектронные интегралы, которые содержат произведение функций $\chi_i(1)\chi_j(1)$, центрированных на разных атомах. Двухцентровые параметры $[\mu\mu|vv]$ ($\mu \in A, v \in B$) зависят от природы орбиталей. Учитываются также 22 (для sp -базиса) двухцентровых интеграла вида $[\mu v|\sigma t]$. Вычисляют эти интегралы следующим образом.

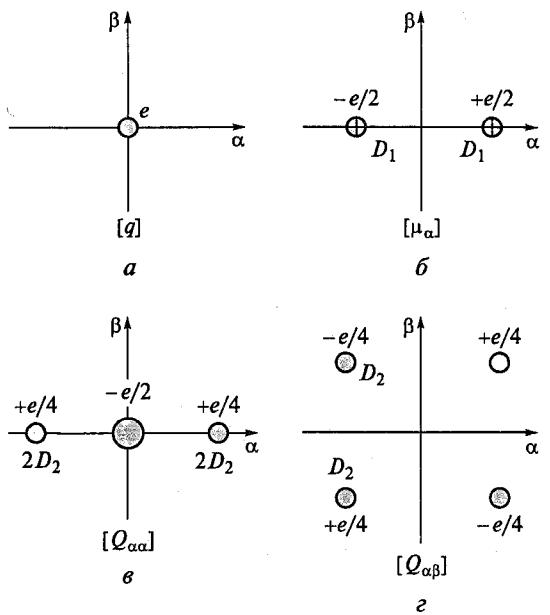


Рис. 19.1. Схемы (а—г) расположения точечных зарядов, используемых для моделирования двухэлектронных интегралов

Каждый интеграл $[\mu\nu | \sigma\tau]$ можно рассматривать как энергию взаимодействия двух зарядовых распределений А и В на расстоянии R , которое можно представить как сумму взаимодействий зарядовых мультиполей: точечных зарядов, диполей, квадрупольей и т.д.:

$$[\mu\nu | \sigma\tau] = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1, m}^A, M_{l_2, m}^B].$$

Индексы l и m показывают порядок мультиполя и его ориентацию относительно линии связи А—В. Каждый мультиполь $M_{l, m}$ представлен набором 2^l точечных зарядов $e/2^l$, расположение которых для случая непереходных элементов показано на рис. 19.1.

Зарядовое распределение, соответствующее произведению двух s -функций, описывается функцией с угловой частью, равной

$\frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{00}$. Таким образом, это распределение сферически симметрично и не содержит более высоких мультиполей.

Такое распределение можно представить в виде точечного заряда, центрированного на атоме, заряд которого равен заряду электрона (рис. 19.1, а).

Произведение функций s и p_α (где $\alpha = x, y, z$) может быть представлено в виде диполя, образованного двумя точечными зарядами $+e/2$ и $-e/2$ на расстоянии $2D_1$ друг от друга (рис. 19.1, б).

Произведение двух одинаковых p -орбиталей может быть представлено комбинацией точечного заряда и квадруполя. Действительно, произведение двух функций с угловыми частями, равны-

ми $Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$, составляет

$$\begin{aligned} Y_{10} Y_{10} &= \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\frac{1}{\sqrt{4\pi}} + \sqrt{\frac{4}{5}} \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(Y_{00} + \sqrt{\frac{4}{5}} Y_{20} \right). \end{aligned}$$

Первое слагаемое представлено точечным зарядом, второе — линейный квадруполь — имеет угловую часть, как у функции d_z (рис. 19.1, в).

Произведению двух разных p -орбиталей соответствует квадруполь, построенный из четырех точечных зарядов, расположенных в вершинах квадрата со сторонами $2D_2$, и равных $\pm e/4$. Угловая зависимость такого зарядового распределения соответствует функции $d_{\alpha\beta}$ (рис. 19.1, г).

Значения параметров D_1 и D_2 определяют из условия: мультипольные моменты реального зарядового распределения (т.е. соответствующего произведению функций, входящих в двухэлектронный интеграл) и системы точечных зарядов должны быть равны друг другу. Для элементов первого периода это требование приводит к следующему результату (ζ — экспоненциальные параметры для $2s$ - и $2p$ -функций):

$$D_1 = \frac{5(4\zeta_{2s}\zeta_{2p})^{5/2}}{\sqrt{3}(\zeta_{2s} + \zeta_{2p})^6},$$

$$D_2 = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \zeta_{2p}^{-1}.$$

Энергию взаимодействия между двумя мульти полями рассчитывают как сумму взаимодействий между двумя наборами точечных зарядов. Нумеруя заряды первого мультиплета А как i , второго В — j , запишем выражение для энергии взаимодействия между зарядовыми распределениями А и В:

$$[M_{l_1, m}^A, M_{l_2, m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^l} \sum_{j=1}^{2^l} f_i(R_{ij}).$$

Значения R_{ij} легко определить, если известно расстояние между атомами А и В и значения параметров D_1 , D_2 . Функцию $f_1(R_{ij})$ рассчитывают по формуле Дьюара—Сабелли—Клопмана

$$f_1(R_{ij}) = [R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2]^{-1/2}. \quad (19.3)$$

Величины ρ_l^X ($l = 0, 1, 2$) можно рассчитать из следующих соображений. Запишем формулу (19.3) для случая одноцентрового взаимодействия ($R_{ij} = 0$) при условии $l_1 = l_2$. Тогда получим следующие соотношения:

при $l = 0$

$$[q_A, q_A] = [s^A s^A | s^A s^A] \equiv g_{ss}^A;$$

при $l = 1$

$$[\mu_\alpha^A, \mu_\alpha^A] = [s^A p_\alpha^A | s^A p_\alpha^A] \equiv h_{sp}^A;$$

при $l = 2$

$$[Q_{\alpha\beta}^A, Q_{\alpha\beta}^A] = [p_\alpha^A p_\beta^A | p_\alpha^A p_\beta^A] \equiv h_{pp}^A.$$

Для случая $l_1 = l_2 = 0$ имеем

$$[M_0^A, M_0^A] = [q_A, q_A] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^l} \sum_{j=1}^{2^l} f_1(0) = e^2 (2\rho_0^A)^{-\frac{1}{2}} = g_{ss}^A,$$

откуда получаем

$$\rho_0^A = \frac{e^2}{2g_{ss}^A}.$$

Аналогично можно вычислить и ρ_1^A , ρ_2^A .

Описанная схема позволяет рассчитать кулоновское взаимодействие между АО разных атомов с учетом их взаимной ориентации, что существенно повышает качество расчета и теоретическую обоснованность метода.

Метод MNDO содержит еще ряд приближений. Для расчета интегралов взаимодействия с остовом чужого атома используют следующую формулу:

$$V_{vv}^B = -Z_B [\mu^A v^A | s^B s^B],$$

а резонансные интегралы выражают через интегралы перекрывания и подгоночные параметры β_μ^A :

$$\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} (\beta_\mu^A + \beta_\nu^B) S_{\mu\nu}.$$

Была также предложена модифицированная формула для расчета энергии взаимодействия между атомными остовами

$$E_{AB}^{oct} = Z_A Z_B [s^A s^A | s^B s^B] [1 + \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})].$$

Для пар атомов Н—Н и О—Н эта формула была несколько изменена.

Для каждого атома в методе MNDO имеется семь подгоночных параметров: U_{ss} , U_{pp} , ζ_s , ζ_p , β_s , β_p , α . Параметризация метода ориентирована на расчет геометрической структуры молекул, их теплот образование, дипольных моментов, потенциалов ионизации. Во многих случаях удалось преодолеть недостатки метода MNDO/3, например улучшить расчет теплот образования ненасыщенных (в том числе ароматических) молекул и молекул, в которых имеются соседние атомы с неподеленными парами. Тем не менее остался ряд задач, где метод не давал приемлемой точности (например, описание систем с водородными связями). Поэтому была проведена большая, занявшая почти девять лет, работа, завершившаяся формированием нового полуэмпирического метода, также основанного на приближениях MNDO, — метода AM1 (Austin Model 1).

Метод AM1. Данный метод рассматривался авторами как средство для получения количественных данных о структуре и свойствах молекул (а также больших молекулярных систем) и механизмов их взаимодействий. Это было достигнуто главным образом за счет уточнения вкладов, описывающих энергию отталкивания атомных остовов. Неявным образом эти уточнения позволили более корректно описать ван-дер-ваальсову отталкивание между электронными оболочками. В результате число подгоночных параметров увеличилось по сравнению с исходным методом до 13 (для атомов водорода и кислорода) и даже 19 (для атома углерода).

Метод PM3. Дж. Дж. Стюартом (J. J. Stewart) в 1989 г. был разработан с применением новых принципов оценки параметров метод PM3 (Parametric Method Number 3). В первых вариантах метода NDO параметры или определяли из свойств атомов, или даже рассчитывали. В последующем (особенно при получении параметров, описывающих отталкивание атомных остовов) широко использовали чисто молекулярные характеристики. Дж. Дж. Стюарт предложил полностью перейти на параметризацию, опираясь на экспериментальные данные о свойствах молекул: теплотах образования, дипольных моментах, потенциалах ионизации, геометрических параметрах. Была разработана методика, позволяющая автоматизировать поиск оптимальных значений параметров, базирующаяся на минимизации разности между экспериментальными и рассчитанными значениями некоторой функции, суммирующей данные по опорным величинам. Число параметров возросло до восемнадцати (одиннадцати для атома водорода): U_{ss} , U_{pp} , β_s , β_p , ζ_s , ζ_p , α , $G_{ss} = [ss | ss]$, $G_{sp} = [ss | pp]$, $G_{pp} = [pp | pp]$, $G_{p'p'} = [pp | p'p']$, $H_{sp} = [sp | sp]$ и шесть параметров функций отталкивания остовов.

В настоящее время метод параметризован практически для всех атомов Периодической системы, причем число реперных соединений в некоторых работах достигает 657. Метод характеризуется большой надежностью и может применяться для решения широкого круга химических задач.

19.7. Варианты метода INDO для переходных металлов

При разработке методов, предназначенных для расчета соединений переходных металлов, необходимо предусмотреть независимость результатов расчета от выбора системы координат. Это обеспечивается путем усреднения кулоновских $[\mu\mu | \nu\nu]$ и обменных $[\mu\nu | \nu\mu]$ интегралов по орбитаям каждого атома. Однако такой прием не позволяет учесть тонких особенностей электронной структуры, характерных для соединений переходных металлов, особенно для их возбужденных состояний. Поэтому более перспективен другой путь — сохранение всех не равных нулю одноцентровых двухэлектронных интегралов. Основанная на этом подходе система параметров* была построена для 3d- и 4d-элементов с использованием данных атомной спектроскопии. В сочетании с параметрами метода CINDO/S для непереходных элементов она успешно использовалась для расчета электронных спектров комплексов переходных металлов.

19.8. Метод молекулярной механики

К полуэмпирическим методам примыкает *метод молекулярной механики*, предполагающий, что для атомов в молекулах существуют некоторые типичные длины связей с окружающими атомами, валентные и торсионные углы, определяемые состоянием гибридизации данного атома и атомов, непосредственно связанных с ним. Зависимости энергии от отклонения внутренних координат от равновесных значений могут быть описаны параметрами силового поля; кроме того, принимают во внимание ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия. Силовое поле описываются потенциальными функциями следующего вида:

$$V_{\text{связ}} = \sum K_r (r - r_0)^2; \quad V_{\text{изг}} = \sum K_\theta (\theta - \theta_0)^2,$$

$$V_{\text{торс}} = \sum \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)].$$

Здесь $V_{\text{связ}}$, $V_{\text{изг}}$, $V_{\text{торс}}$ — потенциальные функции, описывающие зависимость энергии от изменений длин связей, валентных и торсионных углов соответственно.

Параметры силового поля выбирают таким образом, чтобы они передавали известные из эксперимента свойства набора реперных соединений (геометрические характеристики, колебательные частоты). Метод позволяет определять равновесные геометрии, переходные состояния, выполнять конформационный анализ, оценивать относительные энергии различных изомерных структур, планировать синтез. Поскольку состояние электронной системы не принимается во внимание, методика не может быть использована для рассмотрения возбужденных состояний и вообще тех явлений, которые определяются электронной структурой молекул. Наибольшее применение метод получил в органической химии и биохимии.

Контрольные задания

1. Рассмотрите случай кратности связи в молекуле азота в отсутствие смешивания атомных 2s- и 2p-орбиталей (атомные орбитали считайте ортогональными).

2. Рассчитайте заселенности орбиталей, матрицу плотности и кратности связей в молекуле азота N_2 , используя данные расчета методом PM3 (атомы расположены по оси z):

Номер атомной орбитали	Атом	Атомная орбиталь	Энергия молекулярных орбиталей, а. е.				
			-1,5212	-0,7875	-0,5950	-0,5950	-0,5264
1	N1	2s	0,620	-0,649	0,000	0	-0,338
2	N1	2p _x	0	0	0,677	-0,203	0
3	N1	2p _y	0	0	0,203	0,677	0
4	N1	2p _z	0,338	0,279	0	0	0,620
5	N2	2s	0,620	0,649	0	0	-0,338
6	N2	2p _x	0	0	0,677	-0,203	0
7	N2	2p _y	0	0	0,203	0,677	0
8	N2	2p _z	-0,338	0,279	0	0	-0,620

3. При расчете каких матричных элементов в методе CNDО не используется приближение нулевого дифференциального перекрывания?

4. В виде каких мультиполей можно представить произведение: а) двух функций $2p_x$; б) функций $2p_x$ и $2p_y$, центрированных на одном атоме?

* Sizova O. V., Baranovski V. I. // J. Comput. Chem. — 1995. — V. 15. — P. 586.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ВОДОРОДА

20.1. Метод Гайтлера—Лондона

Работа немецких физиков В. Гайтлера и Ф. Лондона, опубликованная в 1927 г., появилась практически сразу после того, как была сформулирована квантовая механика Шредингера. Эта работа имеет все черты, присущие лучшим современным работам по квантовой химии: четко показана структура волновой функции, построены потенциальные кривые для двух состояний молекулы водорода, рассчитаны равновесное межатомное расстояние и энергия диссоциации. Метод, использованный авторами, получил в дальнейшем название метода валентных схем, или метода валентных связей; часто его (особенно в применении к молекуле водорода) называют просто методом Гайтлера—Лондона.

Любой квантовохимический метод характеризуется прежде всего тем, какие одноэлектронные функции (орбитали) используются для построения многоэлектронной волновой функции. В. Гайтлер и Ф. Лондон использовали для этого $1s$ -орбитали атомов водорода, радиальная часть которых записывается в виде (в атомной системе единиц):

$$R(r) = 2e^{-r}.$$

Таким образом, в данной модели молекула рассматривается как *совокупность атомов*, представленных их атомными орбиталями. Атомы в молекуле сохраняют свою индивидуальность, и электрон считается входящим в состав того или другого атома.

Построим теперь все возможные двухэлектронные функции молекулы водорода из $1s$ -атомных орбиталей. Очевидно, что для этого необходимы как минимум две атомные орбитали, по одной на каждый атом. Обозначим атомы водорода H_a и H_b , а их атомные орбитали — $1s_a$ и $1s_b$:

$$1s_a(1) \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r_{1a}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_a},$$

$$1s_b(1) \equiv \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R(r_{1b}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\eta_b}.$$

При построении волновой функции будем руководствоваться следующими соображениями. Поскольку волновая функция есть

собственная функция оператора \hat{S}^2 , запишем функцию в виде произведения двух частей: пространственной и спиновой. Спиновые функции для двухэлектронной системы известны: синглетная функция антисимметрична, а тройплетная функция симметрична относительно перестановок спинов электронов. Полная волновая функция должна быть антисимметрична относительно перестановок координат и спинов электронов, поэтому пространственная компонента функции синглетных состояний симметрична, а тройплетных состояний — антисимметрична относительно перестановки координат электронов. Кроме того, при перестановке одинаковых атомов водорода внутри молекулы распределение электронной плотности не может меняться, поэтому при такой операции полная функция должна или оставаться неизменной, или менять знак. Сказанное позволяет построить следующие двухэлектронные пространственные функции (в скобках указан номер электрона, от координат которого зависит данная одноэлектронная функция — атомная орбиталь):

$$\Phi_I = N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)],$$

$$\Phi_{II} = N[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)],$$

$$\Phi_{III} = N[1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)],$$

$$\Phi_{IV} = N[1s_a(1)1s_a(2) - 1s_b(1)1s_b(2)].$$

При перестановке электронов функции Φ_I , Φ_{III} , Φ_{IV} остаются неизменными, а функция Φ_{II} меняет знак на противоположный. Поэтому Φ_I , Φ_{III} , Φ_{IV} могут служить в качестве пространственных компонент функций синглетных состояний, а функция Φ_{II} — в качестве пространственной компоненты функции тройплетного состояния. Для всех приведенных функций нормировочный множитель N равен $1/\sqrt{2(1 \pm S^2)}$, где знак в подкоренном выражении определяется знаком функции Φ_K . Выпишем все возможные полные функции молекулы водорода (с учетом возможных проекций спина для состояния с $S = 1$):

$$\Psi_I = N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)],$$

$$\Psi_{II}(M_S = +1) = N[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)] \alpha(1)\alpha(2),$$

$$\Psi_{II}(M_S = 0) = N[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)],$$

$$\Psi_{II}(M_S = -1) = N[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)] \beta(1)\beta(2),$$

$$E_K = \int \Phi_K^*(1, 2) \widehat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2. \quad (20.1)$$

Подставляя в формулу (20.1) выражения для Ψ_I или Ψ_{II} и гамильтониана получим (в атомных единицах):

$$\begin{aligned} E_{I, II} &= \int \Phi_K^*(1, 2) \widehat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 = \\ &= \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \int [1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_b(1)1s_a(2)] \times \\ &\times \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \times \\ &\times [1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_b(1)1s_a(2)] d\nu_1 d\nu_2. \end{aligned} \quad (20.2)$$

Можно убедиться путем непосредственного перебора, что приведенные шесть функций представляют собой полный базис двухэлектронных функций, т.е. все те функции, удовлетворяющие принципу Паули, которые можно построить для молекулы водорода из атомных орбиталей $1s_a$ и $1s_b$ и спиновых функций α и β . Решения, полученные с этими шестью функциями, будут точными для выбранного электронного базиса с фиксированным значением экспоненциального параметра $\zeta = 1$.

Функции Ψ_I и Ψ_{III} при преобразованиях симметрии (поворотах вокруг оси молекулы и отражении в центре инверсии) остаются неизменными, т.е. относятся к полносимметричному неприводимому представлению (\sum_g в группе $D_{\infty h}$). Функции Ψ_{II} и Ψ_{IV} меняют знак при отражении в центре инверсии, т.е. относятся к неприводимому представлению \sum_u .

Таким образом, всего имеется четыре состояния: три синглетных и одно триплетное. Первые две функции можно наглядно представить себе следующим образом: первый электрон находится на атомной орбитали одного из атомов водорода, второй электрон — на орбитали второго атома водорода. Синглетную функцию Ψ_I рассматривают как модель ковалентной связи, в которой со стороны каждого атома участвует по одному электрону. Функции Ψ_{III} и Ψ_{IV} можно рассматривать как суперпозицию структур, описывающих ионные связи, в которых один из атомов — H_a или b — становится анионом ($1s_a(1)1s_a(2)$ или $1s_b(1)1s_b(2)$), а второй — катионом H^+ . Поскольку общепризнано, что в молекуле H_2 реализуется простая ковалентная связь, начнем более подробное рассмотрение с ковалентных структур Ψ_I и Ψ_{II} .

Запишем выражение для полной энергии молекулы водорода в состоянии $\Psi_K(\Psi_K(1, 2) = \Phi_K(1, 2)\Omega_K(1, 2)$, где Ω_K — спиновая компонента функции Ψ_K):

$$\begin{aligned} E_K &= \int \Psi_K^*(1, 2) \widehat{H} \Psi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 d\sigma_1 d\sigma_2 = \\ &= \int \Phi_K^*(1, 2) \widehat{H} \Phi_K(1, 2) d\nu_1 d\nu_2 \int \Omega_K^*(1, 2) \Omega_K(1, 2) d\sigma_1 d\sigma_2. \end{aligned}$$

Поскольку гамильтониан не содержит операторов, действующих на спиновые функции, интегрирование по спиновым переменным можно провести независимо. Поскольку спиновые функции $\Omega_K(1, 2)$ нормированы, соответствующий интеграл равен единице и, таким образом, получим

Преобразование выражения (20.2) удобно проводить, группируя различным образом члены, получающиеся при перемножении входящих в интеграл сомножителей, и учитывая, что в большинстве случаев можно провести интегрирование по координатам первого и второго электронов. Кроме того, атомные орбитали $1s_a$ и $1s_b$ — собственные функции одноэлектронных операторов \widehat{H}_a и \widehat{H}_b , например:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_a(1s_a(1)) &= \left(-\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{r_{1a}} \right) 1s_a(1) = E_H 1s_a(1), \\ \widehat{H}_b(1s_b(2)) &= \left(-\frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{2a}} \right) 1s_b(2) = E_H 1s_b(2), \end{aligned}$$

где E_H — энергия свободного (изолированного) атома водорода.

Поскольку вид функций $1s_a$ и $1s_b$ одинаков, при интегрировании появляется ряд одинаковых интегралов, например:

$$\int \frac{1s_a(1)1s_a(1)}{r_{1b}} d\nu_1 = \int \frac{1s_b(2)1s_b(2)}{r_{2a}} d\nu_2.$$

В результате получаем следующее компактное выражение для энергий синглетного и триплетного состояний:

$$E_{I, II} = 2E_H + \frac{Q \pm A}{2(1 \pm S^2)},$$

где использованы традиционные обозначения:

$$\begin{aligned} Q &= -2 \int \frac{1s_a(1)1s_a(1)}{r_{1b}} d\nu_1 + \int \frac{1s_a(1)1s_a(1)1s_b(2)1s_b(2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 + \frac{1}{R_{ab}}, \\ A &= -2S \int \frac{1s_a(1)1s_b(1)}{r_{1a}} d\nu_1 + \int \frac{1s_a(1)1s_b(1)1s_b(2)1s_a(2)}{r_{12}} d\nu_1 d\nu_2 + \frac{S^2}{R_{ab}}. \end{aligned}$$

Величины Q и A носят названия кулоновского и обменного интегралов соответственно, хотя, как видно, это комбинация нескольких интегралов и величин, включающих расстояние между ядрами R_{ab} . Смысл вкладов в кулоновский интеграл Q достаточно очевиден: первый описывает энергию взаимодействия электрона на орбитали атома H_a с ядром атома H_b ; коэффициент отражает то обстоятельство, что с такой же энергией электрон атома H_b взаимодействует с атомом H_a . Второй интеграл описывает энергию взаимодействия двух зарядовых распределений: одного на орбитали атома H_a , другого — на орбитали атома H_b . Наконец, член $1/R_{ab}$ (вместе с вкладом S^2/R_{ab}) передает энергию отталкивания между ядрами атомов водорода.

Очевидно, что основное состояние определяется знаком обменного интеграла: в случае если этот член отрицателен, низшим состоянием будет синглетное, если положителен — триплетное. Предсказать знак обменного интеграла A сложно, поскольку он содержит два положительных члена и один (удвоенный) отрицательный. Результаты расчета (табл. 20.1) показывают, что на расстояниях, больших 1,1 а.е., обменный интеграл отрицателен, т.е. основное состояние — синглетное. Потенциальная кривая для этого состояния имеет минимум при $R_{ab} = 0,87 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение — 0,74 \AA), т.е. синглетное состояние является связывающим. Энергия диссоциации (без учета поправки на нулевые колебания) равна 3,14 эВ (экспериментальное значение 4,7466 эВ). Энергия триплетного состояния с увеличением межатомного расстояния уменьшается; говорят, что такая потенциальная кривая имеет отталкивательный характер. Эта потенциальная кривая показывает, что возбужденная молекула водорода неустойчива и спонтанно диссоциирует с образованием двух атомов водорода (что полностью соответствует эксперименту).

Таблица 20.1

Значения кулоновского и обменного интегралов и энергий синглетного и триплетного состояний молекулы водорода в зависимости от межатомного расстояния, а.е.

R_{ab}	Q	A	E_I	E_{II}
0,5	0,8124	0,6649	-0,2314	0,8989
1,0	0,0958	-0,0897	-0,9965	-0,2952
1,5	-0,0104	-0,1616	-1,1128	-0,6810
2,0	-0,0192	-0,1202	-1,1036	-0,8460
2,5	-0,0127	-0,0728	-1,0706	-0,9240
3,0	-0,0014	-0,0363	-1,0417	-0,9626
4,0	-0,0016	-0,0102	-1,0114	-0,9812

Значение работы В. Гайтлера и Ф. Лондона трудно переоценить. Впервые было показано, что, используя методы квантовой механики, можно воспроизвести (хотя бы на качественном уровне) вид потенциальных кривых основного и возбужденного состояний молекулярной системы и получить параметры, характеризующие ее геометрию и энергию связи. Рассчитанное значение энергии диссоциации составляет 66 % экспериментального, а длина связи несколько завышена, тем не менее результат нужно признать очень хорошим. Даже в настоящее время расчет энергетических эффектов химических реакций представляет собой достаточно сложную задачу. Следует также учесть, что приведенные результаты получены в простейшем приближении; в частности использованные волновые функции не были вариационными. Поэтому возможно усовершенствование методики путем учета ряда эффектов, смысл которых достаточно ясен.

Начнем с того, что в расчетах В. Гайтлера и Ф. Лондона в качестве атомных орбиталей были взяты волновые функции для свободного атома водорода. Однако при сближении атомов водорода каждый электрон оказывается в поле двух ядер, а при расстоянии R_{ab} , стремящемся к нулю, задача переходит в задачу о движении электрона в атоме гелия. Таким образом, начиная с некоторого расстояния электрон можно рассматривать как находящийся в поле ядра с эффективным зарядом, промежуточным между 1,0 и 1,6875 — значением, полученным вариационным методом для атома гелия. Формально это можно описать как изменение параметра ζ функции

$$R(r) = 2\zeta^{3/2} e^{-\zeta r}.$$

Расчеты с варьированием этого параметра, выполненные П. Уоннегом (для равновесного расстояния) и Н. Розеном (для произвольного межатомного расстояния), позволили установить, что общий ход изменения величины ζ согласуется с приведенными выше соображениями. Значение энергии при $R_{ab} = 0,741 \text{ \AA}$ ($\zeta = 1,166$) равно -1,139 а.е., что соответствует энергии диссоциации 3,782 эВ (80 % экспериментального значения).

При построении функции Ψ_I считается, что если первый электрон находится на орбитали одного из атомов, то второй обязательно находится на орбитали другого атома. Таким образом, предполагается идеальная коррелированность в движении электронов, что исключает вариант (возможно, относительно маловероятный), при котором оба электрона находятся в области действия одного из атомов водорода. Учесть это обстоятельство можно, добавив к функции $\Psi_I(\Psi_{\text{ков}})$ функцию $\Psi_{\text{III}}(\Psi_{\text{ион}})$:

$$\Psi = C_1 \Psi_{\text{ков}} + C_2 \Psi_{\text{ион}} \approx \Psi_{\text{ков}} + \lambda \Psi_{\text{ион}}. \quad (20.3)$$

Такая линейная комбинация, как и функции Ψ_1 и Ψ_{III} , имеет симметрию $^1\Sigma_g$. Квадрат варьируемого параметра λ характеризует отношение весов двух структур: ионной и ковалентной. Абсолютное значение параметра λ мало (0,16 при равновесном расстоянии); при увеличении межатомного расстояния примесь ионной структуры стремится к нулю. Небольшой выигрыш в энергии ($D_e = 3,23$ эВ) сопровождается некоторым ухудшением рассчитанного значения межатомного расстояния ($R_e = 0,88$ Å). К заметному улучшению приводит одновременное варьирование как экспоненциального параметра ζ , так и линейного параметра λ (расчеты С. Вейнбаума; $\zeta = 1,193$, $D_e = 4,02$ эВ, $R_e = 0,748$ Å). Полученная в этих расчетах энергия диссоциации составляет 85 % от экспериментального значения.

Очевидно, что будет реализовываться еще одна функция симметрии $^1\Sigma_g$, ортогональная только что рассмотренной:

$$\Psi' = C_2 \Psi_{\text{ков}} - C_1 \Psi_{\text{ион}} \approx \Psi_{\text{ион}} - \lambda \Psi_{\text{ков}}.$$

Она соответствует возбужденному состоянию молекулы водорода, которая диссоциирует с образованием ионов.

Перечисленные варианты исчерпывают возможности расчетов, проведенных с набором одноэлектронных функций, состоящим из двух 1s-атомных орбиталей: $1s_a$ и $1s_b$, умноженных на спиновые функции α и β . Можно считать, что результат, полученный С. Вейнбаумом, в рамках описанного подхода является точным и не может быть улучшен без расширения орбитального базиса. В методе валентных схем даже незначительное увеличение числа базисных функций приводит к существенному усложнению расчета, поэтому мы обратимся к методу молекулярных орбиталей, в рамках которого построение орбитального базиса представляет собой рутинную процедуру. Однако прежде чем перейти к расчетам молекулы H_2 методом молекулярных орбиталей, рассмотрим еще один подход, который основан на применении вариационного метода функций, при построении которой не используется орбитальное приближение.

20.2. Метод Джеймса — Кулиджа

Согласно методу Джеймса — Кулиджа (1933) молекулу водорода, как и другие двухатомные молекулы, удобно описывать с использованием сфероидальных координат, которые позволяют привести разделение переменных. В качестве координат используют величины

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R},$$

где r_a , r_b — расстояния от электрона до ядер.

Координата λ изменяется от 1 до ∞ , координата μ — от -1 до +1; третьей координатой является φ — угол поворота вокруг оси молекулы ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$).

Рассмотрим волновую функцию молекулы водорода в основном состоянии. Функция (20.3) $\Psi = \Psi_{\text{ков}} + \lambda \Psi_{\text{ион}}$ (построенная из 1s-атомных орбиталей) соответствует проекции полного момента импульса на ось z , равной нулю. Поэтому оператор

$$\hat{L}_z = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_1} + \frac{\partial}{\partial \varphi_2} \right),$$

должен, действуя на эту функцию, дать нуль. Это означает, что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi_1} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \varphi_2},$$

т.е. волновая функция Ψ зависит не от каждого угла в отдельности, а зависит от разности углов $\varphi_2 - \varphi_1$. Таким образом, волновая функция Ψ зависит не от шести, а от пяти переменных: λ_1 , μ_1 , λ_2 , μ_2 , $\varphi_2 - \varphi_1$. Иначе говоря, функция молекулы водорода зависит от расстояний между каждым электроном и ядрами и от расстояния между электронами. Каждый электрон и два ядра лежат в вершинах треугольников, которые определяют плоскости, а расстояние между электронами задает угол между этими плоскостями ($\varphi_2 - \varphi_1$). Таким образом, геометрия молекулы определена с точностью до вращения вокруг оси. Однако, как уже было показано, волновая функция от такого вращения не зависит.

Таким образом, задача заключается в построении волновой функции от пяти переменных λ_1 , μ_1 , λ_2 , μ_2 , r_{12} , включающей ряд параметров, а затем варьировании этих параметров, с тем чтобы получить минимум энергии. Функция должна удовлетворять ряду требований: быть симметричной относительно перестановки ядер; уменьшаться при увеличении расстояния электронов от ядра. Последнее требование было учтено путем записи функции в виде произведения экспоненты $e^{-\alpha(\lambda_1 + \lambda_2)}$ и полинома из пяти перечисленных выше переменных. Вид полинома трудно определить заранее, поэтому Г. Джеймс и А. Кулидж испробовали целый ряд полиномов, в результате чего были отобраны обеспечивающие существенное понижение энергии при варьировании параметров. Усложнение вида волновой функции путем увеличения числа членов в полиноме (5, 11 и 13) приводит к понижению полной энергии, причем последняя функция (с тринадцатью членами) дает значение энергии диссоциации, чрезвычайно близкое к экспериментальному (отличие составляет всего 0,03 эВ).

Мы приведем вид пятичленной функции, которая дает достаточно точное представление о методике, используемой Г. Джеймсом А. Кулиджем. Энергия диссоциации, рассчитанная с этой функцией, равна 4,53 эВ. Для равновесного расстояния $R = 1,4$ а.е. эта функция (в которую включены оптимизированные значения параметров) имеет вид

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{2\pi} e^{-0.75(\lambda_1 + \lambda_2)} [2, 23779 + 0, 80483(\mu_1^2 + \mu_2^2) - 0, 5599\mu_1\mu_2 - 0, 60985(\lambda_1 + \lambda_2) + 0, 56906r_1],$$

Как видно, число варьируемых параметров равно шести. Особый интерес представляет член, включающий расстояние между электронами: увеличение расстояния при фиксированных координатах λ_1 , μ_1 , λ_2 , μ_2 (что соответствует увеличению угла между плоскостями, в которых лежат электроны и ядра) повышает вероятность нахождения системы с данным расположением электронов. Таким образом, этот член непосредственно описывает корреляцию электронов, точнее — один из видов корреляции. Напомним, что ковалентная волновая функция метода Гайтлера — Лондона также отражает стремление электронов находиться по возможности дальше друг от друга. Однако в определенном смысле функции Джеймса — Кулиджа и Гайтлера — Лондона описывают разные эффекты корреляции: первая — угловую (зависимость от угла между плоскостями, описанными выше), а вторая — корреляцию типа «лево — право». Впрочем, трудно провести грань, разделяющую эти два типа корреляционных эффектов.

В 1950 г. В. Колос и К. Рутан, используя появившиеся к этому времени ЭВМ, провели расчеты с функцией того же типа, что и функция Джеймса — Кулиджа. Полученный результат несколько расходился с имеющимися на тот момент экспериментальными данными. Позднее эксперименты подтвердили высокую точность полученной В. Колосом и К. Рутаном энергии основного состояния молекулы водорода.

Работы Гайтлера—Лондона, Джеймса—Кулиджа, Колоса—Рутана позволяют сделать два чрезвычайно важных вывода. Во-первых, уравнения квантовой механики дают возможность очень точно описать химическую связь в молекулярных системах и отбросить любые модели, основанные на предположении о существовании некоторых специфических химических сил, не сводимых к известным взаимодействиям между частицами. Во-вторых, было показано, что систематическое уточнение модели приводит (при соответствующих усилиях и использовании возможностей вычислительной техники) к описанию молекулярных систем с любой необходимой точностью.

20.3. Метод молекулярных орбиталей

Рассмотрим взаимосвязь метода валентных схем и метода Хартри—Фока (молекулярных орбиталей). Результаты расчета потенциальных кривых этими методами представлены на рис. 20.1. Потенциальные кривые как синглетного, так и триплетного состояний, полученные методом Гайтлера—Лондона, сходятся к правильному диссоциативному пределу: при увеличении межатомного расстояния энергия стремится к удвоенной энергии атома водорода. Это соответствует диссоциации на нейтральные атомы, что полностью согласуется с экспериментом. В то же время потенциальная кривая метода МО ведет себя аномально: на бесконечном удалении энергия равна полусумме энергий двух атомов водорода и иона H^- . Заметим, что этот результат не зависит от используемого базиса. Для объяснения этого рассмотрим структуру волновой функции основного состояния в приближении метода Хартри—Фока:

$$\Psi^{(1\Sigma_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \frac{1}{2}[1s_a(1) + 1s_b(1)]\alpha(1) & \frac{1}{2}[1s_a(2) + 1s_b(2)]\alpha(2) \\ \frac{1}{2}[1s_a(1) + 1s_b(1)]\beta(1) & \frac{1}{2}[1s_a(2) + 1s_b(2)]\beta(2) \end{pmatrix}$$

Здесь учтено, что на больших межатомных расстояниях перекрывание между орбиталями разных атомов равно нулю. Молеку-

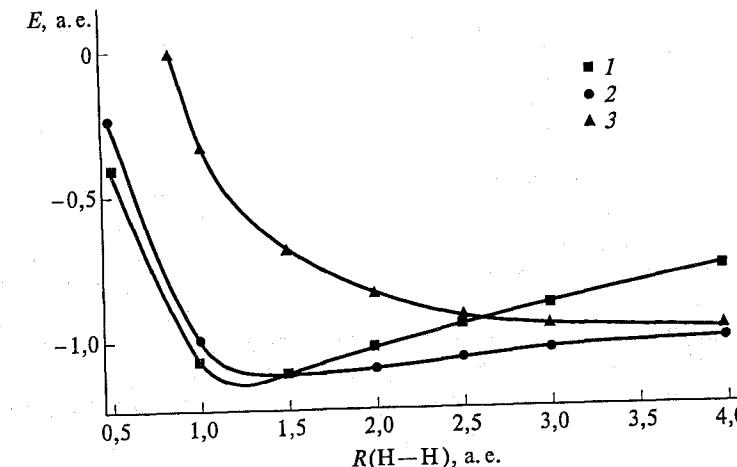


Рис. 20.1. Потенциальные кривые молекулы водорода, рассчитанные методом Гейтлера—Лондона (1, 2) и методом молекулярных орбиталей (3) для синглетного (1, 3) и триплетного (2) состояния

лярные орбитали, входящие в детерминант, не меняются при поворотах вокруг оси молекулы, а также при инверсии (неприводимое представление σ_g). Полная функция преобразуется по не-приводимому представлению ${}^1\Sigma_g$. Раскрыв определитель и пере-группировав члены, приходим к следующему результату:

$$\Psi({}^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_I + \Psi_{III}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{\text{ков}} + \Psi_{\text{ион}}),$$

что и объясняет полученное значение энергии в расчетах методом МО. Таким образом, причина неверного результата заключается в том, что сама структура однодетерминантной волновой функции метода Хартри—Фока оказывается неправильной. Следовательно, необходимо выйти за рамки одноконфигурационного приближения.

Если оставаться в рамках минимального базиса, то единственной одноэлектронной функцией, построенной из атомных орбиталей $1s_a$ и $1s_b$ и ортогональной связывающей орбитали $\sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} \times$

$\times (1s_a + 1s_b)$, является разрыхляющая орбита $\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(1s_a - 1s_b)$ (меняющая знак при инверсии). Построим детерминантную функцию

$$\Psi'({}^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \frac{1}{2}[1s_a(1) - 1s_b(1)]\alpha(1) & \frac{1}{2}[1s_a(2) - 1s_b(2)]\alpha(2) \\ \frac{1}{2}[1s_a(1) - 1s_b(1)]\beta(1) & \frac{1}{2}[1s_a(2) - 1s_b(2)]\beta(2) \end{vmatrix}.$$

Эта функция также имеет симметрию ${}^1\Sigma_g$ и согласно теореме Вигнера—Эккарта может взаимодействовать с функцией основного состояния. Ее можно рассматривать как конфигурацию, полученную в результате двукратного возбуждения с орбитали σ_g на орбиталь σ_u . Конфигурации, полученные в результате однократных возбуждений, имеют матричные элементы гамильтониана с функцией основного состояния, равные нулю (по теореме Бриллюена). Таким образом, мы приходим к расчету методом конфигурационного взаимодействия в базисе двух конфигураций: $\Psi({}^1\Sigma_g)$ и $\Psi'({}^1\Sigma_g)$. На бесконечно больших расстояниях энергии МО σ_g и σ_u , так же как и диагональные матричные элементы между функциями $\Psi({}^1\Sigma_g)$ и $\Psi'({}^1\Sigma_g)$, имеют одинаковую энергию. Решение такой двухуровневой задачи было подробно рассмотрено в гл. 9.

В данном случае решения для основного и возбужденного состояний будут иметь вид соответственно:

$$\Psi({}^1\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi({}^1\Sigma_g) - \Psi'({}^1\Sigma_g)] = \Psi_{\text{ков}},$$

$$\Psi({}^2\Sigma_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi({}^1\Sigma_g) + \Psi'({}^1\Sigma_g)] = \Psi_{\text{ион}}.$$

Как видно, функции, построенные на орбиталях метода МО, могут быть представлены как линейные комбинации ковалентной и ионной структур метода Гайтлера—Лондона. Отсюда следует, что рассмотренная задача конфигурационного взаимодействия полностью эквивалентна задаче о взаимодействии ковалентной и ионной структур.

Таким образом, используя базис молекулярных орбиталей, можно, так же как и методом Гайтлера—Лондона, построить две функции симметрии ${}^1\Sigma_g$. Помимо них можно построить четыре детерминантные функции на молекулярных орбиталях σ_g и σ_u . Функции $|\sigma_g\alpha\sigma_u\alpha|$ и $|\sigma_g\beta\sigma_u\beta|$ имеют симметрию ${}^1\Sigma_u$. Если раскрыть эти определители, то можно убедиться, что они совпадают с функциями $\Psi_{II}(M_S = +1)$ и $\Psi_{II}(M_S = -1)$. Функции $\Psi_{II}(M_S = 0)$ и Ψ_{IV} можно записать в виде симметризованных по спину линейных комбинаций детерминантов $|\sigma_g\alpha\sigma_u\beta|$ и $|\sigma_g\beta\sigma_u\alpha|$. Эти четыре функции

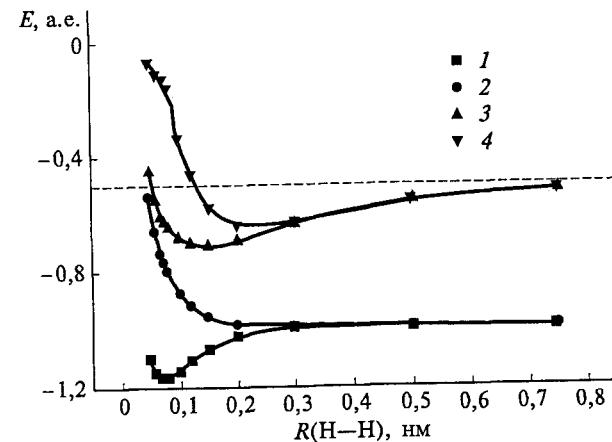


Рис. 20.2. Потенциальные кривые низших состояний молекулы водорода (результаты расчета методом CI в базисе 6-31G*):
1 — состояние ${}^1\Sigma_g$; 2 — ${}^3\Sigma_u$; 3 — ${}^1\Sigma_u$; 4 — ${}^2\Sigma_g$ (пунктирная линия отвечает энергии аниона H^-)

ции имеют пространственную симметрию \sum_u . Таким образом, в минимальном орбитальном базисе имеется полное соответствие между числом и симметрией двухэлектронных функций метода Гейтлера — Лондона и молекулярных орбиталей. Очевидно, что и результаты расчета в целом должны быть также одинаковы (рис. 20.2). При расширении базиса в рамках метода конфигурационного взаимодействия будут появляться новые функции, описывающие возбужденные состояния; вследствие взаимодействия между конфигурациями одинаковой симметрии форма кривых будет несколько изменяться, однако классификация низших состояний симметрии \sum_g и \sum_u сохранится.

Контрольные задания

- Выполните нормировку ионной функции Ψ_{III} .
- Даны матричные элементы гамильтониана в базисе детерминантных функций $|\varphi_1\alpha\varphi_1\beta|$ и $|\varphi_2\alpha\varphi_2\beta|$:

R , а. е.	Матричные элементы, а. е.		
	H_{11}	H_{22}	H_{12}
0,5	-0,40333	3,00719	0,15968
1,0	-1,06600	1,15553	0,17024
2,0	-1,04902	-0,06602	0,20092
3,0	-0,88528	-0,43170	0,23512
4,0	-0,76108	-0,55903	0,26513
10,0	-0,59597	-0,59575	0,33730

Рассчитайте методом конфигурационного взаимодействия энергию состояний $1^1\Sigma_g$ и $2^1\Sigma_g$.

3. Сколько двухэлектронных волновых функций образуют полный базис, если параметр ζ не равен единице?

4. Выразите разность энергий основного синглетного и возбужденного триплетного состояний через параметры A , Q , S .

Глава 21

ТЕОРЕМА ГЕЛЬМАНА — ФЕЙНМАНА. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА

Теорема Гельмана — Фейнмана. Теорема Гельмана — Фейнмана устанавливает связь между производными полной энергии по координатам ядер и производными потенциала, действующего на систему. Пусть $\Psi(Q, r)$ — собственная функция гамильтониана, принадлежащая собственному значению $E(Q)$. Здесь Q — совокупность ядерных, r — электронных координат. Запишем среднее значение $E(Q)$ в виде

$$\begin{aligned}
 E(Q) &= \int \Psi(Q, r)^* \widehat{H} \Psi(Q, r) d\nu = \\
 &= \int \Psi(Q, r)^* \left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V(Q, r) \right) \Psi(Q, r) d\nu. \\
 \text{Учитывая, что в подынтегральном выражении функциями от} \\
 \text{ядерных координат являются } \Psi(Q, r) \text{ и } V(Q, r) \text{ и что оператор} \\
 \text{Гамильтона вещественный и эрмитов, производная } \frac{\partial E(Q)}{\partial Q_k} \\
 \text{может быть представлена в виде} \\
 \frac{\partial E(Q)}{\partial Q_k} &= \int \left\{ \frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \widehat{H} \Psi(Q, r) d\nu + \Psi(Q, r)^* \widehat{H} \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} d\nu + \right. \\
 &\quad \left. + \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \widehat{H}}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu \right\} = \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \widehat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu + \\
 &\quad + \int \left[\frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \widehat{H} \Psi(Q, r) d\nu + \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} \widehat{H} \Psi(Q, r)^* d\nu \right] = \\
 &\quad = \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \widehat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu + E(Q, r) \times \\
 &\quad \times \int \left[\frac{\partial \Psi(Q, r)^*}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu + \frac{\partial \Psi(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r)^* d\nu \right] = \\
 &= \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \widehat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu + E(Q, r) \frac{\partial}{\partial Q_k} \int \Psi(Q, r)^* \Psi(Q, r) d\nu = \\
 &= \int \Psi(Q, r)^* \frac{\partial \widehat{V}(Q, r)}{\partial Q_k} \Psi(Q, r) d\nu.
 \end{aligned}$$

Таким образом, теорема Гельмана — Фейнмана может быть сформулирована следующим образом: производные полной энергии по ядерным координатам равны средним значениям соответствующих производных потенциальной энергии.

Теорема вириала. В классической механике усредненное по времени значение кинетической энергии связано с действующими в системе силами следующим образом:

$$\bar{T} = -\frac{1}{2} \sum_i (Q_i F_i), \quad (21.1)$$

где F_i — сила, действующая на i -ю частицу.

Выражение под суммой в правой части формулы (21.1) называют *вириалом*. В квантовой механике имеется аналогичное соотношение, однако в случае молекулярных систем усреднение энергии проводят по электронным координатам.

Будем исходить из уравнения Шрёдингера

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} \right) + (V - E)\Psi = 0, \quad (21.2)$$

где x — координаты всех частиц, входящих в систему, как ядер, так и электронов.

Будем полагать, что решение соответствует финитному движению, т. е. на бесконечности функция Ψ обращается в нуль. Продифференцируем уравнение (21.2) по x_j , умножим обе части на $x_j \Psi^*$ и просуммируем по j :

$$\sum_j \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} x_j \Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} \right) + x_j \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x_j} + (V - E)x_j \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right\} = 0. \quad (21.3)$$

Из уравнения Шрёдингера для функции Ψ^* :

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \right) + (V - E)\Psi^* = 0$$

следует, что

$$(V - E)\Psi^* = \sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \right). \quad (21.4)$$

Подставим равенство (21.4) в формулу (21.3) и проинтегрируем получившееся выражение

$$\int dr \sum_j \left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} x_j \Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} \right) + x_j \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} + x_j \Psi^* \Psi \frac{\partial V}{\partial x_j} \right\} = 0.$$

При интегрировании воспользуемся легко проверяемым тождеством

$$\begin{aligned} \sum_j x_j \left(\Psi^* \frac{\partial^3 \Psi}{\partial x_i^2 \partial x_j} - \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x_i^2} \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) = \\ = -2\Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\Psi^{*2} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{\Psi^*} \sum_j x_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} \right) \right]. \end{aligned}$$

Интеграл от производной выражения в квадратных скобках равен нулю, так как по условию задачи $\Psi(x)|_{x=\infty} = 0$. Результатом интегрирования является равенство

$$\sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m_i} \int \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_i^2} dr \right] = -\frac{1}{2} \int \Psi^* \left[\sum_j x_j \left(-\frac{\partial V}{\partial x_j} \right) \right] \Psi dr.$$

В левой части равенства стоит среднее значение кинетической энергии, в правой — половина среднего значения вириала (так как производная потенциала по координате есть сила, действующая на систему).

Внутренние силы в молекулярных системах определяются электростатическими взаимодействиями. Потенциал взаимодействия между двумя частицами равен

$$V(i, j) = \frac{e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}}.$$

Производная от потенциала по x_i составляет

$$\frac{\partial V(i, j)}{\partial x_i} = -\frac{(x_i - x_j)e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{3/2}}.$$

Аналогично могут быть записаны производные по другим координатам. Тогда вклад в вириал от данной пары частиц равен

$$x_i F_{xi} + x_j F_{xj} + y_i F_{yi} + y_j F_{yj} + z_i F_{zi} + z_j F_{zj} = \frac{e^2}{R_{ij}} = V(i, j),$$

а полный вириал совпадает со средним значением потенциальной энергии системы.

В приближении Борна — Оппенгеймера расчеты потенциальных поверхностей проводят при фиксированных положениях ядер. Это означает, что на молекулу должны действовать некоторые вне-

шие силы, удерживающие ядра в тех точках, где они находятся. Поэтому для молекулы, в которой внутренние силы имеют электростатическую природу, и к которой приложены внешние силы, вириальное соотношение имеет вид

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2}\left(\sum_j x_j F_j\right)_{\text{ср}},$$

где V — энергия внутренних кулоновских сил; суммирование ведется лишь по координатам ядер, так как внешние силы действуют на ядра, но не непосредственно на электроны.

Поскольку полная энергия (или электронная энергия; см. гл. 22) и является потенциалом для движения ядер, внутренние силы, действующие на ядра, равны

$$F_j = -\frac{\partial E}{\partial Q_j},$$

а внешние силы, уравновешивающие действие внутренних, имеют противоположный знак. Таким образом, получим

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2}\left(\sum_j Q_j \frac{\partial E}{\partial Q_j}\right).$$

Под символами T и V следует понимать средние значения кинетической и потенциальной энергии соответственно. Причем энергия отталкивания ядер включена как во внутреннюю потенциальную энергию, так и в полную энергию.

В случае двухатомной молекулы вириальное соотношение имеет вид

$$T = -\frac{1}{2}V - \frac{1}{2}R \frac{dE}{dR}.$$

Учитывая, что $E = T + V$, получаем следующие выражения для кинетической и потенциальной энергии:

$$T = -E - R \frac{dE}{dR},$$

$$V = 2E + R \frac{dE}{dR}.$$

Эти соотношения позволяют вычислить кинетическую и потенциальную энергию для любой двухатомной молекулы, если

известна экспериментальная или теоретическая потенциальная кривая для этой молекулы.

Рассмотрим в качестве примера молекулу водорода.

В гл. 5 обсуждалась аппроксимация потенциальной кривой двухатомных систем функцией Морзе

$$E(R) = D[1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2 - D.$$

Для молекулы водорода параметры функции Морзе имеют значения: $D = 4,747$ эВ, $\beta = 1,9 \text{ \AA}^{-1}$ и $R_e = 0,741 \text{ \AA}$. Результаты расчета представлены на рис. 21.1.

В 1933 г. Дж. Слэтер предложил использовать теорему вириала для описания природы ковалентных связей. Часто встречающееся объяснение, согласно которому химическая связь обусловлена спариванием спинов участвующих в образовании связи электронов, опровергается самим фактом существования устойчивого одноэлектронного молекулярного иона H_2^+ . Поэтому на первый план выходят такие факторы, как изменение кинетической и потенциальной энергии при сближении атомных ядер и перераспределение электронной плотности в области связи. Как видно из рис. 21.1, после сближения атомов водорода на расстояние $0,35$ — $0,40$ нм происходит рост потенциальной и снижение кинетической энергии. Начиная с расстояния порядка $2R_e$ наблюдается обратный процесс: резкое снижение потенциальной энергии и такой же быстрый рост кинетической энергии. Эти два фактора обуславливают появление минимума на кривой полной энергии. Таким образом, изменение полной энергии определяется не только потенциальной, но и кинетической энергией. Важная роль кине-

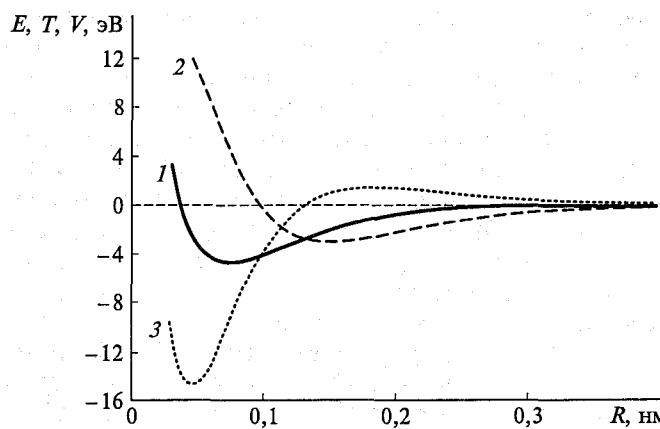


Рис. 21.1. Изменение полной E (1), кинетической T (2) и потенциальной V (3) энергии в зависимости от межатомного расстояния (молекула водорода)

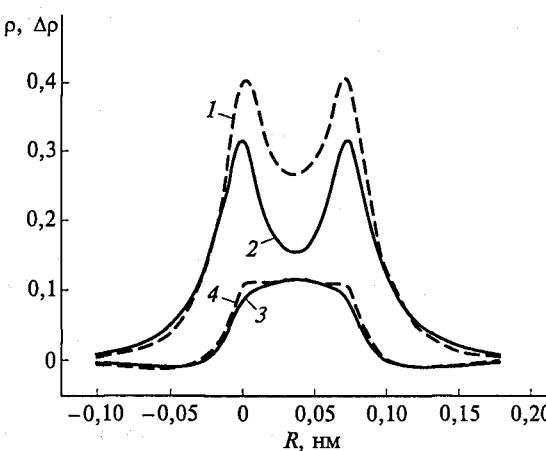


Рис. 21.2. Распределение электронной плотности ρ и изменения электронной плотности $\Delta\rho$ при образовании молекулы водорода:

1 — результаты расчета $\rho(R)$ методом Хартри—Фока; 2 — распределение суммы электронных плотностей не взаимодействующих атомов; 3, 4 — результаты расчета $\Delta\rho(R)$ методом Хартри—Фока и методом СИ соответственно

тической энергии в формировании геометрических параметров молекул (в данном случае — значения межатомного расстояния) хорошо видна из более быстрого роста кинетической энергии по сравнению с убыванием потенциальной энергии в области 0,05–0,075 нм, вследствие чего минимум полной энергии лежит при более далеком межатомном расстоянии, чем минимум кривой потенциальной энергии (приблизительно на 0,025 нм).

Перераспределение электронной плотности в процессе образования химической связи показано на рис. 21.2, 21.3. При равновесном расстоянии электронная плотность в пространстве между атомными ядрами заметно увеличивается по сравнению с суммой плотностей не взаимодействующих атомов. Существенное увеличение электронной плотности происходит не только вблизи центра связи, но и в непосредственной близости к протонам (см. рис. 21.2, кривая 3). Этот результат противоречит распространенному мнению, согласно которому положение электрона на равных расстояниях от ядер (в центре молекулы) энергетически выгоднее, чем положение вблизи одного из ядер (и соответственно на более далеком расстоянии от другого ядра). Простейший расчет, основанный на оценке поля, в котором находится электрон в этих двух ситуациях, показывает ошибочность этого мнения*. Учет корреляционных эффектов приводит к некоторому увеличению плотности вблизи ядер по сравнению с полученной в приближении

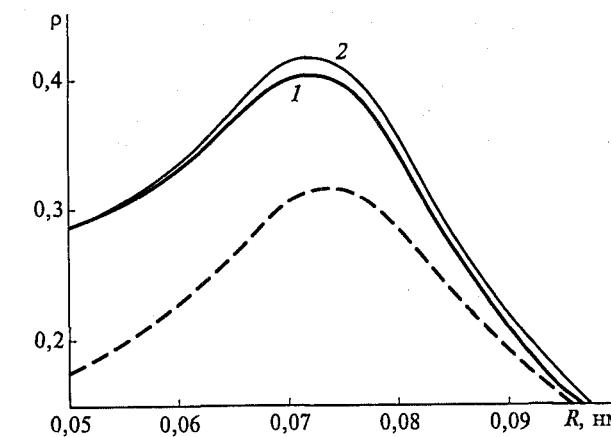


Рис. 21.3. Распределение электронной плотности в молекуле водорода вблизи от ядра, рассчитанное методом Хартри—Фока (1) и методом конфигурационного взаимодействия (2). Пунктирная линия отвечает изменению суммы электронных плотностей

ССП (см. рис. 21.2, кривая 4; рис. 21.3, кривая 2; в последнем случае более подробно показано влияние корреляции на электронную плотность в области одного из протонов). Динамика перераспределения электронной плотности по мере сближения атомов водорода показана на рис. 21.4. При $R \geq 0,12$ нм некоторое накопление электронной плотности в пространстве между ядрами сопровождается заметным уменьшением плотности во внеш-

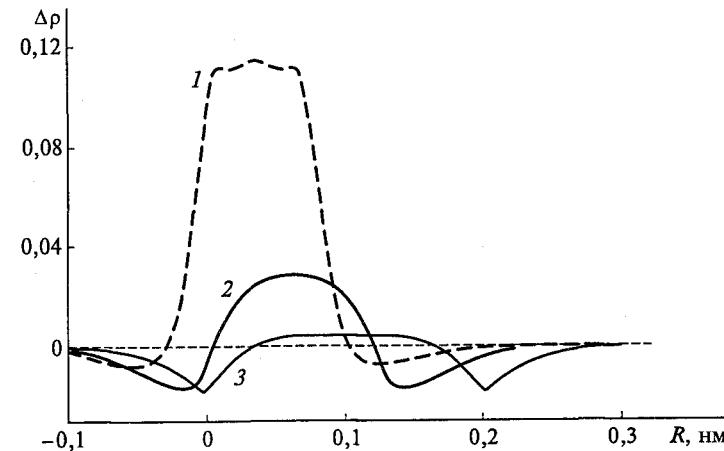


Рис. 21.4. Динамика изменения распределения электронной плотности при образовании молекулы водорода $R = 0,741$ (1), $1,25$ (2), $2,0$ (3) Å

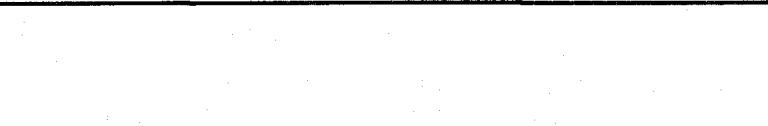
* Rioux F. // Chem. Educator. — 2003. — V. 8. — P. 1.

ней области и в непосредственной близости от ядер. Лишь при дальнейшем сближении атомов картина меняется: электронная плотность сдвигается в область, непосредственно прилегающую к ядрам. Эта картина полностью согласуется с поведением кинетической и потенциальной энергии при образовании молекулы (см. рис. 21.1).

Контрольные задания

1. Выведите вириальное соотношение для двухатомной молекулы.
2. Зависит ли отношение кинетической и потенциальной энергии двухатомной молекулы при равновесном расстоянии от формы потенциальной кривой?
3. Для молекулы водорода ($R_e = 0,0741 \text{ нм}$, $\beta = 19 \text{ нм}^{-1}$) найдите значения межатомных расстояний, в которых минимальны: а) кинетическая энергия; б) потенциальная энергия.
4. Каковы условия выполнения вириального соотношения $T = V/2$ для атома?

РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



Глава 22

ГАМИЛЬТОНИАН МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

Запишем гамильтониан молекулярной системы, состоящей из M атомных ядер и N электронов (здесь для большей ясности используем обычную систему единиц, а в дальнейшем перейдем к атомной системе единиц):

$$\widehat{H}(r, R) = \sum_{A=1}^M \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} = \widehat{T}_{\text{яд}} + \widehat{H}_{\text{эл}}.$$

Первая сумма представляет собой оператор кинетической энергии ядер ($\widehat{T}_{\text{яд}}$), вторая — оператор кинетической энергии электронов. Третий член описывает электростатическое взаимодействие между ядрами и электронами, две последние суммы — электрон-электронное отталкивание и отталкивание между атомными ядрами. Гамильтониан не содержит никаких операторов, отвечающих электронным и ядерным спинам. Соответствующие члены в случае необходимости можно учесть в дальнейшем методами теории возмущений. Отметим, что электронный гамильтониан $\widehat{H}_{\text{эл}}$ включает член, описывающий межядерное отталкивание.

Пусть $\Phi_\mu(r, R)$ — собственная функция электронного оператора, соответствующая собственному значению $E_\mu(R)$:

$$\widehat{H}_{\text{эл}} \Phi_\mu(r, R) = E_\mu(R) \Phi_\mu(r, R).$$

Функция $\Phi_\mu(r, R)$ зависит явным образом от совокупности координат электронов (r) и неявным образом — от координат ядер (R). Действительно, при изменении конфигурации ядерного остова изменяется и функция $\Phi_\mu(r, R)$; говорят, что она зависит от координат ядер как от параметров. В то же время энергия $E_\mu(R)$

является просто функцией от ядерных координат. Запишем полную функцию от координат ядер и электронов в виде разложения по собственным функциям электронного гамильтониана

$$\Psi(r, R) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(R) \Phi_{\mu}(r, R). \quad (22.1)$$

Суммирование происходит по всем возможным электронным состояниям. Коэффициенты разложения $\chi_{\mu}(R)$ являются функциями от ядерных координат. Смысл этих коэффициентов будет выяснен в дальнейшем. Подставив функцию (22.1) в уравнение

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = W\Psi(r, R),$$

умножим это уравнение слева на $\Phi_{\nu}(r, R)$ и проинтегрируем по электронным координатам. Учитывая ортогональность собственных функций электронного гамильтониана, получим

$$(E_{\nu} - W)\chi_{\nu} + \sum_{\mu} \langle \Phi_{\nu} | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\mu} \rangle \chi_{\mu} = 0. \quad (22.2)$$

Рассмотрим, как оператор $\hat{T}_{\text{яд}}$ действует на произведение функций $\Phi_{\mu}(r, R)\chi_{\mu}(R)$:

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{яд}}\Phi_{\mu}\chi_{\mu} &= \sum_{A, i} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \frac{\partial^2}{\partial x_{iA}^2} (\Phi_{\mu}\chi_{\mu}) \right) = \\ &= \chi_{\mu}(\hat{T}_{\text{яд}}\Phi_{\mu}) + \Phi_{\mu}(\hat{T}_{\text{яд}}\chi_{\mu}) + \sum_{A, i} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{iA}\Phi_{\mu} \cdot (\nabla_{iA}\chi_{\mu}) \right). \end{aligned}$$

Здесь дифференцирование проводится по трем координатам (x_i) каждого из M ядер. Если собственные функции электронного гамильтониана вещественны, диагональные члены $\langle \Phi_{\mu} | \nabla_{iA}\Phi_{\mu} \rangle$ равны нулю. Действительно, поскольку функции Φ_{μ} нормированы, в этом случае

$$\langle \Phi_{\mu} | \nabla_{iA}\Phi_{\mu} \rangle = \left\langle \Phi_{\mu} \left| \frac{\partial \Phi_{\mu}}{\partial x_{iA}} \right. \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_{iA}} \langle \Phi_{\mu} | \Phi_{\mu} \rangle = 0.$$

Оставим диагональные члены в левой части равенства (22.2) и перенесем недиагональные члены в правую часть, получим

$$\begin{aligned} (\hat{T}_{\text{яд}} + E_{\nu} + \langle \Phi_{\nu} | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\nu} \rangle - W)\chi_{\nu} &= \sum_{\mu} \langle \Phi_{\nu} | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\mu} \rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \sum_{A, i} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_{\nu} | \nabla_{iA}\Phi_{\mu} \rangle \langle \nabla_{iA}\chi_{\mu} \rangle \right). \end{aligned} \quad (22.3)$$

Это уравнение (или, точнее, система уравнений) служит для нахождения функций $\chi_{\mu}(R)$. Члены, стоящие в правой части уравнения (22.3), показывают, что движение электронов и ядер не независимо. Однако эти члены, как правило, малы; условие их малости будет рассмотрено в дальнейшем.

Приравнивая правую часть уравнения (22.3) нулю, получим

$$(\hat{T}_{\text{яд}} + E_{\nu}(R) + \langle \Phi_{\nu}(r, R) | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\nu}(r, R) \rangle - W)\chi_{\nu}(R) = 0,$$

которое можно рассматривать как уравнение Шредингера для ядерного движения. Действительно, оператор, стоящий в скобках, включает оператор кинетической энергии ядер и некоторую функцию от их координат. Это уравнение соответствует приближению, в котором задача о ядерном движении рассматривается независимо для каждого электронного состояния, а полная волновая функция является произведением электронной функции $\Phi_{\nu}(r, R)$ на функцию $\chi_{\nu}(R)$. При этом становится ясным смысл функции $\chi_{\nu}(R)$: это волновая функция, описывающая движение атомных ядер молекулы в поле, создаваемом потенциалом

$$E_{\nu}(R) + \langle \Phi_{\nu}(r, R) | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\nu}(r, R) \rangle.$$

Рассмотренное приближение называют *адиабатическим*. Если электронная функция Φ_{ν} является достаточно гладкой (т.е. слабо меняется при изменении положений ядер), то членом функции $\langle \Phi_{\nu}(r, R) | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_{\nu}(r, R) \rangle$ также можно пренебречь, что приводит к *приближению Борна—Оппенгеймера*

$$(\hat{T}_{\text{яд}} + E_{\nu}(R) - W)\chi_{\nu}(R) = 0,$$

в котором роль потенциала для ядерного движения играет полная электронная энергия, рассматриваемая как функция от координат ядер. Эта функция определяет поверхность потенциальной энергии, которая будет подробно рассмотрена в гл. 23.

Рассмотрим ядерное движение, происходящее вдоль одной выделенной координаты z . Этот случай относится не только к двухатомным молекулам, но включает, например, диссоциацию комплексного иона путем растяжения одной из связей металл—лиганд. Уравнение (22.3) имеет следующий вид:

$$(\hat{T}_{\text{яд}} + V_{\nu} + \hat{\Lambda}_{\nu\nu})\chi_{\nu}(z) = \sum_{\mu \neq \nu} \hat{\Lambda}_{\nu\mu}\chi_{\mu}(z),$$

где $\hat{T}_{\text{яд}}$ — оператор кинетической энергии (M — приведенная масса):

$$\hat{T}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Матричные элементы оператора $\hat{\Lambda}$ имеют следующий вид:

$$\hat{\Lambda}_{\nu\mu} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left\langle \Phi_\nu \mid \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi_\mu \right\rangle + 2 \left\langle \Phi_\nu \mid \frac{\partial}{\partial z} \Phi_\mu \right\rangle \frac{\partial}{\partial z} \right].$$

Здесь, как и ранее, символ $\langle \rangle$ означает интегрирование по электронным координатам. Диагональные элементы $\hat{\Lambda}_{\nu\nu}$ называют *неборн-оппенгеймеровскими* (или *адиабатическими*), а недиагональные $\hat{\Lambda}_{\nu\mu}$ — *неадиабатическими операторами связи*.

В качестве примера рассмотрим электронно-ядерные взаимодействия в молекуле водорода H_2 (основное состояние). Чрезвычайно точные расчеты для молекулы водорода были выполнены в 1960-е гг. К. Рутаном, В. Колосом и Л. Вольниевичем. В частности, были получены* энергии диссоциации молекул H_2 , D_2 и T_2 с выходом за рамки адиабатического приближения, а позднее изучены** вращательно-колебательные состояния молекул H_2 , HD и D_2 . Во всех этих работах использовалась электронная функция, аналогичная предложенной Г. Джеймсом и А. Кулиджем, но содержащая гораздо большее число варьируемых параметров. Уравнение Шредингера, учитывающее движение ядер, было записано в виде

$$[-(1/2\mu)\Delta + U(R) + U'(R)]\chi(R) = E\chi(R),$$

где μ — приведенная масса, потенциал $U(R)$ получен в приближении Борна—Оппенгеймера (т.е. для случая покоящихся ядер); $U'(R)$ — поправка, связанная с учетом связи электронного и ядерного движений.

Решение уравнения проводили тремя методами: с учетом только потенциала $U(R)$, с адиабатическим потенциалом $U(R) + U'(R)$ и в неадиабатическом приближении. Сравнение полученных результатов с экспериментом проведено в табл. 22.1.

Таблица 22.1

Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений энергии диссоциации молекул H_2 , HD и D_2 , см⁻¹

Молекула	Экспериментальные данные	Результаты расчета		
		приближение Борна—Оппенгеймера	адиабатическое приближение	неадиабатическое приближение
H_2	$36\ 113,0 \pm 0,3$	36 112,2	36 118,0	36 114,7
HD	$36\ 400,5 \pm 1,0$	36 401,5	36 405,7	36 402,9
D_2	$36\ 744,2 \pm 0,5$	36 745,6	36 748,3	36 746,2

* Kolos W., Wolniewicz L. // J. Chem. Phys. — 1964. — V. 41. — P. 3674.

** Wolniewicz L. // J. Chem. Phys. — 1966. — V. 45. — P. 515.

Как видно, поправки, связанные с учетом ядерного движения, чрезвычайно малы (несколько обратных сантиметров). Эти поправки систематически уменьшаются при увеличении массы изотопов. При этом расчеты в приближении Борна—Оппенгеймера достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Случай молекулы H_2 особенно показателен, поскольку массы ядер всех остальных элементов заметно больше, чем массы изотопов водорода, следует ожидать, что для других молекул соответствующие поправки будут пренебрежимо малы. Однако необходимо иметь в виду, что в данном случае рассматривается движение ядер по достаточно гладкому потенциальному, а эффекты, связанные с близостью потенциальных кривых электронных состояний или с их вырождением отсутствуют. Если эти условия не выполняются, то эффекты, обусловленные взаимодействием движения электронов и медленной подсистемы, могут быть очень велики.

Контрольные задания

- Охарактеризуйте приближение Борна—Оппенгеймера.
- Напишите уравнение (22.3) для двухуровневой задачи (например, для состояний $1^1\Sigma_g$ и $2^1\Sigma_g$ молекулы водорода).
- Дайте характеристику неадиабатическим операторам связи.
- В двухуровневой задаче запишите выражение оператора связи

$\left\langle \Phi_1 \mid \frac{\partial}{\partial z} \Phi_2 \right\rangle$ через коэффициенты разложения Φ_1 и Φ_2 по базисным функциям и производные этих коэффициентов по z , предполагая, что базисные функции не зависят от пространственных координат.

ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

23.1. Потенциальная поверхность и особые точки

Современное исследование методами квантовой химии свойств молекулярных систем в их основных состояниях, их спектральных характеристик, механизмов химических реакций для основных и возбужденных состояний и их термодинамических характеристик основано на анализе и расчетах потенциальных поверхностей этих систем. Этот анализ, особенно на предварительных стадиях, может быть качественным (например, рассмотрение корреляционных диаграмм молекулярных орбиталей в рамках теории Вудварда — Хоффманна) или полуколичественным (с использованием полуэмпирических методов или неэмпирических подходов низших уровней). Наконец, современные неэмпирические методы позволяют проводить расчеты, по уровню точности не уступающие экспериментальным данным. Особо следует подчеркнуть, что квантовохимические методы дают возможность исследовать процессы и системы, которые весьма сложно изучить экспериментально.

Под *поверхностью потенциальной энергии* молекулярной системы для некоторого электронного состояния понимают энергию этого состояния, записанную как функцию координат $\{\bar{R}\}$ атомов (или, иначе говоря, их ядер):

$$E(\bar{R}) \equiv E(\bar{R}_1, \bar{R}_2, \bar{R}_3, \dots, \bar{R}_N).$$

Электронную энергию получают как решение задачи на собственные значения электронного гамильтонiana (см. гл. 22). Выбор системы координат ядер определяется поставленной задачей.

Простейший выбор заключается в том, чтобы использовать координаты всех атомов молекулы в общей системе $3N$ декартовых координат. Этот выбор имеет недостаток: число координат в некотором смысле избыточно. Для определения положения центра масс используют три координаты, изменение этих координат во времени описывает движение молекулы как целого. Еще три координаты описывают вращение молекулы вокруг центра масс. Остальные $3N - 6$ координат (в случае линейных молекул $3N - 5$ координат) определяют внутреннюю структуру молекулы, понимаемую как относительное расположение ее структурных единиц.

Выбор таких координат определяется условиями задачи. Часто удобно рассматривать набор внутренних координат: длин связей, валентных и торсионных углов. Именно эти величины дают наилучшее представление о молекуле, которым и пользуются при описании ее структуры, схемы химических связей, движения отдельных структурных единиц (например, растяжения химических связей при соответствующих валентных колебаниях или вращения метильных групп вокруг связи атома углерода этой группы с остальными фрагментами молекулы). Далее будем полагать, что рассмотрение проводится во внутренних координатах.

Таким образом, при введении понятия поверхности потенциальной энергии используется приближение Борна — Оппенгеймера, а функция $E(Q)$ используется в качестве потенциала при решении задачи о движении ядерной подсистемы. Как было показано в гл. 22, включение в потенциал кинетической энергии ядер приводит к чрезвычайно малым эффектам. Роль неадиабатических вкладов в уравнение Шредингера будет рассмотрена в гл. 25.

Рассмотрим сначала общие характеристики поверхности потенциальной энергии как функции координат атомов.

Для анализа характеристик поверхности потенциальной энергии прежде всего используют матрицу первых производных по координатам ядер

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}, \frac{\partial E}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}} \right).$$

Элементы этой матрицы можно рассматривать как компоненты вектора — градиента полной энергии.

Те точки, в которых все производные $E(\bar{q}_1, \bar{q}_2, \bar{q}_3, \dots, \bar{q}_{3N-6})$ равны нулю, называют *критическими точками*, или точками *стационарности*. К таким точкам относят минимумы, максимумы и седловые точки (рис. 23.1). Глобальному минимуму соответствует равновесная геометрия, а остальным локальным минимумам отвечают менее стабильные изомеры, конформеры или интермедиаты.

Для определения типа критической точки необходимо знать матрицу вторых производных потенциальной энергии по координатам ядер (*матрицу Гессе*, или *гессиан*, F):

$$(F_{ij}) = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right).$$

Диагонализация матрицы F соответствует переходу к новым координатам, которые представляют собой линейные комбинации исходных внутренних координат и называются *normalными*

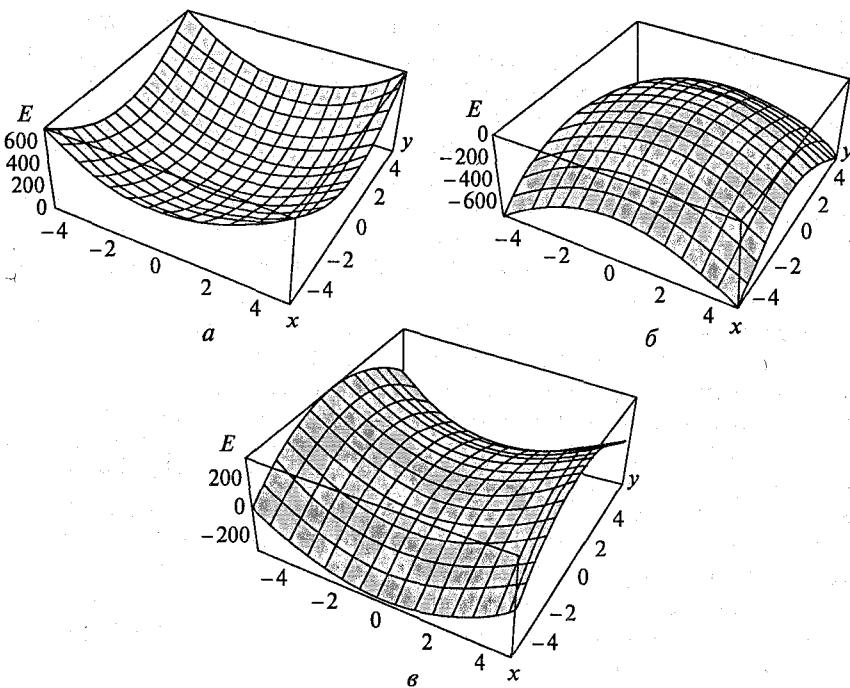


Рис. 23.1. Критические точки на потенциальной поверхности:
а — минимум; б — максимум; в — седловая точка

колебательными координатами. Подробнее эти координаты будут рассмотрены в гл. 24. Вблизи критической точки сечение потенциальной поверхности по каждой нормальной координате имеет вид параболы. Движение, которое сопровождается изменением одной из нормальных координат, представляет собой колебание ядер с частотой, определяемой соответствующим матричным элементом диагональной матрицы F^d . Эти матричные элементы имеют смысл вторых производных энергии по нормальным координатам.

Если все элементы диагональной матрицы F^d положительные, то критическая точка является минимумом (глобальным или локальным). В этой точке потенциальная энергия имеет минимумы по всем нормальным координатам. В случае если один из элементов F^d отрицательный, критическая точка является седловой. В седловой точке энергия имеет минимум по всем координатам, за исключением одной, по которой энергия имеет максимум. В седловых точках более высоких порядков может существовать и более чем одна вторая производная, имеющая отрицательное значение. Число отрицательных вторых производных определяет порядок

критической точки. Седловые точки соответствуют переходным состояниям для химических реакций.

Таким образом, поверхность потенциальной энергии представляет собой гиперповерхность в пространстве $3N-6$ (для линейных молекул в пространстве $3N-5$) переменных. В графической форме могут быть представлены лишь срезы этой гиперповерхности вдоль одной, двух или трех координат или проекция гиперповерхности на некоторую плоскость. С практической точки зрения наибольший интерес представляет поиск стационарных точек, соответствующих глобальному и локальным минимумам и седловым точкам.

Даже в случае относительно простых систем поверхности потенциальной энергии часто имеют очень сложный вид, на них может наблюдаться большое число локальных минимумов и седловых точек. Так, расчеты методом B3LYP в базисе 6-31G* дублетной потенциальной поверхности системы, состоящей из трех атомов азота, атома кислорода и атома углерода (N_3CO), позволили определить все особые точки на этой поверхности, соответствующие реагентам и продуктам типа ABC + DE, промежуточным изомерам и переходным состояниям¹ (всего 33 точки).

23.2. Пересечение потенциальных поверхностей

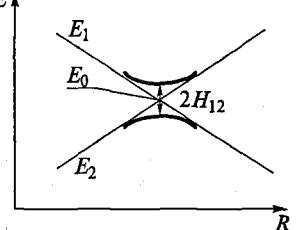
Двухатомные молекулы. Для двухатомных молекул энергия системы зависит от единственного параметра — расстояния между атомами, и эта зависимость может быть представлена в форме потенциальных кривых. Потенциальные кривые электронных состояний разной симметрии могут пересекаться, в то время как для состояний одной симметрии пересечение невозможно. Действительно, вблизи точки пересечения двух потенциальных кривых существенно лишь взаимодействие между двумя соответствующими состояниями (Ψ_1 и Ψ_2), т. е. можно ограничиться рассмотрением двухуровневой задачи при наличии вырождения по энергии. При этом в точке пересечения решение имеет вид

$$E_{1,2} = E_0 \pm H_{12}$$

В случае состояний с разной симметрией согласно теореме Вигнера—Эккарта недиагональный матричный элемент гамильтониана равен нулю и функции Ψ_1 и Ψ_2 не смешиваются, а ход потенциальных кривых E_1 и E_2 не изменяется. Для состояний одной и той же симметрии матричный элемент H_{12} , вообще говоря, отличен от нуля, поэтому произойдет как расщепление энергети-

¹ Wei Z.-G., Li Q.-S., Zhang S.-W. et al. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. — 2005. — V. 722. — P. 139.

Рис. 23.2. Псевдопересечение двух потенциальных кривых



ческих уровней, так и изменение хода кривых, что схематично изображено на рис. 23.2.

Говорят, что имеет место *псевдопересечение* (avoided crossing) двух потенциальных кривых.

Потенциальные кривые молекулы NaCl. Рассмотрим потенциальные кривые на примере молекулы NaCl. Низшие электронные состояния молекулы NaCl позволяют продемонстрировать некоторые особенности поведения потенциальных кривых вблизи от точки псевдопересечения.

Основное состояние молекулы NaCl вблизи положения равновесия может быть охарактеризовано как ионное. Расчеты методом RHF в базисе 6-31+G* (т. е. с включением диффузных и поляризующих функций; см. кривая 1 на рис. 23.3, а) показывают, что абсолютные значения зарядов на атомах близки к единице, а продуктами диссоциации при движении по этой потенциальной кривой являются ионы Na^+ и Cl^- . Это состояние в рамках метода валентных схем можно описать ионной структурой

$$\Psi(1^1\Sigma) = N(3p_{\sigma}\text{Cl}(1)3p_{\sigma}\text{Cl}(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

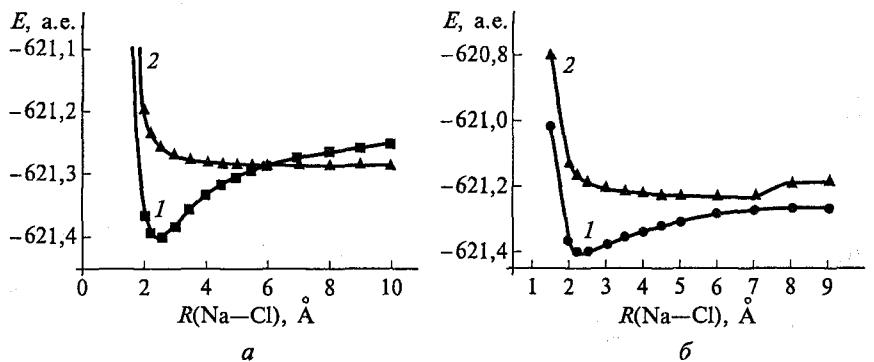


Рис. 23.3. Потенциальные кривые молекулы NaCl, рассчитанные методом Хартри—Фока (а) и методом конфигурационного взаимодействия (б):
1 — состояние $1^1\Sigma$; 2 — $2^1\Sigma$

Той же симметрией, что и основное, обладает низшее синглетное возбужденное состояние $2^1\Sigma$. Потенциальная кривая для него была рассчитана ограниченным методом Хартри—Фока для открытых оболочек. В этом состоянии имеются две однократно занятые орбитали 8σ и 9σ ; спины электронов, находящихся на этих орбиталах, складываются таким образом, что состояние оказывается синглетным. Орбиталь 8σ — это почти чистая $3p_{\sigma}$ -орбиталь атома хлора, а МО 9σ — преимущественно АО $3s$ натрия. Такая картина соответствует ковалентной структуре

$$\Psi(2^1\Sigma) = N[3p_{\sigma}(1)3s(2) + 3s(1)3p_{\sigma}(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)].$$

Состояние $2^1\Sigma$ не имеет минимума на потенциальной кривой, рассчитанной в приближении ROHF, а при увеличении межатомного расстояния его энергия стремится к сумме энергий нейтральных атомов натрия и хлора (кривая 2 на рис. 23.3, а).

Пересечение этих кривых происходит при межатомном расстоянии Na—Cl, равном приблизительно 6 Å. Причина пересечения в том, что не учтена возможность взаимодействия ионной и ковалентной структур. Это взаимодействие можно учесть методом конфигурационного взаимодействия (рис. 23.3, б).

Потенциальная кривая для состояния $1^1\Sigma$ на межатомных расстояниях, меньших 8 Å, практически совпадает с потенциальной кривой, полученной в однодетерминантном приближении. В то же время потенциальная кривая для состояния $2^1\Sigma$ изменяется очень сильно, в частности она становится связывающей, хотя и с очень растянутым минимумом. Кривые не пересекаются, что является характерным признаком адабатических кривых.

Расчеты методом СІ показывают, что вблизи точки пересечения адабатических кривых происходит изменение характера основного и возбужденного состояний (см. рис. 23.3). При расстояниях, больших 5,2 Å, низшему состоянию соответствует кова-

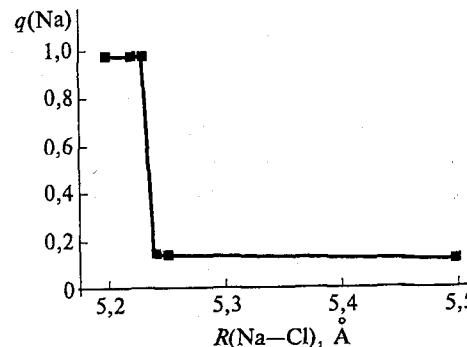


Рис. 23.4. Зависимость эффективного заряда атома натрия (в единицах заряда электрона) в молекуле NaCl от межатомного расстояния

лентная, а возбужденному — ионная структуры. Этот переход происходит очень резко, что демонстрирует график на рис. 23.4: при $R(\text{Na—Cl}) = 5,24 \text{ \AA}$ наблюдается перенос электрона с иона хлора на катион натрия, а в дальнейшем происходит плавное уменьшение зарядов на атомах до $q = 0$ на больших расстояниях.

Многоатомные молекулы. В случае многоатомных молекул пересечения потенциальных поверхностей допустимы независимо от их симметрии. Особый интерес представляют собой *конические пересечения* (conical intersection).

Рассмотрим точку пересечения двух потенциальных поверхностей. Поместим начало координат в точку пересечения и обозначим волновые функции в этой точке для состояний, соответствующих двум поверхностям, как Ψ_1^0 и Ψ_2^0 . Запишем гамильтониан системы вблизи точки пересечения в виде

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \sum_i \left(\frac{\partial \widehat{H}}{\partial x_i} \right) \delta x_i + \dots,$$

где δx_i — малые смещения по координатам.

Матричные элементы гамильтониана выглядят следующим образом:

$$H_{ik} = U_0 \delta_{ik} + \sum_l \langle \Psi_i^0 | \frac{\partial \widehat{H}}{\partial x_l} | \Psi_k^0 \rangle \delta x_l,$$

где U_0 — значение энергии в точке пересечения.

Введем вектор с тремя компонентами:

$$\xi_i = \frac{1}{2} [\langle \Psi_1^0 | \frac{\partial H}{\partial x_i} | \Psi_1^0 \rangle + \langle \Psi_2^0 | \frac{\partial H}{\partial x_i} | \Psi_2^0 \rangle],$$

$$\zeta_i = \frac{1}{2} [\langle \Psi_1^0 | \frac{\partial H}{\partial x_i} | \Psi_1^0 \rangle - \langle \Psi_2^0 | \frac{\partial H}{\partial x_i} | \Psi_2^0 \rangle],$$

$$\eta_i = \langle \Psi_1^0 | \frac{\partial H}{\partial x_i} | \Psi_2^0 \rangle.$$

Решая вековое уравнение для рассматриваемой двухуровневой системы, получим выражение для энергий, в которые входят скалярные произведения введенного вектора и вектора смещения δ :

$$E = U_0 + \xi \delta \pm [(\zeta \delta)^2 + (\eta \delta)^2]^{1/2} = \bar{E} \pm [(\zeta \delta)^2 + (\eta \delta)^2]^{1/2}.$$

Это уравнение двойного конуса с вершиной в точке $E = \bar{E}$ в координатах $x_1 = \zeta \delta$ и $x_2 = \eta \delta$ (рис. 23.5). Поэтому такие пересече-

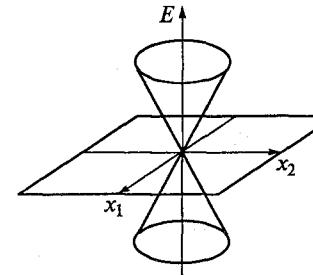


Рис. 23.5. Коническое пересечение потенциальных поверхностей

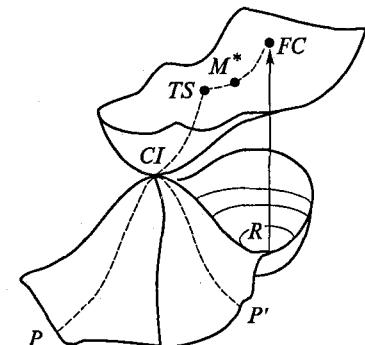


Рис. 23.6. Схема движения по потенциальной поверхности возбужденного состояния при наличии конического пересечения

ния называют *коническими*. Ранее было известно всего несколько примеров конических пересечений (включая случай молекулы HNO , который будет рассмотрен далее). В последнее десятилетие теоретические исследования и особенно интенсивное экспериментальное изучение механизмов фотохимических реакций показали, что конические поверхности — весьма распространенное явление и что без их учета зачастую невозможно понять наблюдаемое направление реакций. В точках конических пересечений возможен безызлучательный переход в основное или в другое возбужденное состояние.

Рассмотрим схему (рис. 23.6), на которой изображены две поверхности, конически пересекающиеся в точке CI . Возбуждение молекулы происходит при сохранении исходной геометрической структуры (франк-кондоносский переход $R \rightarrow FC$). После возбуждения происходит релаксация геометрической структуры с переходом в метастабильное возбужденное состояние M^* , а затем (с преодолением активационного барьера) — в точку CI через переходное состояние (transition state) TS . Из точки конического пересечения возможно как возвращение в исходное состояние R , так и образование фотопродуктов P и P' . Вероятности этих процессов зависят от формы потенциальной поверхности основного состояния (наличие долин, связывающих точку CI с фотопродуктами, значения градиентов вдоль линий $CI-R$, $CI-P$, $CI-P'$).

Конические пересечения в трехатомных молекулах. Рассмотрим коническое пересечение в трехатомных системах на примере молекулы HNO . Равновесная геометрия молекулы угловая. В случае линейной конфигурации потенциальные кривые двух состояний ${}^1\Pi$ и ${}^1\Delta$ пересекаются. Это пересечение допустимо, так как оба

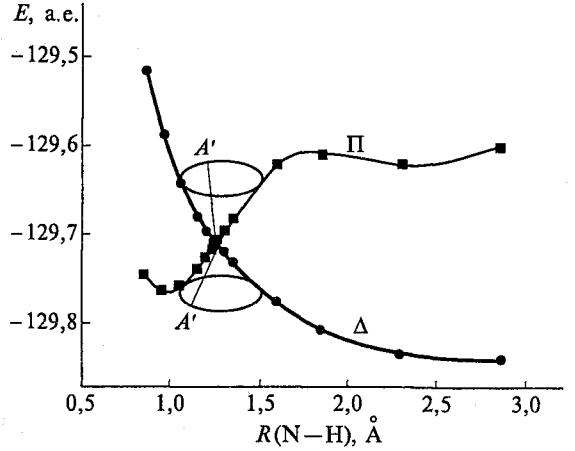


Рис. 23.7. Коническое пересечение потенциальных поверхностей в молекуле HNO

состояния относятся к разным неприводимым представлениям точечной группы $C_{\infty v}$. На рис. 23.7 показана зависимость энергий этих состояний от межатомного расстояния N—H (длина связи N—O фиксирована). При изгибе молекулы (переход к точечной группе C_s) происходит расщепление этих состояний на компоненты с симметрией A' и A'' . Взаимодействие между симметричными компонентами $A'(\Pi)$ и $A'(\Delta)$ приводит к взаимному отталкиванию потенциальных поверхностей, которые приобретают вид двух конусов, соединенных вершинами в точке пересечения. То же самое происходит и с потенциальными поверхностями симметрии A'' (на рис. 23.7 не показаны).

23.3. Методы нахождения особых точек и конических пересечений

В последние годы произошла настоящая революция в практике квантовохимических расчетов молекулярных структур. Если ранее расчеты обычно проводились для систем с фиксированной геометрической структурой, построенной на основе экспериментальных данных, то сейчас правилом стало проводить расчет с полной оптимизацией геометрической структуры в выбранном базисе. Расчет проводится обычно в приближении ССП методом MP2 или методом функционала плотности. Для проверки того, что полученная структура соответствует минимуму на потенциальной поверхности, дополнительно рассчитывают колебательный спектр молекулы. Таким образом, оптимизация геометрии молекулы и

расчет колебательного спектра стали рутинными процедурами в квантовохимических расчетах молекул. Поэтому необходимо хотя бы кратко описать методы, используемые при поиске минимума или переходного состояния и при расчете гессиана.

Наиболее эффективными процедурами минимизации являются те, которые основаны на методе Ньютона—Рафсона, описанном в гл. 17.

Сходимость квазиньютоновских методов лучше всего в том случае, если исходное приближение достаточно близко к искомой точке стационарности. Если выбор исходного приближения неудачен, то рассматриваемые методы, как правило, приводят в ближайшую критическую точку, не обязательно соответствующую глобальному минимуму. При выборе начального приближения разумно использовать имеющиеся экспериментальные данные, в том числе сведения о типичных для данных групп длинам связи и валентным углам.

Более сложны процедуры поиска седловых точек (вообще точек с порядком, большим нуля). В этих случаях поиск ведут по нескольким направлениям: по одному из них проводят максимизацию (т.е. поиск максимума), а по остальным ($N - 1$) ортогональным первому — минимизацию полной энергии. Это существенно усложняет алгоритм расчета и не всегда гарантирует нахождение стационарной точки заданного порядка. В любом случае необходимо проверить порядок найденной точки путем расчета колебательного спектра (см. гл. 24). Кроме того, при поиске переходного состояния необходимо дополнительно убедиться, что путь реакции, проходящий через эту точку, действительно связывает заданные реагенты и продукты. Это требование привело к разработке методов поиска таких состояний и их исследования (см. гл. 27).

Остановимся теперь на некоторых аспектах расчета градиента полной энергии.

Рассмотрим наиболее простой случай расчета системы с замкнутой оболочкой ограниченным методом Хартри—Фока. Полная электронная энергия записывается следующим образом:

$$E_{el} = 2 \sum_i h_{ii} + \sum_{ij} \{2[ii | jj] - [ij | ji]\}.$$

Для вычисления градиента полной энергии и гессиана необходимо рассчитать первые и вторые производные полной энергии по ядерным координатам. Запишем выражение для производной полной энергии по координате a :

$$\frac{\partial E_{el}}{\partial a} = 2 \sum_i \frac{\partial h_{ii}}{\partial a} + \sum_{ij} \left\{ 2 \frac{\partial [ii | jj]}{\partial a} - \frac{\partial [ij | ji]}{\partial a} \right\}.$$

Матричные элементы h_{ii} , $[ii|jj]$, $[ij|ji]$ базиса молекулярных интегралов, которые являются линейными комбинациями базисных функций (для краткости будем называть их атомными орбитальными), выражают через коэффициенты молекулярных орбиталей и интегралы, вычисленные в базисе атомных орбиталей, например:

$$h_{ii} = \sum_{\mu, v} c_{\mu i} c_{v i} h_{\mu v} \equiv \sum_{\mu, v} c_{\mu i} c_{v i} \int \chi_{\mu} \hat{h} \chi_{v} dv.$$

Поэтому производную от матричного элемента h_{ii} записывают следующим образом:

$$\frac{\partial h_{ii}}{\partial a} = \sum_{\mu, v} \left\{ \frac{\partial c_{\mu i}}{\partial a} c_{v i} h_{\mu v} + c_{\mu i} \frac{\partial c_{v i}}{\partial a} h_{\mu v} + c_{\mu i} c_{v i} \frac{\partial h_{\mu v}}{\partial a} \right\}. \quad (23.1)$$

Последний член в формуле (23.1) — это производная от интеграла, которая может быть взята обычным образом, если известны функции, входящие в интеграл. Однако необходимо еще вычислить производные от коэффициентов в молекулярных орбиталях. Для этого проанализируем изменение этих коэффициентов при изменении координаты a , δa , которое будем рассматривать как малое возмущение. Изменения коэффициентов МО выразим через коэффициенты невозмущенной МО:

$$c'_{\mu i} = c_{\mu i} + \delta a \sum_k U_{ki}^a c_{\mu k} + \frac{1}{2} \delta a^2 \sum_k U_{ki}^{aa} c_{\mu k} + \dots$$

Здесь (как и в последующих формулах) суммирование проводим по всем молекулярным орбиталям (занятым и виртуальным). Сравнивая полученное выражение с разложением в ряд Тейлора

$$c'_{\mu i} = c_{\mu i} + \delta a \frac{\partial c_{\mu k}}{\partial a} + \frac{1}{2} \delta a^2 \frac{\partial^2 c_{\mu k}}{\partial a^2} + \dots,$$

получаем выражения для производных коэффициентов МО по координатам

$$\frac{\partial c_{\mu k}}{\partial a} = \sum_k U_{ki}^a c_{\mu k},$$

$$\frac{\partial^2 c_{\mu k}}{\partial a^2} = \sum_k U_{ki}^{ab} c_{\mu k}.$$

Таким образом, задача нахождения производных коэффициентов молекулярных орбиталей по координатам ядер сводится к

задаче о нахождении матриц U^a , U^{ab} . Используя условие диагональности матрицы оператора Фока и условия ортогональности молекулярных орбиталей, можно получить систему уравнений для нахождения элементов этих матриц

$$(\epsilon_j - \epsilon_i) U_{ij}^a - \sum_k^K \sum_l^L A_{ij,kl} U_{kl}^a = B_{0,ij}^a, \quad (23.2)$$

где K , L — число виртуальных и дважды занятых орбиталей соответственно;

$$A_{ij,kl} = 4[ij|kl] - [ik|jl] - [il|jk],$$

$$B_{0,ij}^a = F_{ij}^a - S_{ij}^a \epsilon_j - \sum_k^L \sum_l^L S_{kl}^a (2[ij|kl] - [ik|jl]),$$

$$F_{ij}^a = h_{ij}^a + \sum_k^L (2[ij|kk]^a - [ik|jk]^a),$$

$$S_{ij}^a = \sum_{\mu v} c_{\mu i} c_{v j} \frac{\partial S_{\mu v}}{\partial a}.$$

Верхним индексом a обозначены производные интегралов по декартовой координате a . В качестве примера приведено развернутое выражение для производной интеграла перекрывания.

Система уравнений (23.2) называется *связанными возмущенными уравнениями Хартри—Фока* (Coupled Perturbed Hartree—Fock (CPHF) equations). Размер системы уравнений равен произведению числа дважды занятых орбиталей на число однократно занятых орбиталей, а решение системы уравнений проводится итерационными методами.

Расширение знаний о природе и роли конических пересечений привело к включению в ряд программных комплексов (в том числе и в GAUSSIAN) процедуры их поиска. В некотором смысле эта процедура похожа на поиск седловых точек. Напомним, что выделяют координату, по которой будет проходить поиск максимума энергии при одновременном поиске минимума в пространстве остальных координат. В случае конических пересечений выделяют две координаты X_1 и X_2 , одна из которых соответствует разности градиентов энергии, другая — недиагональный матричный элемент градиента. Эти координаты определяют пространство ветвления (branching space), остальные координаты $\{X_3, X_4, \dots, X_n\}$ образуют $(n-2)$ -мерное пространство пересечения. В этом пространстве градиент полной энергии в ходе оптимизации энергии возбужденного состояния стремится к нулю, однако в точке пе-

пересечения производные энергии по X_1 и X_2 не равны нулю. Поиск пересечения идет для достижения следующих условий:

$$1) E_2 - E_1 = 0,$$

$$2) \frac{\partial E}{\partial X_3} = \frac{\partial E}{\partial X_4} = \dots = \frac{\partial E}{\partial X_n} = 0.$$

В программе GAMESS реализован другой метод поиска конических пересечений. Очевидно, что поскольку по мере приближения к точке пересечения разность энергий двух состояний уменьшается, стремясь к нулю, можно обеспечить достижения первого условия путем минимизации квадрата разности энергий с градиентом \mathbf{f} с одновременной минимизацией энергии по координатам X_3, X_4, \dots, X_n (с градиентом \mathbf{g}). Это позволяет объединить поиск по условиям (1) — (2), оптимизируя градиент $\mathbf{G} = \mathbf{g} + \mathbf{f}$.

Поиск конических пересечений проводят в приближении CASSCF, причем оптимизация MO проводится с усреднением по состояниям. Это делается для того, чтобы оба состояния, потенциальные поверхности которых пересекаются, описывались с одинаковой точностью.

Контрольные задания

1. Найдите первую и вторую производные для потенциала Морзе.
2. Каковы признаки седловой точки?
3. Могут ли в случае двухатомной молекулы пересекаться состояния разной мультиплетности?
4. В каких координатах записывают уравнение для энергии вблизи точки конического пересечения?
5. Какова роль конических пересечений в фотохимических реакциях?
6. Каким образом в процедуре оптимизации геометрии вычисляют производные коэффициентов в молекулярных орбитах?

Глава 24

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛ

24.1. Колебательные спектры молекул

Равновесная геометрическая структура молекулы, содержащей N атомов, характеризуется тем, что все производные полной энергии по координатам атомов (атомных ядер) равны нулю

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \dots, 3N. \quad (24.1)$$

Будем проводить рассмотрение в декартовой системе координат. Индекс i фактически содержит две характеристики: номер атома и указание на одну из координат: x, y, z . В ближайшей окрестности точки, соответствующей оптимизированной геометрической структуре, полная энергия системы может быть разложена в ряд Тейлора:

$$E(R) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial x_i} dx_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j + \Pi_n.$$

Здесь E_0 — энергия молекулы при равновесной геометрии; R — полный набор координат ядер; Π_n — производные более высокого порядка, чем 2.

Второй член, линейный по смещениям ядер, равен нулю вследствие равенства (24.1). Третий член согласно теореме Гельмана—Фейнмана выражается через производные от потенциальной энергии; кроме того, в гл. 22 показано, что $E(R)$ представляет собой потенциал, в котором происходит движение атомных ядер. Хотя этот потенциал получен путем квантохимического расчета, его происхождение несущественно для решения задачи о движении ядер, равно как и подход к этой задаче: классический или с использованием методов квантовой механики (например, метода волновых пакетов; см. гл. 29).

В гармоническом приближении имеем

$$E(R) = E_0 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 V(R)}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j.$$

Вторые производные от потенциальной энергии образуют матрицу *силовых постоянных*:

$$F_{ij} \equiv \frac{\partial^2 V(R)}{\partial x_i \partial x_j}.$$

Задача о движении точечных масс M_i в поле $V(R)$ проще всего может быть решена с использованием уравнений движения

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i = -F_{ii}x_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} F_{ij}x_j. \quad (24.2)$$

где \vec{F}_i — сила, действующая на ядро i ; x_i, x_j — смещения ядер от положений равновесия.

Напомним, что

$$\vec{p}_i = m_i v_i = m_i \frac{dx_i}{dt}.$$

Введем новые переменные $q_i = x_i / \sqrt{m_i}$. Тогда уравнение (24.2) приобретет вид

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} = -f_{ii}q_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} f_{ij}q_j,$$

где $f_{ij} = \frac{F_{ij}}{\sqrt{m_i} \sqrt{m_j}}$ — элементы матрицы масс-взвешенных силовых постоянных.

Пусть L_q — преобразование, диагонализирующее матрицу масс-взвешенных силовых постоянных. Эта матрица связывает переменные q и новые координаты Q , в базисе которых новая матрица λ_{ij} диагональна, следующим образом:

$$q_i = \sum_{\mu=1}^{3N} (L_q)_{i\mu} Q_{\mu}. \quad (24.3)$$

Координаты Q_{μ} называют *нормальными*. Можно показать*, что оператор Гамильтона для колебательной энергии в базисе нормальных координат может быть представлен в виде суммы операторов, соответствующих отдельным нормальным координатам:

$$H_{\text{кол}} = \sum_k \widehat{H}_k = \sum_k \frac{1}{2} (\widehat{P}_k^2 + \lambda_k Q_k^2),$$

где $\frac{1}{2} \widehat{P}_k^2$ — оператор кинетической энергии в масс-взвешенных координатах.

* См., например: Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. — М.: Наука, 1972.

Таким образом, колебания по отдельным нормальным координатам происходят независимо друг от друга.

Поскольку при переходе к нормальным координатам матрица силовых постоянных становится диагональной, для каждой координаты Q_{μ} имеется уравнение, не связанное с уравнениями для других нормальных координат:

$$\frac{\partial^2 Q_{\mu}}{\partial t^2} = -\lambda_{\mu\mu} Q_{\mu} \equiv -\omega_{\mu}^2 Q_{\mu}.$$

Для вещественных переменных решение этого уравнения имеет вид

$$Q_{\mu}(t) = Q_{\mu}^0 \sin(\sqrt{\lambda_{\mu}} t) = Q_{\mu}^0 \sin(2\pi\nu_{\mu} t) = Q_{\mu}^0 \sin(\omega_{\mu} t).$$

Периодическому изменению нормальных координат во времени соответствуют *нормальные колебания*. Движение координат ядер ($x_i(t) = q_i(t) / \sqrt{m_i}$) в ходе колебания определяется согласно уравнению (24.3) элементами матрицы L_q , которые, следовательно, определяют *форму* нормальных колебаний.

Вероятности (интенсивности) переходов между колебательными уровнями под действием электромагнитного излучения вычисляют по формуле (10.15):

$$V_{mi} = E_0 \int \Psi_m^*(-e\vec{r}) \Psi_i d\tau = E_0 \int \Psi_m^* \bar{\mu} \Psi_i d\tau,$$

где $\bar{\mu}$ — оператор дипольного момента.

В случае малых отклонений q_i от равновесной геометрии при движении вдоль нормальной координаты Q_i дипольный момент может быть разложен в ряд Тэйлора: $\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q}\right)_0 q$.

Тогда матричный элемент дипольного оператора перехода приобретает вид

$$V_{mi} = E_0 \left[\bar{\mu}_0 + \int \Psi_m^* \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial q} \right)_0 q \Psi_i d\tau \right].$$

Следовательно, интенсивности колебательных переходов определяются производными дипольного момента по нормальным координатам.

Таким образом, последовательность действий при расчете колебательного спектра следующая:

- 1) оптимизация геометрической структуры молекулы;
- 2) расчет (аналитическими или численными методами) матрицы вторых производных энергии по ядерным координатам;
- 3) переход к масс-взвешенной матрице вторых производных;

4) диагонализация полученной матрицы;

5) расчет частот нормальных колебаний.

При работе в декартовых координатах имеется $3N$ переменных и соответственно должно быть $3N$ колебательных координат. Между тем колебательные движения ядер около положения равновесия не должны зависеть от поступательного движения молекулы в пространстве и от ее вращения как целого. Всего имеется $3N - 6$ (в случае линейных молекул $3N - 5$) независимых внутренних координат, остающиеся шесть координат используют для описания поступательного (три координаты) и вращательного (три координаты) движений молекулы. Как следствие, при диагонализации матрицы силовых постоянных должно появиться шесть собственных значений, равных нулю. На практике вместо нулей получают шесть малых собственных значений (среди которых могут быть и близкие к нулю комплексные величины). В случае линейных молекул число внутренних координат равно $3N - 5$. Для описания колебаний используют *внутренние колебательные координаты* молекулы (отклонения межатомных расстояний, валентных углов, диэдрических углов от их равновесных значений).

Колебательный спектр молекулы воды. В качестве примера рассмотрим расчет колебательного спектра молекулы воды. Расчет выполнен ограниченным методом Хартри — Фока в базисе 6-311++G** (с поляризующими и диффузными функциями на всех атомах).

В табл. 24.1 приведены равновесные значения координат атомов. Рассчитанная длина связей О—Н составляет $0,941 \text{ \AA}$, валентный угол Н—О—Н — $106,2^\circ$.

Матрица вторых производных приведена в табл. 24.2. Матрица симметрична, все производные с участием координат уравнены нулю.

Рассчитанные значения частот, интенсивностей переходов в инфракрасном спектре и матрица форм нормальных колебаний L_q приведены в табл. 24.3. Каждый столбец таблицы соответствует некоторому нормальному колебанию. Частоты первых шести колебаний немного отличаются от нуля, что является следствием приближений, сделанных в ходе расчета (неточность в определении равновесной геометрии, неточности в расчете гессиана, ошибки, связанные с представлением чисел в компьютерных программах и

Таблица 24.1

Равновесные значения координат атомов молекулы H_2O , \AA

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
О	0	0	0,0005503895
H(1)	-0,7527656276	0	0,5656324605
H(2)	0,7527656276	0	0,5656324605

Матрица силовых постоянных молекулы воды в декартовых координатах, а.е.

Координата	<i>x₀</i>	<i>y₀</i>	<i>z₀</i>	<i>x_{H(1)}</i>	<i>y_{H(1)}</i>	<i>z_{H(1)}</i>	<i>x_{H(2)}</i>	<i>y_{H(2)}</i>	<i>z_{H(2)}</i>
<i>x₀</i>	0,813	0	0	-0,407	0	-0,305	-0,407	0	0,305
<i>y₀</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>z₀</i>	0	0	0,530	-0,242	0	-0,265	-0,242	0	-0,265
<i>x_{H(1)}</i>	-0,407	0	-0,242	0,438	0	0,273	-0,032	0	-0,032
<i>y_{H(1)}</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>z_{H(1)}</i>	-0,305	0	-0,265	0,273	0	0,247	0,032	0	0,018
<i>x_{H(2)}</i>	-0,407	0	0,242	-0,032	0	0,032	0,438	0	-0,273
<i>y_{H(2)}</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>z_{H(2)}</i>	0,305	0	-0,265	-0,032	0	0,018	-0,273	0	0,247

Таблица 24.3

Результаты расчета колебательного спектра молекулы воды: частоты и интенсивности колебаний, элементы матрицы L_q (декартовы координаты)

Характеристика	Номер нормального колебания								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Частота колебания, см^{-1}	0,01	0,03	0,04	4,89	10,05	16,91	1 725,8	4 141,8	4 243,9
Интенсивность колебания	0	0	0	0	2,8	8,4	2,0	0,6	2,1
Координаты:									
<i>x₀</i>	0,235	0	0	0	0,047	0	0	0	-0,068
<i>y₀</i>	0	0,235	0	0	0	-0,083	0	0	0
<i>z₀</i>	0	0	0,235	0	0	0	-0,067	0,048	0
<i>x_{H(1)}</i>	0,234	0	0	0	-0,384	0	0,411	0,571	0,541
<i>y_{H(1)}</i>	0	0,234	0	-0,704	0	0,664	0	0	0
<i>z_{H(1)}</i>	-0,002	0	0,235	0	-0,575	0	0,538	-0,387	-0,406
<i>x_{H(2)}</i>	0,234	0	0	0	-0,384	0	0	-0,571	0,541
<i>y_{H(2)}</i>	0	0,234	0	0,704	0	0,664	0	0	0
<i>z_{H(2)}</i>	0,002	0	0,235	0	0,575	0	0,538	-0,387	0,406

**Матрица форм нормальных колебаний Q_7 — Q_9 молекулы воды
в естественных колебательных координатах**

Характеристика	Q_7	Q_8	Q_9
Частота, см ⁻¹	1 725,8	4 141,9	4 243,9
Длина связи O—H(1)	0,035	0,719	0,732
Длина связи O—H(2)	0,035	0,719	-0,732
Валентный угол H(1)—O—H(2), град	0,823	-0,007	0

изменяются внутренние координаты при изменении нормальных координат в ходе колебаний.

Молекула воды имеет $3N - 6 = 3$ внутренние координаты (длины связей O—H(1) и O—H(2) и валентный угол H(1)—O—H(2)), оптимизированные значения которых приведены выше. Матрица нормальных колебаний приведена в табл. 24.4

Значения элементов матрицы L_q полностью согласуются с результатами проведенного выше анализа. Видно, что вклад валентных колебаний в Q_7 ничтожно мал, так что это колебание сводится к изменению валентного угла. В то же время вкладом изменений валентного угла в Q_8 и Q_9 можно пренебречь. Тем самым разделение колебаний на валентные и деформационные в данном случае полностью оправдано.

Зависимость качества расчета от метода и атомного базисного показана в табл. 24.5. Все расчеты можно разделить на две группы: метод самосогласованного поля (Хартри—Фока) и методы, учитывающие электронную корреляцию (MP2, функционала плотности). Частоты, полученные методом ССП, заметно выше экспериментальных. Введем *масштабирующий множитель*, равный среднеквадратичному (взвешенному по всем нормальным колебаниям) отношению экспериментальных значений колебательных частот к рассчитанным. Если значение масштабирующего множителя известно, то можно надеяться, что умножив расчетные значения частот на этот множитель, мы получим (в среднем) значения, близкие к экспериментальным. Для расчетов методом ССП практически независимо от базиса масштабирующий множитель равен 0,9. Среднеквадратичное отклонение, показывающее зависимость результатов от базиса (меняющегося в широких пределах; см. табл. 24.5), составляет 0,012. Для группы расчетов методом B3LYP соответствующие значения составляют 0,967 и 0,002, т.е. усредненные по нормальным колебаниям результаты расчета относительно слабо зависят от базиса. Для методов SVWN и MP2 масштабирующие множители равны 0,974 и 0,948 соответственно.

Аналогичные результаты были получены многими исследователями. Так, на основе расчетов колебательных частот 111 соедине-

др.). Нетрудно видеть, что первое колебание соответствует движению молекулы как целого вдоль оси x и т.д.

Рассмотрим седьмое колебание (частотой 1 725,8 см⁻¹). Значения x , y , z определяют смещения ядер вдоль координат x , y , z в процессе изменения нормальной координаты Q_7 (т.е. в ходе данного нормального колебания). Так, если мы примем $Q_7 = 0,1$ (например, нанометров), то атом кислорода слегка сместится по оси z вниз (в сторону отрицательных значений) на 0,0067 нм (что необходимо для сохранения положения центра масс молекулы), а оба атома водорода смеются вверх по оси z на 0,0538 нм, но один из них сдвигается по оси x вправо на 0,0411 нм ($\Delta x = 0,0411$), а другой — на 0,0411 нм влево ($\Delta x = -0,0411$). Это движение описывается схемой 1 на рис. 24.1. При вдвое меньшем изменении координаты Q_7 ($Q_7 = 0,5$) сдвиги атомов вдоль координат также будут вдвое меньше. Как видно, это колебание соответствует изменению валентного угла H—O—H (деформационное колебание). Аналогичные схемы могут быть построены и для нормальных колебаний Q_8 и Q_9 (см. рис. 24.1). Эти нормальные колебания происходят практически вдоль линий связей О—Н. В одном из них атомы водорода одновременно удаляются от атома кислорода (симметрическое валентное колебание), в другом — один атом водорода удаляется от атома кислорода, в то время как другой приближается к нему (антисимметрическое валентное колебание).

Представление матрицы L_q в декартовых координатах не очень удобно для интерпретации полученных результатов. Поэтому практически во всех программных комплексах для проведения квантовохимических расчетов предусмотрена возможность расчета молекулярных колебаний в естественных колебательных координатах. С этой целью после расчета гессиана переходят от матрицы вторых производных к этой же матрице во внутренних координатах, для чего необходимо знать, как эти координаты выражены через декартовы. В итоге элементы матрицы L_q показывают, как

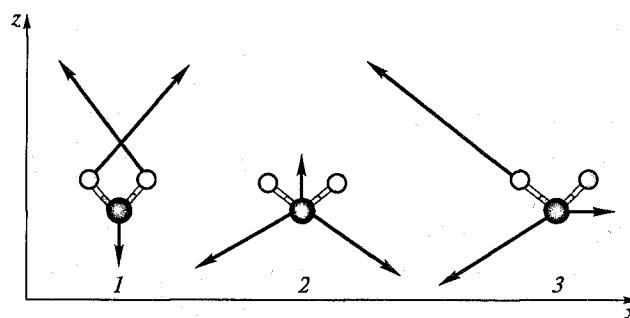


Рис. 24.1. Нормальные колебания в молекуле воды: Q_7 (1), Q_8 (2), Q_9 (3)

Таблица 24.5

Геометрические параметры и колебательные частоты молекулы воды, рассчитанные разными методами

Метод	Базис	Длина связи O—H, нм	Валентный угол H—O—H, град	Частоты колебаний, см ⁻¹		
				v ₁	v ₂	v ₃
CCP	6-31G	0,09493	111,6	1 735,9	3 992,9	4 150,1
CCP	6-31G**	0,09473	105,5	1 826,7	4 070,2	4 188,3
CCP	6-31++G**	0,09413	106,2	1 725,8	4 141,9	4 243,9
MP2	6-31G*	0,09690	104,0	1 735,5	3 774,8	3 916,2
B3LYP	6-31G*	0,09686	103,6	1 713,1	3 729,8	3 851,6
B3LYP	cc-pvDZ	0,09686	102,7	1 658,6	3 752,3	3 853,8
B3LYP	cc-pvTZ	0,09613	104,5	1 639,4	3 800,9	3 901,1
B3LYP	cc-pvQZ	0,09605	104,8	1 633,0	3 808,6	3 909,8
B3LYP	aug-cc-pvTZ	0,09618	105,2	1 626,1	3 796,4	3 899,7
SVWN	cc-pvTZ	0,09692	104,4	1 653,3	3 733,3	3 841,8
Экспериментальные данные		0,09572	104,5	1 594,8	3 656,6	3 755,8

ний элементов первого и второго периодов в широком базисе pVTZ были получены* следующие значения масштабирующих множителей: CCP — 0,9066, MP2 — 0,9649, B3LYP — 0,9726, SVWN — 0,9946. Средние стандартные отклонения расчетных значений от экспериментальных составляют 40—70 см⁻¹. Авторы рассматривают метод B3LYP в использованном базисе как оптимальный для расчетов колебательных спектров и дающий хорошие результаты при умеренных затратах машинных ресурсов. Отметим, что во многих руководствах предлагается использовать значение масштабирующего множителя для хартри-фоковских расчетов, равное 0,893**.

Колебательный спектр молекулы 2,2'-бипиридила. Рассмотрим в качестве примера расчет колебательного спектра более сложной молекулы — молекулы 2,2'-бипиридила (рис. 24.2, табл. 24.6).

Как и в случае молекулы воды, расчеты методом функционала плотности в разных базисах дают практически одинаковые результаты (среднеквадратичное отношение частот, полученных в базисах 6-31G* и cc-pvDZ, равно $1,003 \pm 0,009$); частоты, найденные в приближении CCP, в среднем выше на 7 %.

Рис. 24.2. Молекула 2,2'-бипиридила

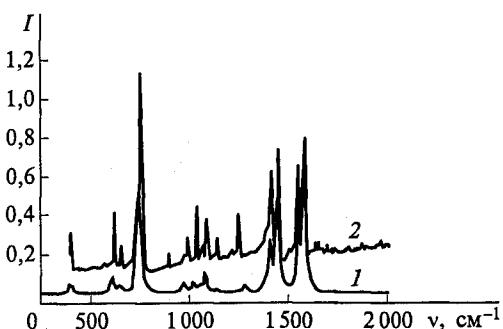
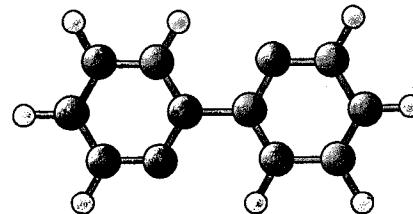


Рис. 24.3. Рассчитанный методом B3LYP (1) в базисе 6-31G* (масштабирующий множитель 0,9613) и полученный экспериментально (2) колебательный спектр молекулы 2,2'-бипиридила

На рис. 24.3 показан рассчитанный спектр 2,2'-бипиридила (методом B3LYP/cc-pvDZ) и полученный экспериментально. Расчет достаточно хорошо описывает форму спектра, хотя соотношение между интенсивностями полос передается лишь качественно.

Современная квантовая химия позволяет достаточно уверенно проводить расчет фундаментальных частот в колебательных спектрах даже больших молекул, в том числе и комплексов переходных металлов.

Таблица 24.6

Колебательные частоты и интенсивности колебаний в ИК спектре молекулы 2,2'-бипиридила, рассчитанные разными методами

CCP (6-32G*)		B3LYP (6-31G*)		B3LYP (cc-pvDZ)	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность
48,0	3,8	58,4	3,3	61,2	2,7
108,2	3,5	96,8	2,6	96,6	2,6
177,3	7,6	164,9	6,4	164,9	6,0
257,2	0	228,3	0	227,8	0
355,8	0	334,0	0	333,8	0

* Halls M. D., Velrovski J., Schlegel H. B. // Theor. Chim. Accounts. — 2001. — V. 105. — P. 413.

** Масштабирующие множители для расчетов разного типа вместе с ссылками на источники имеются на сайтах: <http://srdata.nist.gov/cccdbd/vsf.asp>; <http://srdata.nist.gov/cccdbd/vibscale.asp>.

CCP (6-32G*)		B3LYP (6-31G*)		B3LYP (cc-pvDZ)	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность
458,9	9,9	411,6	7,6	412,0	6,9
462,9	0	418,7	0	417,7	0
476,7	0	447,1	0	447,2	0,1
495,3	0,2	449,5	0	448,3	0
622,6	0	572,7	0	575,8	0
674,4	0	628,4	0	625,4	0
681,8	17,2	634,8	13,3	624,1	12,4
723,1	7,1	672,2	6,4	667,5	6,3
826,0	15,9	760,1	1,8	761,3	0
839,0	0	760,6	0	763,4	0
842,0	0	778,4	81,6	778,2	74,7
859,7	108,9	786,0	0	782,4	0
919,8	0	841,5	0	849,5	0
1 018,5	3,3	922,5	1,7	924,2	6,0
1 028,8	0	931,2	0	933,3	0
1 093,1	8,3	977,2	0,3	983,3	0,4
1 097,7	0	982,5	0	990,0	0
1 101,9	0,1	1 012,5	8,8	1 009,5	8,0
1 106,4	0	1 014,4	0	1 010,7	0
1 134,0	11,6	1 016,3	0	1 026,5	0,2
1 139,9	0	1 016,5	0,3	1 026,5	0
1 140,2	1,3	1 059,9	8,1	1 056,8	8,6
1 152,3	0	1 074,5	0	1 066,1	0
1 179,2	43,0	1 096,4	6,0	1 083,4	9,8
1 185,3	0	1 121,9	16,7	1 111,0	0
1 188,6	28,8	1 126,3	0	1 111,5	15,9
1 213,4	0	1 181,5	2,1	1 157,9	2,3
1 219,5	2,3	1 181,7	0	1 158,4	0
1 315,4	0	1 293,4	0	1 284,1	0,5
1 325,2	11,0	1 298,6	1,7	1 287,2	0
1 413,9	1,0	1 334,9	6,0	1 329,4	0
1 430,1	0	1 340,0	0	1 330,5	7,0
1 456,3	0	1 351,4	0	1 336,2	0
1 589,7	54,2	1 465,1	38,0	1 442,9	39,7
1 617,6	0	1 491,6	0	1 474,3	0
1 636,0	98,9	1 506,1	76,1	1 485,2	71,3
1 672,8	0	1 529,5	0	1 512,9	0
1 766,3	74,5	1 616,7	39,6	1 608,5	39,7
1 794,9	0	1 635,8	0	1 627,4	0
1 799,9	137,4	1 646,5	0	1 639,9	91,8
1 808,7	0	1 647,9	86,7	1 641,0	0
3 360,4	35,6	3 168,0	59,8	3 149,3	52,5
3 361,0	0	3 168,3	0	3 149,6	0

CCP (6-32G*)		B3LYP (6-31G*)		B3LYP (cc-pvDZ)	
Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность	Частота, см ⁻¹	Интенсивность
3 371,4	0	3 193,1	0	3 180,2	0
3 371,5	56,0	3 193,2	28,6	3 180,2	22,3
3 395,4	62,1	3 213,8	51,7	3 201,3	39,4
3 395,8	0	3 214,2	0	3 201,6	0
3 435,4	1,2	3 243,3	2,9	3 228,5	2,8
3 435,8	0	3 243,9	0	3 229,2	0

24.2. Термодинамические функции молекул

Определение равновесной геометрической структуры молекулы и ее колебательного спектра позволяет рассчитать ее основные термодинамические характеристики при заданной температуре — энталпию (H), энтропию (S), теплоемкости (c_p и c_V). Расчеты проводят по формулам:

$$S(T) = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}} - nR[\ln(nN_0) - 1],$$

$$S_{\text{пост}} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{nRT}{P} \right] \right\},$$

$$S_{\text{вр}} = nR \left[\frac{3}{2} + \ln \frac{\sqrt{\pi V_a V_b V_c}}{\sigma} \right],$$

$$S_{\text{кол}} = nR \sum_{\alpha}^{3N-6} \left[U_{\alpha} \frac{1}{\exp(U_{\alpha}) - 1} - \ln[1 - \exp(-U_{\alpha})] \right],$$

$$S_{\text{эл}} = nN \ln W,$$

$$H(T) = H_{\text{пост}} + H_{\text{вр}} + H_{\text{кол}} + E_0 + RT,$$

$$H_{\text{пост}} = H_{\text{вр}} = \frac{3}{2} RT,$$

$$H_{\text{вр}} = RT \text{ (для линейных молекул)},$$

$$H_{\text{кол}} = N_0 \sum_{\alpha}^{3N-6} \frac{h\nu_{\alpha}}{\exp(U_{\alpha}) - 1},$$

$$c_{p, \text{пост}} = \frac{5}{2} R,$$

$$c_{p, \text{вр}} = \frac{3}{2} R,$$

Здесь

$$V_a = \frac{8\pi I_a k T}{h^2},$$

$$U_\alpha = \frac{\hbar v_\alpha}{k T},$$

n — число молей вещества; R — универсальная газовая постоянная; N_0 — число Авогадро; M — масса молекулы; k — постоянная Больцмана; T — температура; p — давление; \hbar — постоянная Планка; I_a — момент инерции; σ — число симметрии; v_α — частота колебания; g_α — кратность вырождения колебания; W_α — кратность вырождения электронного состояния молекулы (как правило, равна единице); E_0 — электронная энергия (получается в квантовохимическом расчете).

Изменение энталпии в результате химической реакции $A \rightarrow B$ (A — реагенты, B — продукты) определяется по формуле

$$\Delta H(T) = H_B(T) - H_A(T) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in B} \hbar v_\alpha - \frac{1}{2} \sum_{\beta \in A} \hbar v_\beta.$$

Два последних члена в этой формуле — поправки на нулевую энергию колебаний (E_0):

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3N-6} \hbar v_\alpha.$$

Расчет термодинамических характеристик молекулярных систем включен в основные квантовохимические программные комплексы (GAMESS, GAUSSIAN и др.).

Контрольные задания

1. Рассчитанная колебательная частота молекулы азота равна $2\,447,5 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте колебательный вклад в энтропию и поправку на нулевую колебательную энергию.

2. Рассчитанные колебательные частоты молекулы амиака равны $1\,094,23 \text{ см}^{-1}$, $1\,792,5 \text{ см}^{-1}$ (дважды вырожденная), $3\,699,7 \text{ см}^{-1}$ и $3\,826,0 \text{ см}^{-1}$ (дважды вырожденная). Рассчитайте колебательный вклад в энтропию.

3. Изобразите с помощью векторов смещений нормальные колебания молекулы воды (см. табл. 24.4).

4. Используя данные табл. 24.4, вычислите поправку на нулевую колебательную энергию.

5. Объясните, что дает учет коррелиционных эффектов при расчете колебательных частот.

25.1. Адиабатические и диабатические потенциальные поверхности

Обычно квантовую химию рассматривают как науку об электронном строении молекул. Действительно, значительная часть работ в области квантовой химии посвящена этой проблеме, но одновременно интенсивно развивалось и другое направление квантовохимических исследований, направленное на изучение движения ядерной подсистемы. При разработке методов, позволяющих определить равновесную геометрию молекул, рассчитать колебательные спектры молекул, наметить пути изменения геометрической структуры, приводящие к химическим превращениям в системе, оценить энергетику этих процессов, молекулу необходимо рассматривать как целостную систему, включающую атомные ядра и электроны, состояние и динамику которой определяют взаимодействия частиц, из которых эта система построена. Поскольку движение атомных ядер, как и движение электронов, подчиняется законам квантовой механики, при построении гамильтонiana молекулярной системы должны быть учтены частицы обоих типов. Понятно, что решение уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом является чрезвычайно сложной, практически неразрешимой задачей. Поэтому естественно обратиться к введению различного рода приближений, первое из которых должно заключаться в попытке разделения движения электронной и ядерной подсистем. Начав с электронной задачи, можно в дальнейшем использовать полученные решения для описания динамики тяжелой подсистемы. Очевидным доводом в пользу такого подхода является громадная — на три-четыре (и более) порядка — разница в массе атомных ядер и электронов. Электроны как более легкие частицы движутся гораздо быстрее ядер, и при изменении положения последних практически мгновенно приспособливаются к новой ситуации. Поэтому в первом приближении ядра можно рассматривать как неподвижные, закрепленные в определенных точках пространства, а электроны — как движущиеся в поле статичного ядерного остова. Этот метод был подробно рассмотрен в гл. 22.

С таким взглядом тесно связан подход к рассмотрению химических реакций (для краткости мы включим сюда все процессы, так или иначе связанные с изменением координат атомных ядер в

системе: химические превращения в обычном смысле этого слова, процессы рассеяния атомов и ионов на молекулах, процессы релаксации в возбужденных молекулах), который можно назвать *адиабатической гипотезой* (чтобы не путать с адабатическим приближением). Гипотеза основывается на соображении, что движение системы происходит только по одной потенциальной поверхности, а состояние системы остается одним и тем же. Этому соответствует моделирование химических превращений путем анализа классического движения материальной точки по некоторой потенциальной поверхности. Как следствие, для выяснения механизма реакции проводят расчет только одной потенциальной поверхности, как правило, основного состояния. Недостаток такого подхода очевиден: исходная система и продукты явно соответствуют разным внутренним состояниям системы. Даже плавный переход от реагентов к продуктам реакции так или иначе сопровождается перестройкой электронной структуры. При этом исходное состояние может находиться в прямой генетической связи не с основным, а с возбужденным состоянием молекулы, расположение атомных ядер в которой соответствует ядерной конфигурации продуктов реакции. Это родство не может не оказаться на ходе реакции, конечно, при условии, что существует некоторая связь между движением системы по разным потенциальным поверхностям. Эта связь реализуется через *неадиабатические матричные элементы связи*

$$\Lambda_{v\mu} = -\frac{\hbar^2}{2M} \left[\left\langle \Phi_v \mid \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Phi_\mu \right\rangle + 2 \left\langle \Phi_v \mid \frac{\partial}{\partial z} \Phi_\mu \right\rangle \frac{\partial}{\partial z} \right],$$

где Φ_μ — собственные функции электронного оператора Гамильтона, соответствующие различным электронным состояниям молекулы; роль этих матричных элементов будет подробнее обсуждена далее.

В последние годы (даже десятилетия) выяснилось, что эффекты, связанные с выходом за рамки адабатического приближения, часто проявляются в спектроскопии, явлениях рассеяния, безызлучательных переходах, динамике систем в возбужденных состояниях, фотохимии адсорбированных молекул и т. д. Это вызвало новый интерес к теоретическому изучению таких явлений, в частности к разработке неэмпирических методов расчета этих матричных элементов связи, более подробному рассмотрению и классификации тех ситуаций, когда наблюдается вырождение или почти вырождение электронных состояний, методам численного расчета динамики молекул при их движении по потенциальным поверхностям. Интересно, что такие явления, как ион-молекулярные столкновения, которые ранее изучались в рамках теории рассеяния плоских волн на некотором центре, также стали рас-

сматривать как протекающие с образованием квазимолекулярного комплекса. Это позволило применить всю технику, разработанную для расчета электронной структуры и потенциальных поверхностей молекул, и использовать известные приближения (например, адабатическое). Одним из следствий новых теоретических разработок стало широкое использование и дальнейшее уточнение концепции *диабатических состояний*.

История понятия «диабатические состояния» (и поверхности) насчитывает более 70 лет, причем диабатические состояния заново открывали несколько раз. Среди авторов, способствовавших разработке этой концепции в начале 1930-х гг., — Г. Герцберг, Е. Теллер, Л. Д. Ландау, Ч. Зинер. Особо следует отметить забытую на долгие годы работу Г. Гельмана и Я. К. Сиркина (1935), в которой понятие диабатических состояний введено в связи с некоторыми аномалиями в стерических факторах при протекании химических реакций. Эти авторы дали вполне современное определение диабатических состояний как линейной комбинации собственных функций электронного гамильтониана, для которых связь через движение ядер пренебрежимо мала. Диагональные матричные элементы электронного гамильтониана в базисе таких функций соответствуют диабатическим потенциальным кривым. Последние могут пересекаться там, где наблюдаются области псевдопересечения адиабатических кривых. Ненулевые недиагональные матричные элементы электронного гамильтониана в базисе диабатических функций являются причиной переходов между такими состояниями. Из работ более позднего времени (1960—1970 гг.) следует отметить работы А. Д. Мак-Лачлана, В. Д. Хоби, В. Лихтена, Р. Д. Левина и Ф. Т. Смита.

25.2. Неадиабатические эффекты в движении ядерной подсистемы

Напомним (см. гл. 22), что полный гамильтониан молекулярной системы может быть представлен как сумма оператора кинетической энергии атомных ядер

$$\hat{T}_{\text{яд}} = \sum_A \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \Delta_A \right)$$

и электронного гамильтониана

$$\hat{H}_{\text{эл}} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}},$$

в который входит и энергия электростатического взаимодействия атомных ядер.

Собственные функции $\Phi_\mu(r, R)$ электронного гамильтониана $\hat{H}_{\text{эл}}$ получают как решения уравнения

$$\hat{H}_{\text{эл}}\Phi_\mu(r, R) = E_\mu\Phi_\mu(r, R)$$

при фиксированных значениях координат ядер (совокупность которых обозначена буквой R).

Запишем точную полную волновую функцию молекулы как линейную комбинацию собственных функций электронного гамильтониана

$$\Psi_I(r, R) = \sum_\mu \chi_\mu^I(R)\Phi_\mu(r, R),$$

в которой зависящие от ядерных координат коэффициенты $\chi_\mu^I(R)$ имеют смысл волновых функций, описывающих движение ядерной подсистемы. Здесь индекс I нумерует колебательные и вращательные состояния молекулы. Подставляя выражение для полной функции в уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi(r, R) = W\Psi(r, R),$$

можно получить систему уравнений для нахождения волновых функций $\chi_\mu(R)$ (при этом мы временно опускаем индекс I):

$$\begin{aligned} & (\hat{T}_{\text{яд}} + E_\mu + \langle \Phi_\mu | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_\mu \rangle - W)\chi_\mu = \\ & = \sum_v \langle \Phi_v | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_\mu \rangle + \sum_v \sum_{iA} \left(-\frac{\hbar^2}{M_A} \langle \Phi_v | \nabla_{iA} \Phi_\mu \rangle \nabla_{iA} \chi_v \right). \quad (25.1) \end{aligned}$$

Здесь индексом iA обозначена i -я компонента координат ядра A . Обычно начальное состояние не совпадает ни с одной из стационарных точек на потенциальной поверхности возбужденного состояния, поэтому геометрия системы с течением времени будет изменяться. Поскольку форма потенциальных поверхностей в реальных задачах достаточно сложна, решение задачи о ядерном движении проводится численными методами. Такие методы весьма чувствительны к форме потенциала: например, в области вблизи псевдопересечения численные методы оказываются неприменимыми. В случае если имеется коническое пересечение, матричные элементы операторов связи неограниченно возрастают, что требует специального рассмотрения. Выход заключается в том, чтобы перейти к новому представлению, в котором потенциальные кривые являются достаточно гладкими, чтобы не привести к трудностям при решении задачи численными методами. Кроме того, желательно, чтобы взаимодействие между разными потенциальны-

ми поверхностями, определяемое неадиабатическими матричными элементами связи, было бы минимальным (или вообще отсутствовало). Эти два условия тесно связаны друг с другом. Поясним это на примере.

Предварительно оценим, в каких областях взаимодействие между поверхностями наиболее существенно. Производная от недиагонального матричного элемента электронного гамильтониана по некоторой координате q равна

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial q} \langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл}} | \Phi_\mu \rangle = \\ & = \left\langle \frac{\partial \Phi_v}{\partial q} | \hat{H}_{\text{эл}} | \Phi_\mu \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл}} | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle, \end{aligned}$$

где Φ_v, Φ_μ — собственные функции электронного гамильтониана.

Учитывая это обстоятельство, а также эрмитовость оператора $\hat{H}_{\text{эл}}$, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial q} \langle \Phi_v | \hat{H}_{\text{эл}} | \Phi_\mu \rangle = E_\mu \left\langle \frac{\partial \Phi_v}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle + E_v \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle = \\ & = (E_v - E_\mu) \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle + \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle = 0, \end{aligned}$$

откуда следует

$$\left\langle \Phi_v | \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial q} \right\rangle = \left\langle \Phi_v | \frac{\partial \hat{H}_{\text{эл}}}{\partial q} | \Phi_\mu \right\rangle / (E_\mu - E_v).$$

Как видно, неадиабатические параметры связи велики в той области, где потенциальные поверхности или кривые подходят близко друг к другу, т.е. как раз вблизи точки избежания пересечения.

Итак, задача ставится следующим образом: найти такое-unitарное преобразование $U(R)$ собственных функций электронного оператора, которые в дальнейшем будем называть адиабатическими и использовать для их обозначения индекс a ,

$$\Phi^d = U(R)\Phi^a,$$

чтобы в базисе новых — диабатических функций (с индексом d)

матричные элементы $\left\langle \Phi_v^d | \frac{\partial \Phi_\mu^d}{\partial q} \right\rangle$ обращались в нуль. Для того чтобы полная волновая функция системы $\Psi(r, R)$ оставалась инвари-

антной, волновые функции ядерного движения также должны быть преобразованы с помощью матрицы U^+ :

$$\chi^d = U^+(R)\chi^a.$$

Преобразована должна быть и диагональная матрица адиабатического потенциала V^a (соответствующая в уравнении (25.1) членам E_μ или $E_\mu + \langle \Phi_\mu | \hat{T}_{\text{яд}} | \Phi_\mu \rangle$):

$$V^d = U^+(R)V^aU(R). \quad (25.2)$$

При этом уравнение Шрёдингера для нахождения волновых функций ядерной подсистемы приобретает вид системы уравнений

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_\mu^d = [\hat{T}_n + V_{\mu\mu}^d] \chi_\mu^d + \sum_{\mu \neq v} V_{\mu v}^d \chi_v^d.$$

Теперь связывание между различными потенциальными поверхностями осуществляется не за счет матричных элементов производных функций по координатам ядер, а за счет недиагональных элементов потенциала.

Рассмотрим преобразование (25.2) для простейшего случая взаимодействия двух потенциальных поверхностей (см. рис. 23.3). В этом случае преобразование (25.2) удобно записать в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1^d \\ \Psi_2^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha(R) & \sin \alpha(R) \\ -\sin \alpha(R) & \cos \alpha(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1^a \\ \Psi_2^a \end{pmatrix}. \quad (25.3)$$

Требование равенства нулю матричных элементов $\left\langle \Phi_v^d \mid \frac{\partial \Phi_\mu^d}{\partial q} \right\rangle$ приводит к дифференциальному уравнению

$$\left\langle \Phi_1^d \mid \frac{\partial \Phi_2^d}{\partial q} \right\rangle + \frac{\partial}{\partial q} \alpha(R) = 0.$$

Учитывая, что матричные элементы связи отличны от нуля лишь в области, близкой к точке псевдопересечения, аппроксимируем их функцией Лоренца

$$\left\langle \Phi_1^d \mid \frac{\partial \Phi_2^d}{\partial q} \right\rangle = \frac{w_{12}/4}{(q - q_c)^2 + w_{12}^2/4},$$

где q_c — точка псевдопересечения; w_{12} — малый параметр.

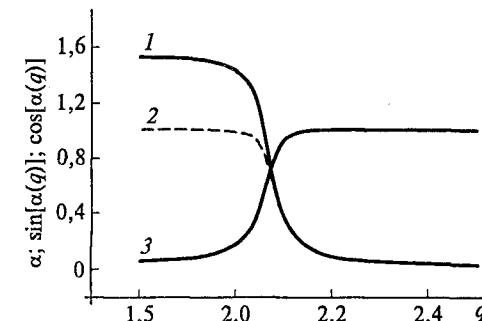


Рис. 25.1. К расчету параметров уравнения (25.3) для $q_c = 2,07$:
1 — $\alpha(q)$; 2 — $\sin[\alpha(q)]$; 3 — $\cos[\alpha(q)]$

В данном случае уравнение имеет аналитическое решение

$$\alpha(q) = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left[\frac{2(q - q_c)}{w_{12}} \right].$$

Если $q < q_c$, то значение члена в круглых скобках велико и $\operatorname{arctg} \left[\frac{2(q - q_c)}{w_{12}} \right] \approx \frac{\pi}{2}$, т. е. $\alpha(q) \approx \frac{\pi}{2}$. При $q = q_c$ значение угла $\alpha(q)$

равно $\frac{\pi}{4}$, а при больших значениях координаты q угол $\alpha(q)$ равен нулю (рис. 25.1).

В табл. 25.1 представлена взаимосвязь между диабатическими и адиабатическими функциями и потенциалами.

Таблица 25.1

Связь диабатических и адиабатических функций и потенциалов для двухуровневой модельной задачи

$\alpha(q)$	Ψ_1^d	Ψ_2^d	V^d
$\pi/2$	Ψ_2^a	$-\Psi_1^a$	$\begin{pmatrix} V_2^a & 0 \\ 0 & V_1^a \end{pmatrix}$
$\pi/4$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1^a + \Psi_2^a)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_1^a + \Psi_2^a)$	$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} V_1^a + V_2^a & V_1^a - V_2^a \\ V_1^a - V_2^a & V_1^a + V_2^a \end{pmatrix}$
0	Ψ_1^a	Ψ_2^a	$\begin{pmatrix} V_1^a & 0 \\ 0 & V_2^a \end{pmatrix}$

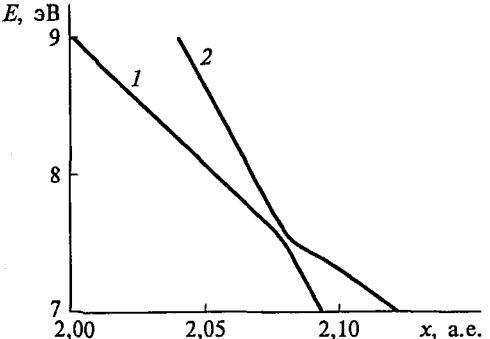


Рис. 25.2. Область вблизи точки псевдопересечения для адиабатических кривых двух электронных состояний: V_1^a (1), V_2^a (2)

В точке пересечения диабатических потенциальных кривых

$$V_{12}^a = \frac{1}{2}(V_1^d + V_2^d) \pm V_{12}^d,$$

т.е. можно считать, что адиабатические потенциалы получены методом конфигурационного взаимодействия в базисе диабатических базисных функций. Такой подход согласуется с идеей, что диабатические функции являются упрощенными исходными приближениями для построения правильных адиабатических функций (и потенциальных поверхностей).

На рис. 25.2 в увеличенном виде показана область вблизи точки псевдопересечения для адиабатических кривых двух электронных состояний. На рис. 25.3 представлены диабатические кривые, полученные из адиабатических в результате преобразования (25.3), а также (в увеличенном масштабе) недиагональный матричный

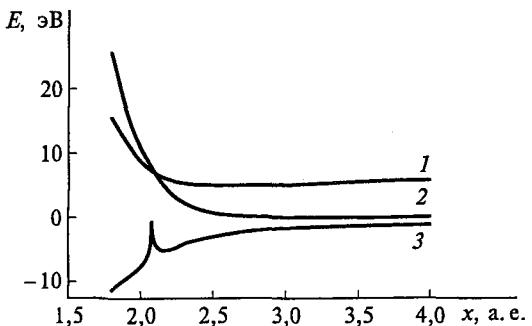


Рис. 25.3. Диабатические кривые: V_1^d (1) и V_2^d (2), полученные из адиабатических кривых в результате преобразования (25.3), и недиагональный матричный элемент V_{12}^d (3) (дан в увеличенном масштабе ×25)

элемент V_{12}^d . Как видно, адиабатические кривые вблизи точки пересечения имеют перегибы (рис. 25.2), в то время как диабатические кривые гладкие (рис. 25.3).

Контрольные задания*

1. Дан диабатический гамильтониан двухуровневой задачи:

$$H_{11} = \exp[-0,4(x+4)],$$

$$H_{22} = 0,015\{\exp[-2(x-3)] - 2\exp[-(x-3)]\} + 0,015,$$

$$H_{12} = 0,003\exp[-0,5(x-6)^2].$$

Постройте указанные матричные элементы как функцию координаты x .

2. Постройте адиабатические потенциальные кривые для гамильтониана, приведенного в задании 1.

3. Используя результат задания 4 гл. 22, вычислите матричный элемент связи $\left\langle \Phi_1 \mid \frac{\partial}{\partial x} \Phi_2 \right\rangle$ для собственных функций гамильтониана задания 1 в точке $x = 6$.

4. Определите параметры функции Лоренца, передающие зависимость $\left\langle \Phi_1 \mid \frac{\partial}{\partial x} \Phi_2 \right\rangle$ от координаты x для гамильтониана задания 1.

5. Рассчитайте матрицу преобразования от адиабатического к диабатическому базису при $x = 6$, используя решение задания 4.

* При выполнении заданий рекомендуем использовать программу Mathematica или аналогичный программный продукт.

Глава 26

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В дальнейшем мы будем говорить о волновых функциях ядерной подсистемы как о *волновых пакетах*. Это понятие было введено в гл. 5, причем имели в виду волновую функцию, которая описывает свободно движущуюся частицу, локализованную в пространстве. Вероятность найти частицу в точке x максимальна при

$$x = \hbar k_0 t / m$$

и быстро падает при удалении от этой точки, движущейся равномерно со скоростью

$$v = \hbar k_0 / m = p_0 / m.$$

В момент времени $t = 0$ эта волновая функция имеет вид

$$\Psi_{wp}(x, t=0) = \frac{1}{\pi^{1/4} a^{1/2}} \exp \left[-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0 x \right], \quad (26.1)$$

а при движении частицы происходит уширение волнового пакета.

В настоящее время понятию «волновой пакет» дают более широкое толкование. Для того чтобы проиллюстрировать современный подход, рассмотрим колебательное движение с круговой частотой ω в одномерном потенциале

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2, \quad (26.2)$$

минимум которого находится в точке x_0 .

Волновая функция основного состояния такого осциллятора в момент времени t имеет вид

$$\Psi(x, t=0) = (\sigma\pi^{1/2})^{-1/2} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2} + ip_0 x \right], \quad (26.3)$$

где $\sigma = (\hbar / m\omega)^{1/2}$.

Как видно, функция (26.3) чрезвычайно похожа на функцию (26.1) для свободно движущегося волнового пакета, что позволяет рассматривать ее также как своего рода волновой пакет. Однако функция (26.3) — собственная функция гамильтониана одномерного движения в потенциале (26.2) и поэтому от времени не зависит. Это значит, что соответствующий волновой пакет с течением времени не меняет своего положения: его максимум все время находится в точке $x = x_0$.

Поставим теперь задачу следующим образом: рассмотрим поведение системы, состояние которой в момент времени t описывается функцией гармонического осциллятора (26.3) в потенциале

$$V_0(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2,$$

минимум которого находится в точке $x = 0$, т.е. сдвинут по отношению к потенциальному (26.2) на величину $\Delta = x_0$. Поскольку функция (26.2) уже не будет собственной функцией нового гамильтониана $\hat{T} + V_0(x)$, с течением времени состояние системы будет изменяться. Таким образом, возникает задача проследить за изменением состояния осциллятора со временем. Можно показать*, что решение этой задачи имеет вид

$$\Psi(x, t) = (\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp \left[-\frac{x^2}{2\sigma^2} - \frac{x_0^2}{4\sigma^2} - \frac{p_0^2\sigma^2}{4\hbar^2} + \frac{ip_0 x_0}{2\hbar} \right] \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{x_0}{\sigma} + \frac{ip_0\sigma}{\hbar} \right)^2 e^{-2i\omega t} + \left(\frac{x_0}{\sigma} + \frac{ip_0\sigma}{\hbar} \right) \frac{x}{\sigma} e^{-i\omega t} - \frac{i\omega t}{2} \right].$$

Более удобной является следующая запись этой функции:

$$\Psi(x, t) = (\pi\sigma^2)^{-1/4} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma} - \frac{x_0}{a} \cos \omega t - \frac{p_0\sigma}{\hbar} \sin \omega t \right)^2 + \right. \\ \left. + \frac{ix}{\sigma} \left(\frac{p_0\sigma}{\hbar} \cos \omega t - \frac{x_0}{a} \sin \omega t \right) + \frac{ip_0 x_0}{\hbar} \sin^2 \omega t + \right. \\ \left. + \frac{ix_0^2}{4\sigma^2} \sin 2\omega t - \frac{ip_0^2\sigma^2}{4\hbar^2} \sin 2\omega t - \frac{i\omega t}{2} \right].$$

* Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. — М.: Наука, 1981.

Функция имеет вид волнового пакета с распределением вероятности по координате x :

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{1}{\sigma^2}(x - x_0 \cos \omega t - \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t)^2\right].$$

Максимум волнового пакета перемещается со временем по закону

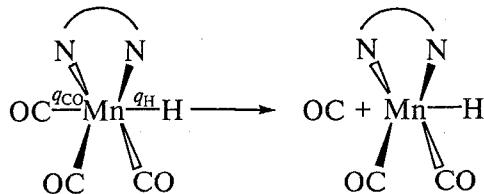
$$x = x_0 \cos \omega t + \frac{p_0}{m\omega} \sin \omega t, \quad (26.4)$$

т. е. волновой пакет совершает периодические движения (осциллирует) с частотой ω . Плотность вероятности быстро падает при удалении от точки максимума (26.4). Таким образом, прослеживается полная аналогия между описанием движения частицы с помощью волновой функции, имеющей вид волнового пакета, и описанием поведения системы, совершающей гармонические колебания. Однако имеется и существенное различие: в то время как обычный волновой пакет при движении постепенно расплывается, колебательный волновой пакет сохраняет свою форму. Соответственно модель, в которой сохраняется частота колебания, очень удобна для анализа процессов, происходящих в молекулярных системах.

В химических приложениях естественно сопоставить волновые пакеты колебательного типа, например, с состоянием двухатомной молекулы, колеблющейся с частотой ω , или с колебанием вдоль одной из нормальных колебательных координат q многоатомной молекулы. Напомним, что в последнем случае координата q соответствует отклонению положения ядер от равновесного для данной нормальной координаты положения: $q \equiv q - q_0$.

Рассмотрим несколько реальных процессов, которые могут быть моделированы с помощью описанного формализма.

Процессы диссоциации комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$. В работе М. Гейтца и других* была изучена динамика отрыва аксиальной группы CO от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$, где HDAB — 1,4-диаза-1,3-бутадиен $\text{HN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NH}$ (обозначен символом $\text{N} \text{ N}$):



* Heitz M. C., Guillaumont D., Cote-Bruand I., Daniel C. // J. Organomet. Chem. — 2000. — V. 609. — P. 66.

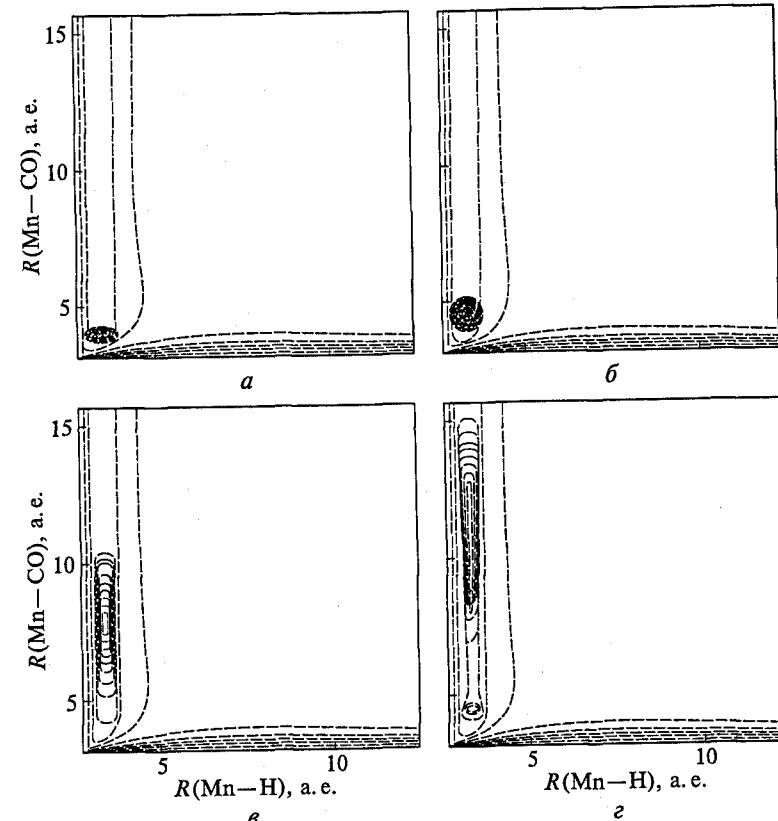


Рис. 26.1. Движение волнового пакета при отрыве группы CO от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$:

$a - t = 0; b - t = 50 \cdot 10^{-15} \text{ с}; c - t = 150 \cdot 10^{-15} \text{ с}; d - t = 250 \cdot 10^{-15} \text{ с}$

Этот комплекс моделирует комплексы марганца с α -дииминовыми лигандами. Экспериментально было установлено, что при облучении видимым светом (500 нм) с большой вероятностью наблюдается реакция отщепления аксиальной группы CO. На рис. 26.1 пунктирными линиями показана потенциальная поверхность возбужденного состояния c^1A' с переносом заряда с металла на лиганд ($d_{xz} \rightarrow \pi^*(\text{HDAB})$) как функция двух переменных: межатомных расстояний Mn—H (q_H) и Mn—CO(аксиальная) (q_{CO}). Сплошными линиями показана плотность вероятности для волнового пакета $\Psi(q_H, q_{\text{CO}})$. Как видно, происходит спонтанная диссоциация карбонильной группы, однако волновой пакет заметно делокализован также по координате q_H , что объясняется неадиабатическим взаимодействием потенциальных поверхностей c^1A' и b^1A' (которая соответствует диссоциации с отрывом атома водо-

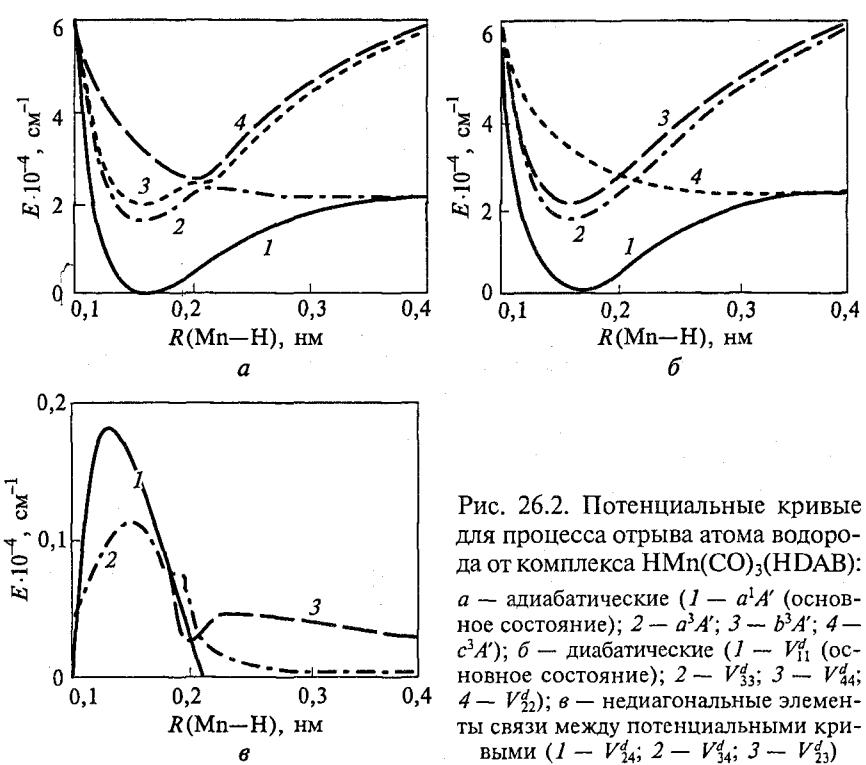


Рис. 26.2. Потенциальные кривые для процесса отрыва атома водорода от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$:
 а — адиабатические ($1 - a^1A'$ (основное состояние); $2 - a^3A'$; $3 - b^3A'$; $4 - c^3A'$); б — диабатические ($1 - V_{11}^d$ (основное состояние); $2 - V_{33}^d$; $3 - V_{44}^d$; $4 - V_{22}^d$); в — недиагональные элементы связи между потенциальными кривыми ($1 - V_{24}^d$; $2 - V_{34}^d$; $3 - V_{23}^d$)

рода). Процесс развивается очень быстро, в пределах десятков фемтосекунд.

Рассмотрим теперь, каким образом происходит диссоциация с отрывом атома водорода. Отличие от рассмотренного ранее случая в том, что адиабатические кривые вдоль координаты $R(\text{Mn}-\text{H})$ имеют псевдопересечения вблизи точки с координатами $R(\text{Mn}-\text{H}) = 2 \text{ \AA}$ (рис. 26.2, а). Переход к диабатическим потенциальным кривым был проведен в соответствии с описанной ранее процедурой. Полученные кривые (рис. 26.2, б) имеют следующий характер: V_{22}^d — возбуждение $\sigma \rightarrow \pi^*$; V_{33}^d — возбуждение $d_{xz} \rightarrow \pi^*$; V_{44}^d — возбуждение $d_{yz} \rightarrow \pi^*$. Недиагональные элементы связи между потенциальными кривыми показаны на рис. 26.2, в. Как видно, эти матричные элементы меняются плавно, причем максимум взаимодействия наблюдается вблизи равновесного расстояния.

Первичное возбуждение происходит по схеме $d_{xz} \rightarrow \pi^*$, т.е. на потенциальную кривую V_{33}^d , на которую и переносится волновой пакет. В дальнейшем за счет связи между потенциальными кривыми пакет частично переносится на другие потенциальные кривые, в том числе диссоциативного типа, что и приводит к диссоциации части молекул (рис. 26.3, а). Эти процессы протекают с

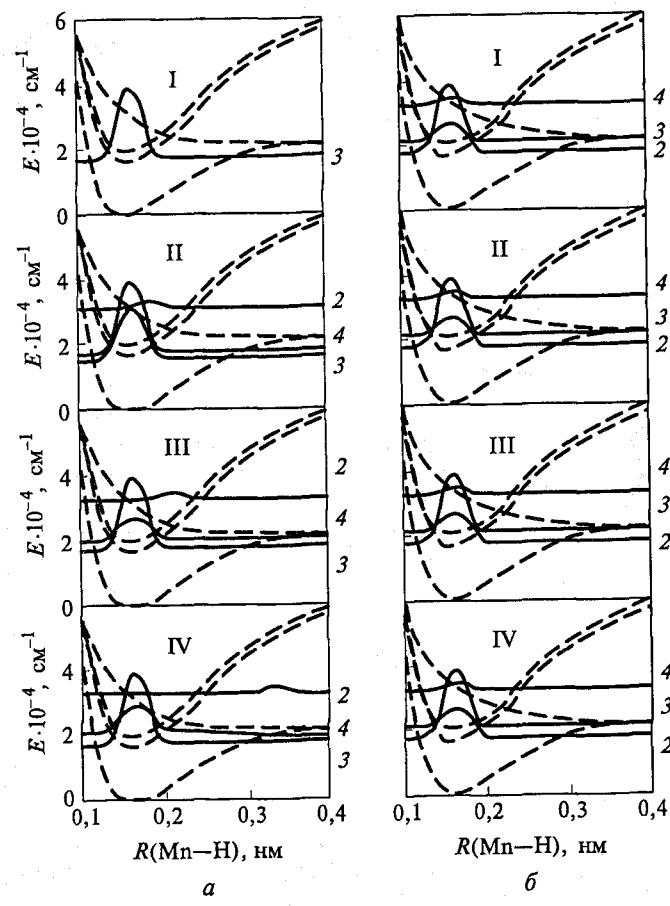


Рис. 26.3. Эволюция волновых пакетов при движении по диабатическим (а) и адиабатическим (б) потенциальным поверхностям (2—4) при отрыве атома водорода от комплекса $\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{HDAB})$ (см. рис. 26.2):
 I — $t = 0$; II — $t = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ с}$; III — $t = 6,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$; IV — $t = 14,5 \cdot 10^{-15} \text{ с}$

большой скоростью (несколько десятков фемтосекунд). Хотя первоначально происходит переход в связывающее состояние, диссоциация становится возможной за счет взаимодействия между потенциальными кривыми.

В адиабатической схеме (рис. 26.3, б) уже при первичном возбуждении волновой пакет распределен по трем возбужденным состояниям. Дальнейшее движение пакета также приводит к частичной диссоциации, при этом часть заселенности волнового пакета на диссоциативной кривой за счет неадиабатических эффектов переходит на связывающие состояния.

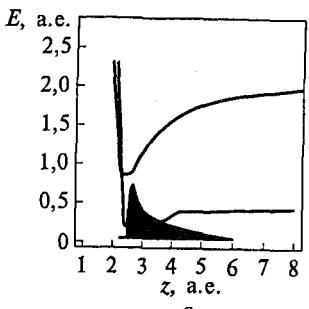
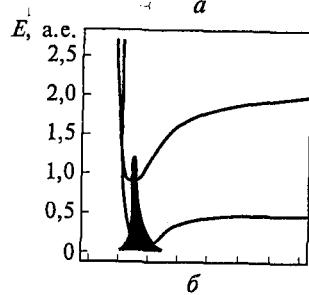
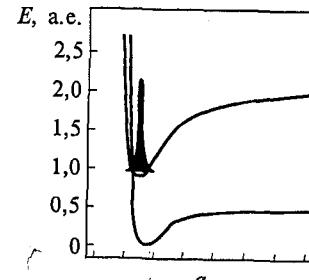


Рис. 26.4. Движение волнового пакета в молекуле NO, адсорбированной на поверхности платины при $t = 0$ (a), 826 (б), 4 124 (в) а. е. (z — расстояние от молекулы NO до поверхности)

Адсорбция NO на поверхности платины. Здесь будет рассмотрена лишь одна (самая простая) из возможных моделей процесса отрыва адсорбированной на поверхности металлической платины молекулы NO при облучении светом. Предполагается, что фотовозбуждение приводит к переносу электрона из поверхностного слоя металла на молекулу NO (точнее — на связывающую орбиталь Pt—NO). При этом на платине возникает положительный заряд $+dq$, а на молекуле NO — отрицательный заряд $-dq$. Притяжение зарядов разных знаков приводит к упрочнению связи адсорбированной молекулы с поверхностью, при этом расстояние от молекулы NO до поверхности уменьшается: происходит сдвиг потенциальной кривой в направлении поверхности (рис. 26.4)*. Следовательно, волновой пакет, соответствующий колебанию Pt—NO, будет двигаться влево — в сторону нового равновесного расстояния. Поскольку время жизни системы в возбужденном состоянии невелико, в какой-то момент система вернется в основное состояние, однако теперь максимум волнового пакета будет находиться слева от положения минимума потенциальной кривой основного состояния. Соответственно волновой пакет начнет двигаться вправо, и накопленный при этом движении запас кинетической энергии может привести к отрыву молекулы от поверхности — фотодиссоциации адсорбированного вещества. В рамках такой модели предполагается, что вблизи своих минимумов потенциальные кривые обоих состояний имеют одинаковую форму, однако глубина минимума на верхней потенциальной кривой больше, чем на по-

до поверхности уменьшается: происходит сдвиг потенциальной кривой в направлении поверхности (рис. 26.4)*. Следовательно, волновой пакет, соответствующий колебанию Pt—NO, будет двигаться влево — в сторону нового равновесного расстояния. Поскольку время жизни системы в возбужденном состоянии невелико, в какой-то момент система вернется в основное состояние, однако теперь максимум волнового пакета будет находиться слева от положения минимума потенциальной кривой основного состояния. Соответственно волновой пакет начнет двигаться вправо, и накопленный при этом движении запас кинетической энергии может привести к отрыву молекулы от поверхности — фотодиссоциации адсорбированного вещества. В рамках такой модели предполагается, что вблизи своих минимумов потенциальные кривые обоих состояний имеют одинаковую форму, однако глубина минимума на верхней потенциальной кривой больше, чем на по-

тенциальной кривой для основного состояния. Как видно из рисунка, потенциал, в котором происходит движение волнового пакета, сильно отличается от потенциала гармонического осциллятора и может быть хорошо аппроксимирован кривой Морзе. Это приводит к постепенному искажению формы волнового пакета: его правая часть растягивается и постепенно удаляется от поверхности, что и является показателем начала процесса диссоциации.

В рассмотренных примерах обращение к методу волновых пакетов позволяет учесть неадиабатические эффекты, связанные с тем, что движение по разным потенциальным поверхностям не является независимым.

Контрольные задания

1. Как соотносятся между собой параметры, входящие в функцию (26.2) и в функцию, описывающую волновой пакет для свободного движения частицы?
2. Движение волнового пакета происходит в поле с потенциалом: $V(x) = \exp[-0,4(x+4)]$. В какую сторону будет двигаться пакет, если при $t = 0$ имеем $x = 6$?
3. Движение волнового пакета происходит в поле с потенциалом: $V(x) = 0,015\{\exp[-2(x-3)] - 2\exp[-(x-3)]\}$. В какую сторону будет двигаться пакет, если при $t = 0$ имеем а) $x = 6$; б) $x = 2,5$?
4. Согласно уравнению (26.2) движение волнового пакета в потенциале, минимум которого соответствует точке $x = 0$, а начальное положение точке $x = x_0$, происходит по закону

$$x = x_0 \cos(\omega t) + \frac{p_0}{m\omega} \sin(\omega t).$$

Как будет происходить движение пакета, если точка x_0 совпадает с положением минимума потенциальной кривой?

* Saalfrank P. // Chem. Phys. — 1995. — V. 193. — P. 119.

Глава 27

ПУТИ РЕАКЦИЙ

Под путем (координатой) реакции понимают линию на поверхности потенциальной энергии, которая соединяет минимумы, соответствующие реагентам и продуктам, и проходит через седловую точку. Одной из основных задач квантовой химии при теоретическом исследовании механизмов реакций является нахождение путей реакций (рис. 27.1).

Понятие пути минимальной энергии было введено в 1931 г. Г. Эйрингом и М. Поляни. Имеется в виду, что максимальное значение энергии на пути реакции будет меньше, чем максимум на любой другой линии, соединяющей минимумы реагентов и продуктов. Понятие пути реакции неоднозначно и тесно связано с методом его поиска.

Простейший подход к решению этой задачи заключается в следующем. Как известно, часто движение ядер при протекании химической реакции рассматривают как изменение некоторого геометрического параметра (длины связи или валентного угла) q_0 . При построении профиля потенциальной энергии как функции этого параметра используют следующий прием. Для каждого фиксированного значения этого параметра проводят расчет полной энергии при оптимизации всех остальных геометрических параметров системы. Совокупность полученных структур и характеризует путь реакции S , а значение этой координаты приравнивают

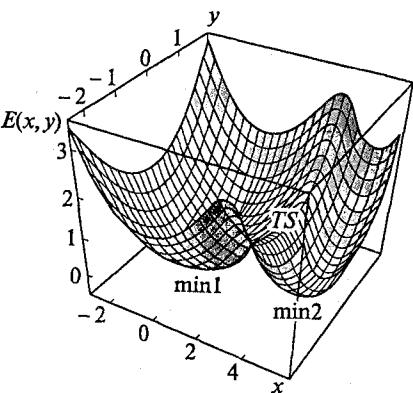


Рис. 27.1. Два минимума на потенциальной поверхности, разделенные активационным барьером, на котором находится седловая точка (переходное состояние TS)

значению параметра q_0 . Равновесной геометрии реагентов соответствует минимум на кривой $E(q_0)$. В случае наличия переходного состояния на кривой $E(q_0)$ имеется максимум, который обычно совпадает (хотя и не всегда) с седловой точкой или, по крайней мере, находится в окрестности седловой точки.

Приведенный метод дает хорошие результаты в тех случаях, когда путь реакции в основном совпадает с изменением некоторой внутренней координаты. В более сложных случаях можно обратиться к методам, специально разработанным для нахождения пути реакции исходя из данных о структурах системы, соответствующих двум или трем точкам на этом пути. При этом предполагается наличие активационного барьера, максимум которого соответствует переходному состоянию. Нахождение переходного состояния, как правило, является первым шагом решения задачи поиска пути реакции. Методы поиска переходного состояния были рассмотрены в гл. 23.

Если эта задача уже решена, то можно, стартуя с геометрии переходного состояния, проследить обе части пути реакции: от переходного состояния к реагентам и от переходного состояния к продуктам реакции. Это позволяет проверить, действительно ли рассматриваемый путь реакции проходит через обнаруженное переходное состояние. Одним из таких подходов является метод внутренней координаты реакции (Intrinsic Reaction Coordinate — IRC). В этом методе используют масс-взвешенные декартовы координаты

$$q_i = m_i^{1/2} x_i.$$

Путь реакции находят, решая классические уравнения движения:

$$dX_k / ds = g_k / |g_k|,$$

где g_k — градиент, записанный в масс-взвешенных координатах (см. гл. 24).

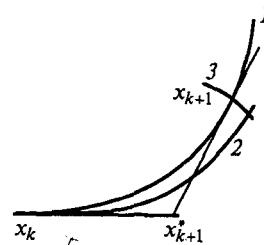
Предполагают, что скорость движения системы (т. е. ее кинетическая энергия) во всех точках равна нулю. Решение проводят численными методами, в которых реализуют последовательность малых шагов в направлении спуска

$$\Delta X_k = -sg_k / |g_k|,$$

где s — размер шага.

Поскольку в седловой точке градиент равен нулю, на первом шаге направление движения совпадает с переходным вектором, т. е. с нормальным колебанием с мнимой частотой. Такого рода расчеты требуют задания очень малого шага, в противном случае происходит отклонение от координаты реакции с последующей осцилляцией вокруг этой координаты. В современных програм-

Рис. 27.2. Методика построения внутреннего пути реакции



ных комплексах, как правило, реализуют метод, предложенный К. Гонзальцем и Х. Б. Шлегелем*, который свободен от этих недостатков.

Предположим, что найдена точка x_k на истинном пути реакции 2 (рис. 27.2). Аппроксимируем путь реакции на участке от x_k до x_{k+1} сегментом окружности 1. Получим вспомогательную точку x_{k+1}^* , лежащую на линии вдоль градиента g_k :

$$x_{k+1}^* = x_k - (s/2)g_k / |g_k|.$$

Проведем из точки x_{k+1}^* касательную к окружности 1. Расстояние от вспомогательной точки до точки касания, очевидно, равно $s/2$. Будем искать точку путем минимизации энергии при условии

$$|x_{k+1} - x_{k+1}^*| = s/2,$$

т. е. на кривой 3. Такая дополнительная оптимизация обеспечивает прохождение пути реакции по дну долины, ведущей из седловой точки к реагентам (или продуктам). Фактически этот метод совпадает с методом скорейшего спуска. При этом можно использовать достаточно большие значения параметра s (до 0,4).

Напомним, что кинетическую энергию системы полагаем равной нулю, что соответствует очень медленному сползанию из седловой точки к реагентам и продуктам. В реальности колебательные движения атомов, значение и направленность начального импульса системы приводят к тому, что движение происходит в среднем вдоль пути реакции с осцилляциями, определяемыми начальными условиями. Тем не менее понятие пути (координаты) реакции является чрезвычайно полезным инструментом, позволяющим детально исследовать механизмы реакций.

Метод IRC предполагает, что геометрия переходного состояния известна. В настоящее время разработаны методы, позволяющие находить переходное состояние одновременно с путем реакции.

В методе QST2 задается геометрия реагента (реагентов) и продукта (продуктов). Пробная структура переходного состояния опре-

деляется путем линейной интерполяции, после чего поиск переходного состояния проводится стандартными методами. В методе QST3 задается геометрическая структура реагента, продукта и предполагаемая структура переходного состояния. Оба метода предусматривают возможность задания (без указания геометрии) еще нескольких точек, которые и будут характеризовать путь реакции более подробно. Исходные координаты этих точек также определяют путем интерполяции, после чего проводят уточнение структуры переходного состояния, а затем — уточнение структурных параметров всех точек на пути реакции, в том числе реагентов и продуктов. Эта процедура аналогична подходу, используемому в методе IRC, и предусматривает поиск точек, которые соответствуют локальным линиям скорейшего спуска.

Если при движении по адиабатической потенциальной поверхности сохраняются некоторые элементы симметрии, то и электронное состояние сохраняет свою классификацию (симметрию) относительно этих элементов. Более того, при анализе таких процессов необходимо учитывать также симметрию отдельных молекулярных орбиталей.

Путь реакции с активационным барьером (отрыв молекулы водорода от 1,4-циклогексадиена). Рассмотрим путь реакции, при котором сохраняется ось симметрии второго порядка и две плоскости симметрии (точечная группа C_{2v} ; рис. 27.3). В результате образуется молекула бензола, над которой расположена молекула

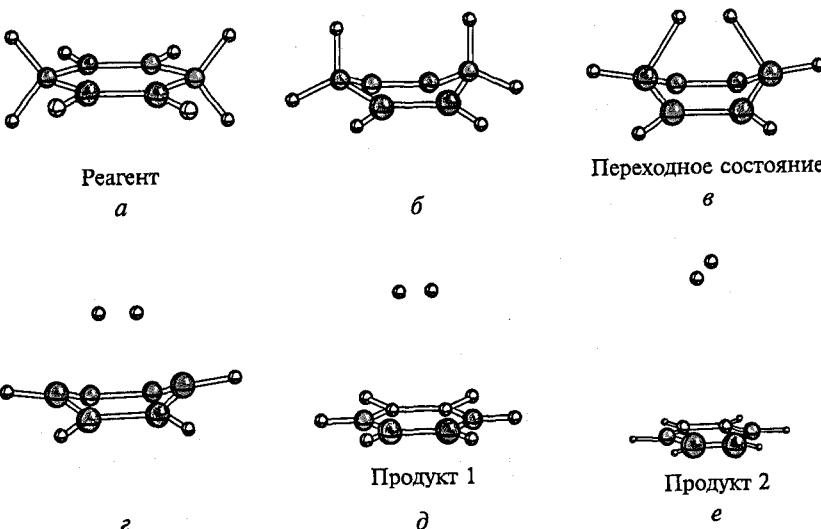


Рис. 27.3. Этапы (a—e) отрыва молекулы водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена

* Gonzalvez C., Schlegel H.B. // J. Chem. Phys. — 1989. — V. 90. — P. 2154.

Изменение 19—24-й молекулярных орбиталей при отрыве молекулы водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена

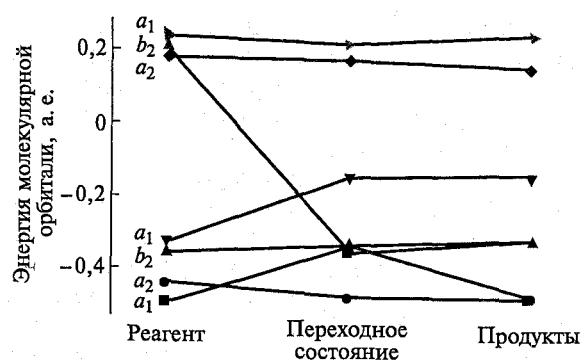


Рис. 27.4. Корреляция энергетических уровней молекулярных орбиталей для трех структур молекулы 1,4-циклогексадиена

водорода. Расчеты выполнены в базисе 6-31G*. На первом этапе путь реакции был получен в приближении RHF методом QST2, после чего для каждой точки был выполнен расчет методом CI. На рис. 27.4 показана схема энергетических уровней семи молекулярных граничных орбиталей реагента, переходного состояния и продуктов: четырех дважды занятых и трех вакантных, в табл. 27.1 — вид некоторых из этих орбиталей. Занятая орбиталь реагента симметрии a_1 коррелирует с вакантными орбиталями продукта реакции и переходного состояния, а вакантная орбиталь b_2 — с занятой орбитальной переходного состояния, а затем и продукта. С точки зрения корреляции занятых МО по симметрии реакция является запрещенной. По общему правилу это должно приводить к появлению активационного барьера; расчет показал наличие барьера высотой приблизительно 250 кДж/моль (рис. 27.5).

На рис. 27.5 показаны также потенциальные кривые вдоль пути реакции для нескольких низших возбужденных состояний различной симметрии, которые могут быть представлены как однократно возбужденные конфигурации. Низшее возбужденное состояние 1A_1 соответствует однократному возбуждению $a_1 \rightarrow a_1$ (в случае реагента $\Phi_{22} \rightarrow \Phi_{25}$), т. е. не может рассматриваться как непосредственный аналог основного состояния продуктов. Энергия состояния реагента, которое соответствует конфигурации основного состояния продукта реакции $|...a^2a_2^2b_2^2b^2|$, очень высока, ниже нее расположен ряд состояний симметрии 1A_1 , соответствующих возбуждениям различной кратности.

Энергии реагента и продуктов реакции очень близки: разность энергий составляет 14,6 кДж/моль. Конечное состояние, полученное на пути реакции с заданной в данном примере симметрией, является в свою очередь переходным состоянием, которое связы-

Номер молекулярной орбитали	Реагент	Переходное состояние	Продукт
19			
20			
21			
22			
23			
24			

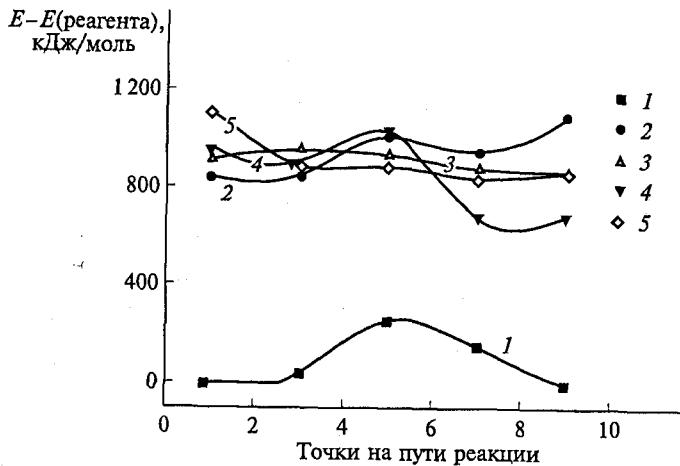


Рис. 27.5. Потенциальные кривые основного и возбужденных состояний в ходе реакции отрыва водорода от молекулы 1,4-циклогексадиена: 1 — состояние 1A_1 (основное состояние); 2 — 1A_2 ; 3 — 2A_1 ; 4 — 1B_1 ; 5 — 1B_2

вает минимумы на потенциальной поверхности бензол—водород. Эти минимумы соответствуют разным слабосвязанным состояниям этой системы и отличаются ориентацией молекулы водорода относительно бензола.

Коническое пересечение потенциальных поверхностей S_1 и S_0 бензола. Экспериментально было показано*, что на поверхности нижнего возбужденного состояния бензола существует потенци-

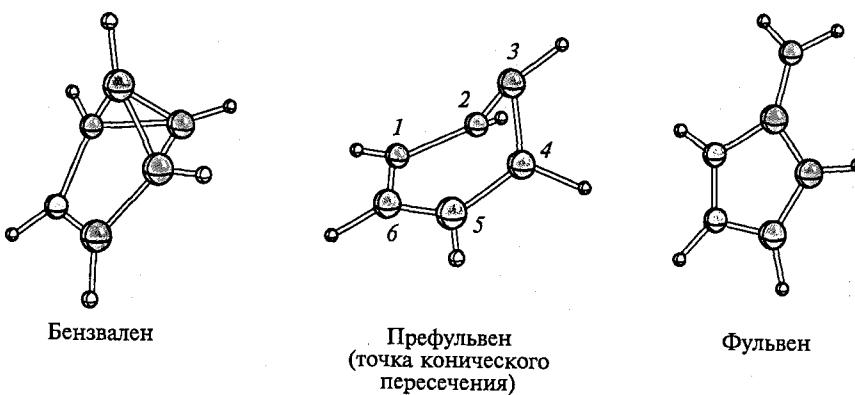


Рис. 27.6. Молекулярные структуры, связанные с коническим пересечением потенциальных поверхностей молекулы бензола

* Palmer I.J., Ragozov N., Bernard F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — V. 115. — P. 673.

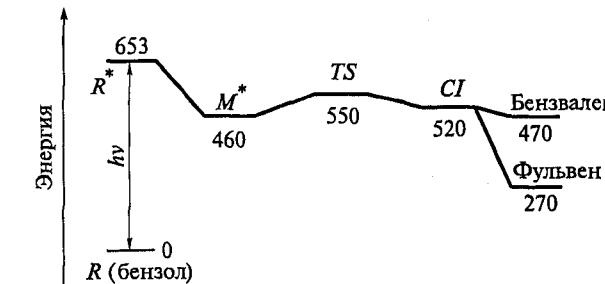
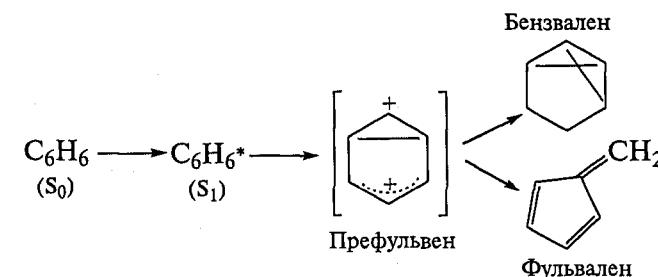


Рис. 27.7. Энергии (кДж/моль) молекулярных структур, связанных с коническим пересечением потенциальных поверхностей молекулы бензола (см. рис. 27.6)

альный барьер энергией около 37,6 кДж/моль. Возбуждение, при котором молекуле передается избыточная энергия, достаточная для преодоления этого барьера, приводит к исчезновению флюoresценции. Это было истолковано как появление нового, очень эффективного канала перехода в основное состояние с образованием фотопродуктов — фульвена и бензвалена (рис. 27.6):



Проведенные расчеты подтвердили это предположение и показали, что качественно структура потенциальной поверхности S_1 согласуется с представленной на рис. 27.1. Энергии, соответствующие особым точкам на потенциальных поверхностях основного и низшего возбужденного синглетного состояний бензола, показаны на рис. 27.7.

Особо отметим, что геометрические структуры метастабильного возбужденного состояния M^* , переходного состояния TS и конического пересечения CI (см. рис. 27.7) могут быть получены только путем расчета. Переход к структуре CI происходит путем изгиба плоскости вокруг линии связи $C(2)-C(4)$ с выходом атома углерода $C(3)$ из плоскости. Такие структурные изменения характерны при образовании конических пересечений у многих углеводородов.

Контрольные задания

1. Охарактеризуйте понятие «переходный вектор».
2. В чем заключается разница между методами QST3 и QST2?
3. Для возбужденного состояния S_1 путь реакции из начального положения, соответствующего равновесной геометрии основного состояния, в точку конического пересечения CI проходит через точку, соответствующую минимуму на потенциальной поверхности S_1 . Каковы условия возможности достижения системной точки CI ?
4. Может ли на пути реакции быть больше одного активационного барьера?

Глава 28

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

При изучении фотохимического поведения молекул и расчете их электронных спектров обычно необходимо получить данные не для одного, а для целого набора низших возбужденных состояний. При этом существенна одинаковая точность расчета для всех состояний, в частности должна быть обеспечена одинаковая степень учета корреляционных эффектов. Это предъявляет весьма высокие требования к выбору метода расчета, структуры активного пространства, атомного базиса. Кроме того, необходимо иметь в виду, что изучение потенциальных кривых, а тем более потенциальных поверхностей, требует выполнения большого числа расчетов, что подразумевает еще одно требование к методу — его экономичность.

Особые сложности возникают при изучении возбужденных состояний соединений переходных металлов, например металлоорганических соединений, которым в настоящее время уделяется огромное внимание. Для них характерна высокая плотность возбужденных состояний, причем в одной и той же энергетической области могут лежать состояния, относящиеся к разнообразным типам возбуждений: состояния с переносом заряда с металла или с σ -связи на лиганд, с лиганда на металл, внутрилигандные возбуждения, $d-d$ -переходы. Возбуждение может сопровождаться фотохимическими процессами различного типа: переносом заряда или энергии, разрывом или образованием новых химических связей, изомеризацией, образованием радикалов, безызлучательными переходами в основное состояние.

Форма потенциальных кривых определяет временные характеристики существования систем в возбужденных состояниях и характер протекающих процессов. Если энергия быстро уменьшается при увеличении межатомного расстояния металл—лиганд (потенциальная кривая имеет *отталкивательный характер*), то происходит быстрый отрыв этого лиганда. В то же время во многих случаях возбуждение приводит к переходу в состояния с относительно большими временами жизни и определенной структурой. Энергии этих состояний лежат в ограниченной области, что приводит к появлению псевдопересечений потенциальных поверхностей, седловых точек, конических пересечений (рис. 28.1). Это про-

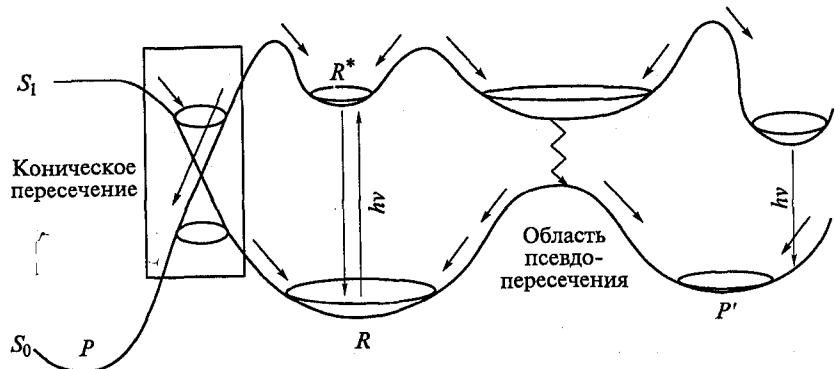


Рис. 28.1. Разнообразие структур потенциальной поверхности возбужденного состояния

является как в изменении формы спектров, так и в химических последствиях возбуждения.

Практика показала, что прямой расчет методом конфигурационного взаимодействия не позволяет достаточно хорошо передать характеристики возбужденных состояний, что связано прежде всего с использованием орбиталей, полученных в приближении ССП, которые оптимальны лишь для основного состояния. Это наводит на мысль использовать для расчета многоконфигурационный метод самосогласованного поля. Современные программы позволяют выполнять расчет с оптимизацией МО для каждого отдельно взятого состояния. Это гарантирует, что для данного состояния будут получены наилучшие орбитали и оптимальная энергия. Такой подход требует тщательного выбора активного пространства. Чтобы обеспечить одинаковое качество расчета для всех состояний и ограничить объем вычислительной работы, обычно применяют своего рода компромисс: проводят усреднение матрицы плотности с указанием весового вклада каждого состояния. Таким образом получают орбитали, которые в среднем оптимальны для группы состояний. Это существенно уменьшает число выполняемых в каждой точке вычислений и позволяет надеяться на приблизительно одинаковое качество расчета для всех рассматриваемых молекулярных термов. Тем не менее эта методика не обеспечивает достаточной точности расчетов.

Для дальнейшего уточнения на практике используют два метода: метод конфигурационного взаимодействия с многодетерминантной ссылочной (multireference) функцией (MRCI) и многодетерминантную теорию возмущений. Как правило, в качестве ссылочной используют функцию, полученную методом CASSCF. В приближении MRCI в конфигурационный базис включают все конфигурации, полученные из ссылочной с использованием од-

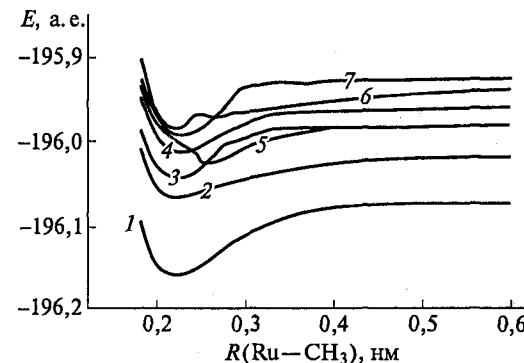


Рис. 28.2. Потенциальные кривые возбужденных состояний: a^1A' (1), b^1A' (2), c^1A' (3), d^1A'' (4), e^1A'' (5), f^1A' (6), g^1A'' (7) комплекса состава $\text{Ru}(\text{SnH}_3)(\text{CH}_3)(\text{CO}_2)(\text{MDAB})$ вдоль координаты отрыва группы CH_3 (расчет методом CASSCF/CASPT2); MDAB — N, N'-диметил-1,4-диаза-1,3-бутадиен

нократных и двукратных возбуждений. Такая методика позволяет выполнить расчеты потенциальных кривых возбужденных состояний для достаточно сложных систем (рис. 28.2)*.

Наконец, в последние годы разработан вариант метода функционала плотности для расчета возбужденных состояний — нестационарная теория функционала плотности (Time Dependent Density Functional Theory — TDDFT). Эта теория была разработана для изучения тех явлений, для которых необходимо рассматривать отклик системы на меняющееся во времени внешнее возбуждение. Именно к этому классу явлений относится поглощение света молекулярными системами. Вероятность поглощения определяется мнимой компонентой динамической поляризуемости системы, которая в свою очередь связана с реакцией (откликом) электронной плотности на внешнее возмущение. Полюса функции отклика плотности совпадают с энергиями переходов в возбужденные состояния. Полюса находят путем диагонализации матрицы специально сконструированного функционала. По своему смыслу эта теория близка к методу CI в приближении однократных возбуждений. По-видимому, метод дает лучшие результаты в случае, если электронные переходы могут рассматриваться как «чистые» (или «почти чистые») переходы между двумя орбиталами.

Особые трудности возникают при изучении высоковозбужденных состояний. Это связано с тем, что наиболее сильный отклик на внешнее поле наблюдается в той области, где электронная плотность наиболее диффузна, т. е. на периферии молекулы. Между тем многие из известных обменно-корреляционных функцио-

* Daniel C. // Coord. Chem. Rev. — 2003. — V. 238. — P. 143.

Таблица 28.1

налов имеют неправильное асимптотическое поведение. Следствием является занижение рассчитанного порога ионизации и большие ошибки для состояний с высокой энергией.

Большим преимуществом метода TDDFT является то, что в отличие от методов, основанных на разложении по конфигурациям, он практически не ограничен размерами системы; кроме того, начиная с некоторого уровня результаты также перестают зависеть от атомного базиса.

В табл. 28.1 приведены результаты расчета молекулы бензола методами TDDFT и CASPT2. Ошибки в выполненных ранее расчетах энергий методами CI и MRCI составляли 0,5 эВ (и более). В расчетах*, выполненных методом CASPT2, расхождение с экспериментальными данными не превышает 0,1 эВ. Эти расчеты проводились в базисе следующей структуры: атом углерода — $[4s3p1d]$, атом водорода — $[2s1p]$, в котором сжатые базисные функции включали по 8—13 примитивных гауссиан для s -орбиталей и по 6—8 гауссиан для p -орбиталей. Поскольку известно, что в спектре бензола наблюдаются ридберговские состояния, в которых состояние возбужденного электрона в поле «иона» C_6H^+ напоминает состояние электрона на $3s$ — $3d$ -орбиталях атома водорода, базис был дополнен диффузными орбиталями, помещенными в центре молекулы.

В расчетах методом функционала плотности даже стандартный базис 6-31G* приводит к ошибкам, не превышающим 0,6 эВ. Введение набора диффузных функций (базис aug-cc-pvDZ) позволяет также описать с приемлемой точностью ридберговские орбитали.

В случае молекулы пиридин возможны переходы двух типов:

1) с занятых π -орбиталей на возбужденные виртуальные π^* -орбитали ($\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы);

2) с неподеленной электронной пары атома азота на виртуальные π^* -орбитали ($n \rightarrow \pi^*$ -переходы).

Расчеты электронного спектра пиридина (табл. 28.2) демонстрируют умеренную зависимость от выбора метода функционала и не слишком сильную зависимость от выбора базиса (расчеты методом B3LYP). Метод CI в приближении однократно возбужденных конфигураций (SCI) дает корректные значения энергии лишь для низшего возбужденного состояния. Расчеты методом TDDFT вполне конкурентоспособны с гораздо более трудоемким методом CASPT2.

В табл. 28.3 приведены результаты расчета методами *ab initio* и TDDFT комплекса рутения. Результаты хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными, оба метода дают одинаковые характеры переходов.

* Roos B., Fulscher M., Malmquist P.-A. et al. Quantum Mechanical Electron Structure Calculations with Chemical Accuracy / ed. S. R. Langhoff. — Dordrecht: Kluwer, 1995.

Результаты расчета электронного спектра (энергии перехода, эВ) молекулы бензола

Состояние	Характер перехода	Метод расчета (базис)			Экспериментальные данные
		CASSCF + + MP2* ¹ (ANO)	TDDFT (6-31G*)	TDDFT (aug-cc-pvDZ)	
$^1B_{2u}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,84	5,52	5,45	4,90
$^1B_{1u}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,30	6,31	6,11	6,20
$^1E_{1g}$	Ryd(3s)	6,38	—	6,06	6,33
$^1A_{2u}$	Ryd(3p)	6,86 (0,07)* ²	—	6,58 (0,013)	6,93
$^1E_{1u}$	Ryd(3p)	6,99	—	6,60	—
$^1E_{2u}$	Ryd(3p)	6,92	—	6,66	6,95
$^1E_{1u}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	7,02 (0,82)	7,38 (0,12)	7,00 (0,12)	6,94 (1,05)

¹ См.: Roos B., Fulscher M., Malmquist P.-A. et al. Quantum Mechanical Electron Structure Calculations with Chemical Accuracy / ed. S. R. Langhoff. — Dordrecht: Kluwer, 1995. ² В скобках приведена сила осциллятора.

Таблица 28.2

Результаты расчета электронного спектра (энергии перехода, эВ) молекулы пиридина

Состояние	Характер перехода	Метод расчета (базис)					Экспериментальные данные
		SVWN (базис Садлея* ²)	B3LYP* ¹ (базис Садлея)	B3LYP (cc- pvDZ)	SCI* ¹ (базис Садлея)	SCI (cc- pvDZ)	
1A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,16	6,19	6,53	6,45	6,68	6,42
1A_2	$n \rightarrow \pi^*$	4,29	5,07	5,06	6,79	7,34	5,17
1B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	5,35	5,47	5,73	6,10	6,38	4,86
1B_1	$n \rightarrow \pi^*$	4,20	4,76	4,86	6,16	6,09	4,91
3A_2	$n \rightarrow \pi^*$	4,18	4,93	4,84	6,66	7,10	—
3B_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,52	4,47	4,69	4,63	4,90	—
3A_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	4,48	3,91	4,02	3,53	3,60	—
3B_1	$n \rightarrow \pi^*$	3,37	4,05	3,98	5,12	5,02	—
Отклонение* ³		0,67	0,32	0,38	1,04	1,22	0,22

*¹ Данные ст.: Bauernschmitt R., Alrichs R. // Chem. Phys. Lett. — 1996. — V. 256. — P. 454. *² Базис Садлея имеет структуру [52111/411/22]; см.: Sadlej A. // Teor. Chim. Acta. — 1991. — V. 79. — P. 123. *³ Приведено среднеквадратичное отклонение от экспериментальных значений.

Таблица 28.3

Результаты расчета электронного спектра модельного комплекса $\text{Ru}(\text{SnH}_3)_2(\text{CO})_2(\text{MDAB})$ и параметры экспериментально полученного спектра поглощения комплекса $\text{Ru}(\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CO})_2(\text{IPDAB})$

Состояние	Метод расчета				Экспериментальные данные	
	CASCF/CASPT2		TDDFT, B3LYP		$E, \text{ см}^{-1}$	$\epsilon, \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$
	$E, \text{ см}^{-1}$	f	$E, \text{ см}^{-1}$	f		
b^1A_1	21 260	0,17	22 020	0,063	18 900	6 050
a^1B_1	24 630	0,005	24 680	0,006	25 000	960
c^1A_1	29 220	0,13	29 760	0,042	32 260	38 500
a^1B_1	32 940	0,003	30 410	0,01	—	—
b^1B_1	33 930	0,018	32 182	0,002	—	—
c^1B_1	37 330	0,005	36 540	0,098	38 640	18 700
d^1B_1	38 360	0,13	37 590	0,045	—	—
b^1B_2	39 640	0,003	39 760	0,004	—	—
e^1B_1	—	—	38 630	—	—	—

Примечание. IPDAB — изопропил-1,4-диаза-1,3-бутадиен; E — энергия возбуждения, см^{-1} ; ϵ — коэффициент молярной экстинкции, $\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{см})$; f — сила осциллятора.

Контрольные задания

1. В чем заключается метод CASMP2?
2. В какой степени метод CASSCF учитывает динамическую корреляцию?
3. Как вы полагаете, позволяет ли метод TDDFT выполнить расчет энергии состояния, соответствующего двукратному электронному возбуждению?
4. Как вы полагаете, позволяет ли метод TDDFT выполнить расчет потенциальной поверхности возбужденного состояния?

Глава 29

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ В СПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотрим комплекс двухвалентного рутения $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (электронная конфигурация центрального атома d^6) с 2,2'-бипиридилом (bpy). При переходе в электронно-возбужденное состояние под действием излучения с длиной волны в области 445 нм происходит перенос электрона с одной из атомных d_{π} -орбиталей металла на низшую незанятую молекулярную орбиталь, которая представляет собой π^* -орбиталь 2,2'-бипиридила. Такие возбуждения относят к переходам с переносом заряда с металла на лиганд (Metal to Ligand Charge Transfer — MLCT). Было доказано, что электрон целиком переходит лишь на один из трех одинаковых лигандов, так что состояние возбужденного комплексного иона можно символически записать так $[\text{Ru}^{III}(\text{bpy})_2(\text{bpy}^*)]^{2+}$. Экспериментальные данные показывают, что при таком возбуждении колебательные частоты остаются практически постоянными, изменяясь не более чем на 10 см^{-1} . Поэтому можно считать, что кривизна потенциальной поверхности для комплекса в возбужденном состоянии почти совпадает с кривизной потенциальной поверхности для основного состояния. Другими словами, для каждой нормальной колебательной координаты форма потенциальной кривой в низшем и возбужденном состояниях практически одинакова. Разница может заключаться лишь в положении минимумов этих кривых; говорят о *сдвигах* Δ минимумов потенциальных кривых нормальных колебаний. Эти сдвиги вызваны тем, что переход в возбужденное MLCT-состояние сопровождается изменением геометрических параметров комплекса (в том числе и длин связей и валентных углов в координированном лиганде). Для некоторого выделенного нормального колебания потенциальные кривые для основного и возбужденного состояний приведены на рис. 29.1, *a*.

Как видно из рис. 29.1, после перехода MLCT геометрия комплекса оказывается отличной от равновесной геометрии для возбужденного состояния. Начинается релаксация геометрической структуры, т. е. изменение длин связей и валентных углов; конечным результатом этого будет равновесная геометрия возбужденного состояния. С точки зрения рассматриваемой здесь задачи для каждого нормального колебания волновой пакет оказывается на

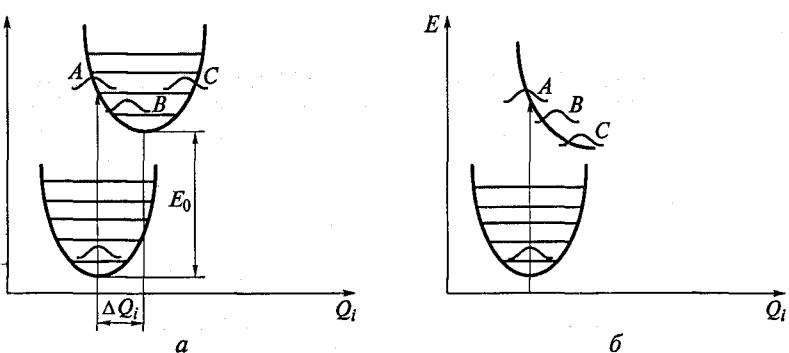


Рис. 29.1. Движение волнового пакета по потенциальной поверхности возбужденного состояния (показан срез потенциальной поверхности вдоль нормальной координаты Q_i):
а — случай связанного возбужденного состояния; б — случай диссоциативного возбужденного состояния

боковой стороне (склоне) соответствующей параболы и начинает движение в сторону минимума потенциальной кривой (на рис. 29.1 — направо). Если при этом положение минимума остается на месте, т. е. если сдвиг Δ равен нулю, то и волновой пакет не будет двигаться.

Поскольку имеется не одно, а много независимых нормальных колебаний, то в принципе необходимо учесть вклад всех колебаний в процесс релаксации. Однако реально вклад в достижение равновесной геометрии дают только полносимметричные колебания: только для таких колебаний сдвиги минимумов потенциальных кривых отличны от нуля. Ненулевые значения сдвигов для неполносимметричных колебаний означали бы, что полученная равновесная геометрия искажена: эквивалентные геометрические параметры имеют разные значения. Представим себе, что в молекуле воды в процессе релаксации существует несимметричное валентное колебание, при котором одна из связей О—Н удлиняется, а другая укорачивается. Отличное от нуля значение этой нормальной координаты при равновесной геометрии означало бы различную длину межатомных расстояний О—Н, что явно соответствует неравновесной геометрии. Тем самым вклад в релаксационные процессы дают лишь полносимметричные колебания, для которых сдвиги Δ могут отличаться от нуля. Конечно, для некоторых нормальных колебаний эти сдвиги могут оказаться нулевыми в силу тех или иных причин, не связанных с соображениями симметрии молекулы.

Таким образом, необходимо рассмотреть движение целого набора волновых пакетов для каждого нормального колебания. Можно ввести понятие многомерного волнового пакета, при этом каждо-

му измерению соответствует некоторое нормальное колебание. После возбуждения начинается движение этого многомерного волнового пакета по потенциальной поверхности комплекса. Результатирующее изменение геометрии $\Delta\bar{Q}$ — от равновесной геометрии основного до равновесной геометрии возбужденного состояния — будет результатом этого движения, которое можно рассматривать как совокупность движений по различным нормальным координатам, причем вклады отдельных колебаний будут разными. Поэтому в принципе ядерное движение, соответствующее $\Delta\bar{Q}$, не сводится к какому-то одному нормальному колебанию. Кроме того, поскольку потенциальные кривые для этих колебаний, вообще говоря, не являются гармоническими (могут быть и кривыми диссоциативного типа), с течением времени форма волнового пакета может изменяться.

Изложенный подход составляет основу метода *динамики волновых пакетов* в спектроскопии.

Формализм метода динамики волновых пакетов. Для удобства будем использовать форму записи волновой функции и матричных элементов через скобки «бра» и «кэт» (см. гл. 6). Кроме того, нам понадобится операторное тождество

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_{\lambda} |\chi_{\lambda}\rangle e^{-iE_{\lambda}t/\hbar} \langle \chi_{\lambda}|,$$

где $|\chi_{\lambda}\rangle$ — собственные функции оператора \hat{H} .

Подействуем левой частью этого равенства на функцию $|\chi_v\rangle$:

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\chi_v\rangle &= \left(1 - i\hat{H}t/\hbar - \frac{1}{2!}\hat{H}^2 t^2/\hbar^2 + \dots\right) |\chi_v\rangle = \\ &= \left(1 - iE_v t/\hbar - \frac{1}{2!}E_v^2 t^2/\hbar^2 + \dots\right) |\chi_v\rangle = \\ &= e^{-iE_v t/\hbar} |\chi_v\rangle. \end{aligned}$$

При действии правой частью равенства получаем

$$\sum_{\lambda} |\chi_{\lambda}\rangle e^{-iE_{\lambda}t/\hbar} \langle \chi_{\lambda}| \chi_v \rangle = e^{-iE_v t/\hbar} |\chi_v\rangle,$$

где учтена ортогональность собственных функций гамильтониана. Поскольку произвольная функция может быть разложена по этим собственным функциям, доказательство справедливо для произвольной функции.

Процессы поглощения и испускания света, так же как и безызлучательные переходы, и электронный перенос объединяет то,

что их вероятности могут быть описаны в рамках теории возмущений:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi' | \hat{V} | \Psi \rangle|^2 \delta(E' - E). \quad (29.1)$$

где Ψ, Ψ', E, E' — волновые функции и энергии двух состояний, между которыми наблюдается переход; \hat{V} — оператор возмущения, ответственного за переход.

Следует иметь в виду, что прямой теоретический расчет параметров, определяющих скорости перечисленных выше процессов, возможен лишь в относительно простых случаях, что связано, прежде всего, с трудностями в расчете матричных элементов оператора возмущения в формуле (29.1). В случае молекулярных систем применение приближений Борна—Оппенгеймера и Франка—Кондона позволяет разделить электронное и ядерное движения:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi'_{el} | \hat{V} | \Psi_{el} \rangle \langle \Psi'_{vib} | \Psi_{vib} \rangle|^2 \delta(E' - E), \quad (29.2)$$

где Ψ_{vib}, Ψ'_{vib} — полные колебательные волновые функции для начального и конечного состояний соответственно:

$$\begin{aligned} \Psi_{vib} &= \prod_j \chi_{i,\lambda}, \\ \Psi'_{vib} &= \prod_j \chi_{f,v}. \end{aligned} \quad (29.3)$$

Вероятности электронных переходов. В случае электронного возбуждения вероятность перехода определяется матричным элементом дипольного момента перехода. Примем для простоты, что этот матричный элемент не меняется в ходе ядерного движения и равен μ . При переходе из начального электронно-колебательного состояния $\Psi_i \chi_{i,\lambda}$ в возбужденное состояние Ψ_f полная вероятность перехода определяется суммой вероятностей переходов по колебательным состояниям Ψ_f :

$$\sigma_{i,\lambda}(E) = \frac{4\pi^2(E/\hbar)}{3ch} \mu^2 \sum_v |\langle \chi_{f,v} | \chi_{i,\lambda} \rangle|^2 \delta(E - (E_{f,v} - E_{i,\lambda})).$$

Запишем дельта-функцию в виде интеграла Фурье

$$\delta(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} dt,$$

тогда

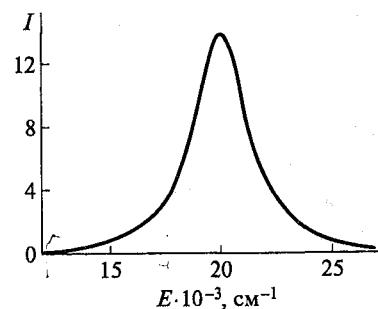
$$\begin{aligned} \sum_v |\langle \chi_{f,v} | \chi_{i,\lambda} \rangle|^2 \delta(E - (E_{f,v} - E_{i,\lambda})) &= \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-E_{i,\lambda})t/\hbar} \langle \chi_{i,\lambda} | \left(\sum_v |\chi_{f,v}\rangle e^{-iE_{f,v}t/\hbar} \langle \chi_{f,v}| \right) | \chi_{i,\lambda} \rangle dt = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-E_{i,\lambda})t/\hbar} \langle \chi_{i,\lambda} | \chi_{i,\lambda}(t) \rangle dt, \end{aligned} \quad (29.4)$$

где $\hat{H}_{\text{возб}}$ — колебательный гамильтониан для возбужденного состояния.

Величина $\langle \chi_{i,\lambda} | \chi_{i,\lambda}(t) \rangle$ называется *автокорреляционной функцией*. Напомним, что действие пропагатора $e^{-i\hat{H}_{\text{возб}}t/\hbar}$ на колебательную функцию $|\chi_{i,\lambda}\rangle$ (волновой пакет) определяет ее эволюцию в потенциальном поле возбужденного состояния. Задача о движении волнового пакета была рассмотрена в гл. 26 (уравнение (26.4)). После возбуждения колебательное движение ядер продолжается, причем в первый момент форма колебания сохраняется. Затем движение волнового пакета происходит в новом потенциале, при этом форма его будет меняться с течением времени. Профиль полосы поглощения определяется изменением во времени перекрывания исходной и измененной колебательных функций, которое в свою очередь зависит от формы потенциальной поверхности (или, если рассматривать одно выделенное колебание, потенциальной кривой) возбужденного состояния. Если потенциальная кривая имеет отталкивающий характер (рис. 29.1, б), то при движении волнового пакета из положения A в положение B , а затем в положение C перекрывание с исходной функцией систематически уменьшается и быстро становится равным нулю, а спектр не имеет колебательной структуры. На рис. 29.2 показана теоретическая полоса поглощения, полученная в модельном расчете, в котором предполагалось, что перекрывание между колебательными функциями падает экспоненциально.

Если потенциальные кривые нормальных колебаний возбужденного состояния имеют минимумы (см. рис. 29.1, а), то при движении волнового пакета слева направо перекрывание колебательных функций будет сначала уменьшаться (позиция B) и достигнет минимума в позиции C . Затем начнется обратное движение волнового пакета, сопровождающееся увеличением перекрывания. Изменение автокорреляционной функции носит периодический

Рис. 29.2. Полоса поглощения в случае диссоциативного возбужденного состояния



характер и приводит к появлению вибронной структуры в электронном спектре.

Формула (29.4) справедлива для любой формы потенциальных поверхностей основного и возбужденного состояний. Отметим, что формула (29.4) описывает также форму эмиссионной полосы, при этом основное и возбужденное состояния меняются ролями.

Рассмотрим упрощенную модель системы, для которой справедливо гармоническое приближение, а колебательные частоты не изменяются при переходе в возбужденное состояние. Предполагается, что минимумы потенциальных кривых нормальных колебаний сдвинуты на ΔQ_j по отношению к потенциальным кривым основного состояния (см. рис. 29.1, a). В этом случае колебательный интеграл перекрывания имеет вид

$$\langle \chi_{u'_j} | \chi_{u_j} \rangle = \exp(-S_j) S_j^{(u'_j - u_j)} \frac{u'_j!}{u'_j!} [L_{u'_j}^{(u'_j - u_j)}(S_j)]^2.$$

Выражение в квадратных скобках — полином Лагерра:

$$L_{u'_j}^{(u'_j - u_j)}(S_j) = \sum_{u=0}^{u'_j} \frac{u'_j(-S_j)^u}{(u'_j - u)!(u'_j - u + u)!u!},$$

$$S_j = \frac{1}{2} \left(\frac{M_j \omega_j}{\hbar} \right) (\Delta Q_j)^2.$$

Безразмерные параметры ΔQ_j связаны с изменениями внутренних координат, выраженных в ангстремах и радианах, через элементы матрицы нормальных колебаний*:

$$\Delta Q_j = (1/5,8065) \sum_i (L_q^{-1})_{ji} (\omega_j)^{-1/2} \delta r_i.$$

Если переход происходит в состояние, которое является основным колебательным состоянием, то автокорреляционная функция в одномерном случае имеет следующий вид:

$$\langle \chi_0 | \chi_0(t) \rangle = \exp\{-\Delta Q^2 / 2\} [1 - \exp(-i\omega t)] - i\omega t / 2. \quad (29.5)$$

В гармоническом приближении сечение поглощения при электронном возбуждении выражается формулой

$$\sigma_A(E) = \frac{4\pi e^2 M^2 E}{6\hbar^2 c n} \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[i(E - E_0) \frac{t}{\hbar} - \Gamma t / \hbar\right] \prod_j \exp\{-s_j [1 - \exp(-i\omega_j t)]\} dt. \quad (29.6)$$

В этой формуле учтено, что потенциал в гамильтониане возбужденного состояния сдвинут вверх на величину E_0 по сравнению с потенциалом основного состояния (см. рис. 29.1, a). Релаксационные эффекты в возбужденном состоянии сопровождаются рассеянием энергии за счет взаимодействия с окружающей средой; кроме того, происходит перераспределение энергии между различными колебаниями. Это эффект моделируется введением дополнительного параметра Γ , который может учитывать влияние температуры среды на профиль полосы поглощения. Повышение температуры может также приводить к заселению более высоких колебательных уровней основного состояния, что может быть учтено в рамках модели динамики волновых пакетов путем введения больцмановских множителей.

На рис. 29.3 приведена рассчитанная полоса поглощения молекулы фенилдиацетилена $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv CH$. Энергия перехода E_0 была рассчитана методом TDDFT и составила 34482 см^{-1} ,

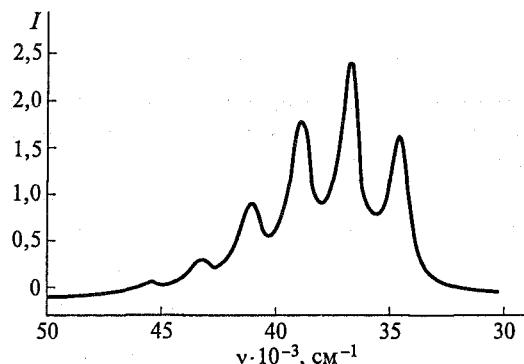


Рис. 29.3. Рассчитанная полоса поглощения фенилдиацетилена

* Myers A. B., Mathies R. A. // Biological Applications of Raman Spectroscopy / ed. Th. G. Spiro. — 1987. — V. 2. — P. 1.

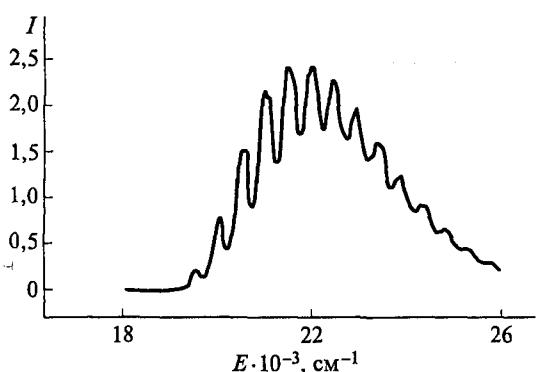


Рис. 29.4. Рассчитанная полоса поглощения комплекса $K_3Cr(CN)_5NO$ ($\Gamma = 93 \text{ см}^{-1}$)

параметр Γ был взят равным 450 см^{-1} . В экспериментальном спектре энергия нуль-нуль-перехода составляет $35\,200 \text{ см}^{-1}$, положение первого пика в расчетном спектре — $34\,600 \text{ см}^{-1}$, при этом хорошо воспроизводится вибронная структура полосы, расстояния между пиками как в расчетном, так и в экспериментальном спектрах, равны $2\,000 \text{ см}^{-1}$.

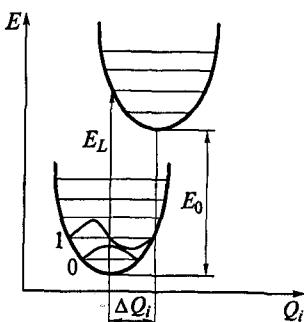
Это объясняется тем, что наибольший вклад в формирование вибронной структуры полосы вносят колебания диацетиленовой группы с энергиями около $2\,000 \text{ см}^{-1}$ (табл. 29.1).

Более сложную структуру имеет полоса поглощения комплекса $K_3Cr(CN)_5NO$ (рис. 29.4). Расчет формы полосы проводили при следующих значениях параметров: $E_0 = 19\,500 \text{ см}^{-1}$, колебательные частоты (в скобках приведены значения безразмерных сдвигов минимумов потенциальных кривых нормальных колебаний) $400 (1,6)$, $530 (2,6)$, $1\,500 (0,26)$, $1\,900 (0,8) \text{ см}^{-1}$; $\Gamma = 93 \text{ см}^{-1}$. Поскольку вклад нормального колебания в формирование структуры по-

Таблица 29.1
Колебательные частоты (ω_i) и безразмерные сдвиги (Δ_i) потенциальных кривых соответствующих нормальных колебаний фенилдиацетилена

$\omega_i, \text{ см}^{-1}$	Δ_i	$\omega_i, \text{ см}^{-1}$	Δ_i
350,994	-0,282	1 160,632	0,063
666,107	-0,365	1 221,981	0,269
918,093	0,152	1 489,256	0,033
973,638	-0,232	2 115,249	-1,161
1 010,162	-0,277	2 288,491	1,195

Рис. 29.5. Схема процессов при резонансном комбинационном рассеянии



лосы зависит от квадрата сдвига, то вибронная структура должна определяться колебанием 530 см^{-1} . Действительно, интервалы между максимумами в спектре равны приблизительно 550 см^{-1} . Пик при $E = 19\,500 \text{ см}^{-1}$ соответствует нуль-нуль-переходу.

Резонансное комбинационное рассеяние. Волновые пакеты чрезвычайно полезны при исследовании явления резонансного комбинационного рассеяния. Явление резонансного комбинационного рассеяния заключается в следующем. Если энергия возбуждения близка к энергии возбужденного состояния, происходит переход в это состояние, сопровождающийся, как и в случае электронного поглощения, движением волнового пакета в новом потенциале, а затем — обратный переход на первый возбужденный колебательный уровень основного состояния (рис. 29.5). Интенсивность перехода определяется изменением перекрывания колебательных функций с квантовыми числами $v = 0$ и $v = 1$ и выражается формулой

$$\sigma_{0 \rightarrow 1}(E) = \frac{8\pi e^4 M^4 E_s^3 E_L}{9\hbar^6 c^4} \times \\ \times \left| \int \exp \left[i(E_L - E_0) \frac{t}{\hbar} - \frac{\Gamma t}{\hbar} \right] s_1^{1/2} [\exp(-i\omega_j t) - 1] \times \right. \\ \left. \times \prod_j \exp \left\{ -s_j [1 - \exp(-i\omega_j t)] \right\} dt \right|^2.$$

Отметим, что интенсивности в спектрах резонансного комбинационного рассеяния на несколько порядков больше, чем в отсутствие резонанса.

Безызлучательные переходы. Обратный переход из возбужденного в основное состояние может происходить как с испусканием излучения, так и форме безызлучательного перехода. В этом случае оператор в формуле (29.1) описывает вибронные взаимодействия:

$$V_k = \left\langle \Psi'_{el} \left| \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right| \Psi_{el} \right\rangle \left\langle \chi' \left| \frac{\partial V}{\partial Q_k} \right| \chi \right\rangle = C_k (\hbar\omega_k/2)^{1/2}.$$

Колебания ω_k , индуцирующие переход, носят название *промотирующих* нормальных колебаний, а вовлеченные в переход колебания молекулы в основном состоянии — *акцептирующих*. Имеются достаточно обоснованные предположения, что параметр C_k в ряду однотипных соединений меняется незначительно, что позволяет ожидать наличие корреляций между константой безызлучательного перехода k_{nr} и франк-кондоновским множителем $F = \langle \Psi'_{vib} | \Psi_{vib} \rangle$ в формуле (29.2). Скорость безызлучательных переходов определяется теми же характеристиками основного и возбужденного состояний, которые были использованы для расчета интенсивностей в электронных спектрах и спектрах резонансного комбинационного рассеяния.

Формула для расчета констант безызлучательных переходов включает данные о колебательных частотах и сдвигах потенциальных кривых нормальных колебаний:

$$k_{nr} = \left\{ 2\pi \left[\hbar \omega_m \Delta E_{em} Y \left[1 + \sum_{m'} \Omega_m \left(\frac{\omega_m}{\omega_M} \right) Y^{\omega_m / \omega_M - 1} \right] \right] \right\}^{1/2} \times \\ \times \exp[-\gamma \Delta E_{em} / (\hbar \omega_M)] \times \\ \times \exp \left(-\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i^2 \right) \sum_k \left(|C_k|^2 \omega_k / 2\hbar \right) = F \sum_k \left(|C_k|^2 \omega_k / (2\hbar) \right). \quad (29.7)$$

Здесь

$$\gamma = \ln \left[2\Delta E_{em} / (\hbar \omega_M \Delta_M^2) \right] - Y \left(1 + \sum_m \frac{\omega_M}{\omega_m} \Omega_m Y^{\omega_m / \omega_M - 1} \right), \quad (29.8)$$

$$\Omega_m = \left[\Delta_m^2 \omega_m / (\Delta_M^2 \omega_M) \right] \left[\Delta_M^2 \hbar \omega_M / (2\Delta E_{em}) \right]^{1 - \omega_m / \omega_M}, \quad (29.9)$$

$$Y + \sum_m \Omega_m Y^{\omega_m / \omega_M} = 1. \quad (29.10)$$

Индекс k относится к промотирующим колебаниям, m — к акцептирующим колебаниям, среди которых выделяется колебание с наибольшей круговой частотой — ω_M , обозначаемое индексом M (практика расчетов показывает, что выбор такого референтного колебания несущественен); E_{em} — положение максимума полосы в спектре эмиссии; Δ_i — безразмерный параметр сдвига минимума потенциальной кривой i -го нормального колебания в возбужденном состоянии по отношению к основному состоянию.

Решение уравнения (29.5) выполняют численно. Суммирование в формулах (29.7), (29.8), (29.10) проводят по всем акцепторным колебаниям кроме референтного.

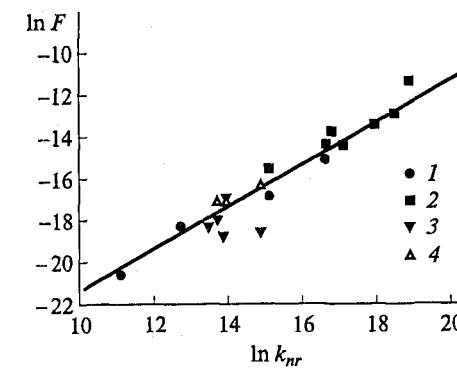


Рис. 29.6. Корреляция между результатами расчета по формулам (29.5)–(29.8) франк-кондоновских составляющих констант безызлучательного перехода. Прямая линия — результаты линейной аппроксимации: $\ln F = -31,3537 + 1,0128 \ln k_{nr}$; точки 1 — экспериментальные данные для комплекса $[Re(4,4'-R_2-bpy)(CO)_3Cl]$; 2, 3 — $[Ru(tpm)(4,4'-R_2-bpy)(py)]^{2+}$ при температуре $T = 298$ (2), 77 (3) К; 4 — $[M(bpy)_3]^{2+}$, $[M(phen)_3]^{2+}$ ($M = Ru, Os$) ($bpy = 2,2'$ -бипиридин; $py =$ пиридин; $tpm =$ *tris*-(1-пиридинил)метан; $phen =$ 1,10-фенантролин)

Если характер промотирующих колебаний в разных соединениях сохраняется, то должно выполняться соотношение

$$\ln k_{nr} = \ln F + \text{const.}$$

Сравнение с экспериментальными данными (рис. 29.6) подтверждает это предположение.

Контрольные задания

1. Исходя из формулы (29.5) постройте график модуля автокорреляционной функции при следующих значениях параметров: $\Delta Q = 2,0$, $\omega = 500 \text{ см}^{-1}$.

2. Соотнесите изменение модуля автокорреляционной функции с движением волнового пакета в гармоническом потенциале возбужденного состояния (см. рис. 29.1).

3. В случае рассеяния в низшее возбужденное колебательное состояние выражение для модуля автокорреляционной функции имеет вид

$$\exp \left[-\frac{\Delta Q^2}{2} (1 - \cos \omega t) (1 - \cos \omega t) \right] \frac{\Delta Q}{\sqrt{2}}.$$

Постройте график модуля автокорреляционной функции при значениях параметров из задания 1.

4. Запишите формулу (29.6) для одномерного случая, сохранив только вещественную часть. Объясните, почему это возможно?

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Квадратичные формы

Переход от одного представления оператора к другому проводят путем преобразования (см. гл. 6):

$$F^{(\psi)} = U^+ F^{(\varphi)} U. \quad (\text{П1})$$

Умножим слева обе части этого равенства на U . Учитывая, что $UU^+ = I$ (т. е. единичной матрице), получим

$$UF^{(\psi)} = F^{(\varphi)} U. \quad (\text{П2})$$

Пусть в результате преобразования (П1) получается диагональная матрица. Фактически равенство (П1) представляет собой систему уравнений для нахождения элементов унитарной матрицы U и собственных значений оператора \bar{F} . Однако прежде чем двигаться дальше, необходимо сделать несколько замечаний.

Как уже отмечалось, вообще говоря, число собственных значений операторов ничем не ограничено. Поэтому если бы была возможность диагонализировать матрицу с бесконечно большим числом строк и столбцов, было бы получено точное решение задачи на собственные значения оператора \bar{F} . На практике естественно использовать матрицы конечного размера, иначе говоря, работать с ограниченным базисом. В этом случае решение может быть лишь приближенным; расширяя размер базиса, можно получать все более точные решения. Обратимся к задаче о диагонализации матриц, используя базисы конечного размера (обозначим число базисных функций через M).

Перепишем уравнение (П2), введя символ f для диагональной матрицы оператора \bar{F} :

$$\bar{F}U = UF.$$

Запишем выражения для μi -го элемента матриц, стоящих в обеих частях равенства ($\mu = 1, 2, \dots, M$):

$$(FU)_{\mu i} = \sum_{v=1}^M F_{\mu v} U_{vi} = (Uf)_{\mu i} = \sum_{k=1}^M U_{\mu k} f_{ki} = \sum_{k=1}^M U_{\mu k} f_{ki} \delta_{ki} = U_{\mu i} f_i.$$

Отсюда получаем искомую систему уравнений

$$\sum_{v=1}^M F_{\mu v} U_{vi} = f_i U_{\mu i} \quad (\mu = 1, 2, \dots, M).$$

Перенесем выражение из правой части в левую, получим

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - f_i \delta_{\mu v}) U_{vi} = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M). \quad (\text{П3})$$

Мы не будем сейчас рассматривать метод решения системы уравнений (П3), заметим лишь, что индекс i можно не указывать, так как он нумерует неизвестные f_i и указывает на то, что из матрицы U берут элементы, стоящие в одном и том же столбце:

$$\sum_{v=1}^M (F_{\mu v} - f \delta_{\mu v}) U_v = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, M).$$

Рассмотрим теперь другую задачу. Среднее значение физической величины F для состояния, волновая функция которого записана в виде разложения по ортонормированному базису конечного размера Φ_μ ($\psi = \sum_\mu \Phi_\mu a_\mu$), равно

$$\bar{F} = \sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_\mu^* F_{\mu v} a_v; \quad \sum_{\mu=1}^M |a_\mu|^2 = 1.$$

Выражение для \bar{F} представляет собой *квадратичную форму*. Это выражение является функцией коэффициентов a_μ и, следовательно, можно найти минимум этой функции, меняя (варьируя) коэффициенты a_μ . Однако ситуация усложняется тем, что поиск минимума необходимо вести, учитывая, что должна сохраняться нормировка функции ψ ($\sum_{\mu=1}^M |a_\mu|^2 = 1$). Это обстоятельство легко учесть, если записать выражение для среднего значения в следующей форме:

$$\bar{F} = \frac{\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_\mu^* F_{\mu v} a_v}{\sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu}. \quad (\text{П4})$$

Такая запись эквивалентна работе с нормированной функцией ψ . Теперь мы можем искать минимум функции \bar{F} обычным образом: рассчитывать производные от \bar{F} по коэффициентам a_μ . При этом коэффициенты a_μ^* и a_μ можно рассматривать как независимые величины и проводить дифференцирование отдельно по a_μ^* или по a_μ . В результате будут получены выражения, связанные между собой знаком комплексного сопряжения.

Таким образом, продифференцируем функцию (П4) по a_μ^* . Используя обычные правила дифференцирования, получаем

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial a_\mu^*} = \frac{\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v}{\sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu} - \frac{\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_\mu^* F_{\mu v} a_v}{\left(\sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu \right)^2} a_\mu = \frac{1}{\sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu} \left(\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v - \bar{F} a_\mu \right) = 0,$$

$$\left(\sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v - \bar{F} a_\mu \right) = \left(\sum_{v=1}^M F_{\mu v} - \bar{F} \delta_{\mu v} \right) a_v = 0.$$

Изменяя индекс v от 1 до M , получаем систему уравнений

$$\left(\sum_{v=1}^M F_{\mu v} - \bar{F} \delta_{\mu v} \right) a_v = 0, (\mu = 1, 2, \dots, M), \quad (\text{П5})$$

которая имеет такой же вид, что и система уравнений (П3) для нахождения собственных значений оператора \hat{F} и матрицы U , с помощью которой проводится диагонализация матрицы F . Таким образом, две рассмотренные задачи — поиск минимума \bar{F} и нахождение собственных значений оператора \hat{F} — это фактически одна и та же задача, но сформулированная различным образом. Решая систему уравнений (П5), получаем не только наименьшее собственное значение оператора \hat{F} , но и остальные ($M - 1$) собственных значений. На практике рассмотренный подход применяется для нахождения энергетических уровней системы, т.е. собственных значений оператора Гамильтона, в рамках вариационного метода. Очевидно, что если размер базиса велик, то рациональнее использовать процедуру диагонализации матриц, решая задачу на компьютере. Однако для рассмотрения небольших модельных задач удобно иметь дело с небольшими системами уравнений (П3).

Отметим, что уравнения (П5) могут быть получены, если взять производные не от функции (П4), а от разности

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_\mu^* F_{\mu v} a_v - F \sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu, \quad (\text{П6})$$

где F — множитель Лагранжа.

Действительно, дифференцируя выражение (П6) и приравнивая полученное выражение нулю, получим

$$\frac{\partial}{\partial a_\mu^*} \left(\sum_{\mu=1}^M \sum_{v=1}^M a_\mu^* F_{\mu v} a_v - F \sum_{\mu=1}^M a_\mu^* a_\mu \right) = \sum_{v=1}^M F_{\mu v} a_v - F a_\mu = 0,$$

т.е. приходим к уравнению (П3).

Сравнение возможностей различных методов квантовой химии для расчета свойств молекулярных структур

В гл. 14, 15, 17, 18 описаны различные методы расчета электронной структуры молекулярных систем. В данном приложении на примере молекулы фторметана CH_3F сравним, с одной стороны, результаты квантовохимических расчетов с экспериментом, а с другой стороны — возможности различных методов (включая зависимость от используемых базисных наборов). Отметим, что большой материал для сравнения содержится на сайте <http://www.webbook.nist.gov/chemistry/> (сайт Национального Бюро Стандартов США). Для многих молекул, включенных в эту базу данных, справочный материал содержится в разделе «Computational Chemistry Comparison and Benchmarks Database». Этот материал позволяет получить представление о возможностях современной квантовой химии.

Мы рассмотрим следующие аспекты: геометрическую структуру молекул; расчет дипольных моментов, позволяющий получить данные о том, насколько хорошо расчет отражает распределение электронной плотности в молекуле; расчет теплот образования и термохимических характеристик химических соединений.

Результаты расчета геометрических параметров (длин связей и валентных углов) фторметана приведены в табл. П1. Как видно, теоретические значения геометрических параметров хорошо согласуются с экспериментальными данными. Среднеквадратичные отклонения между расчетными и экспериментальными значениями составляют: для $R(\text{C}-\text{H})$ — 0,0026 нм (RHF), 0,0017 нм (MP2), 0,0013 нм (B3LYP); для $R(\text{C}-\text{F})$ — 0,0029 нм (RHF), 0,0010 нм (MP2), 0,0032 нм (B3LYP); для валентного угла $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ — 0,41° (RHF), 0,58° (MP2), 0,73° (B3LYP).

Таблица П1

Длины связей и валентные углы $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ в молекуле фторметана

Метод расчета	Базис	$R(\text{C}-\text{H}), \text{нм}$	$R(\text{C}-\text{F}), \text{нм}$	Угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}, \text{град}$
RHF	3-21G	0,1080	0,1438	109,6
RHF	6-31G	0,1077	0,1415	110,2
RHF	6-311G	0,1076	0,1415	110,8
RHF	6-31G(d)	0,1081	0,1365	109,8
RHF	6-31G(d,p)	0,1083	0,1365	109,7
RHF	6-31+G(d)	0,1082	0,1372	110,4
RHF	6-311+G(d,p)	0,1082	0,1366	110,2

Таблица П2

Окончание табл. П1

Метод расчета	Базис	$R(\text{C}-\text{H})$, нм	$R(\text{C}-\text{F})$, нм	Угол $\text{H}-\text{C}-\text{H}$, град
B3LYP	3-21G	0,1096	0,1418	108,6
B3LYP	6-31G	0,1093	0,1434	110,1
B3LYP	6-311G	0,1088	0,1442	110,6
B3LYP	6-31G(d)	0,1096	0,1383	109,3
B3LYP	6-31G(d,p)	0,1096	0,1384	109,2
B3LYP	6-31+G(d)	0,1094	0,1399	110,4
B3LYP	110,3	0,1092	0,1396	110,3
MP2	3-21G	0,1093	0,1428	109,1
MP2	6-31G	0,1094	0,1454	110,7
MP2	6-311G	0,1089	0,1456	111,1
MP2	6-31G(d)	0,1092	0,1392	109,8
MP2	6-31G(d,p)	0,1088	0,1390	109,7
MP2	6-31+G(d)	0,1087	0,1405	110,7
MP2	110,3	0,1091	0,1389	110,2
MP2	cc-pvDZ	0,1102	0,1383	109,3
MP2	cc-pvTZ	0,1087	0,1379	109,8
MP2	cc-pvQZ	0,1085	0,1382	110,0
MP2	aug-cc-pvDZ	0,1084	0,1409	110,6
MP2	aug-cc-pvTZ	0,1087	0,1388	110,2
Экспериментальные данные		0,1106	0,1385	110,0

Экспериментальное значение дипольного момента $\text{CH}_3\text{F} = 1,850 \text{ Д}$. Практически все расчеты в базисах, более широких, чем STO-3G, дают значения, отличающиеся от экспериментального не более чем на 15—20 % (некоторые примеры приведены в табл. П2). Метод RHF систематически дает завышенные значения дипольного момента (по абсолютной величине).

Наиболее сложную задачу представляет расчет энергетических характеристик молекулярных систем (особенно молекул с ковалентными связями). Как видно из табл. П3, расчет методом Хартри—Фока дает неправильный знак теплоты образования. Очень большую ошибку дает метод CI с учетом только одно- и двухкратных возбуждений (CISD). Метод связанных кластеров также не гарантирует достаточную точность в расчете энергетических характеристик. В то же время метод B3LYP, параметры которого откалиброваны по теплотам образования, прекрасно

Результаты расчета дипольного момента молекулы фторметана, Д

Базис	Метод расчета		
	RHF	B3LYP	MP2
3-21G	2,340	1,879	2,031
6-31G	2,653	2,229	—
6-31G(d)	1,990	1,715	1,882
6-31G(d,p)	1,981	1,704	1,821
6-31+G(d,p)	2,191	2,092	2,170
6-311+G(d,p)	2,068	1,884	—
cc-pvDZ	2,023	1,717	1,786

Таблица П3

Рассчитанные значения теплоты образования и энергии атомизации молекулы фторметана (температура 298,15 К)

Метод расчета	Базис	Теплота образования, кДж/моль	Энергия атомизации, кДж/моль
RHF	6-31G	+325,6	1 125
RHF	6-311+G(d,p)	+227,6	1 223
MP2	6-31G	+27,8	1 423
MP2	6-311+G(d,p)	-153,0	1 603
B3LYP	6-31G	-184,7	1 635
B3LYP	6-31G(d)	-232,0	1 682
B3LYP	6-31G+(d,p)	-235,0	1 686
B3LYP	6-311+G(d,p)	-237,8	1 688
CISD	aug-cc-pvDZ	-50,0	1 500
CCCD(T)	aug-cc-pvDZ	-209,0	1 659
G2	—	-243,3	1 694
G2MP2	—	-244,2	1 694
G3B3	—	-236,1	1 686
Экспериментальные данные		-237,6; -246,9	1 705 ± 15

Таблица П5

Таблица П4

Результаты расчета методом B3LYP (базис aug-cc-pvTZ) и справочные данные по термохимическим параметрам^{*1}
молекулы фторметана

T, K	Результаты расчета			Справочные данные ^{*2}		
	$H^\circ(0) - G^\circ(T)$, $\frac{T}{Дж/(К \cdot моль)}$	$c_p^\circ(T)$, $Дж/(К \cdot моль)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $кДж/моль$	$S^\circ(T)$, $Дж/(К \cdot моль)$	$\frac{H^\circ(0) - C^\circ(T)}{T}$, $Дж/(К \cdot моль)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $кДж/моль$
100,0	161,4	33,2	3,3	194,6	152,3	33,3
200,0	184,2	33,8	6,6	217,7	175,3	33,8
298,1	197,7	37,3	10,1	231,8	188,7	37,5
300,0	198,0	37,4	10,2	232,0	188,9	37,6
400,0	208,0	43,9	14,2	243,6	198,9	44,2
500,0	216,1	50,8	18,9	254,2	207,1	51,3
1 000,0	246,7	76,4	51,5	298,2	237,8	77,2
1 500,0	269,7	89,5	93,4	332,0	261,0	90,2
2 000,0	288,8	96,3	140,0	358,8	280,2	96,8
5 000,0	362,7	105,9	448,9	452,5	354,5	106,0

^{*1} H° , G° , S° , c_p° — стандартные значения энталпии, энергии Гиббса, энтропии, изобарной теплопемкости соответственно.

^{*2} *Лурье Л.В., Вейц И.Б., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник. Т. 2. Кн. 2. — М.: Наука, 1979.

Результаты расчета^{*1} характеристик водородной связи в димере воды

Метод (базис)	Длина связи О—Н, Å	Энергия связи, кДж/моль
HF (STO-3G)	1,750	-24,79
HF (3-21G)	1,825	-45,90
HF (6-31G*)	2,026	-23,53
HF (6-3+G)	2,014	-22,51
HF (6-31G*)	1,959	-30,60
HF (6-3+G*)	1,930	-29,30

*1 Данные ст.: *Rye C. C., Rudolph W. W. // J. Phys. Chem. A. — 1998. — V. 102. — P. 9933.* (Экспериментальное значение энергии связи ($-22,8 \pm 2,1$) кДж/моль.)

согласуется с экспериментом, так же как и методы G^* (G2, G2MP2 и др.), которые были разработаны специально для расчета тепловых эффектов химических реакций. Эти методы включают последовательные расчеты с оптимизацией геометрической структуры в различных, постепенно усложняющихся базисах и расчеты методом MP2 (а метод G2 — и MP4); кроме того, вводится ряд эмпирических поправок. Построенный по аналогичной схеме метод G3B3 в своей основе имеет расчеты методом B3LYP.

Особую проблему составляет расчет термохимических параметров веществ, которые существенно зависят от качества расчета колебательного спектра системы (см. гл. 24). Использование метода B3LYP и в данном случае приводит к хорошему согласию со справочными данными (табл. П4).

Процесс диссоциации молекулы CH_3F сопровождается разрывом ковалентных связей, что и объясняет невозможность использования приближения Хартри—Фока для описания данного процесса (см. гл. 17). В то же время этот метод с успехом применяется там, где при образовании (или диссоциации) системы сохраняется число электронных пар, принадлежащих отдельным фрагментам. К таким относятся системы с водородными связями и гидраты ионов металлов.

В табл. П5 приведены соответствующие данные для димера воды. Наилучшее согласие с экспериментом получено в расчетах методом RHF с достаточно широкими базисами. Метод MP2 дает существенно завышенное значение энергии связи.

Аналогичные результаты дает расчет энергии связи катиона Na^+ с молекулой воды. В данном случае расчеты в базисе 6-31G(d) дают следующие значения энергии этой связи: RHF — 120 кДж/моль, MP2 — 128 кДж/моль, CCSD(T) — 127 кДж/моль. Ближе всего к экспериментальному значению энергии связи (100,4 кДж/моль) оказывается значение, полученное методом Хартри—Фока.

Атомные единицы, используемые в квантово-химических расчетах

Единица		Соотношение с другими единицами
Наименование	Обозначение	
Атомная единица массы	а. е. массы	1 а. е. массы = $9,10953 \cdot 10^{-31}$ кг (масса электрона)
Атомная единица заряда	а. е. заряда	1 а. е. заряда = $1,602188 \cdot 10^{-19}$ Кл
Атомная единица длины	а. е. длины	1 а. е. длины = 0,05291777249 нм
Атомная единица энергии	а. е. энергии	1 а. е. энергии = 27,211 эВ = = 627,5095 ккал/моль = = 2 625,49 кДж/моль
Электрон-вольт	эВ	1 эВ = 23,06037 ккал/моль = = 96,49 кДж/моль = 8 066 см ⁻¹

Абаренков И. В. Начала квантовой химии / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. — М. : Высш. шк., 1989.

Базилевский М. В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М. В. Базилевский. — М. : Химия, 1969.

Бандура А. В. Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений / А. В. Бандура, Р. А. Эварестов. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 2004.

Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики / Д. И. Блохинцев. — М. : Лань, 2004.

Буркерт У. Молекулярная механика / У. Буркерт, Н. Элинджер. — М. : Мир, 1986.

Дмитриев И. С. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее / И. С. Дмитриев, С. Г. Семенов. — М. : Атомиздат, 1980.

Дмитриев И. С. Электрон глазами химика / И. С. Дмитриев. — Л. : Химия, 1983.

Жидомиров Г. М. Прикладная квантовая химия / Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьяնц, И. А. Абронин. — М. : Химия, 1979.

Заградник Р. Основы квантовой химии / Р. Заградник, Р. Полак. — М. : Мир, 1990.

Майер И. Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул / И. Майер. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

Мелешина А. М. Курс квантовой механики для химиков / А. М. Мелешина. — М. : Высш. шк., 1980.

Минкин В. И. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — М. : Химия, 1986.

Минкин В. И. Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов н/Д : Феникс, 1997.

Немухин А. В. Молекулярное моделирование с программой РС GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов / А. В. Немухин, Б. Л. Григоренко, А. А. Грановский // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. — 2004. — Т. 45. — № 2. — С. 75—102.

Полуэмпирические методы расчета электронной структуры : в 2 т. / под ред. Дж. Сигала. — М. : Мир, 1980.

Степанов Н. Ф. Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н. Ф. Степанов, В. И. Пупышев. — М. : Изд-во МГУ, 1991.

Степанов Н. Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов. — М. : Мир, 2001.

*Сыркин Я.К. Химическая связь и строение молекул / Я.К.Сыркин,
М. Е.Дяткина. — М. ; Л. : Госхимиздат, 1946.*

*Уилсон У. Электронные корреляции в молекулах / У.Уилсон. — М. :
Мир, 1987.*

Физические методы исследования неорганических веществ / [Т. Г. Баличева и др.] ; под ред. А. Б. Никольского. — М. : Издательский центр «Академия», 2006.

Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р.Фларри. — М. : Мир, 1983.

Фларри Р. Квантовая химия / Р. Фларри. — М. : Мир, 1985.

Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. — М. : Мир, 1983.

Цюлике Л. Квантовая химия : Т. 1. Основы и общие методы / Л. Цюлике. — М. : Мир, 1976.

simons.hec.utah.edu/TheoryPage

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

РАЗДЕЛ I. ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Глава 1. К истории становления квантовой механики	5
Глава 2. Основные понятия квантовой механики	12
2.1. Постулаты квантовой механики	12
2.2. Волновая функция	13
2.3. Операторы	15
2.4. Собственные функции и собственные значения операторов	19
2.5. Теоремы о собственных значениях и собственных функциях эрмитовых операторов	22
Глава 3. Операторы в квантовой механике	29
3.1. Операторы физических величин	29
3.2. Дифференцирование операторов по времени	32
Глава 4. Основные соотношения квантовой механики	34
4.1. Уравнение Шрёдингера	34
4.2. Неравенство Гейзенберга	36
Глава 5. Одномерное движение	40
Глава 6. Представление волновых функций и операторов в матричной форме	54
Глава 7. Момент количества движения	64
7.1. Оператор момента количества движения	64
7.2. Собственные функции и собственные значения оператора момента импульса	66
7.3. Спин электрона	68
7.4. Общая теория момента количества движения	69
7.5. Сложение моментов	73
7.6. Построение собственных функций оператора \hat{J}^2	75
7.7. Спиновые функции. Диаграмма ветвления	76
7.8. Сложение орбитального и спинового моментов электрона. Спин-орбитальное взаимодействие	81
Глава 8. Движение в центральном поле. Атом водорода	84
Глава 9. Приближенные методы квантовой механики	92
Глава 10. Нестационарная теория возмущений	111
Глава 11. Симметрия молекулярных систем	121
11.1. Элементы и операции симметрии	121

11.2. Теория групп	122	Глава 18. Метод функционала плотности	250	
11.3. Набор элементов симметрии молекулы воды	124	18.1. Общая характеристика	250	
11.4. Точечная группа молекулы аммиака. Приводимые и неприводимые представления	128	18.2. Метод Кара — Парринелло	256	
11.5. Теорема Вигнера — Эккарта	136	18.3. Химические концепции в теории функционала плотности	259	
11.6. Группа перестановок и спиновые функции	137	Глава 19. Полуэмпирические методы	263	
РАЗДЕЛ II. МЕТОДЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ				
Глава 12. Волновые функции многоэлектронных систем	141	19.1. Общая характеристика	263	
12.1. Общие свойства волновых функций многоэлектронных систем	141	19.2. Приближение NDO	265	
12.2. Симметрия многоэлектронных систем	149	19.3. Метод CNDO	266	
Глава 13. Матричные элементы между детерминантными функциями	153	19.4. Метод INDO	268	
Глава 14. Метод Хартри — Фока	161	19.5. Метод MNDO/3	269	
14.1. Общая характеристика	161	19.6. Основные приближения метода MNDO	269	
14.2. Выражение для полной энергии	162	19.7. Варианты метода INDO для переходных металлов	274	
14.3. Канонические уравнения Хартри — Фока (канонические орбитали)	164	19.8. Метод молекулярной механики	274	
14.4. Теорема Бриллюэна	168	Глава 20. Расчет молекулы водорода	276	
14.5. Уравнения Хартри — Фока для пространственных орбиталей	171	20.1. Метод Гайтлера — Лондона	276	
14.6. Ограниченный метод Хартри — Фока для замкнутых оболочек	172	20.2. Метод Джеймса — Кулиджа	282	
14.7. Неограниченный метод Хартри — Фока	173	20.3. Метод молекулярных орбиталей	285	
14.8. Ограниченный метод Хартри — Фока для открытых оболочек	174	Глава 21. Теорема Гельмана — Фейнмана. Теорема вириала	289	
14.9. Метод Хартри — Фока и оператор \hat{S}^2	178	РАЗДЕЛ III. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ		
14.10. Теорема Купменса	184	Глава 22. Гамильтониан молекулярной системы	297	
Глава 15. Методы решения уравнений Хартри — Фока	188	Глава 23. Поверхности потенциальной энергии	302	
15.1. Общая характеристика	188	23.1. Потенциальная поверхность и особые точки	302	
15.2. Метод самосогласованного поля	188	23.2. Пересечение потенциальных поверхностей	305	
15.3. Метод Рутана	190	23.3. Методы нахождения особых точек и конических пересечений	310	
15.4. Базисные функции	193	Глава 24. Расчет колебательных спектров и термодинамических функций молекул	315	
15.5. Эффективные потенциалы остова	200	24.1. Колебательные спектры молекул	315	
Глава 16. Матрицы плотности. Анализ заселенности	208	24.2. Термодинамические функции молекул	325	
16.1. Редуцированные матрицы плотности	208	Глава 25. Движение ядерной подсистемы	327	
16.2. Анализ заселенностей, структуры и кратностей связей	213	25.1. Адиабатические и диабатические потенциальные поверхности	327	
Глава 17. Эффекты, связанные с электронной корреляцией	226	25.2. Неадиабатические эффекты в движении ядерной подсистемы	329	
17.1. Общая характеристика	226	Глава 26. Волновые пакеты в квантовой химии	336	
17.2. Метод конфигурационного взаимодействия	231	Глава 27. Пути реакций	344	
17.3. Многоконфигурационные методы самосогласованного поля	237	Глава 28. Расчет электронных спектров поглощения и потенциальных поверхностей возбужденных состояний	353	
17.4. Метод связанных кластеров	242	Глава 29. Волновые пакеты в спектроскопии	359	
17.5. Метод многочастичной теории возмущений	246	Приложения	370	
17.6. Сравнение методов, учитывающих корреляционные эффекты	248	Список литературы	379	