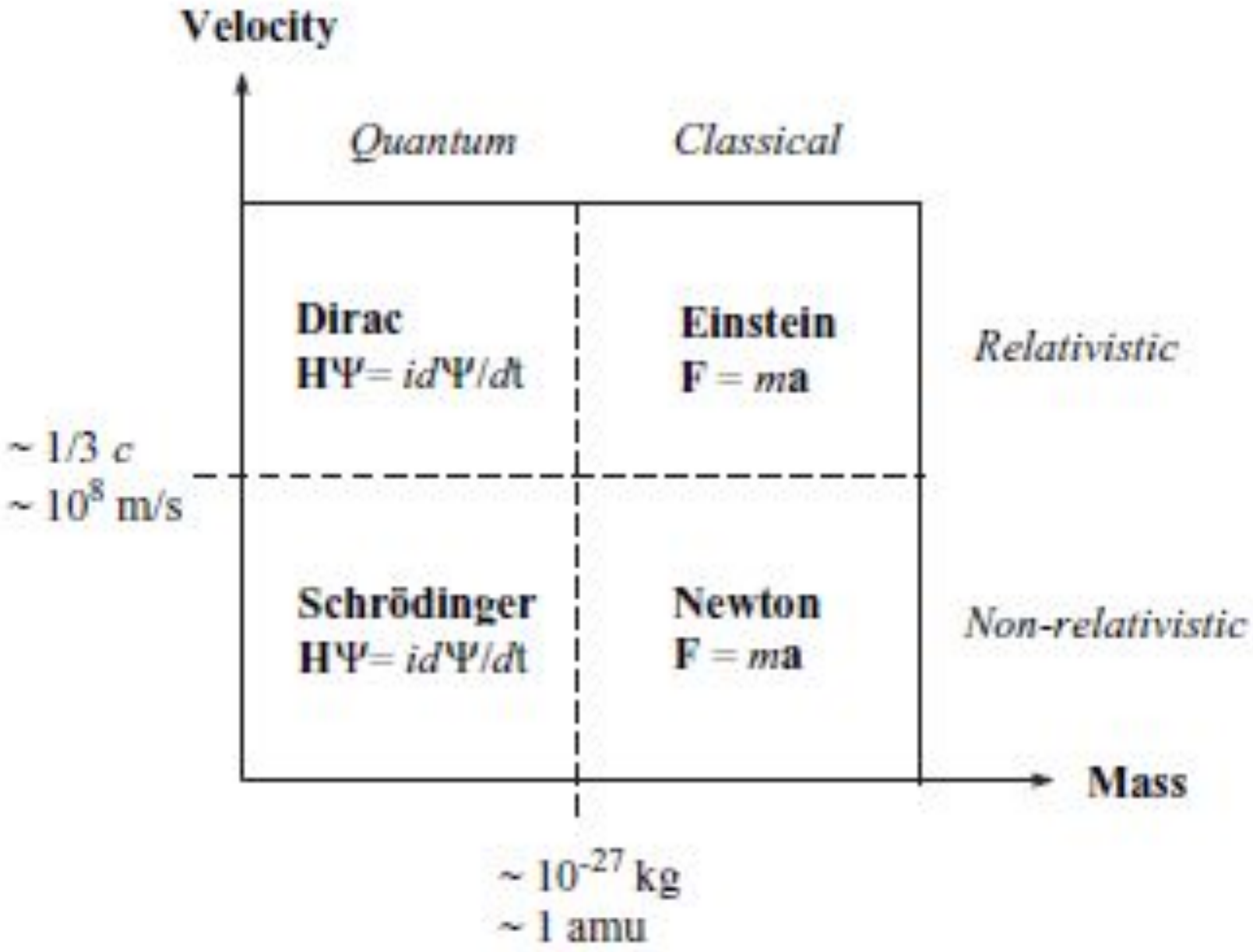
ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ


Velocity
Quantum
Classical
Dirac
HΨ= idΨ/dt
Einstein
F = ma
Relativistic
~ 1/3 c
~ 10^8 m/s
Schrödinger
HΨ= idΨ/dt
Newton
F = ma
Non-relativistic
Mass
~ 10^-27 kg
~ 1 amu

Классическая механика Ньютона
Релятивистская механика Эйнштейна
Постоянная Планка
Квантовая механика Шредингера
Релятивистская квантовая механика Дирака
Скорость, близкая к световой
Размер
Скорость

Соотношение между классической и квантовой механикой определяется существованием универсальной мировой постоянной –

постоянной Планка h (или $\hbar = h/2\pi$).

Постоянная h, называемая также ***квантом действия***, имеет размерность действия и равна:

$$h = 6.626176 \cdot 10^{-34}\ Дж \cdot с$$

$$\hbar = 1.0545887 \cdot 10^{-34}\ Дж \cdot с$$

Если в условиях данной задачи физические величины размерности действия значительно больше $\hbar$

(так что $\hbar$ можно считать очень малой величиной),

то применима классическая механика.

Формально это условие и является критерием применимости классической механики.

ПРИНЦИП НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Одно из наиболее часто используемых математических выражений принципа неопределенности таково:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar/2$$

где под неопределенностями Δp и Δx понимаются среднеквадратичные отклонения импульса $p = mv$ и координаты от их средних значений.

Физическая интерпретация этого соотношения заключается в том, что не существует такого состояния, в котором координата и импульс частицы имеют одновременно точные значения. Масштаб их неопределенностей задается постоянной Планка $\hbar$.

Пусть q – совокупность координат квантовой системы, а dq – произведение дифференциалов этих координат, называемое элементом объема конфигурационного пространства. Для одной частицы q есть набор x, y, z, а $dq = dx \cdot dy \cdot dz = dV$ – элемент объема обычного пространства. Основу математического аппарата квантовой механики составляет утверждение, что состояние системы может быть описано определенной (вообще говоря, комплексной) функцией координат $\Psi(q)$, называемой *волновой функцией* системы. Она была впервые введена в квантовую механику Шредингером в 1926 году.

Волновая функция – величина, полностью описывающая состояние микрообъекта (электрона, протона, атома, молекулы) и вообще любой квантовой системы.

Таким образом, волновая функция является функцией состояния квантовой системы. Описание состояния с помощью волновой функции имеет статистический, т.е. вероятностный, характер: квадрат модуля волновой функции дает значение вероятностей тех величин, от которых зависит волновая функция.

Например, $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ есть вероятность нахождения частицы в момент времени t в точке пространства с координатами x, y, z.

Совокупность вероятностей нахождения частицы в некоторой конечной области пространства называется *плотностью вероятности*.

Функция состояния (волновая функция) должна удовлетворять условиям однозначности, конечности и непрерывности во всем пространстве переменных. Она должна быть, как минимум дважды дифференцируема. Кроме того, сумма вероятностей всех возможных значений координат системы должна, по определению, быть равной единице, т.е.

$$\int |\Psi|^2 dq = \int \Psi^* \Psi dq = 1$$

Здесь Ψ* – функция, комплексно сопряженная с Ψ. Это равенство представляет собой так называемое **условие нормировки** волновых функций. Путем выбора соответствующего постоянного коэффициента функция Ψ всегда может быть, как говорят, нормирована.

ОПЕРАТОРЫ

Оператор $\hat{A}$ есть закон, по которому одной функции f ставится в соответствие другая функция g. Оператор определяет, какое действие должно быть произведено над функцией f, чтобы перевести ее в функцию g.

$$\hat{A}f = g$$

Например, пусть $\hat{A} = d/dx$ и $f = 5x^2$. Тогда

$$\hat{A}f = d/dx(5x^2) = 10x = g$$

В квантовой механике операторы действуют на **волновую функцию**, являющуюся комплекснозначной функцией, дающей наиболее полное описание состояния системы, и обозначаются большими **латинскими буквами** со «шляпкой» наверху. Например:

$$\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \ldots$$

Оператор действует на функцию, которая стоит справа от него (говорят также, что он применяется к функции или умножается на функцию):

$$\hat{A}\Psi_1 = \Psi_2$$

СВОЙСТВА ОПЕРАТОРОВ

1. Сумма и разность операторов $\hat{A}$ и $\hat{C}$

$$(\hat{A} + \hat{C})f = \hat{A}f + \hat{C}f$$

$$(\hat{A} - \hat{C})f = \hat{A}f - \hat{C}f$$

2. Произведение операторов:

$$\hat{A}\hat{C}f = \hat{A}(\hat{C}f)$$

Например, $\hat{A} = sinx$, $\hat{C} = d/dx$, $f = sinx$:

$$\hat{A}\hat{C}f = \hat{A}(\hat{C}f) = sinx \cdot d/dx(sinx) = sinx \cdot cosx = 0.5sin2x$$

3. **Коммутативный закон для операторов выполняется не всегда!**

Коммутатор – оператор, составленный из двух операторов $\hat{A}$ и $\hat{C}$ следующим образом:

$$\hat{S} = [\hat{A}, \hat{C}] \equiv \hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}$$

Операторы $\hat{A}$ и $\hat{C}$ коммутируют, т.е. результирующий оператор $\hat{S} = 0$

$$[\hat{A}, \hat{C}] \equiv \hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A} = 0,$$

если для любой функции f выполняется соотношение:

$$\hat{A}(\hat{C}f) = \hat{C}(\hat{A}f)$$

операторы $\hat{A} = \sin x$ и $\hat{C} = d/dx$ не коммутируют, поскольку

$$\hat{C}(\hat{A}f) = d/dx(\sin x \cdot \sin x) = d/dx(\sin^2 x) = 2\sin x \cdot \cos x = \sin 2x,$$

т.е. $\hat{A}(\hat{C}f) \neq \hat{C}(\hat{A}f)$

4. Для операторов выполняется ассоциативный закон:

$$\hat{A}(\hat{C}\hat{S}) = (\hat{A}\hat{C})\hat{S}.$$

5. n-ая степень оператора $\hat{A}^n$ представляет собой n последовательных приемов использования оператора $\hat{A}$, например:

$$\hat{A}^n f = \hat{A}\hat{A}\hat{A}f$$

6. Экспонента оператора $e^{\hat{A}}$ определяется рядом:

$$e^{\hat{A}} = 1 + \hat{A} + \hat{A}^2/2! + \hat{A}^3/3! + \ldots$$

ЛИНЕЙНЫЕ ОПЕРАТОРЫ

7. Важную роль в квантовой механике играют линейные операторы, удовлетворяющие следующим правилам:

$$\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g$$
$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f$$
$$\hat{A}(cf+dg) = c\hat{A}f + d\hat{A}g,$$

c и d – коэффициенты. В качестве примера рассмотрим операторы дифференцирования и возведения в квадрат:

$$d/dx(f+g) = d/dx(f) + d/dx(g)$$
$$d/dx(cf) = c\cdot d/dx(f)$$
$$(f+g)^2 = f^2 + 2fg + g^2 \neq f^2 + g^2.$$

Таким образом, оператор дифференцирования является линейным, а оператор возведения в квадрат – нелинеен.

СОБСТВЕННЫЕ ФУНКЦИИ И СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

Конкретное значение данной физической величины вычисляется в результате действия соответствующего оператора на волновую функцию при условии, что волновая функция является *собственной функцией* данного оператора. Значение физической величины есть *собственное значение* оператора. Введем определение этих понятий.

Собственной функцией оператора $\hat{A}$ является такая функция f, что при действии $\hat{A}$ на нее получается снова функция f, умноженная на постоянное число

$$\hat{A}f = k \cdot f$$

где k – называется *собственным значением* оператора $\hat{A}$.

Например, пусть $\hat{A} = d^2/dx^2$ и $f = sin(bx)$ Тогда

$$\hat{A}f = d^2/dx^2(sin(bx)) = b \cdot d/dx\,(cos(bx)) = -b^2 \cdot sin(bx)$$

Т.е. собственным значением оператора d^2/dx^2 является постоянная $-b^2$.

По собственным значениям операторов динамических переменных в квантовой механике определяют **ожидаемые значения** этих переменных.

При этом собственной функцией оператора измеряемой физической величины должна быть волновая функция квантовой системы. То есть, если

$$\hat{A}\Psi = a \cdot \Psi$$

то ожидаемое значение $<A>$ определяется как

$$< A >= \int \Psi^*(q)\hat{A}\Psi(q)dq = \int \Psi^*(q) \cdot a \cdot \Psi(q)dq =$$

$$= a \cdot \int \Psi^*(q) \cdot \Psi(q)dq = a \cdot \int |\Psi(q)|^2 dq = a$$

В последнем уравнении предполагается, что волновая функция является нормированной (интеграл от $|\Psi|^2$ равен единице). В большинстве случаев условие нормировки выполняется, иначе ожидаемое значение физической величины рассчитывают по уравнению

$$< A >= \frac{\int \Psi^*(q)\hat{A}\Psi(q)dq}{\int \Psi^*(q)\Psi(q)dq}$$

Самосопряженные или эрмитовы операторы

В квантовой механике очень важную роль играют самосопряженные операторы, по-другому их называют эрмитовыми.

Самосопряженный или эрмитов оператор – оператор, для которого справедливо соотношение:

$$\int f^* \hat{A} g dq = \int g(\hat{A}^* f^*) dq ,$$

где $\hat{A}^*$ получается из $\hat{A}$ изменением знака перед мнимой частью.

Эрмитовы операторы обладают замечательным свойством:

их собственные значения всегда действительны.

Пусть f и g – собственные функции оператора $\hat{A}$, т.е. $\hat{A}f = a \cdot f$ и $\hat{A}g = a \cdot g$. Тогда, используя приведенное выше уравнение, получим:

$$\int f^* \hat{A} g dq = \int f^* \cdot a \cdot g dq = a \cdot \int f^* g dq;$$

$$\int g(\hat{A}^* f^*) dq = \int g(a^* f^*) dq = a^* \cdot \int f^* g dq.$$

Два интеграла в правой части обоих равенств идентичны и в общем случае не равны нулю, поэтому $a = a^*$. Последнее равенство возможно только в том случае, когда собственное значение не имеет мнимой части, т.е. оно всегда будет действительным.

ОПЕРАТОРЫ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Оператор координаты есть просто координата, и его действие на любую функцию заключается в умножении ее на вектор r, определяемый координатами x, y и z, т.е.

$$\hat{\vec{r}} f = \vec{r} f$$

$$\text{или } \hat{x} f = x \cdot f, \ \hat{y} f = y \cdot f, \ \hat{z} f = z \cdot f.$$

Оператор импульса p определяется через операторы его проекций (например, на декартовы оси координат):

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\vec{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{j}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\text{или } \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \ \hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \ \hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}.$$

Функция от любых динамических переменных $A(p, q)$ заменяется на оператор $\hat{A}(p, q)$, который получается из классического выражения этой функции заменой p и q на отвечающие им операторы:

$$\hat{A}(p,q) = A(\hat{p},\hat{q}).$$

Например, оператор кинетической энергии электрона легко получить, заменяя в классическом выражении

$$T = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{p_x^2}{2m_e} + \frac{p_y^2}{2m_e} + \frac{p_z^2}{2m_e}$$

компоненты импульса p_x, p_y, p_z соответствующими операторами

$$\hat{\mathrm{T}} = \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathrm{p}}_x + \hat{\mathrm{p}}_y + \hat{\mathrm{p}}_z)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

или вводя обозначение Δ – оператор Лапласа:

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{получим} \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta$$

Потенциальная энергия $V(q, t)$ есть функция только координат и времени, вследствие чего оператор V выражается через операторы координат по тем же формулам, что и потенциальная энергия в классической механике. Например, оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром заряда Z равен

$$\hat{V} = -\frac{Ze^2}{\hat{r}}$$

Полная энергия E классической системы равна сумме кинетической T и потенциальной V энергий. Аналогично, в квантовой механике оператор полной энергии $\hat{H}$ (*оператор Гамильтона или гамильтониан* системы) сумма операторов кинетической и потенциальной энергий. Например, для одноэлектронного атома:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{\hat{r}}$$

Коммутация операторов и обобщенное выражение соотношения неопределенностей Гейзенберга.

Предположим, что квантовая система находится в некотором состоянии, характеризуемом волновой функцией Ψ. Предположим также, что в этом состоянии возможно одновременное измерение физических величин A и G. Следовательно, обоим операторам $\hat{A}$ и $\hat{G}$ соответствует одна и та же собственная функция Ψ и собственные значения a и g соответственно:

$$\hat{A}\Psi = a\cdot\Psi \qquad \hat{G}\Psi = g\cdot\Psi$$

Подействуем на левое уравнение оператором $\hat{G}$, а на правое $\hat{A}$:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi = \hat{G}a\cdot\Psi \qquad \hat{A}\hat{G}\Psi = \hat{A}g\cdot\Psi$$

Учтем, что Ψ является собственной функцией для обоих операторов:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi = a\cdot g\cdot\Psi \qquad \hat{A}\hat{G}\Psi = g\cdot a\cdot\Psi$$

Вычтем из левого уравнения правое:

$$\hat{G}\hat{A}\Psi - \hat{A}\hat{G}\Psi = a\cdot g\cdot\Psi - g\cdot a\cdot\Psi = (\hat{G}\hat{A} - \hat{A}\hat{G})\Psi = 0$$

Выражение в скобках есть коммутатор операторов $\hat{A}$ и $\hat{G}$. Поскольку волновая функция отлична от нуля, равенство выполняется только в том случае, если коммутатор равен нулю: $[\hat{A}, \hat{G}] = 0$. Отсюда следует важный вывод: *две физические величины могут быть измерены одновременно с любой наперед заданной степенью точности в том случае, если их операторы коммутируют.*

Очевидно, что

$$[\hat{x}, \hat{y}] = 0; \quad [\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0 \quad \textit{и т.д.}$$

Операторы импульса p и координаты r не являются коммутирующими. Действительно:

$$[\hat{p}_x, \hat{x}]f = \hat{p}_x\hat{x}(f) - \hat{x}\hat{p}_x(f) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x \cdot f) - x(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x}(f) =$$

$$= -i\hbar \cdot x\frac{\partial f}{\partial x} - i\hbar \cdot f + i\hbar \cdot x\frac{\partial f}{\partial x} = -i\hbar \cdot f; \quad \textit{т.е.} \quad [\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar$$

Аналогично,

$$[\hat{p}_y, \hat{y}] = -i\hbar; \qquad [\hat{p}_z, \hat{z}] = -i\hbar$$

Отсутствие коммутации операторов p и r между собой отражает именно то обстоятельство, что координата и импульс одной и той же частицы не могут быть одновременно измерены с любой наперед заданной степени точности. Таким образом, данные соотношения являются другой математической формой принципа неопределенности.

В общем случае можно записать, что если $[\hat{A}, \hat{G}] = i\hat{C}$,

то неопределенности в величинах A и G, задаваемые как

$\Delta A = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ и $\Delta G = \langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2$,

удовлетворяют соотношению

$$\Delta A \cdot \Delta G \geq (1/2) \langle C \rangle$$

ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Постулат I. О волновой функции

Любое состояние системы полностью описывается некоторой функцией $\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_n, t)$ *от координат всех образующих систему частиц и времени, называемой функцией состояния системы или ее волновой функцией.*

Постулат II. О способе описания физических величин

Каждой динамической переменной (координата, импульс, энергия и т.д.) ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор. Все функциональные отношения между величинами классической механики в квантовой механике заменяются отношениями между операторами.

Постулат III. Об основном уравнении квантовой механики.

Функция состояния должна удовлетворять уравнению

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

Это уравнение не может быть выведено, оно постулировано Шредингером (1926) и известно как **уравнение Шредингера**.

$$\Psi(q,\ t) = \Psi(q) \cdot \Phi(t)$$

$$\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar \frac{\dfrac{\partial \Phi(t)}{\partial t}}{\Phi(t)}$$

стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)$$

стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = E\Phi(t)$$

Имеет решение

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cdot \exp(-iEt/\hbar)$$

Функции Ψ_i и Ψ_j, относящиеся к различным собственным значениям E_i и E_j, ортогональны, т.е. выполняются соотношения:

$$\int \Psi_i \Psi_j dq = 0, \quad i \neq j$$

Условие одновременной ортогональности и нормированности (или, как говорят, ортонормированности) функций Ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, \infty$) записывается следующим образом:

$$\int \Psi_i \Psi_j dq = \delta_{ij},$$

где δ_{ij} – символ Кронекера, определяемый следующим образом:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{если } i \neq j, \\ 1, & \text{если } i = j \end{cases}$$

Постулат IV. О возможных значениях физических величин

Единственно возможными значениями, которые могут быть получены при измерении динамической переменной A, являются собственные значения $\hat{A}$ операторного уравнения

$$\hat{A}\Psi_i = A\Psi_i.$$

$$\langle x|y\rangle$$

bra-вектор ket-вектор *bracket* – скобка

$$\langle m|n\rangle = \int_V \psi_m^* \psi_n dV \,.$$

Произведение бра-вектора и кет-вектора образуют скалярное произведение (скобку)

Уравнение Шредингера (для стационарного состояния) будет иметь вид:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle,$$

Постулат V. О среднем значении физической величины

Среднее значение физической величины <A>, имеющей квантовомеханический оператор $\hat{A}$, в состоянии Ψ определяется соотношением

$$< A >\equiv \overline{A} = \int \Psi^{*} \hat{A} \Psi dq = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Среднее значение полной энергии системы в состоянии Ψ равно

$$< E >\equiv \overline{E} = \int \Psi^{*} \hat{H} \Psi dq = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Пусть набор ортонормированных функций Ψ_i ($i = 1, 2, \ldots, \infty$) образует полную систему собственных функций оператора $\hat{H}$, т.е.

$$\hat{H}\Psi_i = E_i \Psi_i$$

Разложим Ψ в ряд по функциям этой системы:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i$$

где $c_i = \int \Psi_i^* \Psi dq$. Учитывая ортонормированность системы, получим выражение для ожидаемого среднего значения $\bar{E}$:

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \left\langle \Psi_i \middle| \hat{\mathrm{H}} \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j E_i \delta_{ij} = \sum_{i=1}^{\infty} | c_i |^2 E_i$$

Аналогично для любого оператора $\hat{A}$, у которого система собственных функций совпадает с системой собственных функций гамильтониана, т.е. Ψ_i являются решениями уравнения

$$\hat{A}\Psi_i = A_i \Psi_i \ (i = 1, 2, \ldots, \infty)$$

среднее значение $\bar{A}$ равно

$$\overline{A} = \left\langle \Psi \middle| \hat{A} \middle| \Psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty} c_i^* c_j \left\langle \Psi_i \middle| \hat{A} \middle| \Psi_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} | c_i |^2 A_i$$

Для коэффициентов c_i выполняется соотношение

$$\sum_i |\, c_i \,|^2 = 1,$$

означающее условие нормированности Ψ при разложении по ортонормированному базисному набору. Это позволяет интерпретировать $|c_i|^2$ как вероятность того, что в результате отдельного измерения наблюдаемой величины A будет получено значение A_i, отвечающее собственной функции Ψ_i. Если Ψ совпадает с одной из функций Ψ_i, тогда

$$\bar{E} = E_i, \qquad \bar{A} = A_i$$

Отсюда следует два важных вывода: 1) в квантовой механике физическая величина имеет определенное значение в данном состоянии Ψ только в том случае, когда волновая функция, описывающая состояние системы, является собственной функцией оператора, соответствующего данной физической величине; 2) если два оператора (в нашем случае $\hat{H}$ и $\hat{A}$) имеют одинаковую систему собственных функций, то они могут одновременно иметь определенные значения, т.е. быть одновременно измеримыми с любой заданной точностью.

Постулат VI. Принцип суперпозиции

Если система может находиться в состояниях, описываемых волновыми функциями Ψ_1 *и* Ψ_2*, то она может находиться и в состоянии*

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2,$$

где C_1 и C_2 – произвольные константы, которые при условии ортонормированности Ψ_1 и Ψ_2 находят из соотношения

$$C_i = \int \Psi^* \Psi_i dq$$

Этот постулат известен под названием *принципа суперпозиции*. Из постулата V следует, что функция Ψ описывает такое состояние, при котором система находится либо в состоянии Ψ_1 с вероятностью, равной C_1^2, либо в состоянии Ψ_2 с вероятностью C_2^2.

Постулат VII. Об антисимметричности волновой функции

Волновая функция системы частиц с полуцелым спином (в частности, электронов) должна быть антисимметрична относительно перестановки координат любых двух частиц:

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_i, \ldots, q_j, \ldots, q_n) = -\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_j, \ldots, q_i, \ldots, q_n)$$

For a general *N*-particle system,

the Hamiltonian operator

contains kinetic (**T**) and potential (**V**) energy for all particles.

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$$

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{T}_i = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2$$

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{i>j}^{N} V_{ij}$$

Решение уравнения Шредингера для атома водорода и водородоподобных атомов

Оператор потенциальной энергии

в соответствии с законом Кулона равен:

$$\hat{V}(r) = -\frac{Ze^2}{r}$$

Гамильтониан в этом случае примет вид:

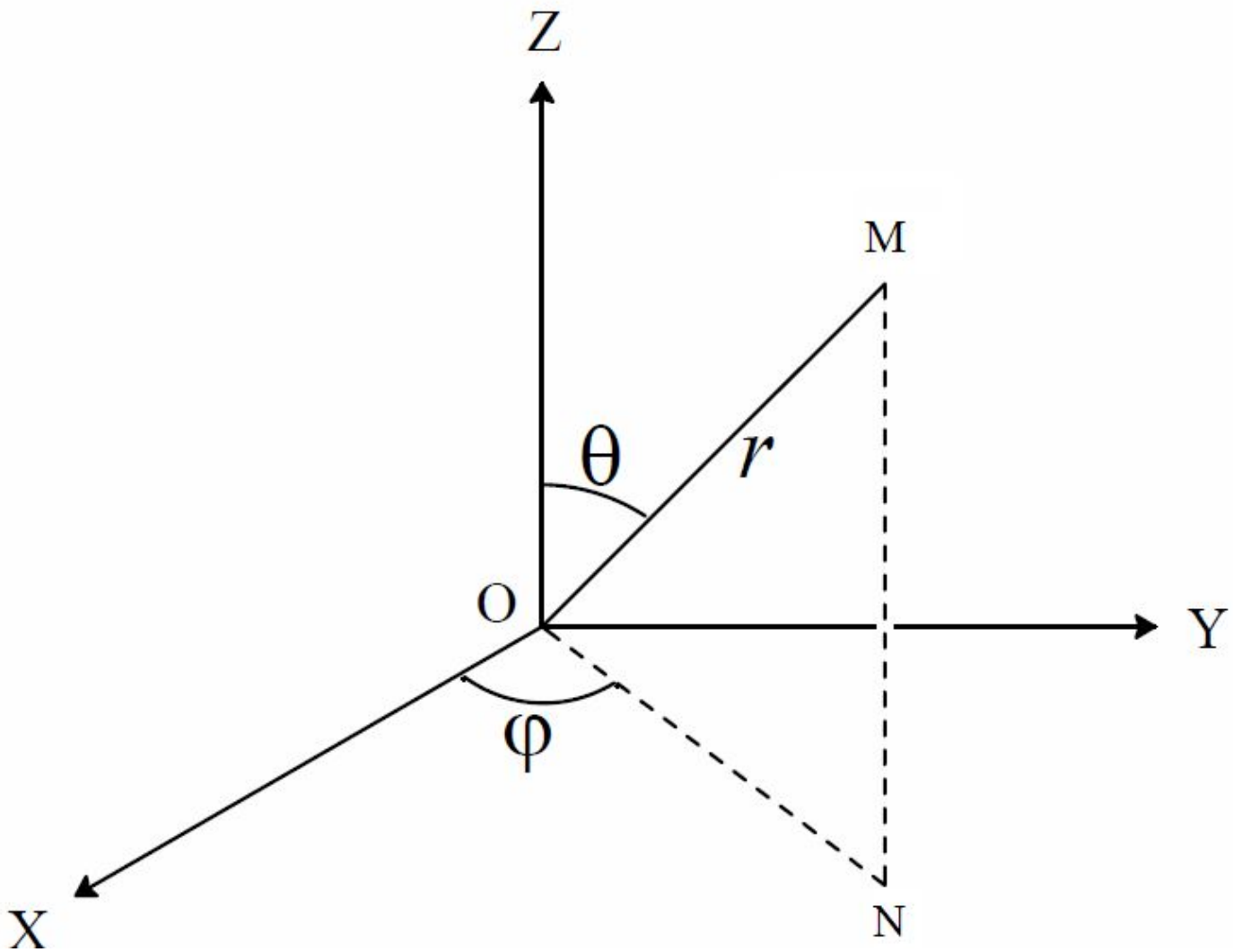
$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$$

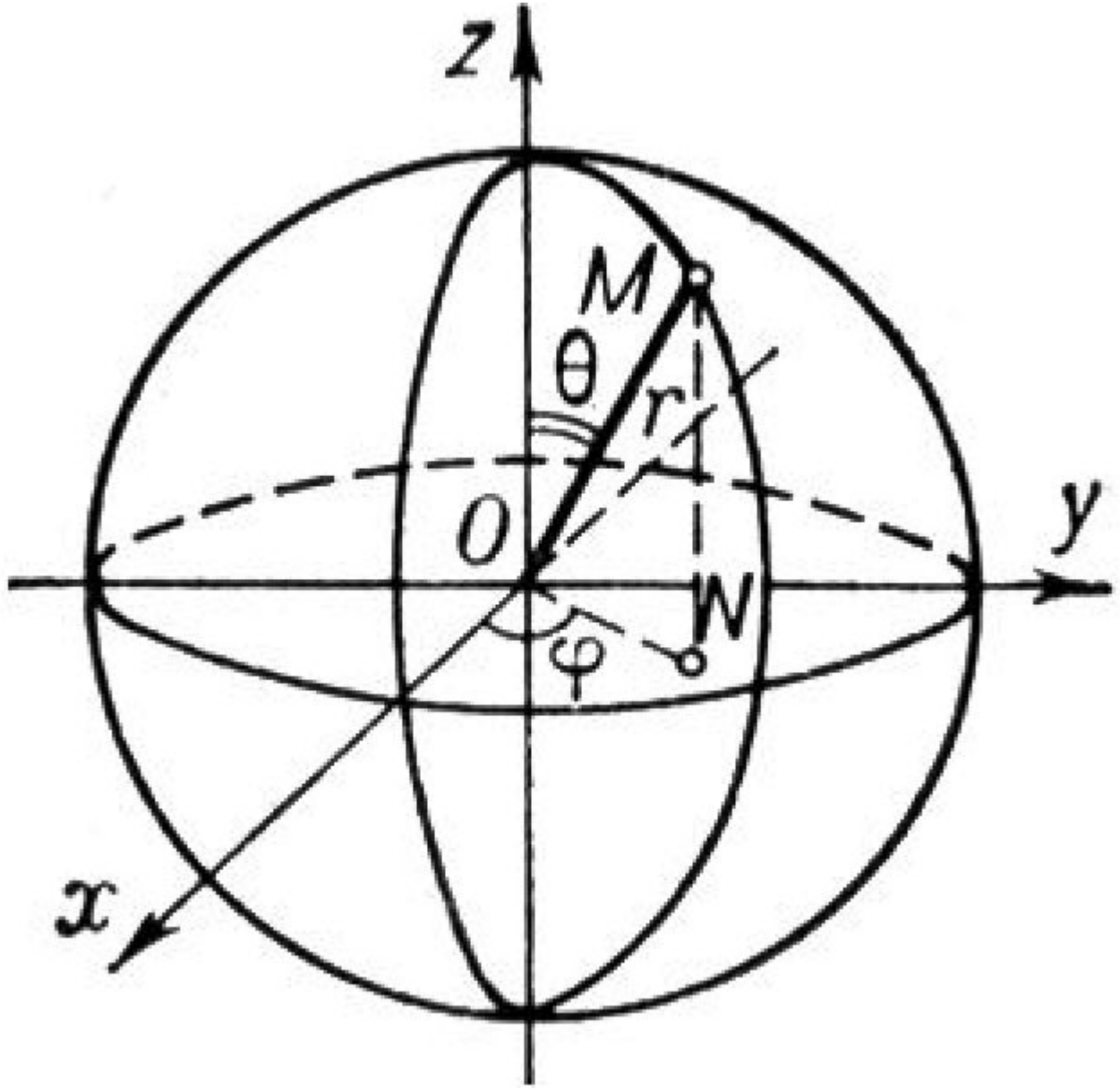
стационарное уравнение Шредингера запишется в виде:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

Разделение переменных

Удобным способом решения уравнения Шредингера является замена декартовых координат на сферические:
вместо x, y, z вводятся расстояние r и два угла – θ и φ.




z
M
θ
r
O
y
N
φ
x

$$x = r\sin\theta\cos\varphi; \qquad 0 \le r < \infty; \qquad r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2};$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi; \qquad 0 \le \theta \le \pi; \qquad \theta = \arccos(z/r);$$
$$z = r\cos\theta; \qquad 0 \le \varphi \le 2\pi; \qquad \varphi = \operatorname{arctg}(y/x);$$

$$dv = dx \cdot dy \cdot dz = r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

Δ – оператор Лапласа:

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

В сферических координатах оператор Лапласа принимает вид:

$$\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Тогда уравнение Шредингера примет вид:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)\Psi=0$$

Чтобы разделить переменные представим волновую функцию в виде произведения радиальной и угловых частей:

$$\Psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\varphi)$$

$$\frac{\Theta\Phi}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{R\Phi}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{R\Theta}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R\Theta\Phi=0$$

Умножим уравнение на $r^2/R\Theta\Phi$ и получим:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)=-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$$

Левая часть уравнения зависит только от переменной r, а правая – от угловых переменных θ и φ.
Следовательно, обе части равны некоторому постоянному числу C, что позволяет отделить радиальную часть уравнения Шредингера:

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{2m_e r^2}{\hbar^2}\left(E+\frac{Ze^2}{r}\right)R-CR=0$$

Переменные θ и φ разделяются путем умножения правой части уравнения на $sin^2\theta$.

$$\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-C$$

$$\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+C\sin^2\theta=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}$$

Аналогично, левая и правая части уравнения,

не зависящие друг от друга,

равны константе, которую обозначим как m^2.

При этом получаются еще два уравнения,

которые мы запишем в удобной для нас форме:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2 = 0$$

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

Решение Ф-уравнения

решением Ф-уравнения будет функция

$$\Phi = A \cdot \exp(\pm im\varphi)$$

Так как при тождественных значениях угла φ (0 и 2π) функция должна иметь одно и то же значение, то

$$A \cdot \exp(\pm im0) = A \cdot \exp(\pm im2\pi) = A$$

$$u \qquad \exp(\pm im2\pi) = 1$$

Используя формулу Эйлера для комплексных чисел:

$$cos(2\pi m) \pm i \cdot sin(2\pi m) = 1,$$

получим $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$.

Решение Ф-уравнения

Таким образом, m может принимать только целочисленные значения.

Константа A находится из условия нормировки функции Ф:

$$\int_0^{2\pi} \Phi^* \Phi d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1$$

Окончательно имеем:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm im\varphi)$$

Решение Θ-уравнения. Полиномы Лежандра

Θ-Уравнение хорошо известно в теории дифференциальных уравнений. Оно имеет конечное решение только в случае выполнения условий

$$C = l(l+1),\ l = 0, 1, 2, \ldots,$$
$$-l \le m \le l,$$

при этом решениями являются так называемые

функции или полиномы Лежандра.

Нормированные Θ-функции имеют вид

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

Функции $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ называют

присоединенными полиномами Лежандра

и определяют следующим образом:

$$P_l^{|m|}(\cos\theta) = \frac{1}{2^l \cdot l!}[1-(\cos\theta)^2]^{|m|/2}\frac{d^{l+|m|}}{(d\cos\theta)^{l+|m|}}[(\cos\theta)^2-1]^l$$

Например, при $l = 2$, $m = \pm 1$

$$\Theta_{2,\pm 1} = \left[\frac{5}{2}\frac{1}{3!}\right]^{1/2} \frac{1}{2^2 \cdot 2} \sin\theta \frac{d^3}{(d\cos\theta)^3}[(\cos\theta)^2 - 1]^2 =$$

$$= \frac{1}{16}\sqrt{\frac{5}{3}} \sin\theta \frac{d^2}{(d\cos\theta)^2}\left\{4[(\cos\theta)^2 - 1]\cos\theta\right\} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{3}} \sin\theta \times$$

$$\times \frac{d}{(d\cos\theta)}[3(\cos\theta)^2 - 1] = \frac{1}{2}\sqrt{15} \sin\theta \cdot \cos\theta$$

Произведение функций $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ представляет собой угловую часть волновой функции

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot \Phi_m(\varphi)$$

Функции Y_{lm} называются шаровыми функциями или сферическими гармониками.

Объединяя выражения для $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$, запишем угловую часть в общем виде:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \left[\frac{1}{2\pi}\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)\cdot\exp(im\varphi)$$

Решение R-уравнения. Полиномы Лягерра

Перепишем R-уравнение,
введя величину боровского радиуса $a_0 = \hbar^2/(m_e e^2)$
и подставив вместо постоянной C произведение $l(l+1)$:

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2E}{a_0 e^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \frac{l(l+1)}{r}\right]R = 0$$

Решение этого уравнения требует
введения еще одного параметра n,
принимающего только целочисленные значения, причем

$n = 1, 2, 3, \ldots; n \geq l + 1$, где $l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1$

С учетом нормировки решение *R*-уравнения,
называемой *радиальной частью волновой функции*,
записывается следующим образом:

$$R_{nl}(r) = -\left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{l+3/2} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}(q)$$

где $q = 2Zr/na_0$

Функция $L_{n+l}^{2l+1}(q)$ представляет собой так называемый *присоединенный полином Лягерра*,
который связан с полиномом Лягерра $L_{n+l}(q)$
дифференциальным соотношением Родрига:

$$L_t^u(q) = \frac{d^u}{dq^u} L_t(q)$$

где

$$L_t(q) = \exp(q)\frac{d^t}{dq^t}[q^t \exp(-q)]$$

Приведем некоторые простые соотношения для присоединенных полиномов Лягерра:

$$L_t^0(q) = L_t(q); \quad L_t^{t-1}(q) = [(-1)^t q - t] \cdot t!; \quad L_t^t = (-1)^t \cdot t!,$$

т.е. последний полином есть число (не зависит от q). Полиномы Лягерра с различными n и l ортогональны между собой, что определяет ортогональность радиальных функций.

Определим в качестве примера радиальную часть для случая $n = 3$, $l = 2$.

Выражение для $R(r)$ в этом случае примет вид:

$$R_{3,2}(r) = -\left[\frac{(3-2-1)!}{6[(5)!]^3}\right]^{1/2}\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\cdot L_5^5(q) =$$

$$= -\frac{1}{30}\frac{1}{81}\frac{1}{\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\cdot L_5^5(q).$$

Присоединенный полином Лягерра равен:

$$L_5^5 = (-1)^5\cdot 5! = -120.$$

Отсюда окончательно имеем:

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot\exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right).$$

Таким образом, уравнения Шредингера для атома водорода (и для водородоподобного атома с $Z = 2, 3,$ и т.д.) решено. Сращивая радиальную и угловую части волновой функции, получаем:

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_{m}(\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi).$$

Например, для рассмотренных выше случаев $n = 3$, $l = 2$, $m = \pm 1$:

$$\Psi_{3,2,\pm1}(r,\theta,\varphi) = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)\frac{1}{2}\sqrt{15}\sin\theta\cos\theta \times$$

$$\times\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(\pm i\varphi) = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} \cdot r^2 \cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}} \cdot \sin\theta \cdot \cos\theta \cdot e^{\pm i\varphi}$$

АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Волновую функцию, соответствующую определенному набору квантовых чисел n, l, m

называют *атомной орбиталью (АО)*.

Каждая АО соответствует определенному электронному состоянию атома водорода.

Классификацию АО проводят с помощью квантовых чисел n и l.

число n, называемое *главным квантовым числом*,

определяет уровень энергии орбиталей.

Эти уровни нумеруются в соответствии со значением n:

первый уровень, второй и т.д.

Обозначение орбиталей проводят в соответствии со значением квантового числа l,

называемого *орбитальным квантовым числом*,

по следующим правилам:

l	0	1	2	3	4	5
Обозначение	s	p	d	f	g	h

Относительная ориентация орбитали в пространстве задается третьим квантовым числом m, называемым *магнитным квантовым числом*.
Из выражения для $\Phi(\varphi)$ очевидно,
что волновые функции с ненулевым магнитным квантовым числом являются комплексными. Между тем, значительно удобнее работать с действительными функциями. Сферические гармоники $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ и $Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ отвечают вырожденному состоянию, поэтому можно воспользоваться свойством, согласно которому их линейная комбинация также является решением уравнения Шредингера с тем же собственным значением:

$$Y'_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{l,m} + Y_{l,-m}\right) \qquad Y''_{lm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_{l,m} - Y_{l,-m}\right)$$

Коэффициенты выводятся из условия нормировки. Кроме того, примем во внимание формулу Эйлера для комплексных чисел:

$$\frac{\exp(im\varphi) - \exp(-im\varphi)}{2i} = \sin m\varphi$$

$$\frac{\exp(im\varphi) + \exp(-im\varphi)}{2} = \cos m\varphi$$

Тогда вместо комплексных функций получим

два действительных решения

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \Theta_{lm}(\theta)\begin{cases}\cos|m|\varphi\\ \sin|m|\varphi\end{cases}$$

где $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1; m = 0, 1, 2, \ldots$.

Для удобства условимся, что отрицательным значениям m соответствует функция синуса, а положительным значениям m соответствует функция косинуса.

Тогда, используемая нами в качестве примера волновая функция с $n = 3, l = 2, m = \pm 1$ превращается в две функции, соответствующие орбиталям $3d_{xz}$ и $3d_{yz}$:

$$\Psi_{3,2,1}(r,\theta,\varphi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\cos\varphi$$

$$\Psi_{3,2,-1}(r,\theta,\varphi) = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2}\cdot r^2\cdot e^{-\frac{Zr}{3a_0}}\cdot\sin\theta\cdot\cos\theta\cdot\sin\varphi$$

Компактная форма представления атомной орбитали достигается при комбинировании декартовой и полярной систем координат.

Учитывая приве денные выше формулы пересчета:

$$\Psi_{3,2,1} = N \cdot x \cdot z \cdot \exp(-Zr/3a_0) = \Psi_{3d_{XZ}}$$

$$\Psi_{3,2,-1} = N \cdot y \cdot z \cdot \exp(-Zr/3a_0) = \Psi_{3d_{YZ}}$$

N – нормировочный множитель.

Важную информацию дает

график зависимости радиальной части волновой функции от r.

Для сферически симметричных s-орбиталей,
угловые функции которых являются константой,

данный график представляет собой

характер изменения волновой функции при удалении от ядра.

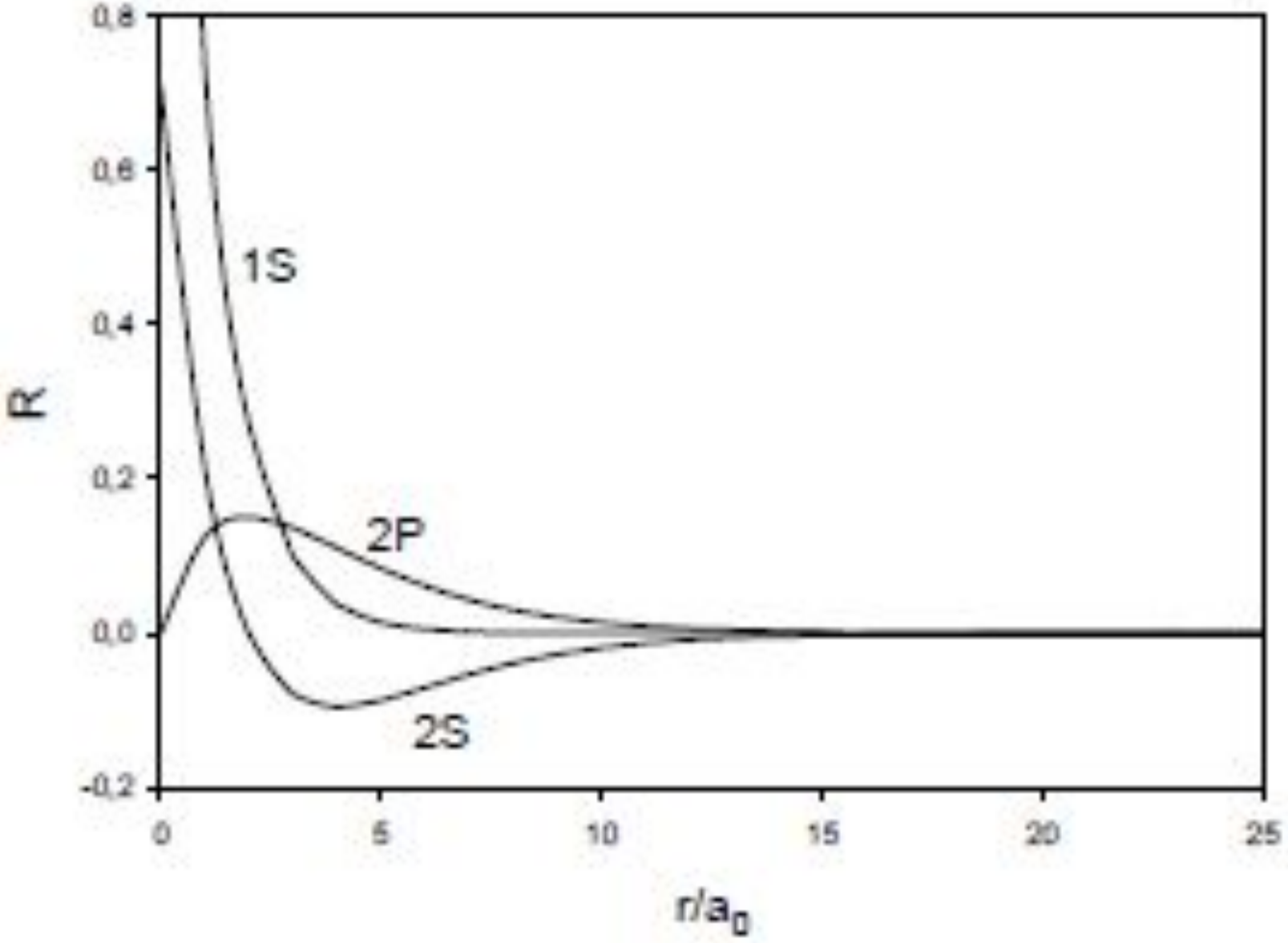
Изменение знака $R(r)$

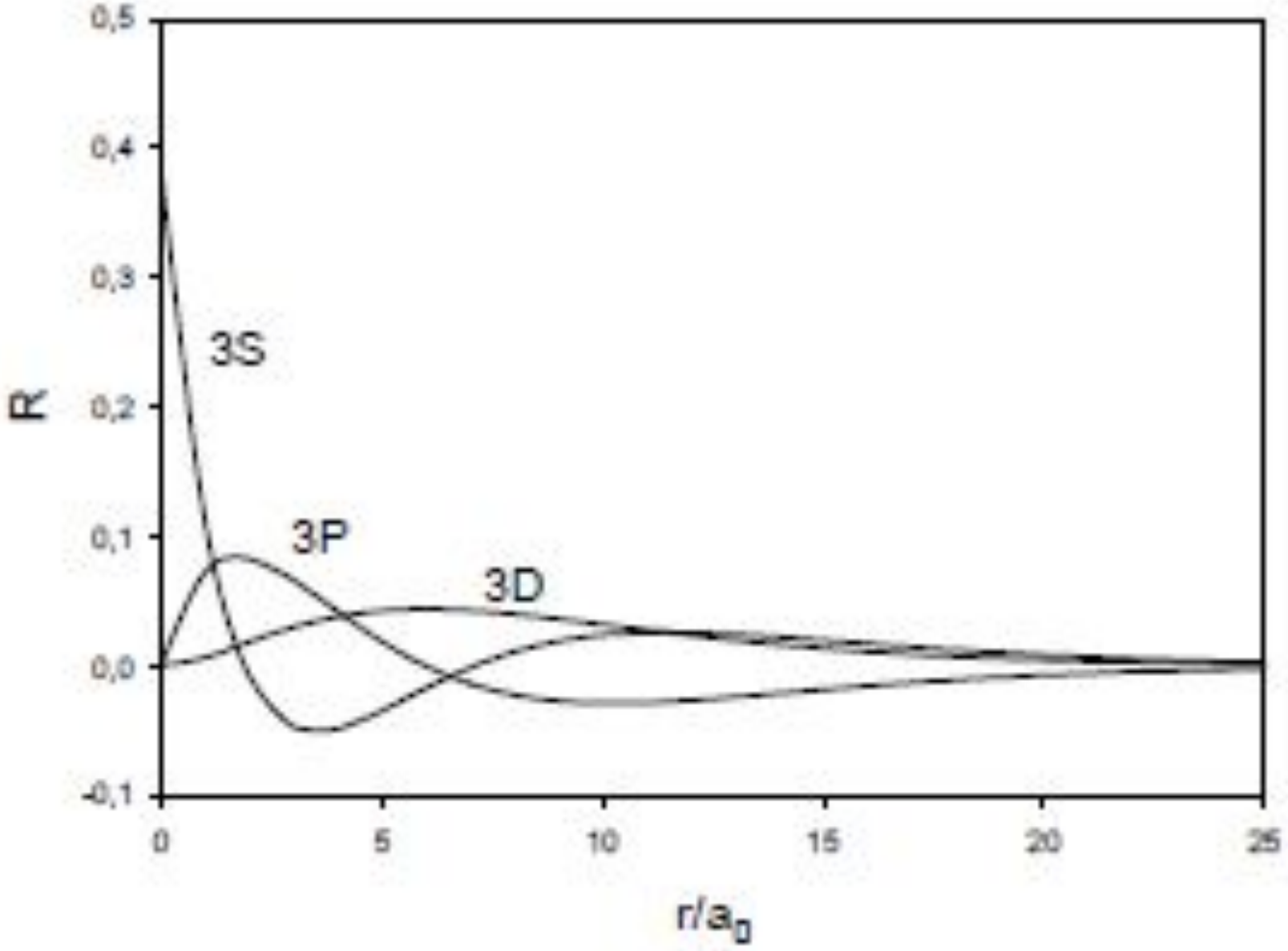
соответствует изменению знака волновой функции.

Точки, в которых радиальная часть обращается в нуль,

называются *узловыми точками* или *узлами*.

Число узлов радиальной части равно $n - l - 1$.


0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
R
1S
2P
2S
0
5
10
15
20
25
r/a0


0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
R
3S
3P
3D
0
5
10
15
20
25
r/a0

Вероятность нахождения электрона в пространстве

между значениями r и $r + dr$ равна:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} |\Psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2 \, r^2 \sin\theta \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \times \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} [Y_{lm}(\theta,\varphi)]^2 \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi =$$

$$= [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr = P_{nl}(r) dr$$

Функцию $P_{nl}(r)$ называют

радиальной функцией распределения.

Вариационный принцип

Суть вариационного метода заключается в следующем. Пусть Ψ_1 – точная волновая функция, отвечающая самому низкому собственному значению E_1 гамильтониана $\hat{H}$. Тогда для любой нормированной функции Ψ справедливо

$$\overline{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq \geq \int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_1 dq = \overline{E}_1$$

В том случае, если аналитическое решение уравнения Шредингера невозможно и, следовательно, Ψ_1 неизвестна, приходится ее заменять так называемой *пробной волновой функцией* Ψ. Каков должен быть ее вид? Ведь чем лучше пробная волновая функция, тем ближе E к истинному значению E_1. Поэтому для придания гибкости пробной волновой функции, вид которой выбирают из общих соображений, в нее вводят варьируемые параметры c_1, c_2, ..., c_n. Величины этих параметров находят из условий

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1,2,\ldots,n$$

Вариационный метод Ритца.

В вариационном методе Ритца пробная волновая функция берется в виде линейной комбинации независимых функций

$$\Psi = \sum_{i=1}^{n} c_i \varphi_i$$

Такой выбор пробной волновой функции оказывается очень удачным по двум причинам. Во-первых, в математике используется понятие полной системы функций φ_i, если любую функцию можно разложить в ряд

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i$$

Итак, предположим, что Ψ не нормирована, а φ_i и φ_j не ортогональны. Тогда по определению средней величины

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi dq}{\int \Psi^* \Psi dq} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \hat{H} \varphi_j dq}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \varphi_i^* \varphi_j dq} = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}}$$

где H_{ij} – матричные элементы гамильтониана, а S_{ij} – матрица интегралов перекрывания функций.

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 0$$

Продифференцируем данное выражение по c_i^*:

$$\sum_j c_j H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0$$

Так как $\partial E / \partial c_i = 0$, то

$$\sum_j c_j H_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0$$

или перепишем в более удобной форме:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0$$

Так как при $c_j = 0$ имеем тривиальное решение, то детерминант

$$\left| H_{ij} - E S_{ij} \right| = 0.$$

Это уравнение называют *секулярным* или *вековым*. Из его решения определяют n значений E_i. Наименьшее соответствует энергии основного состояния, остальные корни представляют собой энергии возбужденных состояний.

Коэффициенты c_j для основного состояния определяют путем подстановки значения E_1 в уравнение (*). А раз известны c_j, значит известна и волновая функция Ψ_1, соответствующая основному состоянию. Для других электронных состояний с энергиями E_2, E_3, ..., E_i аналогичным образом находят соответствующие этим состояниям коэффициенты $c_{j,i}$.

Метод Хартри

Вернемся к проблеме решения уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов. Гамильтониан *n*-электронной системы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<}^{n}\sum_{j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$$

Идея метода самосогласованного поля, предложенная Хартри (1927), заключается в том, что взаимодействие каждого электрона со всеми остальными электронами заменяется его взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и $(n-1)$ электроном. Это позволяет заменить потенциал $(r_{ij})^{-1}$, зависящий от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона. Хартри предложил искать полную волновую функцию в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n)$$

Здесь подстрочные числа соответствуют номеру электронного состояния, а числа в скобках – формальному номеру электрона. Форма представления Ψ, предложенная Хартри, означает, что каждый электрон в атоме движется независимо от движения других электронов. В этом состоит основной недостаток данного метода, т.к. безусловно, движение электронов взаимно коррелированно. Например, если один электрон находится в данной точке пространства, то другой в этой точке находиться не может и, более того, «предпочитает» находиться на другом конце орбитали, атома или молекулы. Погрешность расчета полной энергии, обусловленная неучетом коррелированного движения электронов, получила название *корреляционной энергии*, а сам эффект – *электронной корреляции*.

$$\Psi'' = \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

Постулат об антисимметричности волновой функции требует, чтобы Ψ' отличалась от Ψ'' знаком, однако представление Хартри не обеспечивает выполнения этого требования. Для того чтобы Ψ была антисимметрична, необходимо ее представить в виде линейной комбинации

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1) = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi'' = \Psi_1(2)\Psi_2(1)$$

Постулат об антисимметричности волновой функции требует, чтобы Ψ' отличалась от Ψ'' знаком, однако представление Хартри не обеспечивает выполнения этого требования. Для того чтобы Ψ была антисимметрична, необходимо ее представить в виде линейной комбинации

$$\Psi = \Psi' - \Psi'' = \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1) = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}$$

Джон Слэтер показал, что единственно возможной формой построения полностью антисимметричной волновой функции n-электронной системы из независимых ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов является определитель n-го порядка, который называют *определителем Слэтера*

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \equiv \left| \Psi_1(1) \dots \Psi_n(n) \right|$$

Перестановке двух электронов соответствует перестановка двух столбцов определителя, что приводит к смене его знака. Если два электрона будут иметь совершенно одинаковый набор квантовых чисел n, l, m, m_s, то им будут соответствовать одинаковые строки детерминанта. Такой детерминант равен нулю. Таким образом, представление волновой функции в виде детерминанта Слэтера решает две задачи: разлагает полную волновую функцию Ψ на одноэлектронные и удовлетворяет принципу Паули.

Метод Хартри-Фока.

Владимир Александрович Фок усовершенствовал метод Хартри, представив полную волновую функцию атома в виде детерминанта Слэтера. Нахождение полной энергии системы является несложным, но трудоемким делом, поскольку нужно перебрать всевозможные комбинации всех элементов детерминанта в сочетании с гамильтонианом многоэлектронной системы. Однако, большая часть таких комбинаций вследствие ортонормированности волновых функций равна либо единице, либо нулю.

В общем случае, если подействовать $2n$-электронным гамильтонианом на волновую функцию в виде детерминанта Слэтера, выражение для полной энергии атома примет вид

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dq = 2\sum_{i}^{n} H_i + \sum_{i \neq}^{n} \sum_{j}^{n} (2J_{ij} - K_{ij})$$

Интеграл H_i, называемый *остовным*, представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали Ψ_i и потенциальной энергии притяжения его к ядру. Он умножен на 2, т.к. каждая орбиталь содержит два электрона. Двухэлектронный интеграл J_{ij}, называемый *кулоновским*, представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях Ψ_i и Ψ_j. По той же причине он имеет множитель 2. Наконец, интеграл K_{ij} называется *обменным*.

Пространственные орбитали определяются из условия минимума полной энергии системы с помощью вариационного принципа. Для этого составляется новая функция

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j dq = E - \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \int \Psi_i^2 dq$$

Полная энергия E достигает минимума при условии обращения первой вариации $\delta\Phi$ в нуль:

$$\delta\Phi = \sum_{i}^{n} \delta H_i + \sum_{i\neq}^{n}\sum_{j}^{n} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_{i}^{n} \varepsilon_i \int \delta\Psi_i \, \Psi_i \, dq = 0$$

Численное решение уравнений ССП Хартри-Фока приводит к достаточно точному решению и хорошему воспроизведению свойств многоэлектронных атомов. Основной недостаток состоит в том, что функции Ψ_i не имеют аналитического вида и могут быть получены только в виде таблиц. Из уравнений Хартри-Фока с очевидностью следует, что

$$H_i + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \varepsilon_i$$

т.е. ε_i соответствует полной энергии электрона, находящегося на орбитали Ψ_i. Полная энергия многоэлектронной системы равна сумме полных энергий всех электронов за вычетом энергии межэлектронного отталкивания:

$$E = 2\sum_i^n \varepsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

Если при отрыве электрона с орбитали Ψ_i не происходит изменения волновых функций Ψ_j $(j \neq i)$, то ε_i можно приравнять (с противоположным знаком) к потенциалу ионизации i-ой орбитали, $IP_i = -\varepsilon_i$. Этот результат известен под названием *теоремы Купманса*. Во многих случаях потенциалы ионизации, вычисленные с помощью теоремы Купманса, оказываются хорошим приближением к истинным потенциалам ионизации и поэтому из-за простоты вычислений используются как оценки.

Метод Хартри-Фока может быть реализован по-разному, в зависимости от вида детерминанта Слэтера, т.е. от способа размещения электронов по орбиталям. В более простом варианте системы электронов с противоположными спинами (α и β) эквивалентны, т.е. все электроны спарены, а энергии α и β пары электронов одинаковы. Если два электрона движутся в одной и той же области пространства (или как часто говорят, занимают одну и ту же орбиталь), то у них одинаковая пространственная часть волновой функции и различающаяся спиновая. Система с n орбиталями, таким образом, содержит $2n$ электронов. Это так называемые *закрытые оболочки*, в большинстве случаев соответствующие электронному распределению основного состояния молекул. Для таких систем детерминант Слэтера записывают следующим образом:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1\alpha(1) & \Psi_1\alpha(2) & \Psi_1\alpha(3) & \dots & \Psi_1\alpha(2n) \\ \Psi_1\beta(1) & \Psi_1\beta(2) & \Psi_1\beta(3) & \dots & \Psi_1\beta(2n) \\ \Psi_2\alpha(1) & \Psi_2\alpha(2) & \Psi_2\alpha(3) & \dots & \Psi_2\alpha(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n\beta(1) & \Psi_n\beta(2) & \Psi_n\beta(3) & \dots & \Psi_n\beta(2n) \end{vmatrix}$$

n – число двукратно занятых орбиталей. Метод Хартри-Фока, использующий такую волновую функцию, называется *ограниченным*, ОХФ (в английской транскрипции *restricted Hartree-Fock, RHF*).

Гамильтониан молекулы с N ядрами и n электронами имеет вид

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{1}{M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 -$$

$$-\sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_\alpha e^2}{R_{i\alpha}} + \sum_{i<}^{n}\sum_{j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<}^{N}\sum_{\beta}^{N}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

греческие символы принадлежат ядрам, а римские – электронам.

Приближение Борна-Оппенгеймера

Раздельное рассмотрение движения ядер и электронов возможно пото-му, что массы этих объектов несопоставимы. Даже самое легкое ядро – про-тон в 1836 раз тяжелее электрона. Следовательно, ядра движутся значительно медленнее электронов, которые успевают мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому с хорошей степенью точности можно считать положение ядер фиксированным и рассматривать только движение электронов в поле статичных ядер. Математически это означает, что коорди-наты ядер являются постоянными величинами, входящими в волновую функцию молекулы в качестве параметров.

$$H = T_{я}(R) + T_{э}(r) + V_{яя}(R) + V_{эя}(r,R) + V_{ээ}(r) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2}\sum_a^M \frac{1}{M_a}\nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_i^N \nabla_i^2 +$$

$$+ \sum_a^M \sum_b^M \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\varepsilon_0 R_{ab}} - \sum_a^M \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ai}} +$$

$$+ \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$

a < b, i < j

Индексы i, j относятся к электронам, a, b – к ядрам,

M_a и m – массы ядер и электронов, соответственно,

$\hbar = h / 2\pi$,

h – постоянная Планка, e – заряд электрона,

Z_a , Z_b – атомные номера,

R_{ab} – расстояние между ядрами a и b,

r_{ai} – расстояние между ядром *a* и электроном *i*,

r_{ij} – расстояние между электронами i и j;

$$\Psi(r,R) = \Psi_э(r,R) \cdot \Psi_я(R)$$

При неподвижных ядрах их кинетическая энергия равна нулю. Следовательно, первым слагаемым в операторе Гамильтона для молекулы можно пренебречь. Собственной функцией такого оператора будет электронная волновая функция $\Psi_э(r, R)$, а собственным значением – электронная энергия $E_э$, обусловленная движением n электронов в поле N ядер плюс энергия взаимодействия ядер.

$$\hat{H}_э \Psi_э(r,R) = E_э \Psi_э(r,R)$$

В ходе химической реакции меняется взаимное расположение ядер. Это означает, что для того, чтобы проследить путь химической реакции, необходимо многократно решить электронное волновое уравнение для всех возможных координат R. Электронная энергия в этом случае представляет собой потенциальную энергию при изучении движения ядер, а ее зависимость от ядерных координат называется *поверхностью потенциальной энергии*.

При диссоциации двухатомной молекулы

ППЭ определяется единственной ядерной координатой – расстоянием между атомами. В этом случае, зависимость электронной энергии от R суть потенциальная кривая Морзе. В общем случае, ППЭ представляет собой многомерную (точнее $3n - 5$-мерную) гиперповерхность.

Такое разделение общей проблемы решения уравнения Шредингера на две части часто называют простым *адиабатическим приближением* или *приближением Борна-Оппенгеймера*, которые впервые показали его выполнимость с необходимой степенью точности.

Атомные единицы измерения

Прежде чем решать электронное волновое уравнение полезно принять новые единицы измерения, позволяющие исключить фундаментальные физические константы из этого уравнения. Во-первых, введем новую единицу расстояния – радиус Бора a_0, определяемую выражением

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1\,бор$$

$$1\text{ бор} = 0.52917706 \cdot 10^{-10}\text{ м} = 0.52917706\text{ Å}$$

Другой часто используемой единицей длины в квантовой химии является ангстрем (Å).

Новая единица энергии – *атомная единица* или *Хартри*:

$$1\,Хартри = \frac{e^2}{a_0} = 627.5096\ \ ккал/моль = 2625.500\ \ кДж/моль$$

Метод *молекулярных орбиталей*

в этом методе полная волновая функция молекулы строится из волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле создаваемом остальными электронами и *всеми атомными ядрами*. Тем самым, концепция МО близка к концепции АО с той лишь разницей, что МО являются *многоцентровыми* орбиталями. Несомненным удобством этой концепции является возможность перенесения математического аппарата, развитого для АО, на МО.

Подобно атомным орбиталям, МО представляет собой одноэлектронную функцию, включающую пространственную и спиновую компоненты – спин-орбиталь. Каждая спин-орбиталь характеризуется своим значением энергии, определяющим последовательность заполнения МО в молекуле. Продолжая аналогию, отметим, полная волновая функция молекулы, содержащей $2n$ электронов на n МО, записывается в виде детерминанта Слэтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1\alpha(1) & \varphi_1\alpha(2) & \dots & \varphi_1\alpha(2n) \\ \varphi_1\beta(1) & \varphi_1\beta(2) & \dots & \varphi_1\beta(2n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n\beta(1) & \varphi_n\beta(2) & \dots & \varphi_n\beta(2n) \end{vmatrix}$$

учитывающим требование антисимметрии волновой функции по отношению к перестановке любой пары электронов.

Приближение линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)

В принципе для нахождения одноэлектронных волновых функций МО можно использовать метод Хартри-Фока и получить таблицы их числовых значений подобно тому, как это делается для атома. Недостатком такого подхода кроме отсутствия решения в аналитическом виде являются большие математические трудности расчета волновой функции. Желательно получить аналитическое представление молекулярной орбитали, причем такое, чтобы сохранялась возможность ее модификации в рамках отработанных процедур. Наиболее распространенным приближением к истинной МО является представление *молекулярной орбитали в виде линейной комбинации атомных орбиталей* атомов, составляющих молекулу, т.е.

$$\varphi_i = \sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu}\chi_\nu$$

Уравнения Рутаана

Рассмотрим систему с закрытой оболочкой, состоящей из $2n$ электронов на n молекулярных орбиталях, локализованных на N ядрах атомов. Полная энергия молекулы определяется соотношением

$$E_э = \langle \Psi(r,R) | \hat{\mathrm{H}}_э | \Psi(r,R) \rangle$$

Подставим в это выражение оператор Гамильтона в приближении Борна-Оппенгеймера, а также волновую функцию в виде детерминанта Слэтера, элементами которого являются молекулярные спин-орбитали φ_i. Точно так же, как и для многоэлектронного атома, условие ортонормированности волновых функций позволяет записать выражение для полной энергии молекулы в виде

$$E = 2\sum_{i}^{n} \varepsilon_i - \sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha<}^{N}\sum_{\beta}^{N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

Теперь учтем, что волновые функции МО, входящие в выражения для кулоновского и обменного интегралов, представляют собой линейные комбинации АО, каждая из которых умножена на неизвестный коэффициент разложения $c_{i\nu}$. Коэффициенты находятся с помощью вариационного метода Ритца из условия минимума полной энергии молекулы

$$\frac{\partial E_э}{\partial c_{i\nu}} = 0, \quad (все\ i\ и\ \nu)$$

Повторяя полностью все рассуждения, сделанные при выводе уравнения Хартри-Фока, и применяя вариационный принцип Ритца, придем к уравнениям Рутаана:

$$\sum_{\nu=1}^{N}(F_{\mu\nu}-\varepsilon_i S_{\mu\nu})c_{i\nu}=0, \qquad \mu=1,2,\ldots,N$$

Здесь ε_i – одноэлектронная энергия молекулярной орбитали φ_i, $S_{\mu\nu}$ – элемент $N\times N$ матрицы, называемой *матрицей перекрывания*

$$S_{\mu\nu}=\int \chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1)dq_1,$$

Наконец, $F_{\mu\nu}$ – элемент другой $N\times N$ матрицы, называемой *матрицей Фока*

$$F_{\mu\nu}=H_{\mu\nu}+\sum_{\lambda=1}^{N}\sum_{\sigma=1}^{N}P_{\lambda\sigma}\left[\langle\mu\nu\,|\,\lambda\sigma\rangle-\frac{1}{2}\langle\mu\lambda\,|\,\nu\sigma\rangle\right]$$

В этом выражении $H_{\mu\nu}$ является матричным представлением энергии электрона в поле «голых» ядер:

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^*(1)\hat{H}^{ост}(1)\chi_\nu(1)dq_1, \quad где$$

$$\hat{H}^{ост}(1) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{R_{1\alpha}}$$

Величина <μν|λσ> представляет собой *двухэлектронный интеграл отталкивания*:

$$\langle \mu\nu \mid \lambda\sigma \rangle = \int\int \chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)\chi_\lambda^*(2)\chi_\sigma(2)\cdot dq_1 \cdot dq_2$$

Они умножены на одноэлектронную *матрицу порядков связей* или *матрицу плотности* $P_{\lambda\sigma}$:

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i=1}^{зан} c_{i\lambda}^* \cdot c_{i\sigma}$$

Суммирование ведется по всем занятым электронами МО. Коэффициент два отражает, что каждую молекулярную орбиталь занимают два электрона.

Рассмотрев параметры, входящие в уравнение Рутаана, можем записать выражение для электронной энергии молекулы в следующем виде:

$$E_{ээ} = \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{N}\sum_{\nu=1}^{N} P_{\mu\nu}(F_{\mu\nu} + H_{\mu\nu})$$

Полная энергия молекулы получается прибавлением к $E_{ээ}$ выражения, учитывающего межъядерное отталкивание

$$E_{я} = \sum_{\alpha<}^{N}\sum_{\beta}^{N} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

Уравнения Рутаана являются нелинейными однородными уравнениями относительно неизвестных величин $c_{i\nu}$, так как в эти уравнения входит параметр $F_{\mu\nu}$, зависящий от этих неизвестных коэффициентов. Систему уравнений Рутаана решают с помощью процедуры самосогласования. Сначала задаются начальными коэффициентами $c_{i\nu}^{(0)}$, с помощью которых вычисляют начальное приближение матрицы Фока. Считая на этом этапе, что она не зависит от искомых коэффициентов разложения, получают систему однородных линейных уравнений:

$$\sum_{\nu=1}^{N}(F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu})c_{i\nu} = 0, \qquad \mu = 1,2,\ldots,N$$

Эта система имеет нетривиальные решения, когда ее детерминант равен нулю

$$\left| F_{\mu\nu}^{(0)} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right| = 0.$$

Отсюда находят набор $\varepsilon_i^{(0)}$, подставляя его в предыдущее уравнение, находят $c_{i\nu}^{(1)}$. С помощью этих коэффициентов снова рассчитывают элементы матрицы Фока, затем $\varepsilon_i^{(1)}$. Таким образом, проводят цикл вычислений

$$\ldots \rightarrow c_{i\nu}^{(k)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(k)} \rightarrow \varepsilon_i^{(k)} \rightarrow c_{i\nu}^{(k+1)} \rightarrow F_{\mu\nu}^{(k+1)} \rightarrow \varepsilon_i^{(k+1)} \rightarrow \ldots$$

до тех пор, пока полная энергия и матрица порядков связей для двух последовательных вычислений (итераций) не будут совпадать с заданной точностью.

$$\left| E^{(k)} - E^{(k+1)} \right| \le \xi_E, \qquad \left| P_{\mu\nu}^{(k)} - P_{\mu\nu}^{(k+1)} \right| \le \xi_P,$$

где ξ_E и ξ_P – малые параметры, определяющие условие сходимости решения по полной энергии и матрице плотности соответственно.

Таким образом, решение электронного волнового уравнения методом молекулярных орбиталей в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей требует использование процедуры самосогласования, когда искомые волновые функции МО должна быть согласованы с эффективным полем молекулы, зависящим от этих же функций. Как уже отмечалось выше, такой подход называется методом самосогласованного поля. Соответственно, метод решения уравнения Шредингера, предложенный Рутааном, часто обозначают аббревиатурой ССП МО ЛКАО (SCF MO LCAO).

Количество собственных значений ε_i и соответствующих им собственных функций φ_i равно числу базисных функций N в разложении ЛКАО. Определитель Слэтера для полной волновой функции молекулы строится из $n = N/2$ занятых электронами МО. В минимизации полной энергии участвуют только занятые МО и, так как матричные элементы $F_{\mu\nu}$ зависят только от $P_{\lambda\sigma}$, а порядок связи рассчитывается из волновых функций только занятых орбиталей, только они могут рассматриваться как физически определенные. Незанятые МО, получаемые из уравнений Рутаана, не участвуют в минимизации полной энергии системы, поэтому их соответствие истинным энергетическим уровням молекулы не вполне определенно. Такие уровни называют *виртуальными*.