

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Кафедра квантовой химии

Компьютерное моделирование процессов нанотехнологий.

Лекция 3. Неэмпирические методы расчета строения и свойств молекул и кластеров. Свойства электронной волновой функции. Приближение Борна-Оппенгеймера. Методы Хартри-Фока и Кона-Шэма.

Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. «Многоэлектронный атом».

Цирельсон В.Г. , Бобров М.Ф. «Квантовая химия молекул».

Москва 2007 г.

Методы вычислительной химия наноразмерных систем

**неэмпирическая
квантовая химия**

**молекулярная
механика**

**полуэмпирическая
квантовая химия**

**квантовая
статистическая
механика**

**молекулярная динамика
и метод Монте-Карло**

Приближение независимых частиц. Одноэлектронная модель

Оператор потенциальной энергии электронов:

$$V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}},$$

Точное решение уравнения Шредингера для систем, имеющих более 2-х электронов невозможно, т.к. энергия взаимного отталкивания электронов зависит от координат двух электронов одновременно и переменные разделить невозможно. Это заставляет прибегать к различным приближениям.

Как можно найти волновые функции и уровни энергии неподвижного N-электронного атома, максимально близкие к точным?

Гамильтониан атома с зарядом ядра $Z|e|$ (начало координат на ядре):

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_3(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{V}_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Исключим $\mathbf{V}_{\text{ээ}}$ \longrightarrow $\mathbf{h}_i \chi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad \begin{array}{l} \text{одноэлектронный} \\ \text{гамильтониан} \end{array}$$

Электрон i описывается волновой функцией $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ и имеет энергию ϵ_i

Иначе: поведение каждого электрона не зависит от поведения остальных электронов и описывается некоторой волновой функцией подобно единственному электрону в атоме водорода.

В этом состоит суть приближения независимых частиц.

$\chi_i(\mathbf{r}_i)$ называются одноэлектронными волновыми функциями или орбиталями.

Гамильтониан атома с зарядом ядра $Z|e|$ (начало координат на ядре):

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_3(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{3Я}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{V}_{33}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Исключим \mathbf{V}_{33} \longrightarrow $\mathbf{h}_i \chi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad \begin{array}{l} \text{одноэлектронный} \\ \text{гамильтониан} \end{array}$$

Электрон i описывается волновой функцией $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ и имеет энергию ϵ_i

Иначе: поведение каждого электрона не зависит от поведения остальных электронов и описывается некоторой волновой функцией подобно единственному электрону в атоме водорода.

В этом состоит суть приближения независимых частиц.

$\chi_i(\mathbf{r}_i)$ называются одноэлектронными волновыми функциями или орбиталями.

Полный гамильтониан атома в приближении независимых частиц

$$\mathbf{H} = \sum_1^N \mathbf{h}_i$$

Собственная функция \mathbf{H}
(волновая функция Хартри)

$$\longrightarrow \Psi = \chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_1(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N)$$

Энергия атома

$$\longrightarrow \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N = \mathbf{E}$$

Метод самосогласованного поля

Межэлектронным отталкиванием не пренебрегают, но действие на данный электрон всех остальных электронов заменяют средним полем. Это дает возможность разделить в сферической системе координат переменные в уравнении Шредингера.

Одноэлектронный гамильтониан:

$$\mathbf{h}_i^{\text{ССП}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j, \quad j=1,2,3,\dots,(N-1)$$


Оператор описывает отталкивание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j .

Собственные функции гамильтониана:

$$H = \sum_i^n \mathbf{h}_i^{\text{ССП}} -$$

Орбитальные произведения:

$$\Psi = \chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdots \chi_N(\mathbf{r}_N)$$

Собственные значения

H :

$$E' = \sum_i^n \epsilon_i = \sum_i^n \langle \Psi | \mathbf{h}_i^{\text{ССП}} | \Psi \rangle$$

ϵ_i есть сумма кинетической энергии i -го электрона, потенциальной энергии его притяжения к ядру и средняя потенциальная энергия его отталкивания от остальных электронов.

Отталкивание между электронами i и j учтено дважды:
как среднее по j и среднее по i $\langle \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \right\rangle_{i,j}$.

С учетом этого, полная энергия атома равна:

$$E = E' - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \right\rangle_{i,j} \quad i \neq j$$

Гамильтониан атома должен иметь вид:

$$\mathbf{H} = H - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left\langle \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \right\rangle_{i,j}, \quad i \neq j$$

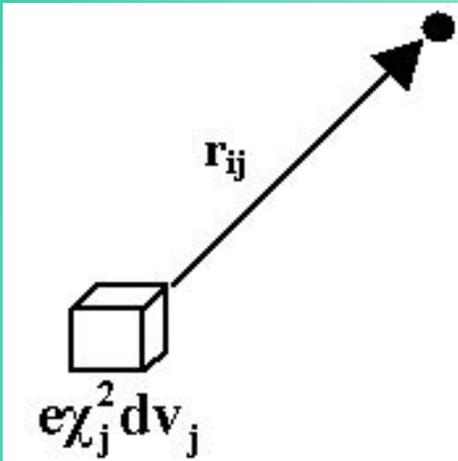
Необходимо решить систему одноэлектронных уравнений с гамильтонианом, включающим усредненное межэлектронное взаимодействие – **систему**

уравнений Хартри. Для этого нужно построить набор операторов, для чего

следует прежде рассчитать усредненные величины $\left\langle \left\langle \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle \right\rangle_j$.

Как это сделать?

Вероятность того, что электрон j с волновой функцией $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ находится в бесконечно малом объеме dv_j , равна $\chi_j^2 dv_j$.



Электрон i в точке, последовательно “пробегающей” все положения в пространстве

Отталкивание электрона i , усредненное по всем положениям электрона j , равно:

$$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dv_j$$

Однако, чтобы вычислить этот интеграл,
волновые функции $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ должны уже быть известны!

Задаются некоторым набором N одноэлектронных функций, максимально

близких к правильным $\chi_j^0(\mathbf{r}_j)$. С их помощью вычисляют интеграл $\left\langle \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right\rangle = e^2 \int \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{v}_j$
и строят оператор $(\mathbf{h}_i^0)_{\text{ССП}}$. Затем решают набор одноэлектронных уравнений

Хартри, возникающий из условия минимума среднего значения

гамильтониана, вычисляемого с волновой функцией Хартри:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + e^2 \sum_{j \neq i} \int \left(\frac{[\chi_j^0(\mathbf{r}_j)]^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{v}_j \right\} \chi_i^1(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i^1(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N$$

Полученные решения $\chi_i^1(\mathbf{r}_i)$ используют, чтобы построить "исправленный"

оператор (\mathbf{h}_i^1)

$(\mathbf{h}_i^1)_{\text{ССП}}$

, вновь решают систему уравнений, но теперь – с (\mathbf{h}_i^1) и т.д.

Этот процесс называется *самосогласованием*, а результирующее поле,

создающее усредненный потенциал в (40), называется *самосогласованным*

Приближение центрального поля

Потенциал дополнительно усредняют по всем направлениям, интегрируя его по углам θ и ϕ :

$$\sum_j^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{j,\theta,\phi} = \frac{e^2}{4\pi} \sum_i \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) r_j^2 \sin\theta_j d\theta_j d\phi_j dr_j$$

Вводимое таким образом **приближение центрального поля** позволяет рассматривать ССП-решения для любого атома как модифицированные решения для одноэлектронного водородоподобного атома с потенциалом $\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Потенциальная энергия зависит только от расстояния до ядра, т.е. сила притяжения к ядру носит центральный характер. Поэтому угловой момент электрона относительно ядра постоянен, а волновая функция является собственной функцией не только гамильтониана, но и операторов квадрата углового момента \mathbf{L}^2 и его проекции L_z .

Переменные в уравнении Шредингера в сферических координатах разделяются, и волновые функции, описывающие состояния электронов атома в r -пространстве (атомные орбитали), имеют вид:

$$\chi(\mathbf{r}) = N(n,l) R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

где $N(n,l)$ – нормировочный множитель, $R_{nl}(r)$ и $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – радиальная и угловая части волновой функции, n , l и m – главное, орбитальное и магнитное квантовые числа, соответственно.

Атомные орбитали и их характеристики

Решение радиального уравнения

Шредингера

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial R}{\partial r} + \frac{2Z}{ra_0} - \frac{l(l+1)}{r^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

конкретный вид которого возник после разделения переменных в сферических координатах, дает точное значение нормированной радиальной функции $R_{n,l}$ для водородоподобного атома:

$$R_{nl}(r) = -N_{Znl} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^l e^{-\frac{Zr}{na_0}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$$

где N_{Znl} – нормировочный множитель, зависящий от Z , n и l ;

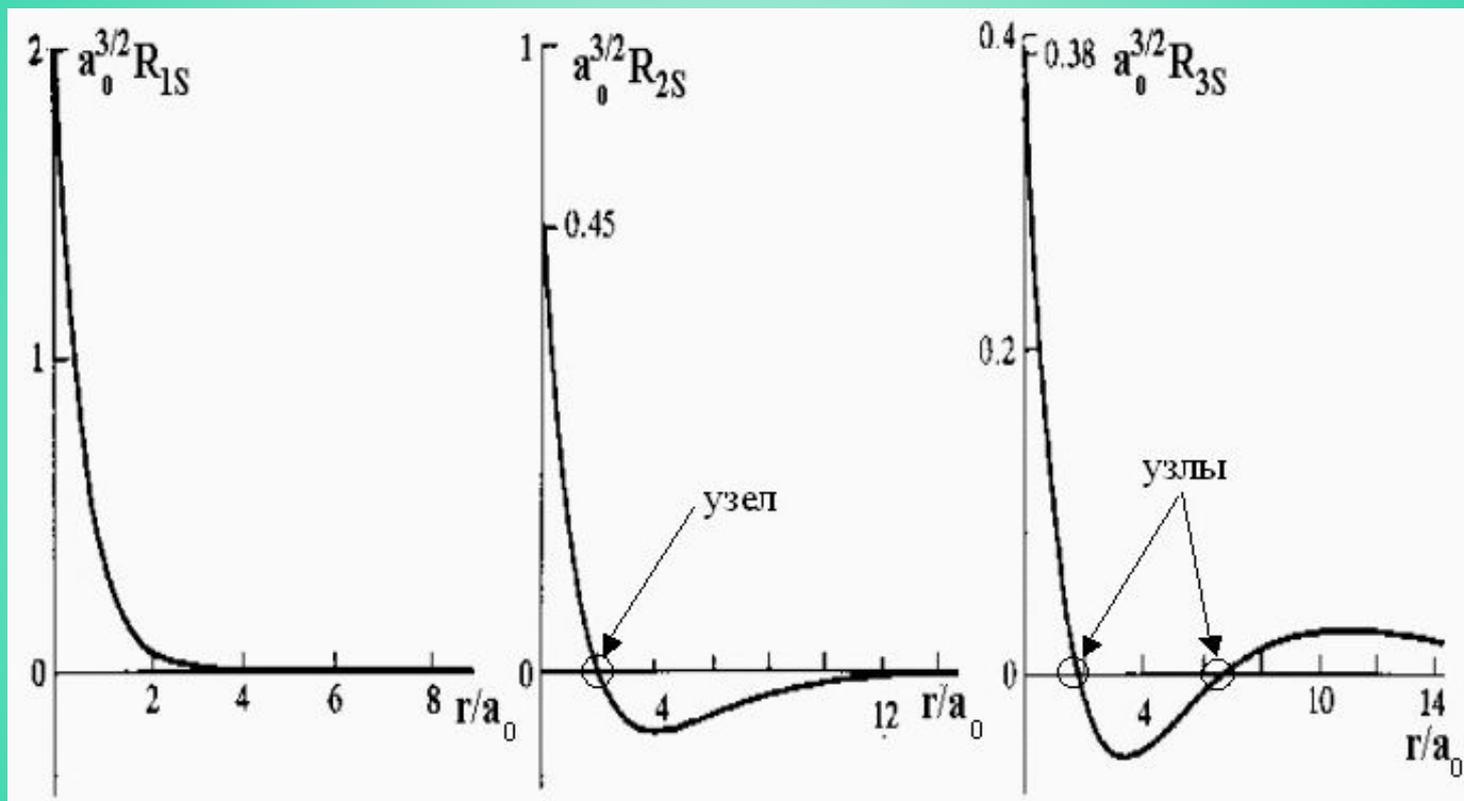
$L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)$ – присоединенные полиномы Лягерра,

$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ – радиус Бора.

Радиальные нормированные функции водородоподобных атомов $R_{n,l}(r)$

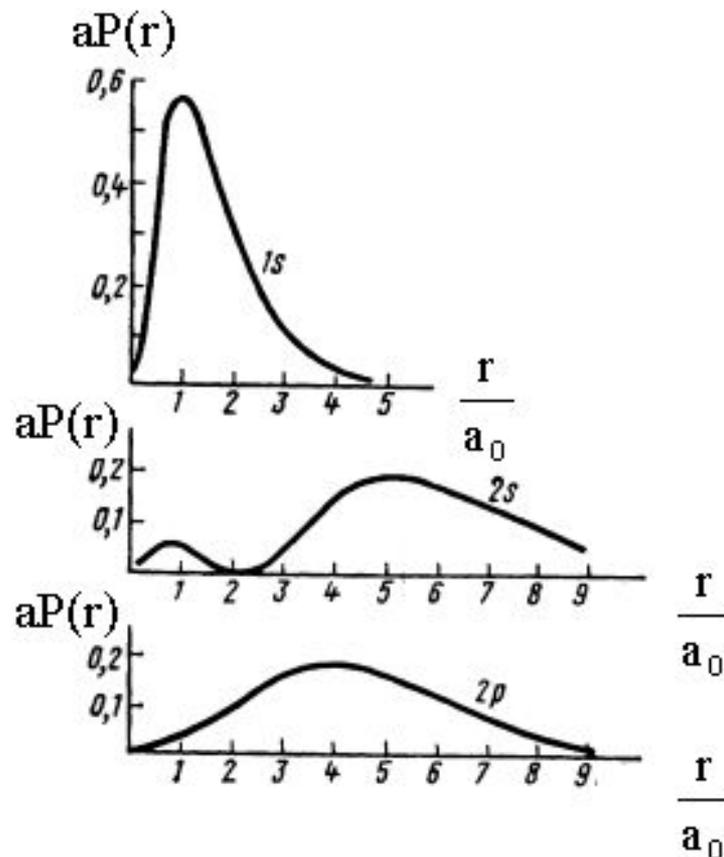
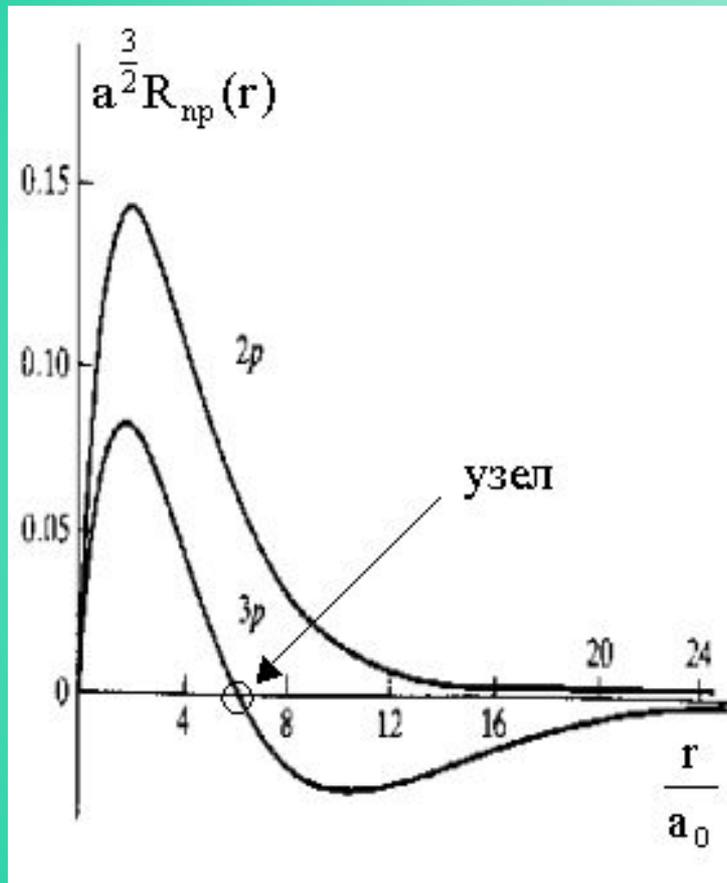
n	l	$R_{n,l}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2 r^2}{27a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2 r^2}{6a_0^2} \right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{\frac{7}{2}} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$

Радиальные составляющие 1s (а), 2s (б), 3s (в) орбиталей атома водорода



Радиальные составляющие
2p и 3p орбиталей атома водорода

Радиальные функции распределения
атома водорода



Основные свойства радиальных функций.

1) Как следствие свойств полиномов Лягерра радиальные функции с различными n и l ортогональны.

2) Имеются точки (поверхности), где функции $R_{n/l}(r)$ обращаются в нуль; они называются узловыми точками (поверхностями) или просто узлами. Вероятность найти электрон в узле равна нулю. Радиальные функции с $(n=1, l=0)$, $(n=2, l=1)$, $(n=3, l=2)$ и т. д. не имеют узловых точек; функции с $(n=2, l=0)$, $(n=3, l=1)$ и т.д. имеют одну узловую точку; функция с $(n=3, l=0)$ – две узловые точки. Таким образом, число узлов радиальной функции равно числу квантовых чисел n и l . Вероятность нахождения электрона в пространственном слое между значениями r и $r+dr$ равна:

$$P_{n/l}(\mathbf{r})dr = |R_{n/l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = |R_{n/l}(r)|^2 r^2 dr$$

Функция $P_{n/l}(r)$, определяющая плотность вероятности нахождения электрона в слое dr на расстоянии r от ядра, называется радиальной функцией распределения. Приравнявая нулю производную $P_{n/l}$ по r , можно найти наиболее вероятное положение электрона на соответствующей орбитали. Для основного состояния атома водорода это расстояние равно радиусу Бора a_0

4) Вблизи ядра электрон-ядерный потенциал $V_{эя}$ (9) становится неопределенным из-за стремления знаменателя к нулю. Чтобы волновая функция на ядре была конечна (как это имеет место для функций s -типа), необходимо, чтобы ее радиальная часть удовлетворяла асимптотическому условию

$$\left(\frac{\partial R}{\partial r} \right)_{r \rightarrow 0} = - \left(\frac{Z}{a_0} \right) R_{r \rightarrow 0}$$

5) На больших расстояниях от ядра атомная орбиталь зависит от расстояния как

$$R(r) \sim \exp[-\sqrt{2I_1}r],$$

где I_1 – первый потенциал ионизации.

Угловые функции $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – собственные функции оператора квадрата углового момента L^2 – описывают в сферических координатах (θ, ϕ) угловую зависимость вероятности нахождения электронов в центральном поле атома. Это комплексные ортонормированные функции - сферические гармоники:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{(2l+1)(1-|m|)!}{4\pi(1+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\phi),$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$; $P_l^{|m|}$ – присоединенные полиномы Лежандра.

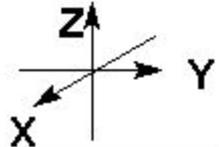
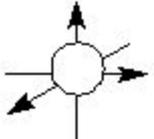
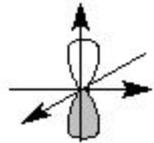
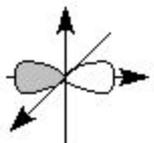
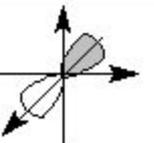
Действительные комбинации сферических гармоник:

$$Y_{lm+} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{lm} + Y_{l-m}],$$

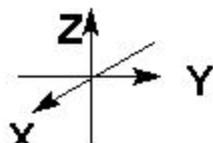
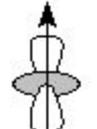
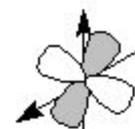
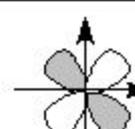
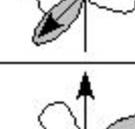
$$Y_{lm-} = - \left(\frac{i}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{lm} - Y_{l-m}], \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots$$

Действительные угловые функции имеют простую интерпретацию в декартовых координатах. Для них, также как и для радиальных функций, характерно наличие узлов и узловых плоскостей, число которых равно l . Узлы полной атомной орбитали $\chi(\mathbf{r})$ определяются узлами её радиальной и угловой составляющих.

Угловые части волновой функции атома, обладающего центральным полем

l	m_{\pm}	Y_{lm}	Линейная комбинация	Обозначение	
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	-	s	
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$	-	p_z	
1	-	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{11} + Y_{1-1})$	p_y	
1	+	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{11} - Y_{1-1})$	p_x	

Угловые части волновой функции атома, обладающего центральным полем

l	m_{\pm}	Y_{lm}	Линейная комбинация	Обозначение	
2	0	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	-	d_z^2	
2	+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \cos \varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{2-1} + Y_{21})$	d_{xz}	
2	-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin 2\theta \sin \varphi$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1})$	d_{yz}	
2	+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2})$	$d_{x^2-y^2}$	
2	-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2})$	d_{xy}	

Обозначения орбиталей с различными угловыми зависимостями

l	0	1	2	3	4	5
СИМВОЛ	s	p	d	f	g	h

Графическое представление угловых частей $2p$ орбиталей атома водорода: а) – с помощью поверхности, ограничивающей 90% электронной плотности ($2p_z$); б) – с помощью изолиний ($2p_x$).

