

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Физический факультет

**Р.Р. Валиев**

# **КВАНТОВАЯ ХИМИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ**

**Учебное пособие**

Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2018

УДК 531.1/2(075.8)

ББК 22.2я73

В49

**Валиев Р.Р.**

**В49** Квантовая химия в спектроскопии. – Томск : Издательский Дом  
Томского государственного университета, 2018. – 144 с.

**ISBN 978-5-94621-678-4**

В пособии приведены краткие сведения из электронной и ядерной спектроскопии молекул. Дано квантово-химическое описание молекул. Рассмотрены методы квантовой химии и приведены примеры вычисления спектроскопических свойств молекул с помощью вычислительных методов квантовой химии в программных пакетах Firefly, Gamess-US и Gaussian.

Настоящее учебное пособие будет полезно магистрантам и аспирантам, специализирующимся в области физики молекул, спектроскопии и квантовой химии.

УДК 531.1/2(075.8)

ББК 22.2я73

***Рецензенты:***

*В.Н. Черепанов*, доктор физико-математических наук, профессор;

*А.Я. Фрейдзон*, кандидат химических наук, научный сотрудник

ISBN 978-5-94621-678-4

© Валиев Р.Р., 2018

© Томский государственный университет, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ОБЛАСТИ СПЕКТРОСКОПИИ</b> .....	7
<b>1. Классификация спектров</b> .....	7
1.1. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ИЗЛУЧЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ .....	7
1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПО СВОЙСТВАМ ИЗЛУЧЕНИЯ И КВАНТОВЫХ СИСТЕМ .....	9
<b>2. Вероятности переходов</b> .....	11
2.1. СПОНТАННЫЕ И ВЫНУЖДЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ .....	11
2.2. ДИПОЛЬНОЕ И МУЛЬТИПОЛЬНОЕ ИЗЛУЧЕНИЯ .....	13
2.3. СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ .....	15
<b>3. Ширины спектральных линий и их интенсивность</b> .....	15
3.1. ЕСТЕСТВЕННАЯ ШИРИНА И СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТУР .....	15
3.2. ТЕПЛОВОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ .....	17
3.3. ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА .....	18
<b>4. Краткая характеристика вращательных, колебательных и электронных спектров</b> .....	19
4.1. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ .....	20
4.1.1. Двухатомные молекулы .....	21
4.1.2. Симметричный ротатор .....	23
4.1.3. Ассиметричный ротатор .....	23
4.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ .....	23
4.2.1. Двухатомные и линейные многоатомные молекулы .....	24
4.2.2. Симметричный и ассиметричный ротаторы .....	25
4.3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ .....	24
4.3.1. Двухатомные молекулы. Спектры поглощения и рассеяния .....	25
4.3.2. Колебательно-вращательная спектроскопия .....	26
4.3.3. Многоатомные молекулы .....	27
4.4. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ .....	27
4.5. СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА .....	30
4.6. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ .....	32
<b>Используемая литература</b> .....	33
<b>ЧАСТЬ II. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ</b> .....	34
<b>1. Молекулярный гамильтониан и виды молекулярных движений</b> .....	34
1.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА-ОППЕНГЕЙМЕРА. ОПЕРАТОР НЕАДИАБАТИЧНОСТИ .....	34
1.2. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ И ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ .....	35
1.3. ГАМИЛЬТониАН ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ .....	40
1.4. РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕРЦБЕРГА-ТЕЛЛЕРА И ЭФФЕКТЫ ЯНА-ТЕЛЛЕРА .....	43
1.5. ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ. ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА .....	46
1.6. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ .....	45
1.6.1. Внутримолекулярные и межмолекулярные электронные переходы .....	48
1.6.2. Краткая теория электронных переходов в молекулах .....	49
1.7. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ .....	51

<b>2. Электронный гамильтониан и метод Хартри-Фока</b> .....	50
2.1. ОРБИТАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ.....	50
2.2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД.....	52
2.3. МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА.....	53
2.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯ.....	56
2.5. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ.....	60
2.6. МЕТОД МО ЛКАО. УРАВНЕНИЯ РУТААНА.....	60
2.7. БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ.....	59
<b>3. Методы учета электронной корреляции</b> .....	61
3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ.....	61
3.2. ПРАВИЛА СЛЕЙТЕРА.....	62
3.3. КЛАСТЕРНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ДЛЯ УЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ.....	63
3.4. МЕТОДЫ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАЗМЕРНАЯ СОГЛАСОВАННОСТЬ.....	70
3.5. УРАВНЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ.....	67
3.6. УРАВНЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ НА УРОВНЕ ТЕОРИИ CCSD.....	68
3.6.1. Электронный гамильтониан во вторичном квантовании и его нормальная форма.....	73
3.6.2. Уравнение CCSD для энергий.....	73
3.6.3. Уравнение CCSD для кластерных амплитуд.....	74
3.7. МЕТОД КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.....	71
3.7.1. Общая схема.....	76
3.7.2. Приближение замороженного остова.....	77
3.8. МЕТОД MCSCF (МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ).....	72
3.9. МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ.....	77
3.10. МЕТОД ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.....	78
3.10.1. Электронная плотность.....	83
3.10.2. Обобщенная электронная плотность.....	84
3.10.3. Теоремы Хоэнберга-Кона и метод Кона-Шама.....	86
3.10.4. Теорема Рунге-Росса и метод TDDFT.....	87
<b>4. Электрические и магнитные свойства молекул</b> .....	83
4.1. КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ.....	83
4.1.1. Электрические и магнитные моменты молекул.....	88
4.1.2. Потенциальная энергия в электрических и магнитных полях.....	90
4.1.3. Индуцированные моменты.....	92
4.1.4. Молекулярные электрические и магнитные поля.....	93
4.1.5. Тензор спин-спинового взаимодействия ядер.....	93
4.1.6. Молекулярное вращение.....	94
4.1.7. Временно-зависимые поля.....	95
4.2. КВАНТОВОЕ РАССМОТРЕНИЕ.....	90
4.2.1. Уравнение Дирака.....	95
4.2.2. Разделение компонент.....	98
4.2.3. Молекулярный электронный гамильтониан.....	99
4.2.4. Теория возмущений.....	99
4.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИИ ОТКЛИКА.....	101
4.3.1. Функция линейного отклика в статическом случае.....	101
4.3.2. Уравнения линейного отклика.....	102
4.3.3. Метод связанного возмущения на уровне теории Хартри-Фока.....	103

4.3.4. Вычисление временно-зависимых молекулярных свойств .....	105
4.3.4.1. Квазиэнергия.....	105
4.3.4.2. Функция линейного отклика во временно-зависимом случае .....	106
4.3.4.3. Динамическая электрическая поляризуемость.....	107
4.3.5. Вычисления временно-зависимых параметров с использованием конкретных методов квантовой химии .....	108
4.3.5.1. Временно-зависимый метод Хартри-Фока .....	109
4.3.5.2. Динамическая поляризуемость .....	110
4.3.5.3. Обобщение .....	112
<b>5. Теория симметрии .....</b>	<b>106</b>
5.1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП .....	106
5.1.1. Симметрия и операции симметрии молекул .....	112
5.1.2. Сопряженные классы, представления точечных групп и характеры .....	107
5.2. ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУППЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ .....	110
5.2.1. Группа полной симметрии гамильтониана .....	116
5.2.2. Матричные элементы и их анализ .....	118
5.2.3. Расщепление энергетических уровней или снятия вырождения.....	119
<b>Литература .....</b>	<b>114</b>

**ЧАСТЬ III. ПРИМЕРЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ  
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
МОЛЕКУЛ .....**

.....	121
<b>1. Гауссовские базисные наборы .....</b>	<b>115</b>
1.1. БАЗИСНЫЙ НАБОР STO-3G .....	115
1.2. P-MNG – ВАЛЕНТНО РАСЩЕПЛЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ .....	118
1.3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ. 6-31G(D,P).....	121
1.4. ДИФФУЗНЫЕ ФУНКЦИИ. 6-31++G .....	122
1.5. ДРУГИЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ.....	123
<b>2. Оптимизация геометрии молекулы и основные колебательные частоты .....</b>	<b>123</b>
<b>3. Электронные спектры .....</b>	<b>125</b>
3.1. СИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ.....	125
3.2. ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА .....	127
<b>4. Колебательные спектры молекул .....</b>	<b>130</b>
<b>5. Рамановские спектры молекул.....</b>	<b>132</b>
<b>6. ЯМР спектры .....</b>	<b>134</b>
<b>7. Электронная и спиновая плотности .....</b>	<b>135</b>
<b>8. Континуальные модели растворителя .....</b>	<b>138</b>
<b>9. Спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия в молекулах.....</b>	<b>139</b>
<b>10. Фотофизические характеристики .....</b>	<b>141</b>
<b>11. Общие выводы.....</b>	<b>142</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Главной задачей спектроскопии является исследование свойств и характеристик уровней энергии и квантовых переходов между ними молекул, атомов и других квантовых систем на основе изучения их спектров. Благодаря этому достигается информация о строении молекул, атомов и вещества в целом. Вычислительные методы квантовой химии играют здесь одну из наиболее важных ролей среди методов теоретической спектроскопии. При этом некоторые свойства молекул можно определить как исходя из экспериментальных методов спектроскопии, так и путем вычисления методами квантовой химии. Однако, имеются физико-химические свойства молекул и атомов, которые можно определить только путем вычисления методами квантовой химии (ароматичность, «темные квантовые состояния», стерические эффекты и т.д.). Поэтому полное представление о физико-химических свойствах молекул и их методах исследования можно получить, изучая теоретическую спектроскопию наряду с методами квантовой химии.

В данном учебном пособии приведены общие сведения из области спектроскопии молекул и атомов в первой ее части. Вторая часть посвящена теоретическому описанию свойств молекул и атомов. Приведено описание методов квантовой химии и даны формулы, которые обычно используются при вычислении физико-химических свойств молекул. Третья часть содержит примеры вычислений спектроскопических свойств молекул в программных квантово-химических пакетах. В конце каждой части приведен список, используемой литературы, который рекомендуется к прочтению для более углубленного понимания изложенного материала.

# ЧАСТЬ I. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ОБЛАСТИ СПЕКТРОСКОПИИ

## 1. Классификация спектров

### 1.1. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ИЗЛУЧЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ

Схема стационарных энергетических уровней молекулы или атома показана на рис. 1. Совокупность квантовых (электронных, колебательных, вращательных) переходов с нижних уровней (1, 2, 3) на верхние дает спектр поглощения, а с верхних на нижние (4, 5, 6) приводит к спектру излучения. Каждый из переходов характеризуется частотой перехода и вероятностью. Рассматриваемые спектры наблюдаются при определенных условиях и характеризуются заданием частот спектральных линий (полос) и распределением их интенсивностей. В качестве примера показаны электронные спектры поглощения и излучения молекулы хлорофилла *a* на рис. 2.

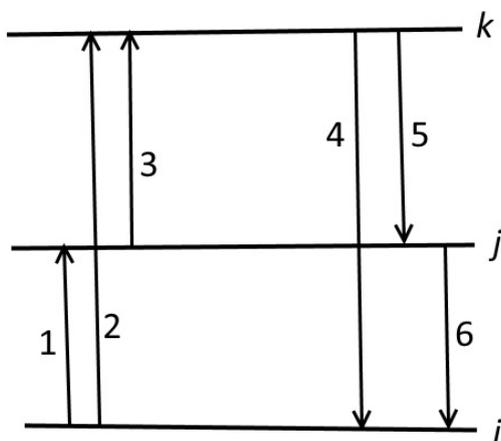


Рис. 1. Энергетическая схема уровней и квантовых переходов в молекуле или атоме

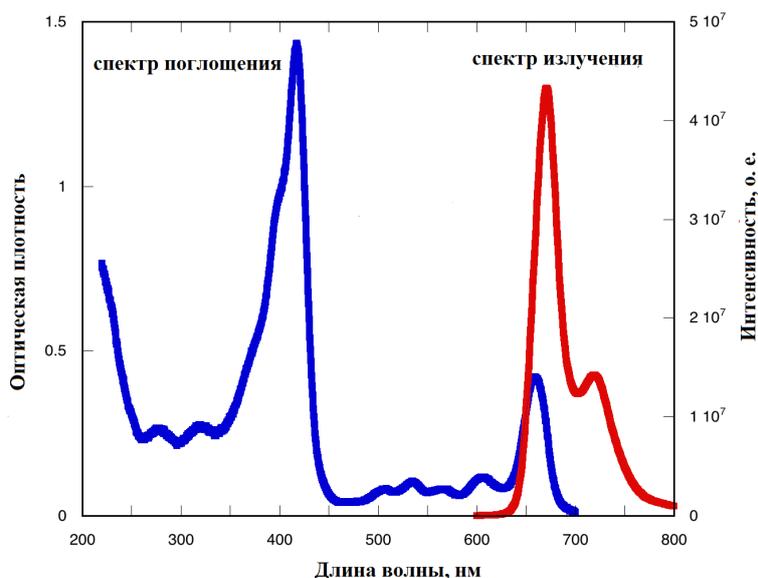


Рис. 2. Электронные спектры поглощения и излучения молекулы хлорофилла *a*

Интенсивности в спектрах зависят от вероятностей отдельных квантовых переходов и от числа систем (атом или молекула) в различных стационарных состояниях (заселенности). При этом спектры излучения могут быть заметно разнообразны в зависимости от заселенности уровней. Заселенность уровней и вид спектров зависит главным образом от того находится ли система в термодинамическом равновесии. В случае термодинамического равновесия заселенность уровней убывает с увеличением энергии по закону Максвелла-Больцмана (экспонента):

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_l \exp(-E_l/kT)}, \quad (1)$$

где  $N_i$  – среднее число частиц в состоянии  $i$ ,  $E_i$  – энергия частицы в состоянии  $i$ ,  $N$  – полное число частиц в системе,  $l$  – индекс суммирования по всем состояниям системы  $j$ ,  $T$  – температура, а  $k$  – константа Больцмана. При низких температурах заселен только основной уровень  $i$  (на рисунке 1), а при высоких температурах заселяются возбужденные уровни (уровни  $j$ ,  $k$  на рисунке 1), и наблюдается поглощение с этих уровней (переход 3 на рис. 1) и затем излучение (тепловое или температурное испускание). Важно отметить, что температурное испускание зависит главным образом от температуры и в случае равновесия излучения с веществом (условие: каждый испущенный фотон поглощается этим же веществом) определяется только температурой. Когда же в системе излучение не находится в равновесии с веществом, то спектры теплового испускания зависят также от рода вещества и его состояния. Однако, температура и здесь является главным фактором. Если вещество не находится в термодинамическом равновесии, то заселенности уровней зависят от условий возбуждения и могут сильно отличаться от заселенностей при термодинамическом равновесии.

Важно отметить, что спектры поглощения обычно изучают при определенной температуре и в термодинамическом равновесии, а спектры испускания изучают в неравновесных условиях. В последнем случае используют разные способы возбуждения (оптические и электрические). При этом условия возбуждения наиболее просты при оптическом возбуждении, так как такое возбуждение можно проводить излучением известного спектрального состава. Когда оптическое возбуждение заканчивается, то наблюдается послесвечение (нетепловое). Можно измерить длительность и закон затухания послесвечения. Испускание или послесвечение, имеющее малую длительность, называется флуоресценцией, а большую – фосфоресценцией. В целом послесвечение называется люминесценцией.

При оптическом возбуждении с основного уровня с наименьшей энергией ( $i$ ) на возбужденные уровни ( $j$ ,  $k$ ), частоты линий испускания меньше или равны частотам линий поглощения. Такое излучение называется стоксовым. В противном случае излучение (не с основного уровня) называется антистоксовым. К примеру, на рис. 2 спектр излучения хлорофилла  $a$  является стоксовым, так как первая полоса спектра излучения лежит в длинноволновой области спектра по сравнению с первой полосой спектра поглощения.

Важно также отметить, что при оптическом возбуждении излучение может рассеиваться, а не только поглощаться. При этом меняется и направление распространения излучения. Если частота излучения не меняется, то такое рассеяние называют релеевским. Интенсивность такого рассеяния пропорциональна  $\lambda^{-4}$ , где  $\lambda$  – длина волны рассеиваемого излучения. Хорошим примером релеевского рассеяния является рассеяния излучения Солнца в атмосфере Земли. Синий диапазон электромагнитного излучения имеет меньшую длину волны по сравнению с зеленой и красной частью электромагнитного спектра. Поэтому синие лучи лучше рассеиваются и небо окрашено в голубой или синий цвет.

Если частота рассеиваемого излучения меняется, то такое рассеяние называют комбинационным или рамановским. На рис. 3 приведен вращательный рамановский спектр спектра  $^{15}\text{N}_2$ . В середине показана лазерная линия, слева антистоксовы линии, а справа стоксовы линии.

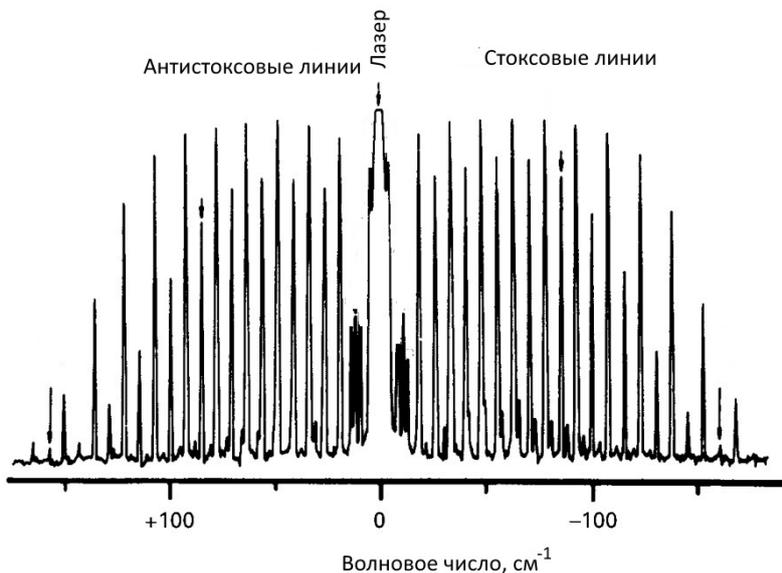


Рис. 3. Вращательный рамановский спектр  $^{15}\text{N}_2$

## 1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИИ ПО СВОЙСТВАМ ИЗЛУЧЕНИЯ И КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

Спектроскопию можно подразделять на области по свойствам излучения, а также по свойствам квантовых систем. Обычно выделяют гамма-спектроскопию (энергия фотонов, миллионы эВ), рентгеновскую спектроскопию (десятки тысяч эВ), оптическую (несколько эВ) и радиоспектроскопию (доли эВ). В этом пособии в основном будет уделено внимание оптической спектроскопии, которая разделяется на ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную. Отметим, что в радиоспектроскопию входят микроволновая спектроскопия и собственно радиочастотная спектроскопия. Для понимания приведенной классификации приведена шкала электромагнитных волн на рис. 4. Важно отметить, что в радиочастотной области энергетические уровни находятся очень близко, в области гамма-излучения они наоборот очень далеко отстоят друг от друга.

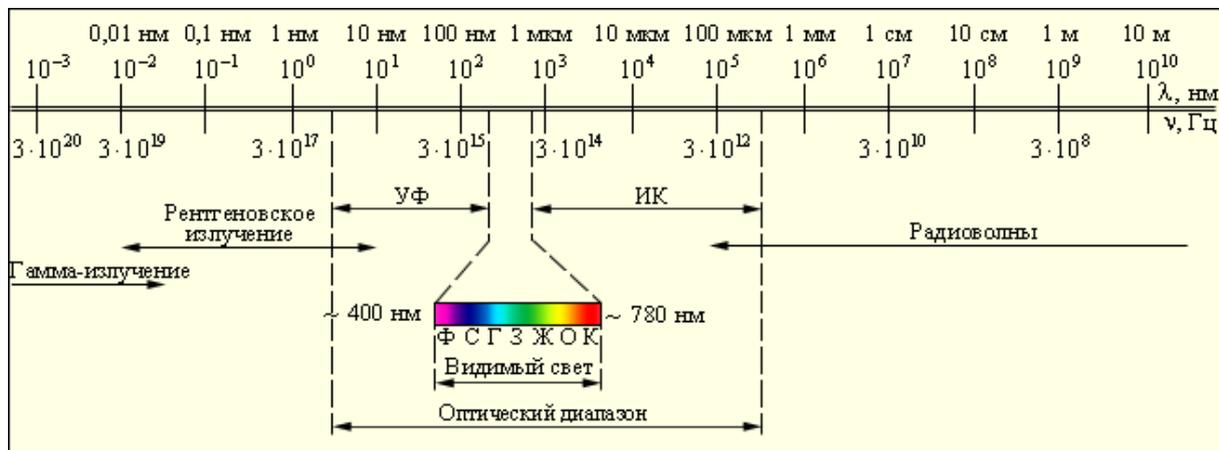


Рис. 4. Шкала электромагнитных волн

Очевидно, что для получения спектров и их анализов в различном диапазоне энергий электромагнитного излучения используются разные экспериментальное оборудование и методы. В табл. 1 приведена краткая классификация спектроскопии и оборудование, которое используется для получения спектров в различном диапазоне.

Т а б л и ц а 1

**Оборудование и методы для изучения различных областей спектра**

Область спектра	Диапазон эВ	Источники излучения	Дифракционные элементы	Датчик излучения
Радиочастотная	$< 1,2 \cdot 10^{-5}$	Излучающие радиоконтур	Изменение частоты контура	Радио-схема
Микроволновая	$1,2 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-3}$	Клистроны, магнетроны, лампы обратной волны и т.д.	Изменение частоты клистрона	Кристалльный диод
Инфракрасная	$1,2 \cdot 10^{-3} - 1,65$	Термоизлучатели	Решетки, интерферометры	Фотоэлементы, кристаллический диод, термопара
Видимая	1,65–3,10	Газовый разряд, люминесцентные источники	Призмы, решетки, интерферометры	Фотоэлементы, фотоумножители
Ультрафиолетовая	3,10–124		Решетки, интерферометры	
Рентгеновская	$> 124$	Рентгеновские трубки	Решетки, кристаллы	Фотоэлементы, ионизационные камеры

Таким образом, для получения спектров необходим источник излучения, изучаемое вещество, дифракционный элемент для разложения излучения на спектральные линии и их фиксация датчиком. При этом стоит отметить, что интерферометры, используемые в качестве дифракционного элемента, дают лучшее разрешение для спектральных линий в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областей по сравнению с призмами и дифракционными решетками. Интерферометры позволяют регистрировать спектры не по интенсивности отдельных спектральных линий, как в случае использования призм и решеток, а по отклику в пространственной области. Другими словами, фиксируется не длина волны, а разность хода интерферирующих волн, а уже потом разность хода с помощью обратного преобразования Фурье преобразуется в спектры с набором длин волн и интенсивностей полос. С помощью подвижного зеркала интерферометра можно контролировать разность хода излучения (источника в случае спектров поглощения или излучения, прошедшего через образец в случае спектров поглощения) и тем самым, позволяя более точно фиксировать отдельные спектральные линии. В случае призм и решеток разрешение спектров полностью определяется разрешающей способностью призмы или решетки.

Еще одна классификация спектроскопии возможна по природе вещества. Различают ядерную спектроскопию, атомную, молекулярную и спектроскопию конденсированных сред. В настоящей работе рассматриваются только атомная и молекулярная спектроскопия, поэтому дается характеристика только этим направлениям. Классификацию молекулярной и атомной спектроскопии дадим по величинам энергии электронных уровней и переходам между ними.

1. Электронные уровни связаны с движением электронов. Переходы между электронными уровнями внутренних электронов (оболочек) с энергиями связи равным десяткам тысяч эВ дают рентгеновские спектры. В свою очередь переходы между уровнями внешних электронов (оболочек) в атомах и молекул с энергиями связи порядка нескольких эВ дают спектры в видимой и ультрафиолетовой области.

2. Колебательные уровни молекул связаны с колебательными движениями ядер в молекуле около равновесных положений. Частоты колебаний измеряются в диапазоне

от 0,025 эВ до 0,5 эВ. Переходы между такими уровнями дают спектры в инфракрасной области электромагнитного излучения.

3. Вращательные уровни молекул связаны с вращательным движением. Обычно для рассмотрения вращательного движения молекулы используют модель твердого тела, в которой длины связи в молекулах рассматриваются жесткими и неизменными. Разности энергий между вращательными уровнями составляют сотые доли эВ для легких молекул и сотысячные эВ для тяжелых молекул.

4. В молекулах также имеются расположенные очень близко электронные уровни, связанные с наличием у электрона спина. Такие уровни называются уровнями тонкой структуры и их энергия составляет сотысячные доли эВ для легких атомов и десятые доли для тяжелых атомов и молекул.

5. Выделяют также очень близкорасположенные уровни энергии, связанные с наличием у ядер спинов – уровни сверхтонкой структуры. Разности энергий этих уровней составляют от десятиллионных до сотысячных эВ.

6. Во внешнем магнитном поле уровни энергий могут расщепляться. Такие уровни (расщепленные) называются уровнями магнитной структуры. Расщепляются электронные, вращательные уровни и уровни сверхтонкой структуры. Расщепление электронных уровней равно десятитысячных долей эВ, вращательных десятиллионных долей эВ. Расщепление уровней энергий в магнитном поле называют эффектом Зеемана для слабых магнитных полей и эффектом Пашена-Бака для сильных магнитных полей.

7. Расщепляться уровни могут и в электрическом поле. Такие расщепленные уровни называются уровнями электрической структуры. Расщепляются электронные и вращательные уровни молекул, которые обладают дипольным электрическим моментом. Величина расщепления электронных уровней может составлять десятитысячные и тысячные эВ, а вращательных миллионные доли эВ. Расщепление уровней энергий в электрическом поле называют эффектом Штарка.

## 2. Вероятности переходов

### 2.1. СПОНТАННЫЕ И ВЫНУЖДЕННЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Квантовые переходы между состояниями, показанные на рисунке 1 могут иметь разную квантовую вероятность и быть трех видов: спонтанными (излучение) и вынужденными (поглощение и излучение). На рис. 5 показаны более наглядно три вида квантовых переходов.



Рис. 5. Три вида квантовых переходов в квантовых системах

Пусть через  $N_j$  обозначена заселенность возбужденного состояния, а через  $N_i$  основного. Частота электронного перехода между ними равна:  $\nu_{ji} = \frac{1}{h}(E_j - E_i)$ . Введем следующие величины для характеристики вероятностей электронных переходов:

$$Z_{ji}^{(em)} = A_{ji}N_j, \quad (2)$$

$$Z_{ij}^{(ab)} = B_{ij}N_i\rho(\nu), \quad (3)$$

$$Z_{ji}^{(in)} = B_{ji}N_j\rho(\nu). \quad (4)$$

Величины  $Z_{ji}^{(em)}$ ,  $Z_{ij}^{(ab)}$  и  $Z_{ji}^{(in)}$  являются числом спонтанно испущенных за единицу времени фотонов, числом поглощенных за единицу времени фотонов за счет действия излучения с плотностью  $\rho(\nu)$  и числом испускаемых за единицу времени в результате воздействия излучения плотности соответственно. Коэффициенты  $A_{ji}$ ,  $B_{ij}$  и  $B_{ji}$  называются коэффициентами Эйнштейна. В формулах (2)–(4) предполагается, что процессы испускания фотонов не зависят от концентрации частиц (низкая концентрация). Плотность излучения равна  $\rho(\nu) = n(\nu)h\nu$ , где  $n(\nu)$  – число фотонов частоты  $\nu_{ij}$ . Важно также отметить, что вынужденное испускание фотона происходит только в направлении распространения падающего на частицу фотона, а спонтанное испускание фотона может происходить в любом направлении. Процессы вынужденного поглощения и испускания являются обратными друг к другу и их коэффициенты Эйнштейна связаны:

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji}, \quad (5)$$

где в формулу (5) входят степени вырождения соответствующих уровней.

Важно характеристикой является также и время жизни возбужденных квантовых состояний, которая непосредственна, связана с коэффициентами Эйнштейна. Оценим ее.

Пусть имеется  $N_{j0}$  возбужденных частиц в начале времени  $t=0$ . В силу того, что происходят спонтанные переходы, убыль числа возбужденных частиц будет равна:

$$-(dN_j)_i = Z_{ji}^{(em)} dt = A_{ji}N_j dt. \quad (6)$$

Важно еще раз отметить, что величина  $A_{ji}$  не зависит от времени и поэтому в любой заданный момент времени вероятность испускания фотона частицей одна и та же, независимо от того когда эта частица была возбуждена. Полная убыль заселенности будет равна:

$$-dN_j = \sum_i Z_{ji}^{(em)} dt = (\sum_{ji} A_{ji})N_j dt = A_j N_j dt. \quad (7)$$

В формуле (7) под индексом  $i$  уже понимается все квантовые состояния, расположенные энергетически ниже состояния  $j$ . Из формулы (7) легко получить закон убывания возбужденных частиц со временем:

$$N_j = N_{j0} e^{-A_j t}. \quad (8)$$

Отметим, что разные частицы имеют различное время жизни в возбужденном состоянии. Поэтому вводят среднюю продолжительность жизни:

$$\tau_j = 1/A_j. \quad (9)$$

Коэффициент  $A_j = 1/\tau_j$  показывает также среднее число фотонов, испускаемых частицей за единицу времени.

## 2.2. ДИПОЛЬНОЕ И МУЛЬТИПОЛЬНОЕ ИЗЛУЧЕНИЯ

Вероятности, рассмотренные в предыдущем параграфе, могут быть связаны с такими величинами как электрические и магнитные моменты переходов. В классической физике такие величины определяют амплитуды изменения электрического и магнитного момента системы. Кроме того, изменения этих моментов связано с излучением или поглощением электромагнитного излучения. При этом в зависимости от класса изменяющихся моментов получаются различные виды излучения. Такую классификацию можно перенести и в квантовую физику. Рассмотрим вначале излучение, связанно с изменением электрического дипольного момента.

Известно, что энергия излучения (в единицу времени, испускаемая во всех направлениях) простейшей системы гармонического осциллятора (закон изменения координаты положения  $r = a \cos(\omega t + \varphi)$ ) равна:

$$\mathcal{W} = \frac{q^2 \omega^4}{3c^3} a^2, \quad (10)$$

где  $a$  – амплитуда колебаний осциллятора с зарядом  $q$ , а  $\omega$  – его циклическая частота колебаний. В формуле (10) произведено усреднение по времени (функции косинуса). Формулу (10) можно переписать с использованием амплитуды дипольного момента ( $D_0$ ):

$$\mathcal{W} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} D_0^2. \quad (11)$$

Выражение (11) справедливо для любых систем зарядов, так как в него входит общее выражение для диполя. Кроме того, формулу (11) можно формально применить в квантовой области и получить значение коэффициента Эйнштейна (только  $D_0$  надо заменить на  $2D_{ji}$ , так как мы рассматриваем только спонтанное излучение):

$$A_{ji}^{elec} = \mathcal{W} / h \nu_{ji} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3} D_{ji}^2. \quad (12)$$

Произведем теперь грубую оценку коэффициента Эйнштейна и времени жизни возбужденных состояний по формуле (12). Для этого, возьмем в качестве заряда – заряд электрона, длины – 1 ангстрем и фиолетовую границу 3,1 эВ:

$$A_{ji} \approx 1.15 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}.$$

Формулу (12) можно обобщить на случай вырожденных уровней:

$$A_{j\alpha, i\beta} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3} D_{j\alpha, i\beta}^2, \quad (13)$$

где  $\alpha = 1, 2, \dots, g_i$ , а  $\beta = 1, 2, \dots, g_k$  – степени вырождения соответствующих уровней. Тогда в случае вырожденных состояний  $A_{ji}$  получается усреднением по начальному состоянию и суммированию по конечному состоянию.

С использованием принципа детального равновесия (число испущенных квантов равно числу поглощенных при термодинамическом равновесии) можно выразить и коэффициент  $B_{ij}$ :

$$A_{ji} = \frac{8\pi h \nu^3 g_i}{c^3 g_j} B_{ij}. \quad (14)$$

Стоит также отметить, что классический  $\vec{D}_{i\alpha, k\beta}$  является вектором, поэтому он имеет направление в пространстве. Поэтому, можно представить, что происходит коле-

бание гармонического осциллятора вдоль этого направления с частотой  $\nu_{ik}$  и амплитудой  $D_{i\alpha, k\beta}$ .

Помимо дипольного излучения можно рассмотреть магнитное и квадрупольное. Энергию излучения любой системы зарядов можно представить в виде ряда слагаемых, каждое из которых связано с изменением определенного момента системы. Наиболее интенсивным вкладом является дипольное излучение, описываемое формулой (11), обусловленное изменением дипольного момента. Квадрупольное и магнитно-дипольное слагаемые являются более слабыми, чем электрически дипольное. В этой связи отметим, что формула (11) корректна для описания излучения произвольной системы зарядов только в том случае, когда размеры системы пренебрежимо малы по сравнению с расстояниями, на которых рассматривается излучение. Она верна также, когда длина волны электромагнитного излучения больше, чем характерный размер излучающей системы. С точки зрения физики пренебрежение данными членами и ограничение только дипольным излучением означает то, что в теории пренебрегается явлением запаздывания электромагнитной волны. В действительности заряд движется и до рассматриваемой точки электромагнитная волна доходит с разной фазой в зависимости от положения заряда. Для систем у которых, размеры не бесконечно малы по сравнению с длиной волны данный эффект необходимо учитывать. Он приводит к включению в формулу (11) магнитно-дипольного и квадрупольного вклада, а также других более слабых.

Оценим порядок интенсивностей таких излучений. Магнитно дипольное излучение является следствием изменения магнитного дипольного момента системы. В принципе для данного вида излучения энергия, испускаемая в единицу времени во всех направлениях может быть описана также формулой (12):

$$A_{ji}^{mag} = W / h \nu_{ji} = \frac{64\pi^4 \nu_{ji}^3}{3hc^3} \mu_{ji}^2, \quad (15)$$

где уже появляется магнитный дипольный момент перехода ( $\mu_{ji}$ ). Можно рассмотреть отношение коэффициентов электрически и магнитно дипольных излучений:

$$A_{ji}^{mag} / A_{ji}^{elec} = \mu_{ji}^2 / D_{ji}^2. \quad (16)$$

Используя оценки для дипольного момента как в предыдущем случае, а для магнитного момента используя оценку порядка магнетона Бора (электронный магнитный момент), получим:

$$A_{ji}^{mag} / A_{ji}^{elec} \approx 4 \cdot 10^{-6}. \quad (17)$$

Поэтому в большинстве случаев (если нет специфических условий) достаточно ограничиться только электрическим дипольным излучением, так как магнитно-дипольное излучение почти в миллион раз слабее электрически дипольного.

Для квадрупольного момента оценку коэффициента Эйнштейна произвести сложнее. Квадрупольный момент является тензором второго ранга и содержит девять составляющих, а энергия квадрупольного излучения содержит уже производные по квадрупольному моменту и поэтому она пропорциональна  $\nu_{ik}^6$ . Для коэффициента Эйнштейна можно записать:

$$A_{ji}^{quadr} = \frac{32\pi^4 \nu_{ji}^5}{5hc^5} Q_{ji}^2, \quad (18)$$

где  $Q_{ji}^2$  – есть квадрупольный момент перехода. По порядку квадрупольный момент перехода, как правило, сравним с магнитно-дипольным моментом.

## 2.3. СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Как было уже показано вероятности квантовых переходов можно связать с излучением классического осциллятора. Если рассматривать свободный классический осциллятор, то при излучении электромагнитного излучения он будет терять свою энергию, и его колебания будут затухать. Известно, что амплитуда затухающего колебания убывает со временем по показательному закону, и соответственно и энергия также:

$$U = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 a_0^2 e^{-\gamma_0 t}, \quad (19)$$

где в формулу входит коэффициент затухания –  $\gamma_0$ . Если теперь учесть, что  $-\frac{dU}{dt}$  есть нечто иное как энергия излучения гармонического осциллятора во всех направлениях и она равна –  $\mathcal{W}$  (10), то получим

$$-\frac{dU}{dt} = \frac{q^2 \omega^4}{3c^3} a^2. \quad (20)$$

Решая (20), можно найти выражение для коэффициента затухания:

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 q^2 v^2}{3m_e c^3}. \quad (21)$$

Важно, что  $\gamma_0$  не зависит от амплитуды и начальной энергии. Сравнение двух формул (19) и (8) показывают, что при  $\gamma_0 = A$  они в принципе идентичны. Формула (8) описывает квантовый случай – распад возбужденных частиц, а формула (19) классический случай – потерю энергии классического осциллятора со временем. В квантовом случае, энергия уменьшается порциями, а в классическом случае непрерывно. Отметим, что в действительности вероятность  $A_{ji}$  отличается от  $\gamma_0$ . Поэтому удобно вести величину, называемую силой осцилляторов, которая количественно характеризуют это отличие:

$$f_{ji} = \frac{A_{ji}}{\gamma_0} = \frac{3m_e c^3}{8\pi^2 e^2 v^2} A_{ji}. \quad (22)$$

Величина  $f_{ji}$  является безразмерной и очень удобна для характеристики вероятностей переходов. Ее также можно выразить и через моменты переходов:

$$\begin{aligned} f_{ji}^{dip} &= \frac{8\pi^2 m_e}{\hbar e^2} v \cdot (D_{ji})^2; \\ f_{ji}^{mag} &= \frac{8\pi^2 m_e}{\hbar e^2} v \cdot (\mu_{ji})^2; \\ f_{ji}^{quadr} &= \frac{12\pi^4 m_e}{5\hbar e^2 c^2} v^3 \cdot (Q_{ji})^2; \end{aligned} \quad (23)$$

## 3. Ширины спектральных линий и их интенсивность

### 3.1. ЕСТЕСТВЕННАЯ ШИРИНА И СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОНТУР

В действительности каждый уровень энергии имеет определенную ширину. Поэтому каждая линия в спектре имеет уширение:

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_j + \Delta E_i. \quad (24)$$

В силу того, что система в возбужденном состоянии находится некоторое время  $\tau$  (время жизни возбужденного состояния), то неопределенность в энергии этой системы из соотношения неопределенностей определяется, как:

$$\Delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_i}. \quad (25)$$

Переходя в частотный диапазон и записывая выражение (25):

$$\Delta \nu_{ij} = \Delta \nu_j + \Delta \nu_i \sim \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right). \quad (26)$$

Уширение в (26) называется естественным, так как связано с фундаментальной причиной свойством мира. Формулу (26) можно переписать через коэффициенты Эйнштейна:

$$\Delta \nu_{ij} = \Delta \nu_j + \Delta \nu_i \sim \frac{1}{2\pi} (A_i + A_j). \quad (27)$$

Для времен жизни порядка  $10^{-8}$  с оценка  $\Delta \nu_{ij} / \nu_{ij}$  дает ничтожно малую величину по сравнению с абсолютной величиной частоты. Важно также отметить, что время основного квантового уровня системы бесконечно при отсутствии воздействий. Поэтому для квантовых переходов с основного уровня на возбужденные уровни ширина спектральной линии определяется только шириной возбужденного уровня.

Естественное уширение спектральной линии приводит к определенному ее спектральному контуру. Точные выражения для формы контура можно получить только в рамках теории квантовой электродинамики. Однако, используя аналогию между классическим и квантовым осцилляторами, можно описать спектральный контур. Напомним, что амплитуда затухающего классического осциллятора убывает по закону:

$$r = a_0 e^{-\gamma_0 t / 2} \cos(2\pi \nu_0 t) = (a_0 / 2) e^{-\gamma_0 t / 2} e^{i\omega_0 t}. \quad (28)$$

Затухающие колебание уже не является монохроматическим и может быть представлено с помощью преобразований Фурье в виде наложения колебаний с различными частотами и амплитудами. Применим интегральное преобразование Фурье к (28) получим:

$$\begin{aligned} r(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} r dt = \frac{r_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\gamma_0 t / 2} dt = \\ &= \frac{r_0}{2\pi} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma_0 / 2} \end{aligned} \quad (29)$$

Квадрат (29) есть квадрат амплитуды, и он связан прямой пропорциональностью с интенсивностью:

$$I \sim a^2(\nu) = a^2(\nu_0) \left( \frac{\gamma_0}{2} \right)^2 \frac{1}{4\pi^4 (\nu - \nu_0)^2 + \left( \frac{\gamma_0}{2} \right)^2}. \quad (30)$$

Функция интенсивности (30) представлена на рис. 6. Очень часто спектральную полосу характеризуют ее полушириной  $\Delta \nu_0$ . Она представляет собой частоту, при которой интенсивность убывает вдвое. Легко из выражения (30) получить данное значение  $4\pi^2 (\nu - \nu_0)^2 = \left( \frac{\gamma_0}{2} \right)^2$  или

$$\Delta \nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi}. \quad (31)$$

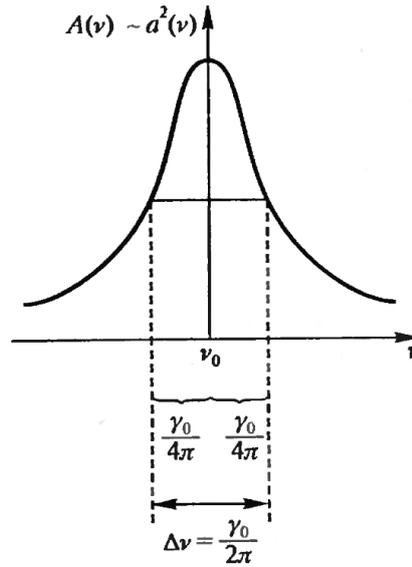


Рис. 6. Спектральный контур

### 3.2. ТЕПЛОВОЕ УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

В реальности частицы движутся и взаимодействуют и это приводит к дополнительному уширению спектральных линий помимо естественного. Для характеристики контура спектральной линии удобно вести функцию:

$$\varphi(\nu) = \frac{I(\nu)}{I(\nu_0)}, \quad (32)$$

где  $I(\nu_0)$  соответствует максимальной интенсивности в полосе. Одним из вкладов в уширение спектральной линии является движение частиц, которое приводит к эффекту Доплера или зависимости частоты от скорости частицы:

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{V}{c} \cos \alpha = \nu_0 \frac{V_z}{c}. \quad (33)$$

В формуле (33) ось  $z$  является направлением, в котором излучается фотон, а  $V$  – скорость частицы. Очевидно, что частицы движутся с разными скоростями в системе, и поэтому в результате мы имеем совокупность частот в некотором спектральном интервале. Такой вид уширения называется Доплеровским. Если система находится в тепловом равновесии, то используя закон распределения Максвелла по скоростям частиц и выражение (33) можно показать, что интенсивность:

$$I(\nu) \sim \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{mc^2}{kT} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}\right\} \quad (34)$$

и тогда

$$\varphi_{\text{dopler}}(\nu) = e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}; \beta = \frac{mc^2}{2kT\nu_0^2}. \quad (35)$$

Из (35) легко получить полуширину:

$$e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2} = 1/2; \quad \Delta\nu = 2(\nu - \nu_0) = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{Mc^2} \ln 2}. \quad (36)$$

Доплеровское уширение играет важную роль, когда отсутствует или маловероятно взаимодействие между частицами (только упругое соударение) в разреженных газах

и т.д. При высоких плотностях главный вклад в уширение спектральных линий вносит взаимодействие между частицами. Вывод выражений для уширения благодаря взаимодействию между частицами достаточно сложный, поэтому ограничимся только общими рассуждениями. Частицы движутся и взаимодействуют. Если среднее время столкновения между частицами равно  $\tau$ , и каждое столкновение приводит к изменению состояний частиц, то можно показать, что уширение в этом случае можно оценить следующим образом:

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1}. \quad (37)$$

Если доплеровское уширение является неоднородным, то рассмотренное здесь уширение за счет соударений можно рассматривать как однородное.

### 3.3. ЗАКОН БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

В эксперименте количественную характеристику поглощения света веществом измеряют величиной – поглощением или пропусканием. При этом речь идет о характеристике при определенной длине волны. Если интенсивность падающего излучения равна  $I_\lambda^0$ , а прошедшего через вещество излучения равно  $I_\lambda$ , то в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера (часто его просто называют законом Бугера) пропускание  $T(\lambda)$  и поглощение  $A(\lambda)$  равны:

$$\begin{aligned} T(\lambda) &= I_\lambda / I_\lambda^0; \\ A(\lambda) &= -\lg T(\lambda) = \lg(I_\lambda^0 / I_\lambda) \end{aligned} \quad (38)$$

Поглощение  $A(\lambda)$  (еще называют оптической плотностью) во многих случаях подчиняется закону:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)lc, \quad (39)$$

где  $\varepsilon(\lambda)$  – молярный коэффициент поглощения или коэффициент экстинкции, который измеряется в л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В это выражение также входит  $c$  – концентрация (л<sup>-1</sup>·моль) поглощательных частиц и  $l$  – длина поглощательного слоя в см. Отметим, что закон (39) не применим при достаточно больших концентрациях поглощательных частиц. В последнем случае говорят, что наблюдают нелинейное поглощение.

Экспериментально поглощение еще характеризуют коэффициентом поглощения:

$$a(\lambda) = A(\lambda)/l, \quad (40)$$

который, в случае отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера можно записать через дифференциальные формы.

Как правило, спектры поглощения строят в единицах длин волн по горизонтали и коэффициентах экстинкции по вертикали (интенсивность). Пример электронного спектра поглощения показан на рис. 7.

Полезным является связь коэффициента экстинкции с силой осциллятора в практическом применении:

$$f = \frac{4.32 \cdot 10^{-9}}{n} \int \varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu}, \quad (41)$$

где  $\bar{\nu}$  – волновое число в см<sup>-1</sup>, а  $n$  – коэффициент отражения. В большинстве случаев хорошей аппроксимацией интеграла в (41) является выражение:

$$\int \varepsilon(\bar{\nu})d\bar{\nu} = \varepsilon_{\max} \Delta\bar{\nu}_{1/2}, \quad (42)$$

где  $\varepsilon_{\max}$  – интенсивность в максимуме полосы, а  $\Delta\bar{\nu}_{1/2}$  – полуширина линии. Погрешность вычисления интеграла с помощью формулы (42) составляет не более 6%.

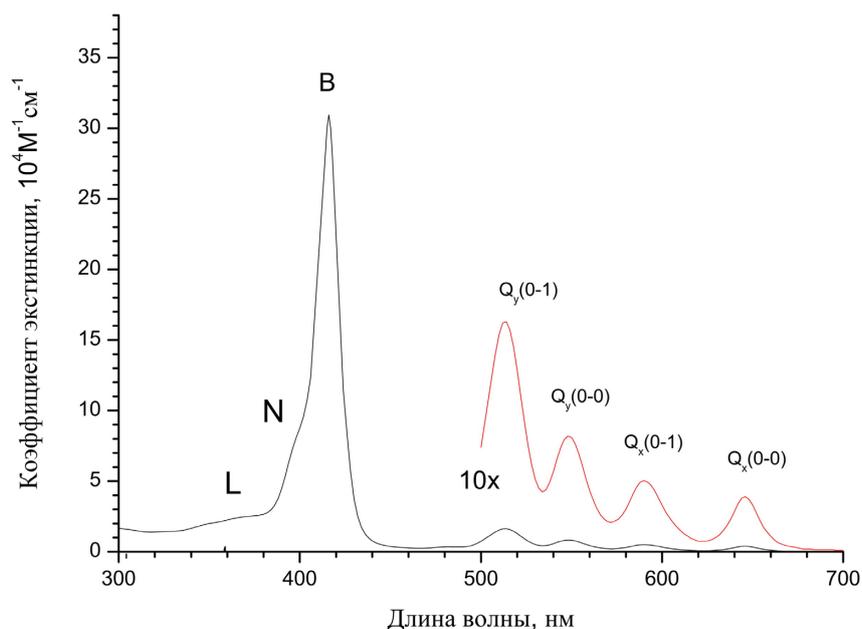


Рис. 7. Электронный спектр поглощения порфина

#### 4. Краткая характеристика вращательных, колебательных и электронных спектров

Приближенно полную энергию свободной молекулы можно представить в виде суммы колебательной, вращательной и электронной частей. На рисунке 8 приведены уровни энергии молекулы при таком разделении движений. Как видно из рисунка 8, вращательные уровни имеют наименьшую энергию, а электронные наибольшую энергию. Возможны переходы как между вращательными уровнями в рамках одного электронного или колебательного состояния, а также между разными. Поэтому говорят об электронно-колебательном переходе, электронно-колебательно-вращательном и т.д. Мы рассмотрим каждую часть в отдельности. При этом вращательные и колебательные спектры рассмотрим очень кратко, а электронным уделим большую часть, так как именно последние широко моделируются в рамках методов квантовой химии.

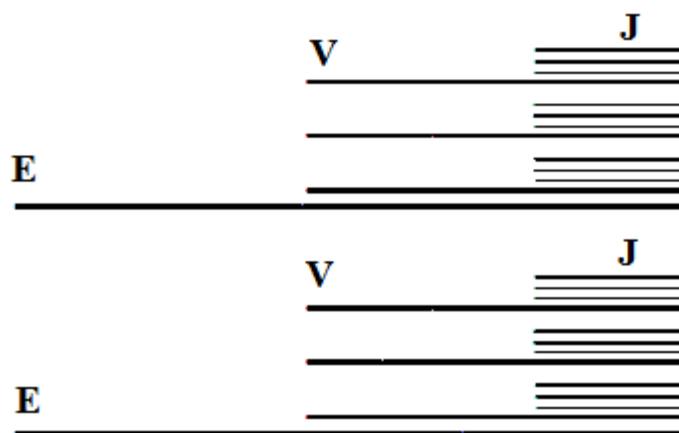


Рис. 8. Условное соотношение уровней энергий (E – электронные, V – колебательные и J – вращательные) в молекулах

## 4.1. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Вращательные спектры связаны с вращательным движением молекулы. Известно, что важной характеристикой вращательного движения является момент инерции:

$$I = \sum_i m_i \bar{r}_i^2, \quad (43)$$

где  $m_i$  и  $\bar{r}_i$  – масса и радиус-вектор  $i$ -й частицы. Хорошо известно, что в пространстве имеются оси вращения относительно которых, момент инерции максимален (обычно обозначают осью  $c$  и момент инерции –  $I_c$ ) и минимален (ось  $a$  и момент –  $I_a$ ). Кроме того перечисленные оси вращения или инерции являются перпендикулярными друг к другу. Выбирая третью ось перпендикулярную к ним обеим (ось  $b$ ) получим систему, состоящую из трех осей, которые называются главными. В зависимости от соотношения между ними производят классификацию вращательного движения. Ниже даются примеры на рисунке 9.

1) Симметричный вытянутый ротатор:  $I_c = I_b > I_a$ : CNH, CH<sub>3</sub>I.

Выделяют еще сплюснутый ротатор:  $I_c > I_b = I_a$ : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

2) Сферический ротатор:  $I_c = I_b = I_a$ : CH<sub>4</sub>.

3) Ассиметричный ротатор:  $I_c \neq I_b \neq I_a$ : CH<sub>2</sub>O.

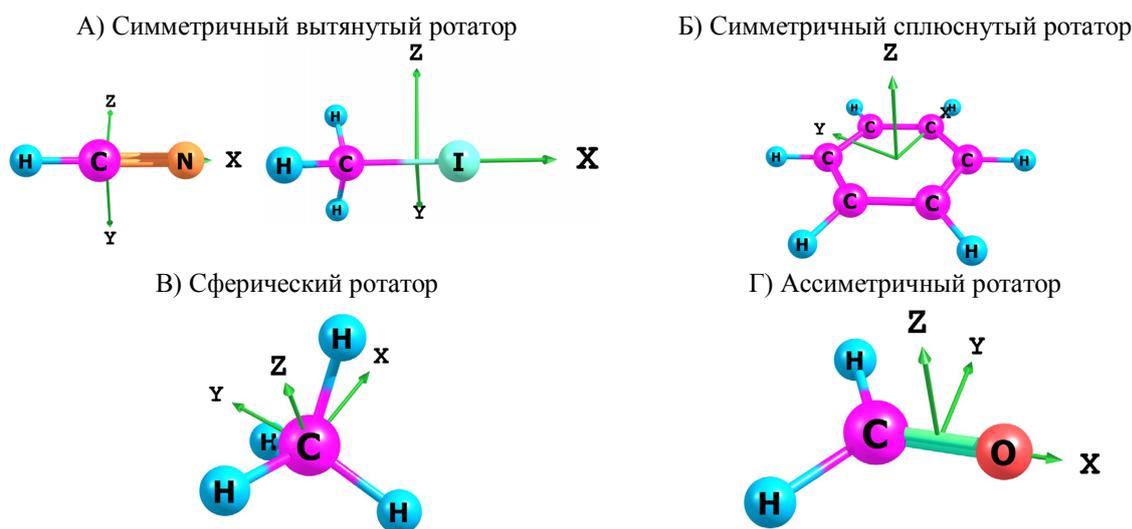


Рис. 8. Примеры ротаторов. Ось  $x$  соответствует оси  $a$ , ось  $y$  –  $b$  и ось  $z$  оси  $c$

Анализ молекул на рисунке 8 показывает, что важно знать симметрию молекул и их состав для характеристики вращательного движения и спектров. Рассмотрим основные положения и выводы вращательной спектроскопии. При этом будут приведены только конечные формулы. Рассмотрение начнем с двухатомных молекул.

### 4.1.1. Двухатомные молекулы

Для линейных молекул, очевидно, что  $I_a = 0$  и оси  $b$  и  $c$  могут быть перпендикулярны в любом направлении к оси  $a$ . Вектор вращательного углового момента, поэтому лежит вдоль оси вращения. В квантовой механике для линейных молекул энергия вращательного движения квантуется и записывается как

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad (44)$$

где  $J=0,1,2..$  – вращательное квантовое число. Формула (44) записана в приближении жесткого ротатора (когда длины связей и углы не изменяются во время вращения). В частотном представлении:

$$F(J) = \frac{h}{8\pi^2 I} J(J+1) = B \cdot J(J+1). \quad (45)$$

Величина  $B$  называется вращательной константой. Как видно, из соотношения (45) для тяжелых двухатомных и многоатомных молекул уровни вращательных энергий будут расположены очень близко, так как момент инерции для них будет большим по сравнению с легкими молекулами.

Вероятности перехода определяются моментом перехода, который выражается через волновые функции вращательных состояний:

$$R_r = \int \psi_r' \cdot d\psi_r'' dx. \quad (46)$$

В выражение (46) входит дипольный момент. При кратком рассмотрении теории групп мы увидим, что интегралы вида (46) можно анализировать, зная симметрию системы. Сейчас же приведен лишь вывод о том, когда момент перехода не равен нулю. Такие выводы или правила называются правилами отбора. Итак, правила отбора для чисто вращательных переходов двухатомных молекул:

- 1) молекула должна иметь неравный нулю постоянный дипольный момент  $d \neq 0$ ;
- 2)  $\Delta J = \pm 1$ ;
- 3)  $\Delta M_J = 0, \pm 1$ .

Рассмотрим теперь вопрос об интенсивности вращательных линий. Относительная заселенность уровня  $J$  относительно основного состояния можно определить через распределение Больцмана:

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right). \quad (47)$$

В выражение (47)  $(2J+1)$  есть вырожденность состояния в отсутствие электрического или магнитного полей. Из выражения (путем взятия производной) следует, что имеется максимальная относительная заселенность:

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hB}\right)^{1/2} - 1/2. \quad (48)$$

Формулы, записанные выше, получены в приближении жесткого ротатора. На самом деле, ядра молекул колеблются и поэтому связи и углы в молекулах не являются жесткими. С увеличением  $J$  увеличивается скорость вращения и ядра разбрасывает на более большие расстояния. Такое явление называется центробежным растяжением. Модификация формулы (45) с учетом центробежного растяжения в первом приближении имеет вид:

$$F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2. \quad (49)$$

Здесь  $D$  – константа центробежного растяжения. В приближении гармонических колебаний она равна:

$$D = \frac{4B^3}{\omega^2}, \quad (50)$$

где  $\omega$  – колебательная частота двухатомной молекулы.

Рассмотрим теперь двухатомные молекулы, которые находятся в возбужденных колебательных состояниях. Отметим, что заселенность возбужденных колебательных состояний также можно получить, рассматривая распределение Больцмана:

$$N_v / N_0 = \exp\left(-\frac{hc \nu \omega}{kT}\right). \quad (51)$$

Здесь  $v$  – колебательное квантовое число. Если взять среднюю частоту колебаний двухатомной молекулы  $\sim 450 \text{ см}^{-1}$ , то даже для  $v = 1$  мы получим относительную заселенность равной 0.1 при комнатной температуре. Таким образом, даже для двухатомных молекул вращательные переходы для возбужденных колебательных состояний очень слабы и могут быть важны только при очень высоких температурах. Модификация выражения (49) для данного случая приводит к виду:

$$\begin{aligned} F_v(J) &= B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2; \\ B_v &= B_e - \alpha(v+1/2). \end{aligned} \quad (52)$$

Здесь  $B_e$  – вращательная константа для гипотетического равновесного состояния, а  $\alpha$  – константа колебательно-вращательного взаимодействия. Для  $D_v$  зависимость обычно опускают, так как эта зависимость чрезвычайно мала.

#### 4.1.2. Симметричный ротор

Важно отметить, что в двухатомных и линейных полиатомных молекул вектор вращательного углового момента  $\mathbf{P}$  лежит вдоль оси вращения. В этом случае и были получены правила отбора, приведенные выше. Однако, в молекулах являющимися симметричными ротаторами угловой момент может иметь любое направление к оси  $a$  (напомним, что для двухатомных молекул момент инерции был равен нулю вдоль этой оси). В этом случае необходимо вводить еще одно квантовое число – второе вращательное квантовое число. Оно характеризует проекцию вектора углового момента  $P_a$  на ось  $a$ , который имеет собственные значения  $K\hbar$ . Вращательный терм вытянутого симметричного ротатора (без учета центробежного растяжения) в этом случае будет квантоваться следующим образом:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2, \quad (53)$$

где  $K$  – второе вращательное квантовое число и константы  $A$  и  $B$  равны:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a}; B = \frac{h}{8\pi^2 I_b}. \quad (54)$$

Второе вращательное квантовое число может принимать значения:  $K=0, 1, 2, \dots, J$ . Для сплюснутого ротатора:

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (C - B)K^2, \quad (55)$$

где  $C = \frac{h}{8\pi^2 I_c}$ . Правила отбора для обоих видов ротаторов:

- 1)  $\Delta J = \pm 1$ ;
- 2)  $\Delta K = 0$ ;
- 3) наличие ненулевого постоянного дипольного момента.

Аналогично можно рассматривать эффект центробежного растяжения, вводя соответствующие поправки.

#### 4.1.3. Ассиметричный ротор

Для таких молекул уже выражения для энергии через квантовые числа записать сложнее. В таких случаях необходимо решать уравнения и диагонализировать матрицы для определения каждой величины  $J$ . После этого применяются следующие правила отбора:

- 1)  $\Delta J = 0, \pm 1$
- 2) наличие ненулевого постоянного дипольного момента.

В заключение отметим, что в некоторых случаях центробежное расяжение нарушает правила отбора. К примеру, молекула метана имеет равный нулю дипольный момент. Однако в силу центробежного растяжения у метана имеется слабый вращательный спектр.

## 4.2. ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ

Как было уже отмечено выше взаимодействие между излучением и молекулами может быть трех видов: поглощение, излучение и рассеяние. Когда происходит неупругое (рамановское) рассеяние излучения в веществе, то частота рассеянного излучения будут отличаться от падающего. Электронные, колебательные и вращательные переходы могут вовлекаться в рамановское рассеяние. Основным показателем молекулы, который определяет степень рассеяния на ней излучения, является поляризуемость –  $\alpha$ . Формально можно считать, что поляризуемость характеризует степень относительного смещения электронов в молекуле относительно ядер. В общем случае, поляризуемость молекулы анизотропна, т. е. на равных расстояниях от центра молекулы она имеет разные величины. Величина  $\alpha$  имеет тензорный характер:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}. \quad (56)$$

При падении монохроматического излучения на молекулу с напряженностью электрического поля  $E$  (без поглощения), оно индуцирует электрический диполь  $\mu$ , который связан с  $E$ :

$$\mu = \alpha E. \quad (57)$$

В случае вращательной рамановской спектроскопии можно представить процесс в рамках классического формализма. Поляризуемость как эллипсоид вращается с частотой  $\nu_{rot}$ , и ее изменение можно представить формулой:

$$\alpha = \alpha_{0,r} + \alpha_{1,r} \sin 2\pi c(\nu_{rot})t, \quad (58)$$

где  $\alpha_{0,r}$  – средняя поляризуемость, а  $\alpha_{1,r}$  – амплитуда изменения поляризуемости,  $\bar{\nu}_{rot}$  – частота вращения в обратных сантиметрах. Если представить изменение напряженности электрического поля в виде:  $E = A \sin 2\pi c \bar{\nu} t$ , то

$$\mu = \alpha_{0,r} A \sin 2\pi c \bar{\nu} t - \frac{1}{2} \alpha_{1,r} A \cos 2\pi c(\bar{\nu} + \bar{\nu}_{rot})t + \frac{1}{2} A \alpha_{1,r} \cos 2\pi c(\bar{\nu} - \bar{\nu}_{rot})t. \quad (59)$$

Первое слагаемое в (59) отвечает за релеевское рассеяние без изменения частоты, второе слагаемое представляет антистоксовое рассеяние и третье слагаемое описывает стоксовое рассеяние.

### 4.2.1. Двухатомные и линейные многоатомные молекулы

На рисунке 10 представлены вращательные уровни энергий. Для двухатомных и линейных многоатомных молекул в процессе рамановского рассеяния вращательное число может изменяться по правилу:  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

Если молекула находится в квантовом состоянии с  $J=0$  и встречается с излучением с частотой  $\bar{\nu}$  и не поглощает его, то в ней индуцируется диполь. Поэтому она переходит в виртуальное состояние  $\nu_0$ . После рассеяния он может вернуться в состояние с  $J=0$  (релеевский случай) или в  $J=2$  (стоксовый сдвиг). Если же молекула изначально находится в состоянии  $J=2$ , то она попадает в  $\nu_1$ . Отсюда она может вернуться в  $J=2$  (релеевский случай),  $J=4$  (стоксовый) и  $J=0$  (антистоксовый). Таким образом:

$$|\Delta \bar{\nu}| = F(J+2) - F(J). \quad (60)$$

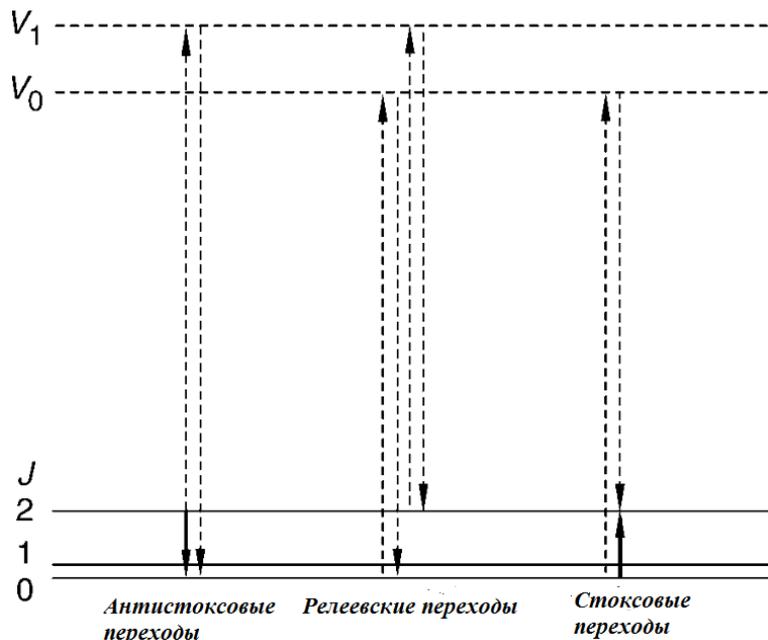


Рис. 10. Схема рамановского рассеяния на вращательных уровнях молекулы

Кроме того, не забываем, что  $\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu} - \bar{\nu}_L$  ( $\bar{\nu}_L$  – волновое число, возбуждающего излучения). Для антистоксового рассеяния  $\Delta \bar{\nu} > 0$ , а для стоксового  $\Delta \bar{\nu} < 0$ .

#### 4.2.2. Симметричный и асимметричный ротаторы

Правила отбора в этом случае дополняются:  $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta K = 0$ . При этом следует помнить, что для асимметричного ротатора  $K$  – не совсем хорошее квантовое число. Поэтому необходимо рассматривать более сложные правила, которые здесь опускаются.

### 4.3. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

#### 4.3.1. Двухатомные молекулы. Спектры поглощения и рассеяния

В приближении модели гармонического осциллятора колебательную энергию можно представить в следующем виде:

$$E_v = hv(v + 1/2), \quad (61)$$

где  $v=1, 2, \dots$  колебательное квантовое число. При этом при поглощении фотона колебательная энергия может изменяться согласно правилам отбора:  $\Delta v = \pm 1$  и у молекулы должен быть постоянный дипольный момент. Стоит также отметить, что заселенность уровней при комнатной температуре убывает очень быстро, так как согласно формуле:

$$N_v / N_0 = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right). \quad (62)$$

При этом как мы помним, поглощение с уровней  $v \neq 0$  называется горячими переходами или полосами, так как согласно (62) заселенность уровней сильно зависит от температуры. Оценки (аналогично как для вращательных уровней) показывают, что при комнатной температуре заселен обычно только основной колебательный уровень.

Как в случае вращения для колебательных переходов индуцированный дипольный момент в процессе рассеяния излучения можно представить формулой (59):

$$\mu = \alpha_{0,v} A \sin 2\pi c \nu_0 t - \frac{1}{2} \alpha_{1,v} A \cos 2\pi c (\nu_0 + \nu) t + \frac{1}{2} A \alpha_{1,r} \cos 2\pi c (\nu_0 - \nu) t, \quad (63)$$

где  $\nu$  – колебательная частота молекулы,  $\nu_0$  – частота падающего излучения,  $\alpha_{0,v}$  – поляризуемость молекулы в положении равновесия, а  $\alpha_{1,r}$  – величина, пропорциональная производной поляризуемости по координате смещения ядер относительно положения равновесия и амплитуде колебаний. Остальные величины имеют тот же смысл, что и для вращения. Правила отбора такие же:  $\Delta \nu = \pm 1$ . Кроме того, механизм рассеяния аналогично можно рассмотреть, как и в случае вращательной рамановской спектроскопии через виртуальные состояния.

Отметим, что правила отбора приведенные для поглощения и рассеяния в колебательном случае записаны в гармоническом приближении. Однако в реальности колебания происходят с отклонением от гармонического приближения. Математически это означает, что зависимость дипольного момента от поляризуемости уже не является линейным. Такая зависимость называется ангармонической, а колебания ангармоническими. Данный эффект приводит к тому, что правила отбора модифицируются:

$$\Delta \nu = \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots \quad (64)$$

Ангармонический эффект в общем случае мал. Переходы с  $\Delta \nu = \pm 2; \pm 3; \dots$  называются обертонами. Более подробно о них будет идти речь во второй части пособия.

#### 4.3.2. Колебательно-вращательная спектроскопия

Переходы между вращательными уровнями, которые относятся к разным колебательным состояниям, формируют колебательно-вращательные переходы и спектры в целом. Для поглощения правила отбора:  $\Delta \nu = \pm 1; \Delta J = \pm 1$ . В качестве примера на рис. 11 представлен колебательно-вращательный спектр поглощения двухатомной молекулы HCl.

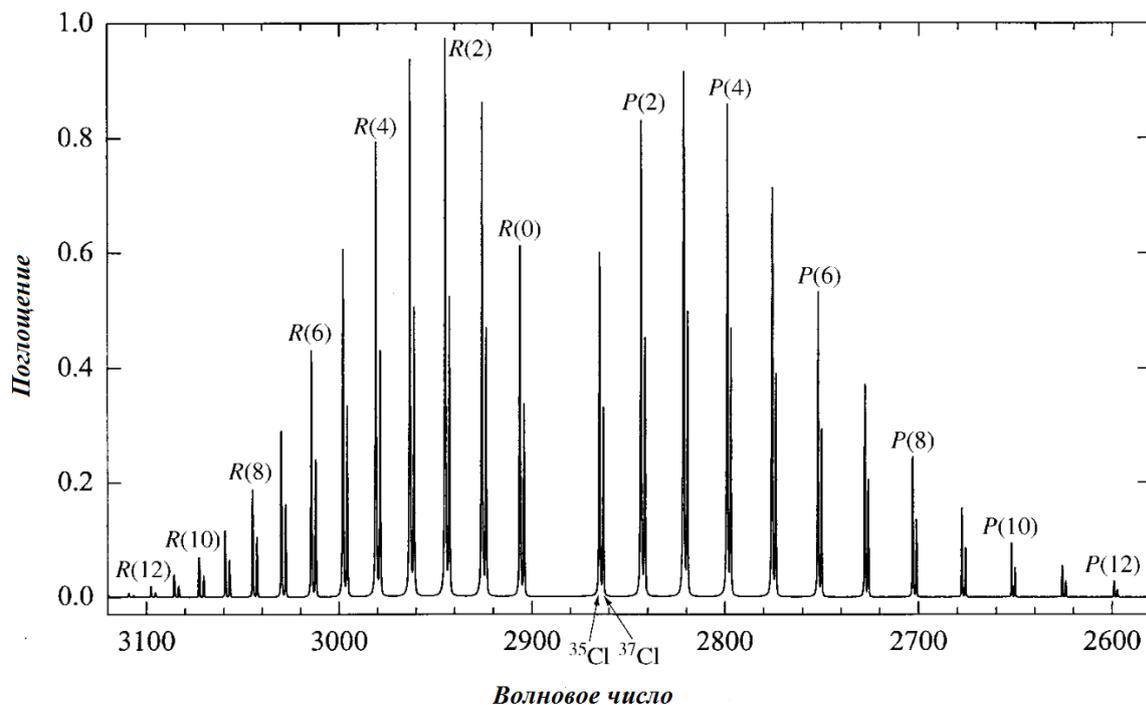


Рис. 11. Колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы HCl и молекулы HCl с изотопом  $^{37}\text{Cl}$

Спектр на рис. 11 соответствует колебательному переходу с основного уровня ( $v = 0$ ) на первый возбужденный колебательный уровень ( $v = 1$ ). Собственная частота колебаний молекулы HCl равна  $\nu = 2885.9775 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 11 использованы стандартные обозначения вращательных переходов:  $P$  соответствуют изменению вращательного числа на  $-1$ , а  $R$  на  $+1$ , а в скобках показаны значения вращательных квантовых чисел начального уровня. Вращательная константа в основном колебательном уровне равна  $10.440254 \text{ см}^{-1}$ , а в первом возбужденном –  $10.136228 \text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 11 в спектре хорошо выделяются сателлит (линия – пара) изотопа  $^{37}\text{Cl}$  с разрешением в  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Добавим, что в случае рамановского рассеяния правила отбора:  $\Delta J = 0, \pm 2$ .

### 4.3.3. Многоатомные молекулы

В случае многоатомных молекул к колебательным степеням свободы можно отнести  $3N-6$  (или  $3N-5$  в случае линейных молекул) степеней свободы, где  $N$  – число атомов в молекуле. Наиболее удобно рассматривать такие молекулы в виде шариков, которые соединены пружинками. Во время процесса колебания шарики колеблются, пружины сжимаются и разжимаются и молекула подвергается сложному колебательному движению (так называемое движение Лиссажу). Очень важно, что сложное колебательное движение молекулы можно представить в виде разложения на комбинации так называемых нормальных колебаний с разными вкладками. В нормальном колебании все ядра подвергаются гармоническому движению с одной частотой осцилляции, и они движутся в фазе, но с разными амплитудами. При этом форма колебаний может быть получена из знания длин связей, углов и силовых констант. К примеру, молекула воды имеет три колебательной степени свободы, и ее можно представить в виде трех шариков, которые соединены тремя пружинами. В итоге можно рассмотреть три нормальных колебания: два из них связаны с изменением длин связи, а третья с изменением угла между связями. Энергию колебательного уровня можно представить в виде суммы энергий гармонических осцилляторов. Правила отбора при этом будут такими же, как и для двухатомных молекул:  $\Delta v = \pm 1$  для поглощения и ненулевой электрический дипольный момент. Однако также слабо разрешены и обертоны с  $\Delta v > \pm 1$ .

	3300		2100		700
	3020		1100		1100
	2800		650		1000
	2960		560		1450
	2050		500		300
	1650		3600 <sup>a</sup>		
	900		3350		
	430		1295		
	1700		1310		

Рис. 12. Типы колебательных групп в молекулах

Необходимо также отметить, что в многоатомном случае возможны комбинации тонов, вовлекаемых колебательное возбужденное состояние (к примеру, возбуждение двух гармонических осцилляторов).

Часто нормальные колебания локализованы в молекуле на определенных связях. Такое бывает, когда в связи  $-X-Y$ , атом  $X$  тяжелее  $Y$  (к примеру,  $-O-H$ ). При этом такие колебания очень слабо зависят от других частей молекулы. Кроме того, в случае, когда имеется цепочка атомов, в которой силовые константы между различными звеньями сильно различаются ( $HC \equiv C - CH = CH_2$ ), колебания также локализируются. На данном эффекте основан колебательный спектральный анализ, когда по колебательным спектрам определяют наличие определенных фрагментов или групп в молекуле. На рис. 12 приведены частоты (в  $cm^{-1}$ ) и названия определенных групп в молекуле. Правый столбик содержит колебания, которые называются деформационными (изменяется угол между связями).

В заключении отметим, что важно, что одни и те же формы (группы) колебаний могут быть одновременно активны в спектрах поглощения и в рамановских спектрах, а могут быть активны в одних, а неактивны в других.

#### 4.4. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Электронная спектроскопия молекул будет рассмотрена в деталях в следующих частях пособия. Здесь же рассмотрим общие принципы, по которым систематизируются электронные состояния и спектры только атомов.

##### 4.4.1. Многоэлектронные атомы

Уравнения Шредингера (УШ) решается точно для атома водорода. Рассмотрим общие допущения, которые используются при классификации спектров атомов с более чем одним электроном. Эти замечания являются важными, так как при рассмотрении электронных состояний молекул они также используются.

1. Первое, что нужно отметить, что масса электронов намного меньше массы ядер. Поэтому атом можно рассматривать в системе, связанной с ядром, которое неподвижно. В этом случае рассматриваются только движения и состояния электронов в поле ядра. Поэтому состояние атома в целом описывается состоянием электронной оболочки.

2. В атоме водорода рассматривают состояние отдельного электрона, так как для него можно записать собственный гамильтониан, и описать состояния полным образом (чистые состояния), и приписать каждому состоянию волновую функцию. Однако для взаимодействующих электронов рассматривать состояние отдельного электрона невозможно, так как приписать каждому из них собственный гамильтониан очень сложно. Поэтому нельзя говорить о собственной волновой функции и квантовых числах одного из таких электронов. Речь может идти только об описании состояний электрона с помощью матрицы плотности (смешанные состояния). Однако, можно использовать определенные приближения для введения и рассмотрения стационарных состояний отдельных электронов. К примеру, можно рассмотреть движения и стационарные состояния каждого электрона в усредненном поле других электронов. Такое приближение называется методом самосогласованного поля (ССП или в английской аббревиатуре SCF). Оно и используется для классификации состояний многоэлектронных атомов в дальнейшем.

3. Хорошо известно из квантовой механики, что для классификации чистых квантовых состояний используется полный набор одновременно измеримых величин. Число таких величин равно числу степеней свободы. Для атомов удобно выбрать физические величины, которые сохраняются. Такими величинами являются – энергия ( $E$ ), момент импульса ( $L$ ) и его проекция ( $M_L$ ). Сюда еще нужно добавить полный спин атома ( $S$ ).

4. Важно отметить, что электромагнитные взаимодействия между электронами в электронной оболочке атома можно представить в виде двух составляющих: кулонов-

ского и релятивистского (спин-орбитальное и спин-спиновое и другие). Релятивистские взаимодействия сводятся к магнитным взаимодействиям (спиновые моменты создают магнитное поле, в котором движутся электроны), поэтому они слабы для легких атомов и становятся существенны для тяжелых. Стоит также сказать, что релятивистские взаимодействия зависят от ориентации спинов отдельных электронов и, таким образом, спина атома в целом. Когда релятивистские взаимодействия существенно меньше кулоновских, то можно рассматривать в ССП полный спин и полный угловой момент как:

$$\begin{aligned}\vec{S} &= \sum_i \vec{s}_i; \\ \vec{L} &= \sum_i \vec{l}_i.\end{aligned}\quad (65)$$

Выражения (65) отражают тот факт, что взаимодействие между орбитальными и спиновыми моментами одного электрона малые (спин-орбитальное взаимодействие). Поэтому полный момент атома можно представить в виде:  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . В этом случае каждое электронное состояние атома классифицируется (без учета четности) как:

$$^{2S+1}L_J. \quad (66)$$

Стоит также отметить, что при заданном полном моменте  $L$ , его проекция пробегает значения:  $-L, -L+1, \dots, L-1, L$ . Аналогично и для  $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ . Поэтому в атоме имеется вырождение по энергии равной  $-(2S+1)(2L+1)$ . При увеличении количества электронов в оболочке растет спин-орбитальное взаимодействие, и складывать орбитальные моменты каждого электрона для получения полного орбитального момента уже некорректно, так как между этими моментами взаимодействие уже существенное. В таком случае более корректно складывать орбитальный и спиновый моменты друг с другом для получения полного момента каждого электрона. После этого складываются полные моменты электронов для получения полного момента атома:

$$\begin{aligned}\vec{j} &= \sum_i (\vec{s}_i + \vec{l}_i); \\ \vec{J} &= \sum_i \vec{j}_i.\end{aligned}\quad (67)$$

В этом случае уже классификация (66) является некорректной. Классификация спектров (66) называется LS, нормальной или Рассел-Саундерсовской связью. В случае (67) применяется классификация jj-связи.

5. В атомах также сохраняется четность, так как в приближении ССП электрическое поле, в котором движется отдельный электрон, является центральным. Четность связана с инверсией или с изменением направлений координатных осей системы на противоположно направленные. У четных состояний при инверсии волновая функция сохраняет знак, а у нечетных знак меняется на противоположный.

6. Наиболее вероятные электро-дипольные электронные переходы в атоме подчиняются правилам отбора:

- 1)  $\Delta L = 0, \pm 1$ , за исключением перехода с  $L=0$  на  $L=0$ .
- 2) При переходе меняется четность: четные  $\longleftrightarrow$  нечетные и наоборот. Переходы между электронными состояниями одинаковой четности запрещены.
- 3) Правила отбора для полного момента:  $\Delta J = 0, \pm 1$ , за исключением перехода с  $J=0$  на  $J=0$ .
- 4)  $\Delta S = 0$  или разрешены переходы между электронными состояниями одинакового спина без учета слабого спин-орбитального взаимодействия.

Однако стоит помнить, правило  $\Delta S = 0$  выполняется с хорошей степенью точности только для легких атомов, а для тяжелых, где сильно спин-орбитальное взаимодействие, данное правило нарушается.

7. Очень кратко рассмотрим электронные конфигурации атомов различных периодов для дальнейшего понимания.

1) В методе ССП (который будет в деталях рассмотрен в дальнейшем) можно в вести электронные состояния отдельных электронов и для них записать волновые функции как в случае с атомом водорода. С учетом принципа Паули электроны не могут находиться в одинаковых состояниях и заполняют электронные состояния с увеличением энергии. К примеру, электронная конфигурация основного электронного состояния атома магния:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ . Для атома титана имеем:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ . Заполняется вначале уровни 4s, а только потом 3d. Таким образом, главное число уже не полностью определяет энергию электрона, так как энергия уже зависит также от орбитального главного числа. Причина связано с тем, что центральное поле в приближении ССП уже не является кулоновским, поэтому вырождение по  $l$  отсутствует (только по  $m_l$ ).

2) Рассмотрим теперь детально метод определения электронного состояния атома на основе электронной конфигурации (т. е. на основе электронных состояний отдельных электронов, которые его составляют) в ССП. В классификации  $LS$  суммарный спин для атома магния равен нулю. Аналогично нулю равен и орбитальный момент (вклад только вносят незаполненные орбитали). Поэтому для данного электронного состояния можно записать  $-^1S_0$ . Для атома титана уже можно записать несколько атомных термов с различным полным спином и орбитальным моментом (соответственно и полным моментом). В этом случае, орбитальный момент может принимать значения  $L=4,3,2,1,0$ , а спин  $S=1,0$ . В практическом смысле очень часто важно определить атомный терм с наименьшей энергией. Для решения этой задачи используются правила Гунда:

А) При одной и той же электронной конфигурации наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением спина.

Б) Если термы имеют одинаковое значение спина, то наименьшей энергией обладает терм с наибольшим значением орбитального момента.

Для атома титана получим термы:  $^3F, ^3P, ^1G, ^1D$  и  $^1S$ . Однако, наименьшей энергией обладает терм  $-^3F$ , так как в этом случае у атома спин максимальный ( $s=1$ ) и по сравнению с термом  $^3P$  имеем максимальное значение орбитального момента. Средняя разница энергий для данных термов примерно равна  $10000 \text{ см}^{-1}$ . Атомный терм  $^3F$  описывает 21 вырожденных состояний  $-(2S+1)(2L+1)=(2\cdot 1+1)(2\cdot 3+1)=3\cdot 7=21$ . Если рассмотреть теперь тонкую структуру данного терма (речь идет о записи полного момента при учете спин-орбитального взаимодействия), то полный момент  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  может иметь значения  $J=4,3,2$ . Таким образом, при учете спин-орбитального взаимодействия 21 вырожденных состояний расщепляются на три «группы» состояний. В каждой «группе» имеется  $2J+1$  (вырождение по  $M_J$ ) вырожденных состояний. При этом разница энергий между этими группами примерно равна  $100 \text{ см}^{-1}$ . При включении магнитного поля уже и каждая «пачка» состояний расщепится на отдельные подуровни по числу  $M_J$ . К примеру, атомный терм  $^3F_2$  с вырождением 5 расщепится соответственно на пять уровней. Разница энергий между уровнями примерно равна  $1 \text{ см}^{-1}$ .

8. Рассмотрим теперь тонкую и сверхтонкую структуру, которая важна также и для молекул. У щелочных металлов один валентный электрон. Полный момент определяется орбитальным и спиновым моментами данного электрона:  $j=l\pm 1/2$ . Таким образом, вследствие спин-орбитального взаимодействия уровни энергии (вырождение  $(2l+1)\cdot 2$ ) расщепляются на две группы с  $j_1=l-1/2$  и  $j_2=l+1/2$ . На рис. 13 приведена часть электронного спектра поглощения натрия, где наблюдается дублетная структура, определяемая электронным переходом  $^2P_{1/2,3/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ .

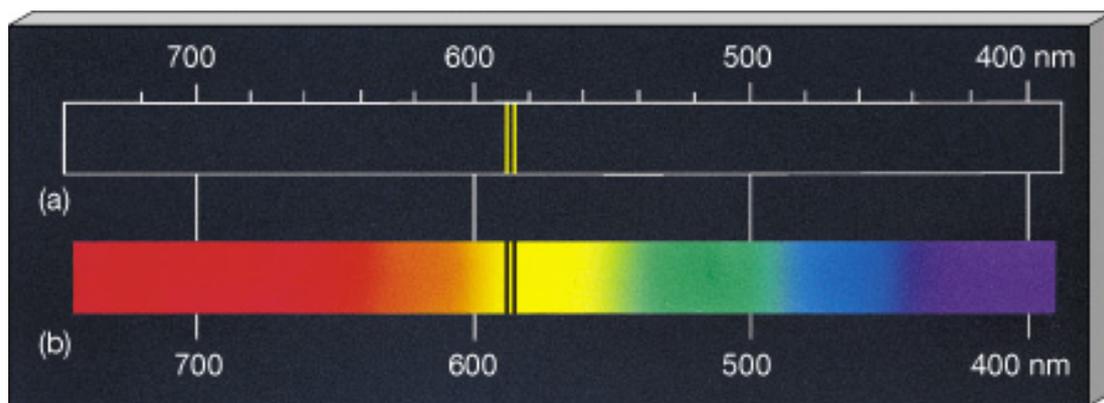


Рис. 13. Дублетная структура атома натрия в оптическом спектре (589.9 nm and 589.6 nm)

Взаимодействие спина ядра (который создает магнитный момент и магнитное поле) с электронами приводит к сверхтонкой структуре спектров. Поэтому полный момент атома уже будет складываться из полного момента электронной оболочки и момента ядра:  $\vec{P} = \vec{J} + \vec{N}$ , где  $N$  – момент ядра. Данное взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению – сверхтонкой структуре. Она очень мала и для атомов составляет порядка  $0.05\text{-}0.5\text{ см}^{-1}$ . Более подробно мы рассмотрим данный вопрос во второй части.

#### 4.5. СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

ЯМР спектроскопия широко применяется в химии и биологии, так как позволяет определять пространственную структуру, как малых, так и больших молекул. Кроме того ЯМР применяется в магнитно-резонансной томографии (МРТ) для визуализации тканей. ЯМР спектроскопия основана на том, что в молекулах помимо протонов ( $^1\text{H}$ ) встречаются изотопы атомов ( $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ ) с ненулевым магнитным моментом. Если значение момента равно  $I$ , то, как известно, состояния с этим моментом будут  $2I+1$  кратно вырождены. При включении внешнего магнитного поля вырождение будет снято в силу взаимодействия этих ядер с магнитным полем, и уровни будут иметь разную энергию и заселенность. Энергия взаимодействия в дипольном приближении будет:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar I_z B_0, \quad (68)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное соотношение,  $\vec{B}_0$  – магнитная индукция внешнего магнитного поля, а  $I_z$  – проекция момента ядра на ось  $z$ , совпадающее с направлением вектора магнитного поля. Наиболее проще рассмотреть случай протонов, у которых спин равен  $1/2$ . В этом случае имеются два уровня с энергией:

$$E_{\pm} = \pm \gamma \hbar B_0 / 2. \quad (69)$$

Таким образом, некоторые протоны будут иметь состояния с проекцией спина  $1/2$  ( $\alpha$ ), а другие проекцию спина  $-1/2$  ( $\beta$ ). Разность энергии между ними будет:  $\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$ . Отсюда ясно, что, чем выше значение магнитной индукции, тем больше разность энергии между этими уровнями. Заселенность уровней с разной проекцией спина подчиняется статистике Больцмана:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = \exp \frac{\Delta E}{kT}. \quad (70)$$

Отношение (70) составляет порядка  $1.000064$  в современных ЯМР спектрометрах. Теперь необходимо сделать так, чтобы в системе происходили переходы между этими состояниями с разной проекцией спина. Для этого исследуемое вещество облучают ра-

диочастотным полем ( $B_1$ ). Оно перпендикулярно к изначальному внешнему постоянно-му магнитному полю ( $B_0$ ) и имеет частоту  $\nu_0 = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$ . При этом вероятность переходов между состояниями с разной проекцией ядерного спина (протонов в данном случае) пропорциональна (70). После поглощения энергии равновесие в системе нарушается, и релаксационные процессы занимают определенное время (происходит излучение). Важно отметить, что протоны и другие изотопы ядер находятся в окружении электронов и соседствуют друг с другом. Другими словами, каждое ядро с ненулевым спином создает также свое слабое локальное магнитное поле. Поэтому каждый протон (изотопы других атомов) в молекуле находятся в разных химических окружениях или в разных локальных магнитных полях. Для суммарного поля, в котором находится каждый протон (изотоп) можно записать формулу:

$$B_{loc} = B_0(1 - \sigma), \quad (71)$$

где  $\sigma$  – константа ядерного магнитного экранирования (определяется сортом электронной оболочкой ядра в молекуле). Поэтому, поглощение происходит уже на смещенной частоте. В этом случае говорят о парамагнитных (уменьшающих) и диамагнитных (увеличивающих) вкладах в экранирование. Обычно речь идет также об абсолютных и относительных разностях частот, которые называют химическими сдвигами. Как видно из формулы (71) величина локального магнитного поля определяется величиной магнитной индукции внешнего магнитного поля. Аналогично и смещение частоты (69). Поэтому удобно перейти к относительным величинам и измерять сдвиги по отношению к эталонному значению. Как правило, для этого выбирается значение резонансной частоты эталонного вещества, которую отнимают от значения частоты тестируемого вещества –  $\nu - \nu_{et}$  (абсолютное значение химического сдвига) и делят на нее. В итоге относительное значение уже не зависит от величины  $B_0$ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{et}}{\nu_{et}} \times 10^6. \quad (72)$$

Умножение в (72) связано с тем, что изменение частоты мало и поэтому удобно ее измерять в миллионных долях – м. д. (в английской аббревиатуре p.p.m.). В качестве эталонного вещества обычно выбирается тетраметилсилан (ТМС)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Выбор связан с тем, что экранирование протонов и изотопов  $^{13}\text{C}$  очень сильное по сравнению с другими органическими соединениями. Это связано с тем, что атом кремния обладает низкой электроотрицательностью, и соответственно электроны химических связей в основном располагаются около атомов водорода и углерода. Поэтому сигналы протонов других соединений располагаются по одну сторону от сигналов ядер ТМС. В спектрах ЯМР положение сигналов ТМС принято за начало отсчета. В большинстве случаев сигналы протонов органических соединений лежат в пределах 0–10 м. д., а изотопов  $^{13}\text{C}$  от 0 до 200 м. д. На рисунке 14 приведен пример модельного ПМР (протонного магнитного резонанса) спектра молекулы ацетальдегида. В молекуле имеются три неэквивалентных положения протонов. Протон удаленный от  $\text{CH}_3$  группы имеет химический сдвиг порядка 10 м. д., а протоны (неэквивалентные) у  $\text{CH}_3$  имеют близкие значения и мы видим уширенную и интенсивную полосу около 1.2 м. д. В нулевом положении показан сигнал ТМС.

Важно отметить, что между ядрами также существует спин-спиновое взаимодействие, которое пропорционально скалярному произведению векторов ядерных спинов:

$$E \sim I_1 \cdot I_2. \quad (73)$$

Оно приводит к дополнительному расщеплению уровней энергии. В сигналах ЯМР оно проявляется в том, что возникает мультиплетная структура в спектрах ЯМР. Как видно из (73) она не зависит от величины внешнего магнитного поля.

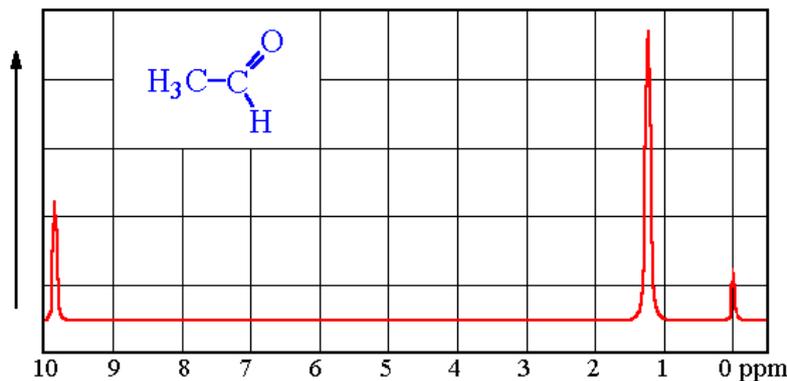


Рис. 14. Спектр ПМР ацетальдегида

Отметим, что в экранирование сигналов от протонов и изотопов дают следующие взаимодействия: циркуляция электронов в рассматриваемом атоме ядра; парамагнитные вклады от возбужденных состояний в этом же атоме, уменьшающие экранирование; совокупный вклад диамагнитных и парамагнитных составляющих от соседних атомов.

Спектроскопия парамагнитного резонанса (ЭПР) основана на том, что электрон имеет ненулевой спин ( $1/2$ ) и соответственно магнитный момент отличный от нуля. При включении внешнего магнитного поля возникает два уровня энергии (расщепления) с проекциями спина вверх и вниз. Энергия взаимодействия магнитного поля с электроном:

$$E = \vec{\mu}_e \cdot \vec{B} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{B} = g\beta B S_B, \quad (74)$$

где  $g$  – фактор или отношение магнитного момента к механическому,  $S_B$  – проекция спина на направление индукции магнитного поля, а  $\beta$  – электронный магнетон. Разность энергии между расщепленными уровнями будет –  $E = g\beta B$ . Если теперь включить электромагнитное излучение, то электрон может поглотить фотон и поменять спин и соответственно свое состояние –  $h\nu = g\beta B$ . Это резонансное поглощение можно определить, анализируя спектры. В этом и заключается ЭПР-спектроскопия. С помощью ЭПР-спектроскопии можно детектировать частицы с ненулевым спиновым моментом, такие как радикалы, частицы в триплетном состоянии и парамагнитные ионы металлов. Стоит также отметить, что в спектрах ЭПР важную роль играет также спин-спиновое взаимодействие между неспаренным электроном и ядерными моментами, которое приводит к дополнительному расщеплению сигналов ЭПР. В данном пособии ЭПР спектроскопия подробно не рассматривается.

#### 4.6. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Фотоэлектронная спектроскопия (ФС) применяется в основном для изучения электронного строения атомов и молекул. При ФС фотонами ультрафиолетового или рентгеновского диапазона выбиваются электроны и на основе анализа их энергий (спектры) определяются электронные характеристики молекул (потенциалы ионизации, энергии связи и т.д.). Физическая суть ФС базируется на уравнении Эйнштейна для атома:

$$h\nu = E_{bond} + E_{kin} + E_{ot}. \quad (75)$$

В выражении (75)  $E_{bond}$  – энергия связи или потенциал ионизации,  $E_{kin}$  – кинетическая энергия электрона и  $E_{ot}$  – энергия отдачи иона. Другими словами, электрон (его называют фотоэлектроном) выбивается фотоном и вылетает с определенной скоростью (кинетической энергией), атом становится ионом. При этом он также получает кинети-

ческую энергию (энергия отдачи). Однако, с учетом того, что масса атома существенно больше массы электрона,  $E_{ot}$  в большинстве случаев можно пренебречь. Поэтому при удалении электрона необходимо затратить минимальную энергию, которая состоит из энергии связи (т. е. энергии, которую необходимо затратить, чтобы удалить электрона бесконечность с нулевой кинетической энергии) и кинетической энергии электрона:

$$h\nu = E_{bond} + E_{kin} \quad (76)$$

Для молекул необходимо еще учитывать вращательное и колебательное движения:

$$h\nu = E_{ad} + E_{vib} + E_{rot} + E_{kin} \quad (77)$$

где  $E_{ad}$  – энергия адиабатического перехода в  $i$ -электронное состояние иона (без изменения геометрии молекулы),  $E_{vib}$  – изменение в колебательной энергии и  $E_{rot}$  – изменение во вращательной энергии. В процессе поглощения фотона и удаления электрона вращательная энергия меняется незначительно (по порядку не превышает сотые доли эВ), поэтому можно выражение (77) переписать в виде:

$$h\nu = E_{ad} + E_{vib} + E_{kin} = E_{vibronic} + E_{kin} \quad (78)$$

где  $E_{vibronic}$  – вибронное или электронно-колебательное состояние, в которое переходит молекула.

Таким образом, воздействуя источником излучения на вещество можно удалять (инжектировать) электроны и по измерению разности энергии фотонов и кинетической энергии фотоэлектронов определять потенциалы ионизации электронов. Отметим, что в ФС часто наблюдают не одноэлектронный, а многоэлектронные процессы, такие как «shake off», «shake on» и эффект Оже. В первом случае внутренний (остовный) электрон при инжекции выбивает еще один валентный электрон и молекула уже имеет заряд +2. Во втором случае, инжекционный электрон производит «встряску» валентной оболочки и валентный электрон аниона переходит в возбужденное состояние. При эффекте Оже вакансию после удаления электрона фотоном заполняет другой электрон (происходит минимизация энергии). При этом избыток энергии может выделиться в виде кванта рентгеновского излучения или будет передано другому третьему электрону. Последний электрон также инжектируется и называется оже-электроном.

### ***Используемая литература***

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. 2-е изд. М. : Эдиториал УРСС, 2001. 896 с. ISBN 5-8360-0177-4.
2. J. Michael Hollas. Modern Spectroscopy. Fourth Edition. John Wiley & Sons, 2004. P. 483.
3. Борщевский А.Я. Строение атомных частиц. Многоэлектронные атомы. М., 2010. 80 с.
4. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М. : Мир, 1970. 448 с.
5. Atkins P., Friedman R. Molecular Quantum Mechanics 2005. Ed. 4. Oxford Univ. Press Chem. Phys., 2005. P. 588.

# ЧАСТЬ II. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

## 1. Молекулярный гамильтониан и виды молекулярных движений

### 1.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА-ОППЕНГЕЙМЕРА. ОПЕРАТОР НЕАДИАБАТИЧНОСТИ

Рассмотрим гамильтониан молекулы. Он включает в себя слагаемые, описывающие кинетические энергии движения ядер ( $\hat{T}_N$ ) и электронов ( $\hat{T}_e$ ), энергии кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами ( $\hat{V}_{e-N}$ ), между ядрами ( $\hat{V}_{N-N}$ ), между электронами ( $\hat{V}_{e-e}$ ) и релятивистские члены ( $\hat{H}_{rel}$ ):

$$\hat{H}_{total} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{H}_{rel}. \quad (1)$$

При рассмотрении молекул, не содержащих тяжелые элементы (атомы с  $Z < 30$ ), можно в нулевом приближении теории возмущений отбросить член  $H_{rel}$ , который содержит спиновые координаты электронов и ядер. В таком случае, волновые функции, получаемые после решения стационарного УШ, будут зависеть только от пространственных координат. Далее можно выбрать полные волновые функции при учете  $H_{rel}$  в виде произведения пространственных волновых функций со спиновыми функциями. Это возможно, так как гамильтониан представляется в виде двух слагаемых нерелятивистского (пространственные координаты) и релятивистского (спиновые переменные). Таким образом, полные волновые функции будут собственными функциями операторов спина:  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$ . В этом случае можно классифицировать получаемые волновые функции по собственным числам данных операторов или по спину молекулы (синглетные, триплетные состояния и т.д.). Такие волновые функции называются чисто-спиновыми (pure spin).

Рассмотрим теперь только электронную часть гамильтониана (1):

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2)$$

Можно рассматривать (2) как полный гамильтониан в нулевом порядке теории возмущений, если ядра покоятся, и, следовательно,  $\hat{T}_N$  равен нулю. В этом случае УШ с гамильтонианом  $\hat{H}_e$  будет иметь вид:

$$\hat{H}_e(R, r)\varphi_i(R, r) = E_i(R)\varphi_i(R, r), \quad (3)$$

где  $r$  – координаты электронов, а  $R$  – координаты ядер. Если теперь добавить  $\hat{T}_N$  в гамильтониан  $\hat{H}_e$  и представить полную волновую функцию в виде разложения по функциям  $\varphi_i(R, r)$  (которые образуют полный ортонормированный базис, и поэтому такое разложение возможно):

$$\Psi_n(r, R) = \sum_i \varphi_i(R, r)\chi_{in}(R), \quad (4)$$

то будем иметь следующее уравнение:

$$\hat{H}(R, r)\Psi_n(r, R) = E\Psi_n(r, R). \quad (5)$$

Если теперь умножить его на  $\varphi_j^*(R, r)$  и проинтегрировать это уравнение по электронным координатам, то получим:

$$\begin{aligned}
& -(\delta_{ij}\hat{T}_N - \langle \varphi_j(R) | \hat{T}_N | \varphi_i(R) \rangle) \chi_{in}(R) + \delta_{ij}(\hat{T}_N + E_i(R)) \chi_{in}(R) = E \langle \varphi_j(R) | \varphi_i(R) \rangle \chi_{in}(R), \\
& \delta_{ij}(\hat{T}_N + E_i(R)) \chi_{in}(R) - \sum \hat{\Lambda}_{ji} \chi_{in}(R) = E \chi_{jn}(R),
\end{aligned} \tag{6}$$

где

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \delta_{ij}\hat{T}_N - \langle \varphi_j(R) | \hat{T}_N | \varphi_i(R) \rangle$$

является оператором неадиабатичности. Другими словами, решая уравнение (6) с оператором  $\hat{\Lambda}_{ji}$ , мы можем найти функции  $\chi_{jn}(R)$  и, таким образом получить полное решение при условии, что волновые функции  $\varphi_i(R, r)$  и числа  $E_i(R)$  известны.

Перепишем теперь оператор  $\hat{\Lambda}_{ji}$ , подставляя в него явное значение  $\hat{T}_N = \frac{1}{2M} \nabla_R^2$  (здесь  $M$  усредненные ядерные массы), используя дифференцирование по Лейбницу (два раза), получим:

$$\begin{aligned}
\hat{\Lambda}_{ji} &= \frac{1}{2M} [2\vec{d}_{ji} \cdot \nabla_R + G_{ji}], \\
\vec{d}_{ji}(R) &= \langle \varphi_j(R) | \nabla_R | \varphi_i(R) \rangle, \\
G_{ji} &= \langle \varphi_j(R) | \nabla_R^2 | \varphi_i(R) \rangle.
\end{aligned} \tag{7}$$

Здесь  $\vec{d}_{ji}(R)$  – векторная часть, а  $G_{ji}(R)$  – скалярная часть оператора неадиабатичности. Именно в таком виде, обычно анализируют матричные элементы данного оператора.

Уравнение (6) может быть упрощено при рассмотрении только диагональных членов  $\hat{\Lambda}_{ji}$ :

$$(\hat{T}_N + E_i(R) - \hat{\Lambda}_{ii}) \chi_{in}(R) = E \chi_{in}(R). \tag{8}$$

Уравнение (8) называют адиабатическим приближением уравнения (6). При пренебрежении всех  $\hat{\Lambda}_{ji} = 0$  приходим к следующему виду:

$$(\hat{T}_N + E_i(R)) \chi_{in}(R) = E \chi_{in}(R). \tag{9}$$

Уравнение (9) является грубым адиабатическим приближением или приближением Борна-Оппенгеймера.

## 1.2. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ И ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ

В приближение Борна-Оппенгеймера уравнение для ядерного движения представляет собой:

$$\left( \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_i(R) \right) \chi_{in}(R) = E \chi_{in}(R). \tag{10}$$

По теореме Кёнига можно представить член  $\hat{T}_N$  в виде суммы:

$$\hat{T}_N = \hat{T}_{cm} + \hat{T}_{in}, \tag{11}$$

где  $\hat{T}_{cm}$  – оператор кинетической энергии движения центра масс (поступательная энергия), а  $\hat{T}_{in}$  – кинетическая энергия системы относительно центра масс (сферическая энергия). В системе центра масс полный импульс системы равен нулю. Обозначим координаты ядер в системе центра масс как  $R'$ . Разделение ядерного движения выражением (11) позволяет представить волновую функцию в виде произведения:

$$\chi(R) = \chi_{int}(R') \cdot \Phi(R_{CM}). \tag{12}$$

Здесь,  $\Phi(R_{CM})$  – волновая функция поступательного движения центра масс. Поэтому в системе центра масс уравнение (10) будет записано в следующем виде:

$$\left(\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}'^2 + E_i(R')\right) \chi_{in}(R') = E_{int} \chi_{in}(R'). \quad (13)$$

Уравнение (13) рассматривает два вида движений: вращательного движение молекулы как целого и колебания ядер относительно положений равновесия. Необходимо построить гамильтониан, в котором бы эти два вида движений были также отделены.

Мы ввели две системы отсчета: лабораторная (ЛС) и система центра масс (ЦМ). Введем еще так называемую подвижную систему отсчета (ПС). Начало отсчета ПС и ЦМ совпадают. Положение осей системы ПС относительно ЛС задается углами Эйлера и тремя координатами. Введем следующие обозначения:  $\omega$  – угловая скорость ПС относительно ЦМ,  $R_{\alpha}''$ ,  $X_{\alpha}''$ ,  $Y_{\alpha}''$ ,  $Z_{\alpha}''$  – координаты ядер и их проекции на оси системы ПС,  $v_{\alpha}''$  – скорости ядер в этой же системе,  $v_{\alpha}'$  – скорости движения ядер в системе ЦМ. Тогда можно записать следующее соотношение:

$$v_{\alpha}' = \bar{\omega} \times \bar{R}_{\alpha}'' + v_{\alpha}''. \quad (14)$$

Теперь можно использовать соотношения (14) для записи кинетической энергии ядер в лагранжевой форме в системе ЦМ:

$$T_{ЦМ} = \sum_{\alpha=1}^M \frac{M_{\alpha} v_{\alpha}'^2}{2} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} v_{\alpha}''^2 + \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} v_{\alpha}'' (\bar{\omega} \times \bar{R}_{\alpha}'') + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (\bar{\omega} \times \bar{R}_{\alpha}'')^2. \quad (15)$$

Выражение (15) можно также переписать, если ввести вектор момента количества движения ядер –  $\bar{L} = \sum_{\alpha} \bar{L}_{\alpha} = \sum_{\alpha} \bar{R}_{\alpha}'' \times (M_{\alpha} v_{\alpha}'')$  и тензор инерции:

$$I = \sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} \begin{pmatrix} Y_{\alpha}''^2 + Z_{\alpha}''^2 & -X_{\alpha}'' Y_{\alpha}'' & -X_{\alpha}'' Z_{\alpha}'' \\ -X_{\alpha}'' Y_{\alpha}'' & X_{\alpha}''^2 + Z_{\alpha}''^2 & -Y_{\alpha}'' Z_{\alpha}'' \\ -X_{\alpha}'' Z_{\alpha}'' & -Y_{\alpha}'' Z_{\alpha}'' & X_{\alpha}''^2 + Y_{\alpha}''^2 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Подставим данные величины в выражение (15). Преобразованию подвергнется только второе (свойства смешанного произведения) и третье слагаемые:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} v_{\alpha}'' (\bar{\omega} \times \bar{R}_{\alpha}'') &= \bar{\omega} \sum_{\alpha=1}^M (\bar{R}_{\alpha}'' \times M_{\alpha} v_{\alpha}'') = \bar{\omega} \cdot \bar{L} \\ \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (\bar{\omega} \times \bar{R}_{\alpha}'')^2 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} \bar{\omega}^+ ([\bar{R}_{\alpha}'']^2 I - \bar{R}_{\alpha}'' \cdot \bar{R}_{\alpha}'' +) \bar{\omega} = \frac{1}{2} \bar{\omega}^+ I \bar{\omega}, \end{aligned} \quad (17)$$

и в конечном итоге будем иметь следующее выражение для кинетической энергии:

$$T_{ЦМ} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} v_{\alpha}''^2 + \bar{\omega} \cdot \bar{L} + \frac{1}{2} \bar{\omega}^+ I \bar{\omega}. \quad (18)$$

Теперь если ввести еще полный момент молекулы:  $\bar{J} = I \cdot \bar{\omega} + \bar{L}$  можно переписать выражение (18) в гамильтоновой форме:

$$T_{ЦМ-H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{p_{\alpha}''^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} (\bar{J} - \bar{L})^+ I^{-1} (\bar{J} - \bar{L}). \quad (19)$$

Таким образом, мы имеем выражение для кинетической энергии ядер в системе центра масс. При этом, первый член представляет собой кинетическую энергию колебательного движения ядер, а второй член является поправкой, обусловленной вращением молекулы и колебательно-вращательным взаимодействием.

Анализ выражения (19) показывает, что разделение движений можно достичь, если  $\bar{L} = 0$ . Действительно, в этом случае второе слагаемое будет равно  $\frac{1}{2} I \omega^2$ , и оно полностью определяет вращательное движение. Для рассмотрений условий выполнения данного соотношения распишем подробно данное соотношение:

$$\begin{aligned}
L_x &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Y_{\alpha}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} - Z_{\alpha}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt}) = 0 \\
L_y &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Z_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - X_{\alpha}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt}) = 0. \\
L_z &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (X_{\alpha}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - Y_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt}) = 0
\end{aligned} \tag{20}$$

Если представить величины, описывающие смещение, в следующем виде:  $X_{\alpha}'' = X_{\alpha 0}'' + dX_{\alpha}''$  (аналогично и для других компонент), то (20) можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned}
L_x &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Y_{\alpha 0}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} - Z_{\alpha 0}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} + dY_{\alpha}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} - dZ_{\alpha}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt}) = 0 \\
L_y &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Z_{\alpha 0}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - X_{\alpha 0}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} + dZ_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - dX_{\alpha}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt}) = 0. \\
L_z &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (X_{\alpha 0}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - Y_{\alpha 0}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} + dX_{\alpha}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - dY_{\alpha}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt}) = 0
\end{aligned} \tag{21}$$

Здесь  $X_{\alpha 0}''$  – координата положения равновесия (аналогично и для других компонент). При малых колебаниях, можно считать, что  $dX_{\alpha}'' \approx 0, dY_{\alpha}'' \approx 0, dZ_{\alpha}'' \approx 0$  и тогда:

$$\begin{aligned}
L_x &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Y_{\alpha 0}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt} - Z_{\alpha 0}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt}) = 0, \\
L_y &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (Z_{\alpha 0}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt} - X_{\alpha 0}'' \frac{dZ_{\alpha}''}{dt}) = 0, \\
L_z &= \sum_{\alpha=1}^M M_{\alpha} (X_{\alpha 0}'' \frac{dY_{\alpha}''}{dt} - Y_{\alpha 0}'' \frac{dX_{\alpha}''}{dt}) = 0.
\end{aligned} \tag{22}$$

Условия (22) называются условиями Экарта. При их выполнении колебательное и вращательное движения можно в грубом приближении разделить в силу того, что колебательно-вращательное взаимодействие минимизируется. Таким образом, для вращательного движения мы имеем следующее УШ:

$$\frac{1}{2} \hat{J}^+ I^{-1} \hat{J} \chi_{rot}(\vartheta, \phi, \chi) = E_{rot} \chi_{rot}(\vartheta, \phi, \chi), \tag{23}$$

где  $\chi_{rot}(\vartheta, \phi, \chi)$  – волновая функция вращательного движения, зависящая от углов Эйлера. УШ для колебательного движения представляет собой оставшуюся часть кинетической и потенциальной энергии в (13) и будет иметь вид:

$$\left( \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}''^2 + E_i(R'') \right) \chi_{vib}(R'') = E_{vib} \chi_{vib}(R''). \tag{24}$$

В уравнениях (23) и (24) опущен двойной индекс  $in$  для упрощения записи. Отметим, что обычно задача вращательного движения решается в главных осях моментов инерции молекулы, и в этом случае тензор инерции имеет диагональный вид. Для колебательного движения задача упрощается, если разложить электронную энергию в ряд Тейлора по нормальным координатам ядер.

### 1.3. ГАМИЛЬТониан для колебательного движения

Прежде чем рассмотреть детально гамильтониан колебательного движения рассмотрим, как в классической физике записываются силовые уравнения колебательного движения. Условия Экарта в декартовой системе отсчета имеют вид:

$$\begin{aligned}
M_i \Delta x_i &= 0; \\
M_i \Delta y_i &= 0; \\
M_i \Delta z_i &= 0; \\
M_i (y_{i0} \Delta z_i - z_{i0} \Delta y_i) &= 0; \\
M_i (z_{i0} \Delta x_i - x_{i0} \Delta z_i) &= 0; \\
M_i (x_{i0} \Delta y_i - y_{i0} \Delta x_i) &= 0.
\end{aligned} \tag{25}$$

Первые три уравнения являются условиями неподвижности центра масс при смещении ядер, а последние три уравнения являются условиями отсутствия вращения при смещениях ядер (физическая интерпретация разделения). При малых смещениях потенциальную энергию (электронная энергия в квантовом случае) взаимодействия ядер можно разложить в ряд Тейлора по смещениям от точки положения равновесия:

$$V(\Delta x_i) = V(0) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial \Delta x_i} \right)_0 \Delta x_i + \frac{1}{2} \sum_i \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta x_i \partial \Delta x_j} \right)_0 \Delta x_i \Delta x_j + \dots \tag{26}$$

Здесь под  $\Delta x_i$  обозначены все декартовы координаты. В положении равновесия второе слагаемое равно нулю. Ограничимся так называемым гармоническим приближением, когда члены больше второго порядка не учитываются. Кинетическая энергия колебаний ядер будет равна:

$$T = \sum_i \frac{M_i \dot{\Delta x}_i^2}{2}. \tag{27}$$

Обычно также для удобства вводят так называемые масс-взвешенные координаты ядер:  $q_i = \sqrt{M_i} \Delta x_i$ . В этом случае полная энергия будет равна:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{ij} q_i q_j, \tag{28}$$

где  $k_{ij} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$  – силовые константы (элементы матрицы вторых производных энергии или матрицы Гессе). Производные вычисляются в положении равновесия. Теперь запишем уравнения движения (уравнения Ньютона) с силами  $F_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i}$ :

$$\ddot{q}_i - \sum_j k_{ij} q_j = 0. \tag{29}$$

Уравнение (29), как известно, решается подстановкой функции следующего вида:

$$q_i = A_i \cos(\omega t + \varepsilon), \tag{30}$$

где  $A_i$  – амплитуда колебания,  $\omega$  – частота колебаний и  $\varepsilon$  – произвольная выбираемая фаза. Подставив (30) в (29), получим:

$$\sum_i k_{ij} A_j - \omega^2 A_i = 0. \tag{31}$$

Уравнение (31) позволяет найти  $A_i$  и  $\omega$ . Его можно еще записать в матричном виде:

$$K\vec{A} - \omega^2 \vec{A} = 0. \tag{32}$$

Здесь  $\vec{A}$  – вектор столбец,  $K$  – матрица из  $k_{ij}$  и  $\omega^2$  – матрица собственных значений. Из линейной алгебры хорошо известно, что ненулевое решение (32) возможно при выполнении условия:

$$\det |K - \omega^2 I| = 0. \tag{33}$$

Решение уравнение (33) (здесь  $I$  – единичная матрица) дает  $3N$  (где  $N$  – полное число ядер) корней  $\omega_i^2$ . Каждому из этих значений будет соответствовать вектор  $\vec{A}_i$  (его элементы  $A_{ij}$ ).

Анализ выражений (29)–(33) показывает, что ядра молекулы колеблются около своего положения равновесия с частотами  $\omega_i^2$  и амплитудами  $A_{ij}$  (компоненты вектора). При этом важно, что каждому корню  $\omega_i^2$  соответствует одинаковая фаза  $\varepsilon$  и при этом разные амплитуды  $A_{ij}$ . Отсюда можно сделать вывод о том, что ядра колеблются с частотами  $\omega_i$  около положения равновесия, достигая положений минимума и максимума в одно и то же время. В физике такие колебания называются нормальными, а их частоты – нормальными частотами. Для таких колебаний уравнение (31) можно привести к диагональному виду с помощью преобразования  $Q_i = \sum_j A_{ij} q_j$  :

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0. \quad (34)$$

Очевидно, что решение уравнения (34) есть гармонические функции  $Q_i = N_i \cos(\omega_i t + \delta_i)$ , где  $N_i$  и  $\delta_i$  – произвольные константы. Координаты  $Q_i$  в этом случае называются нормальными, а колебательное движение в нормальных координатах представляют собой совокупность независимых колебаний, соответствующих каждой частоте  $\omega_i$ . Отметим, что решение уравнения (33) дает  $3N$  корней. Однако, так как мы разделили движения, то  $6$  координат ( $5$  в случае линейной молекулы) должны быть нулевыми. Они определяются из условий Экарта. Оставшиеся координаты –  $3N-6$  являются колебательными координатами.

Запишем теперь УШ для колебательного движения (24) в гармоническом приближении и в нормальных координатах:

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \omega_i^2 Q_i^2 \Psi - E_\mu \Psi = 0. \quad (35)$$

Как видно из (35) гамильтониан в нормальных координатах представляется в виде суммы отдельных компонент (координаты  $Q_i$ ). Поэтому в силу разделения переменных в дифференциальных уравнениях такого вида, волновую функцию можно представить в виде произведения:

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N-6}) = \Psi(Q_1) \cdot \Psi(Q_2) \dots \Psi(Q_{3N-6}). \quad (36)$$

Теперь можно решать УШ для каждой компоненты в отдельности. УШ для каждой компоненты будет являться УШ гармонического осциллятора. Полная же волновая функция будет представлять собой произведение волновых функций гармонических осцилляторов. При этом энергия каждого из них описывается формулой:

$$E_i = \hbar \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right), \quad (37)$$

где  $v_i = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число. Полная энергия колебательного движения молекулы будет равна сумме энергий осцилляторов:

$$E = \sum_i \hbar \omega_i \left( v_i + \frac{1}{2} \right). \quad (38)$$

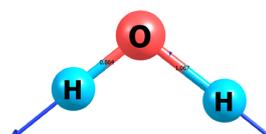
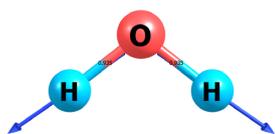
Отметим, что нулевой уровень (когда все квантовые числа  $v_i$  равны нулю) называется основным колебательным уровнем. Фундаментальный уровень – это уровень, когда только одно из  $3N-6$  ( $3N-5$  для линейных молекул) состояний имеет значение  $v_i = 1$ , а все для всех остальных состояний  $v_{j \neq i} = 0$ . Если только одно из чисел  $v_i > 1$ , а

все остальные равны нулю, то такой уровень называют обертоном. Наконец, в случае, когда несколько чисел  $\nu_i > 1$ , то такой уровень называют составным.

Колебательное движение удобно анализировать в так называемых внутренних координатах. Поэтому выделяют естественную и внутреннюю систему координат. Внутренняя система координат широко используется в квантово-химических программных пакетах. В ней в качестве координат выступают: отклонения от равновесных межъядерных расстояний, отклонения от равновесных значений плоских и торсионных углов. Переход от изначально заданных декартовых координат во внутренние представляет с собой сложную процедуру преобразования. В качестве примера рассмотрим гармонические колебания молекулы воды. Здесь внутренними координатами являются изменения длины связей ( $\Delta r_1 = |r_{10} - r_1|$ ,  $\Delta r_2 = |r_{20} - r_2|$ ) и изменение угла между связями ( $\Delta \alpha = |\alpha_0 - \alpha|$ ). Нуль в выражениях отмечает положение равновесие. Для трехатомной молекулы воды связь между внутренними и нормальными колебаниями проста и показана на рисунке 1. Обычно также производят классификацию колебаний. К примеру, колебания с изменениями длин связей называют валентными (1-е и 2-е колебания молекулы воды), а колебания с изменением углов деформационными (3-е колебание молекулы воды). При этом колебание 1 называется симметричным, так как оно сохраняет симметрию молекулы, а колебание 2 – антисимметричным в силу того, что симметрия молекулы не сохраняется. В Части III мы рассмотрим еще раз колебание молекул, когда будет идти речь о колебательных спектрах и их моделировании с помощью квантово-химических программ.

$$Q_1 = N_1(\Delta r_1 + \Delta r_2), \text{ частота } \nu_1 = 3650 \text{ см}^{-1}$$

$$Q_2 = N_2(\Delta r_1 - \Delta r_2), \text{ частота } \nu_2 = 3756 \text{ см}^{-1}$$



$$Q_3 = N_3 \Delta \alpha, \text{ частота } \nu_3 = 1595 \text{ см}^{-1}$$

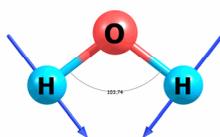


Рис. 1. Форма колебаний и связь внутренних координат с нормальными для каждой моды

#### 1.4. РАЗЛОЖЕНИЕ ГЕРЦБЕРГА-ТЕЛЛЕРА И ЭФФЕКТЫ ЯНА-ТЕЛЛЕРА

Рассмотрим теперь подробно уравнение (6) с оператором неадиабатичности:

$$(\hat{T}_N + E_i(R))\chi_{in}(R) - \sum \hat{\Lambda}_{ji}\chi_{in}(R) = E\chi_{jn}(R),$$

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \delta_{ij}\hat{T}_N - \langle \varphi_j(R) | \hat{T}_N | \varphi_i(R) \rangle.$$

В адиабатическом приближении мы имеем только диагональные элементы  $\hat{\Lambda}_{ii}$ :

$$(\hat{T}_N + E_i(R) - \hat{\Lambda}_{ii})\chi_{in}(R) = E\chi_{in}(R).$$

В вычислительных задачах для молекул обычно используют более грубое приближение, так называемое статистическое, где разложение (4) производится в определенном положении ядер  $R = R_0$  в  $\varphi(R)$ :

$$\Psi_n(r, R) = \varphi_i(R_0, r) \chi_{in}(R). \quad (39)$$

Подставим (39) в УШ для молекулы:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_j(r, R_0) | \hat{H}(r, R) | \varphi_i(r, R_0) \rangle \chi_{in}(R) &= E \langle \varphi_j(r, R_0) | \varphi_i(r, R_0) \rangle \chi_{in}(R), \\ (\delta_{ij} \hat{T}_N + \langle \varphi_j(r, R_0) | \hat{H}_e(r, R) | \varphi_i(r, R_0) \rangle) \chi_{in}(R) &= E \delta_{ij} \chi_{in}(R). \end{aligned} \quad (40)$$

Теперь можно (40) переписать в следующем удобном виде:

$$\begin{aligned} (\delta_{ij} \hat{T}_N + \langle \varphi_j(r, R_0) | \hat{H}_e(r, R_0) + \hat{H}_e(r, R) - \hat{H}_e(r, R_0) | \varphi_i(r, R_0) \rangle) \chi_{in}(R) &= E \chi_{in}(R) \\ \hat{T}_N \delta_{ij} + E_i(R_0) \delta_{ij} + \langle \varphi_i(R_0) | U(r, R) - U(r, R_0) | \varphi_j(R_0) \rangle \chi_{in}(R) &= E \chi_{in}(R), \end{aligned} \quad (41)$$

где  $U(r, R) = U_{eN}(r, R) + U_{NN}(R)$  – сумма потенциальных членов электрон-ядерного и электрон-электрон кулоновских взаимодействий. Пренебрегая в  $\langle \varphi_i(R_0) | U(r, R) - U(r, R_0) | \varphi_j(R_0) \rangle$  недиагональными членами, можно записать систему уравнений в статически-грубом приближении:

$$\begin{aligned} \Psi_n(r, R) &= \varphi_i(R_0, r) \chi_{in}(R), \\ (\hat{T}_N + \hat{V}_{ii}) \chi_{in}(R) &= (E - E_i(R_0)) \chi_{in}(R), \end{aligned} \quad (*) \quad (42)$$

где,  $\hat{V}_{ii} = \langle \varphi_i(R_0) | U(r, R) - U(r, R_0) | \varphi_i(R_0) \rangle$  – оператор неадиабатичности в данном приближении. Форма (42) очень удобна, так как позволяет связать статическое и неадиабатическое приближения простым образом в рамках теории возмущений. В качестве оператора возмущения в этом случае выбирается  $\Delta U(r, R) = U(r, R) - U(r, R_0)$ . Наиболее проще рассмотреть невырожденный случай. Волновые функции  $\varphi_i(R, r)$  стандартным образом раскладываются по волновым функциям нулевого приближения  $\varphi_i(R_0, r)$ :

$$\varphi_i(R, r) = \sum_{j=0}^{\infty} C_{ji}(R) \varphi_j(R_0, r) \quad (43)$$

Полный гамильтониан записывается также в стандартном виде в теории возмущений:

$$\hat{H} = [\hat{T}_N + E_i(R_0)] + \Delta U(r, R). \quad (44)$$

Коэффициенты разложения в первом порядке теории возмущений находятся:

$$C_{ji}^{(1)}(R) = \frac{\langle \varphi_j(R_0) | \Delta U | \varphi_i(R_0) \rangle}{E_j(R_0) - E_i(R_0)}, i \neq j. \quad (45)$$

Отметим, что диагональный коэффициент  $C_{ii}(R) = 1$ . Представим теперь возмущение в виде ряда по смещениям  $(R_k - R_{k0})$  и получим:

$$\Delta U(r, R) = \sum_k V_k(r) (R_k - R_{k0}) + \dots, \quad (46)$$

где  $V_k(r) = \left. \frac{\partial U}{\partial R_k} \right|_{R=R_0}$ . Теперь, если ограничиться только первым порядком разложения и подставить его в функции разложения, то можно получить:

$$\varphi_i(R, r) = \varphi_i(R_0, r) + \sum_k \sum_{j \neq i} \frac{\langle \varphi_j(R_0, r) | V_j(r) | \varphi_i(R_0, r) \rangle \varphi_j(R_0, r)}{E_j(R_0) - E_i(R_0)} \cdot (R_k - R_{k0}). \quad (47)$$

Выражение (47) хорошо известно в области физики молекул. Оно называется разложением Герцберга-Теллера для волновых функций в первом порядке теории возму-

щений. Таким образом, мы связали волновые функции статического грубого приближения и адиабатического. Поэтому, если нам известны решения грубого статического приближения, то мы сможем, используя (47) найти или оценить волновые функции адиабатического приближения.

В вычислительных задачах полезным является также следующее соотношение:

$$\frac{\partial(\varphi_i(R, r))}{\partial R_m} \Big|_{R=R_0} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \varphi_j(R_0, r) | V_m(r) | \varphi_i(R_0, r) \rangle \varphi_j(R_0, r)}{E_j(R_0) - E_i(R_0)}, \quad (48)$$

которое (отлична лишь производная множителя  $(R_m - R_{m0})$ ) выводится из (47). Если теперь подставить это выражение в слагаемые оператора неадиабатичности (7), то можно получить в первом приближении для них следующие матричные выражения:

$$d_{ij}^{(m)} = \langle \varphi_j(R_0, r) | \nabla_R | \varphi_i(R, r) \Big|_{R=R_0} \rangle = \frac{\langle \varphi_j(R_0, r) | V_m(r) | \varphi_i(R_0, r) \rangle}{E_j(R_0) - E_i(R_0)} \quad (49)$$

и

$$G_{ij}^{(m)} = \langle \varphi_j(R_0, r) | \nabla^2_R | \varphi_i(R, r) \Big|_{R=R_0} \rangle = \langle \varphi_j(R_0, r) | \partial^2 \varphi_i(R, r) / \partial R_m^2 \rangle. \quad (50)$$

Эти выражения удобны для анализа матричных элементов неадиабатичности. Теперь проанализируем полученное выражение (49). Если рассмотреть ситуацию, в которой  $E_j(R_0) - E_i(R_0) = 0$ , то в этом случае адиабатическое приближение неприменимо. В случае, равенстве нулю числителя и знаменателя возникает неопределенность, которую можно проанализировать в предельном случае, рассмотрев разложение близ (49) близкое к точке  $R_0$ . Однако, полный анализ в этом случае осуществляется с использованием теории симметрии. Поэтому, здесь кратко рассмотрим наиболее важные проявления вибронных взаимодействий при сближении поверхностей электронных энергий ( $E_j(R_0) - E_i(R_0) \approx 0$ ) без привлечения теории симметрии.

Пусть имеется молекулярная система с координатами ядер ( $R_0$ ), в которой известны электронные волновые функции и их энергии ( $\varphi_k$  и  $E_k$ ). Рассмотрим вопрос о том, как меняются волновая функция и энергия основного электронного состояния при небольшом смещении вдоль одной из ядерных координат ( $R_i$ ). Будем считать, что система рассматривается в нормальных координатах. Разложим эту энергию в ряд Тейлора по данной координате:

$$E(R_i) = E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial R_i}\right)_0 R_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_i^2}\right)_0 R_i^2 + \dots \quad (**)$$

Аналогично можно записать и Гамильтониан системы:

$$H(R_i) = H_0 + \left(\frac{\partial H}{\partial R_i}\right)_0 R_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial R_i^2}\right)_0 R_i^2 + \dots \quad (51)$$

В рамках теории возмущений, можно второй член считать поправкой 1-го порядка, а третий – 2-го порядка. В этом случае изменение энергии можно представить в виде:

$$E(R_i) = E_0 + R_i \langle \varphi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial R_i}\right)_0 | \varphi_0 \rangle + \quad (52)$$

$$+ R_i^2 \left[ \frac{1}{2} \langle \varphi_0 | \left(\frac{\partial^2 H}{\partial R_i^2}\right)_0 | \left(\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial R_i^2}\right)_0 \rangle + \sum_{m=1}^k \frac{\langle \varphi_0 | \left(\frac{\partial H}{\partial R_i}\right)_0 | \varphi_m \rangle^2}{E_0 - E_m} \right].$$

Изменение волновой функции представится в виде (47), рассмотренном ранее. Анализ, выражений (52) с использованием теории симметрии приводит к следующему утверждению, которое носит название теоремы Яна-Теллера:

«Для многоатомной молекулярной системы с вырожденным электронным состоянием в  $R_0$  всегда найдутся деформации  $R_i$  для которых интеграл

$$\langle \varphi_0 | \left( \frac{\partial H}{\partial R_i} \right)_0 | \varphi_0 \rangle \quad (53)$$

не равен нулю».

Таким образом, если в  $R_0$  в высокосимметричной конфигурации имеется вырожденный минимум, то вибронное взаимодействие снимает данное вырождение и минимум уже будет при другой конфигурации ядер в более низкой симметрии. Такое проявление эффекта Яна-Теллера рассматривается в 1-м порядке теории возмущений и называется эффектом Яна-Теллера 1-го порядка. При рассмотрении невырожденных близкорасположенных электронных состояний, эффект Яна-Теллера также проявляется и рассматривается уже во втором порядке теории возмущений с анализом третьего члена в (51) и (52). За счет вибронного взаимодействия близкорасположенные или псевдовырожденные электронные состояния расталкиваются, одно из них энергетически повышается, а другое понижается. Такое проявление эффекта Яна-Теллера называют псевдоэффектом или эффектом Яна-Теллера второго порядка.

Таким образом, высокосимметричные ядерные конфигурации являются неустойчивыми, и в реальности такие системы имеют более низкую симметрию, что приводит к растяжению, изгибу и другим деформациям молекул в устойчивых состояниях.

## 1.5. ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ. ПРИНЦИП ФРАНКА-КОНДОНА

Как было уже отмечено в части I, энергии колебательных и электронных состояний и квантовые переходы между ними существенно отличаются. В основном энергии электронных переходов лежат в области видимого и Уф-региона электромагнитного спектра, а колебательные переходы в области инфракрасного. На рисунке 8 части I было представлено условное соотношение между электронными, колебательными и вращательными уровнями энергии молекул. Рассмотрим теперь только электронно-колебательные переходы в молекулах. На рис. 2 представлены переходы между основным электронным состоянием и возбужденными синглетными электронными состояниями. При поглощении фотона молекула переходит в одно из

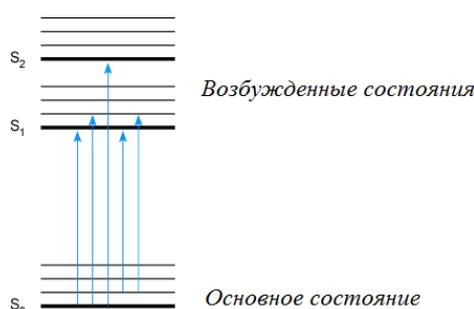


Рис. 2. Электронно-колебательные переходы в молекулах

возбужденных электронно-колебательных состояний. Вероятность каждого такого перехода определяется квадратом момента перехода (матричный элемент оператора возбуждения). В электронно-дипольном приближении матричный элемент перехода представляется в виде:

$$\langle\langle \psi_f(r, R) | \vec{d}(r, R) | \psi_i(r, R) \rangle\rangle_{r, R} \quad (54)$$

Здесь  $\vec{d}(r, R)$  – оператор дипольного момента молекулы, включая электронную и ядерную части, а индексы справа у матричного элемента указывают на интегрирование

по ядерным и электронным координатам. В адиабатическом приближении мы можем представить волновые функции конечных и начальных состояний в виде произведения электронной и ядерной частей и записать (54) как:

$$\begin{aligned} \langle\langle \psi_f(r, R) | \vec{d}(r, R) | \psi_i(r, R) \rangle\rangle_{r, R} &= \langle\langle \varphi_f(r, R) \cdot \chi_f(R) | \vec{d}(r, R) | \varphi_i(r, R) \cdot \chi_i(R) \rangle\rangle_{r, R} = \\ &= \langle \chi_f(R) | d_{fi}(r, R) | \chi_i(R) \rangle_R, \end{aligned} \quad (55)$$

где  $d_{fi}(r, R)$  – матричный элемент электронного дипольного момента или электронный дипольный момент перехода. Если теперь разложить электронные волновые функции в ряд Тейлора по ядерным координатам (разложение Герцберга-Теллера (47)) в окрестности точки  $R_0$  и ограничиться нулевым порядком, то можно получить выражение:

$$\langle \chi_f(R) | d_{fi}(r, R) | \chi_i(R) \rangle_R = d_{fi}(r, R_0) \cdot \langle \chi_f(R) | \chi_i(R) \rangle_R = d_{fi} \cdot F_{fi}, \quad (56)$$

где  $F_{fi}$  – интеграл перекрывания колебательных функций в конечном и начальном вибронных состояниях или фактор Франка-Кондона. Выражение (56) показывает, что электронный переход происходит при неподвижных позициях ядер и, таким образом, может быть изображен вертикальной линией на графиках изменения электронных энергий молекулы. Физически обоснованность данного приближения заключается в том, что за время электронного перехода (изменение электронной энергии) ядра не успевают значительно сместиться (изменить свою энергию), и поэтому данные движения можно разделить. На рис. 3 представлены вертикальные переходы.

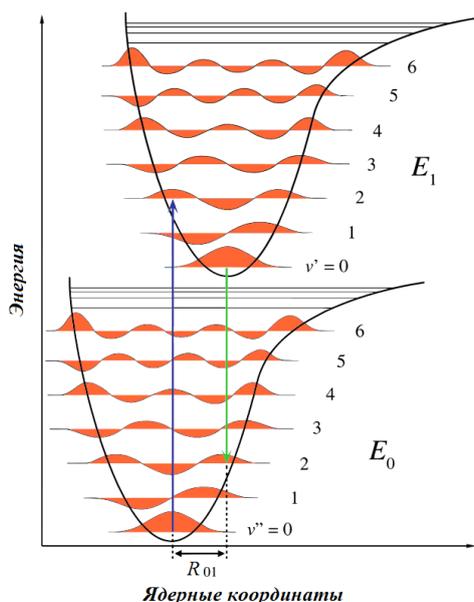


Рис. 3. Вертикальные электронные переходы

Как видно из рис. 3, наиболее вероятным будет переход, который соответствует точки поворота в конечном состоянии, так как перекрывание колебательных функций здесь максимально (0-2 на рис. 3). Вероятность остальных переходов определяется также квадратами факторов  $F_{fi}$ . Отметим, что в большинстве квантово-химических программах вычисляются только вертикальные электронные переходы и для них выдается электронный дипольный момент перехода. Поэтому данный вычисляемый переход надо сопоставлять с максимумом полосы экспериментального электронного спектра по принципу Франка-Кондона. Стоит также отметить, что в модели гармонических колебаний молекулы, где полное колебание представляется в виде суммы нормальных колебаний, не все нормальные колебания дают одинаковый вклад в  $F_{fi}$ . Можно выделить

колебательные моды, которые дают наибольший вклад в  $F_{ji}$ . Такие моды называются промотирующими. Можно приближенно считать, что происходит возбуждение только определенных мод (однократное, многократное или одновременное возбуждение нескольких мод). Более подробно будет рассмотрен вычислительный пример в части III.

Встречаются случаи отклонения от вертикального приближения, и в таких случаях уже необходимо включать более высокие порядки в разложение электронной волновой функции в (56). В большинстве случаев такое бывает, когда электронный переход запрещен по правилам отбора в электрически дипольном приближении в силу высокой симметрии молекулы. Физическая интерпретация заключается в том, что включение более высоких порядков (разложение Герцберга-Теллера) означает, что за счет электронно-колебательного взаимодействия (вибронного) происходит снятие запрета на переход (понижение симметрии). Возможен и другой механизм. В этом случае, молекула может поглотить фотон и перейти в разрешенное высокорасположенное электронное состояние. Определенные взаимодействия в молекуле, такие как неадиабатические и спин-орбитальные, приводят к тому, что молекула переходит в запрещенное состояние и уже из него излучает фотон. В этом случае говорят, что происходит заимствование интенсивности изначально запрещенного электронного перехода у разрешенного электронного перехода. Отметим, что в обоих рассмотренных случаях происходит изменения симметрии молекулы за счет колебаний и запрет снимается. Такие переходы представляются уже наклонными линиями на схеме рисунка 3.

Отметим еще то, что при высоких температурах также наблюдают так называемые горячие линии, когда заселены не только нулевые колебательные уровни, но и верхние.

## 1.6. ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОЛЕКУЛАХ

### 1.6.1. Внутримолекулярные и межмолекулярные электронные переходы

В молекулах могут происходить излучательные и безызлучательные электронные переходы. Безызлучательные электронные переходы можно разделить на два вида: внутримолекулярные и межмолекулярные. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям, возбужденная электронная энергия передается окружающей среде, состоящей из других молекул. В случае внутримолекулярных безызлучательных электронных переходов возбужденная электронная энергия деактивируется путем трансформации в другие виды энергий в молекуле посредством определенных взаимодействий.

Рассмотрим два вибронных уровня энергии  $E_{bj}$  и  $E_{ai}$  между которыми происходит безызлучательный внутримолекулярный электронный переход. В адиабатическом приближении и в рамках теории возмущений можно представить, что электронный переход происходит между вибронными состояниями с волновыми функциями  $\Psi_{bj} = \varphi_b \cdot \chi_j$  и  $\Psi_{ai} = \varphi_a \cdot \chi_i$  вследствие возмущения, описываемого оператором возмущения  $-W$ . Здесь  $\varphi_b, \varphi_a$  – чисто электронные, а  $\chi_j, \chi_i$  – ядерные волновые функции. В качестве оператора возмущения может выступать оператор неадиабатичности между электронными состояниями одной мультиплетности (в приближении чистых спиновых состояний) и оператор спин-орбитального взаимодействия между электронными состояниями различной мультиплетности. В первом случае электронный переход называется внутренней конверсией, а во втором – интеркомбинационной конверсией. В этой связи следует отметить, что конкуренция между излучательными или радиационными электронными переходами и безызлучательными определяет так называемые фотофизические свойства молекулы. Знание соотношений между вероятностями излучательных и

безызлучательных электронных переходов в молекуле позволяет оценивать возможность применения таких молекул в оптике, физике лазеров и спектроскопии.

### 1.6.2. Краткая теория электронных переходов в молекулах

Пусть оператор возмущения зависит от времени. Запишем УШ для этого случая:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [H + W(t)] \cdot \psi(t). \quad (57)$$

Разложим  $\psi(t)$  по начальным стационарным электронным состояниям:

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) \cdot \psi_n e^{-iE_n t / \hbar}; \\ H\psi_n &= E_n \psi_n; \\ \langle \psi_m | \psi_n \rangle &= \delta_{mn}. \end{aligned} \quad (58)$$

Теперь используем временно-зависимую теорию возмущений и разложим  $a_n(t)$  по порядкам теории возмущений  $a_n(t) = a_n^0 + a_n^1(t) + \dots$  и подставим в (57). В итоге получим систему уравнений:

$$i\hbar \frac{da_m^{(p+1)}(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} W_{mn}(t) \cdot a_n^{(p)}(t) e^{i\omega_{mn}t}, \quad (59)$$

где  $p$  – порядок возмущения, а  $W_{mn}(t)$  – матричный элемент оператора возмущения между волновыми функциями в (59). В нулевом порядке левая часть равна нулю и возмущения нет. В первом порядке

$$i\hbar \frac{da_m^{(1)}(t)}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} W_{mn}(t) \cdot a_n^{(0)}(t) e^{i\omega_{mn}t}. \quad (60)$$

Если теперь подставить начальные условия  $\psi(t=0) = \psi_k$  и  $a_n^{(0)} = \delta_{nk}$ , то получим:

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t W_{mn}(\tau) e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau. \quad (61)$$

Выражение (61) определяет волновые функции первого приближения. Рассмотрим его вначале для простого случая, когда возмущение не зависит от времени:

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{W_{mn}}{i\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{mn}\tau} d\tau = -2i \frac{W_{mn} \cdot e^{i\omega_{mn}t/2}}{\hbar} \cdot \frac{\sin(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}}. \quad (62)$$

Возведем теперь  $a_m^{(1)}(t)$  в квадрат:

$$P_{mn}(t) = 4 \frac{W_{mn}^2 \sin^2(\omega_{mn}t/2)}{\hbar^2 \omega_{mn}^2}. \quad (63)$$

Величина  $P_{mk}(t)$  есть не что иное, как вероятность перехода  $n \rightarrow m$ . От величины  $P_{mn}(t)$  можно перейти к средней скорости (число переходов за единицу времени в расчете на одну молекулу):

$$k_{mn}(t) = \frac{P_{mn}(t)}{t} = 4 \frac{W_{mn}^2 \sin^2(\omega_{mn}t/2)}{\hbar^2 \omega_{mn}^2 \cdot t}. \quad (64)$$

Из теории математической физики хорошо известно, что при  $t \rightarrow \infty$  функцию  $\frac{\sin^2(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}^2 \cdot t}$  можно заменить на  $\frac{\pi}{2} \delta(\omega)$ . Кроме того, учтем, что согласно соотношению неопределенностей произведение изменение энергии  $\Delta\omega$  на время ее изменения  $t$  равно  $\sim 2\pi$ . С учетом всего сказанного (64) может быть записано как:

$$k_{mn}(t) = \frac{P_{mn}(t)}{t} = 4 \frac{W_{mn}^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2(\omega_{mn}t/2)}{\omega_{mn}^2 \cdot t} \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{mn}|^2 \delta(\omega_{mn}) =$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n)$$

Таким образом, для скорости (константы скорости) электронных переходов с оператором возмущения, независящего от времени, приходим к выражению:

$$k_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n). \quad (65)$$

Формула (65) есть золотое правило Ферми для постоянного возмущения, и она выражает скорость электронного перехода  $n \rightarrow m$  или число переходов в единицу времени для одной молекулы. Подставляя в (65) выражение для оператора спин-орбитального взаимодействия можно получить выражение для константы скорости ин-теркомбинационной конверсии. Аналогично, используя, в качестве  $W$  оператор неадиабатичности приходим к выражению для константы скорости внутренней конверсии.

Для временно-зависимых возмущений выражение для констант электронных переходов строго и точно можно получить только в рамках квантовой электродинамики. Однако, в полуклассическом приближении можно также рассмотреть молекулярный гамильтониан в квантовом случае, а оператор возмущения полем в классическом виде:

$$W(t) = W \cdot e^{-i\Omega t} + W^* \cdot e^{i\Omega t}. \quad (66)$$

Подставляя (66) в формулу (62) получим:

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{W_{mn}}{i\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{mn}-\Omega)\tau} d\tau + \frac{W_{mn}^*}{i\hbar} \int_0^t e^{i(\omega_{mn}+\Omega)\tau} d\tau =$$

$$-\frac{1}{\hbar} \left[ W_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\Omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \Omega} + W_{mn}^* \frac{e^{i(\omega_{mn}+\Omega)t} - 1}{\omega_{mn} + \Omega} \right]. \quad (67)$$

Здесь  $\Omega$  – частота электромагнитного поля. Если  $\omega_{mn} \approx \pm\Omega$ , то имеется резонанс и тогда  $a_m^{(1)}(t) \approx const \cdot t$ . Первое слагаемое описывает поглощение фотона с определенной частотой, а второе вынужденное излучение под действием фотона. Разделяя эти два слагаемых, и рассматривая вероятность перехода и его скорость, приходим к выражениям для константы скорости:

$$P_{mn}^{\pm}(t) = \frac{4 |W_{mn}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2(\omega_{mn} \pm \Omega)t/2}{(\omega_{mn} \pm \Omega)^2}, \quad (68)$$

$$k_{mn}^{\pm}(t) = \frac{4 |W_{mn}|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2(\omega_{mn} \pm \Omega)t/2}{(\omega_{mn} \pm \Omega)^2 t}. \quad (69)$$

Аналогично выражению (65), переходя к дельта-функции, получаем:

$$k_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}|^2 \delta(E_m - E_n + \hbar\Omega). \quad (70)$$

В выражении (70) наличие аргументы дельта-функции указывают на то, что возмущение является чисто резонансным.

Таким образом, рассмотрены константы скоростей излучательных и безызлучательных электронных переходов. Нужно отметить, что рассматриваемые процессы являются процессами первого порядка в рамках теории возмущений, и они являются не чем иным, как поглощение, излучение и вынужденное излучение. В целом они составляют фотофизические внутримолекулярные процессы в молекулах. При сильных электромагнитных полях проявляются так называемые нелинейные эффекты, когда молекула может поглотить или излучить сразу два фотона и более. В таких случаях привлекают теорию возмущений более высокого порядка.

## 1.7. ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

Для моделирования вибронных спектров используются очень часто следующие приближения:

- 1) Приближения Франка-Кондона.
- 2) Гармоническое приближение.
- 3) Линейная связь.

Они применяются с целью упрощения выражения (70) для конкретных вычислительных задач. В *приближении Франка-Кондона* (70) можно записать в следующем виде:

$$k_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{mn}(R_0)|^2 |\chi_{mj}(R)| \chi_{ni}(R) > \delta(E_m - E_n + \hbar\Omega). \quad (71)$$

Здесь  $W_{mn}(R_0)$  – матричный элемент электронного момента перехода при фиксированном значении ядерных координат. Для простоты мы рассматриваем дипольное приближение.

В *гармоническом приближении* электронную поверхность около точки равновесия можно считать «гармонической». В двухмерном случае она является параболой. Гармоническое приближение позволяет записать энергии начального и конечного вибронных уровней простыми выражениями. К примеру, для двухатомных молекул:

$$\begin{aligned} E_{ai}(R) &= E_{a0} + \hbar\omega_a(i + 1/2), \\ E_{bj}(R) &= E_{b0} + \hbar\omega_b(j + 1/2), \end{aligned} \quad (72)$$

и

$$\begin{aligned} E_{ai}(R) &= E_{a0} + \frac{M\omega_a^2 R^2}{2}, \\ E_{bj}(R) &= E_{b0} + \frac{M\omega_b^2 (R - \Delta R)^2}{2}. \end{aligned} \quad (73)$$

Здесь  $\Delta R$  – разность равновесных положений в начальном ( $a$ ) и конечном ( $b$ ) вибронных состояниях.

В *приближении линейной связи* принимается еще, что  $\omega_a = \omega_b = \omega$ . Используя тогда (73) для двухатомных молекул получим:

$$E_b(R) - E_a(R) = E_{b0} - E_{a0} + E_{reorg} - M\omega^2 R \cdot \Delta R. \quad (74)$$

Это случай показан на рисунке 4, а  $E_{reorg}$  – энергия реорганизации и она равна  $E_{reorg} = E_b(0) - E_b(\Delta R) = E_a(\Delta R) - E_a(0) = M\omega^2 \cdot \Delta R^2$ .

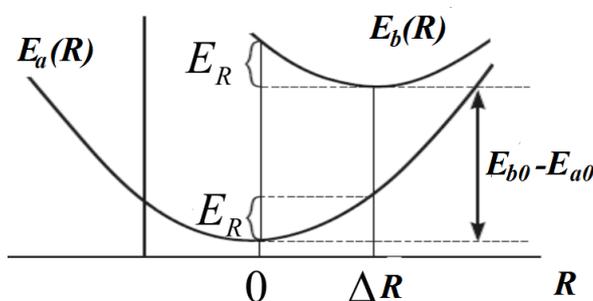


Рис. 4. Схематическое изображение вибронных уровней в приближении линейной связи

Вернемся теперь к выражению (71) где фигурируют факторы Франка-Кондона (ФК). В гармоническом приближении и в приближении линейной связи волновые функции запишутся как:

$$\begin{aligned}\chi_{ai}(R) &= \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^i i!}} H_i(\zeta) e^{-\zeta^2/2}; \zeta = \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} R, \\ \chi_{bj}(R) &= \left(\frac{M\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot \frac{1}{\sqrt{2^j j!}} H_j(\eta) e^{-\eta^2/2}; \eta = \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} (R - \Delta R).\end{aligned}\quad (75)$$

Функции (75) – это волновые функции гармонических осцилляторов. Их можно упростить, если вести величину:  $\Delta = \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}} \Delta R$  – безразмерный параметр сдвига. Теперь ФК запишутся:

$$|\langle \chi_{bj}(R) | \chi_{ai}(R) \rangle|^2 = \frac{1}{\pi 2^j j! 2^i i!} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} H_j(\eta) e^{-\eta^2/2} H_i(\eta + \Delta) e^{-(\eta + \Delta)^2/2} d\eta \right|^2. \quad (76)$$

Здесь  $H_j(\eta)$  и  $H_i(\zeta)$  – полиномы Чебышева-Эрмита. Опуская подробности вычисления данного интеграла (через производящую функцию) для случая  $i = 0$  приведем только конечный результат:

$$|\langle \chi_{bj}(R) | \chi_{a0}(R) \rangle|^2 = \frac{(\Delta^2/2)^j}{j!} e^{-\Delta^2/2} = \frac{S^j}{j!} e^{-S}. \quad (77)$$

В выражении (77) введена величина  $S = \Delta^2/2$ . Она называется фактором Хуанга-Риса (ХР). Можно показать, что  $E_{reorg} = S \cdot \hbar\omega$ . Таким образом, ХР фактор показывает среднее число колебательных квантов, индуцируемых в единицу времени при данном переходе. Теперь можно записать в данных приближениях полную константу скорости по всем переходам  $a0 \rightarrow bj$  из (71):

$$\begin{aligned}\sum_j w_{bj;a0} &= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ba}(R_0)|^2 \cdot \sum_j |\langle \chi_{bj}(R) | \chi_{a0}(R) \rangle|^2 \delta(E_{bj} - E_{a0} - \hbar\Omega) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ba}(R_0)|^2 \cdot \left( \sum_{j=0}^{\infty} \frac{S^j}{j!} e^{-S} \delta(E_{b0} - E_{a0} + j\hbar\omega - \hbar\Omega) \right) = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ba}(R_0)|^2 \cdot I_{ba}(\hbar\Omega).\end{aligned}\quad (78)$$

В выражении (78) также введена функция  $I_{ba}(\hbar\Omega)$ , которая называется нормированным спектром поглощения. По формуле (78) к каждому вибронному переходу мы можем сопоставить интенсивность, которая будет пропорциональна  $\frac{S^j}{j!} e^{-S}$ . Квантовое число  $j$  здесь показывает число колебательных квантов, которые рождаются во время данного перехода. В этих приближениях вибронный спектр будет состоять из  $\delta$  – отдельных линий. В общем случае необходимо помимо суммирования по конечным состояниям  $bj$  произвести еще термическое усреднение по начальным состояниям  $ai$ . При определенной температуре вибронные состояния будут иметь разную заселенность, и поэтому интенсивность будет зависеть от этого фактора. Необходимо вести в выражении (78) статистическую сумму:

$$\begin{aligned}w_{ba}(T) &= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ba}(R_0)|^2 \cdot \sum_{i,j} e^{-\frac{E_{ai}}{kT}} |\langle \chi_{bj}(R) | \chi_{ai}(R) \rangle|^2 \delta(E_{bj} - E_{ai} - \hbar\Omega) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |W_{ba}(R_0)|^2 \cdot I_{ba}^T(\hbar\Omega).\end{aligned}\quad (79)$$

Используя (79) уже возможно сравнивать модельный вибронный спектр поглощения с экспериментальным. В выражении (79) для этого надо оценить еще  $I_{ba}^T(\hbar\Omega)$ . Су-

существуют различные приближения для оценки  $I_{ba}^T(\hbar\Omega)$ . Их рассмотрение требует глубокого погружения в теорию. В данном пособии оно опущено.

Мы рассмотрели выражения для ФК и три распространенные модели, которые используются для моделирования вибронных спектров поглощения и излучения для двухатомных молекул или с одной степенью свободы. Для многоатомных молекул рассмотрение является более сложным. Поэтому сделаем лишь несколько замечаний для общего понимания. В гармоническом приближении можно записать энергии вибронных состояний как:

$$\begin{aligned} E_a(\bar{R}) &= E_{a0} + \frac{1}{2}(\bar{R}, \omega_a^2 \bar{R}); \\ E_b(\bar{R}) &= E_{b0} + \frac{1}{2}(\bar{R} - \Delta\bar{R}, \omega_b^2 (\bar{R} - \Delta\bar{R})). \end{aligned} \quad (80)$$

Здесь векторами обозначено совокупность величин (координат и мод). В многоатомном случае возникает проблема, когда не существует общего базиса нормальных координат в основном и возбужденном электронных состояниях. Поэтому при вычислении интегралов в (79) необходимо вводить преобразование, которое приводит нормальные координаты в двух электронных состояниях к одному базису (преобразование Душинского), так как интегралы должны вычисляться в одной и той же системе координат. Если общий базис существует, то в модели линейной связи можно записать:

$$\begin{aligned} E_a(R) &= E_{a0} + \sum_p \frac{\omega_p R_p^2}{2}; \\ E_b(R) &= E_{b0} + \sum_p \frac{\omega_p (R_p - \Delta R_p)^2}{2}, \\ E_{ai} &= E_{a0} + \sum_p \hbar\omega_p (n_p + 1/2), \\ E_{bj} &= E_{aj} + \sum_p \hbar\omega_p (m_p + 1/2). \\ \chi_{ai}(\bar{R}) &= \prod \chi_{an_p}(R_p); \\ \chi_{bj}(\bar{R}) &= \prod \chi_{bm_p}(R_p). \end{aligned} \quad (81)$$

Формулы (81) в большинстве случаев используются для моделирования вибронных спектров поглощения и излучения. ФК факторы в этом приближении определяются как

$$\langle \chi_{bj}(R) | \chi_{ai}(R) \rangle = \prod \langle \chi_{bm_p}(R_p) | \chi_{an_p}(R_p) \rangle. \quad (82)$$

В части III мы рассмотрим моделирование вибронных спектров поглощения в квантово-химической программе Gaussian.

## 2. Электронный гамильтониан и метод Хартри-Фока

### 2.1. ОРБИТАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

При переходе от атома водорода к атому гелию уже нельзя точно (аналитически) решить УШ, так как он содержит уже два электрона. Формально для него можно вести следующее рассмотрение, которое полезно для дальнейшего изложения теории. Пусть невозмущенная система состоит из двух электронов, которая описывается суммой гамильтонианов:

$$H^{(0)} = H_1 + H_2, \quad (83)$$

где  $H_i = T_i - V_{10}$ , где  $T_i$  – кинетическая энергия электрона, а  $V_{10}$  – энергия притяжения к ядру. В качестве оператора возмущения рассмотрим, оператор межэлектронного взаимодействия –  $V_{12}$ . Невозмущенный гамильтониан представляет сумму двух независимых слагаемых (83). Хорошо известно, что в этом случае собственная функция представляется в виде произведения независимых множителей. Иначе говоря, невозмущенная волновая функция запишется в виде произведения двух водородоподобных функций:

$$\varphi(r_1, r_2) = \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_2). \quad (84)$$

Поэтому энергия невозмущенной системы будет равна:

$$E^{(0)} = \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (85)$$

Поправка первого рода в этом случае будет:

$$E^{(1)} = \langle \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) | V_{12} | \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \rangle = J, \quad (86)$$

где  $J$  называется кулоновским интегралом.

Введенное приближение называется орбитальным. В этом приближении каждый электрон атома гелия занимает свою орбиталь (водородоподобную). Можно приписать к основному электронному состоянию атома гелия электронную конфигурацию  $1s^2$ . Опишем, теперь возбужденные состояния атома гелия в рамках данного приближения. Другими словами рассмотрим случаи, когда электроны занимают разные орбитали (к примеру,  $1s^1$  и  $2s^1$ ). В этом случае, мы имеем два состояния, которые описываются волновыми функциями:  $\varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_2)$  и  $\varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_1) \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_2)$ . Введем кратко их обозначение:  $a(1)b(2)$  и  $b(1)a(2)$  или состояния **1** и **2**. Энергии невозмущенных этих состояний одинаковы и равны:  $E_a + E_b$ . Поэтому, для вычисления возмущенных энергий необходимо использовать теорию возмущений для вырожденных состояний. Матричные элементы равны:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + V_{12} | a(1)b(2) \rangle = E_a + E_b + J = H_{22}, \\ H_{12} &= \langle a(1)b(2) | H_1 + H_2 + V_{12} | a(2)b(1) \rangle = (E_a + E_b) \langle a(1)b(2) | a(2)b(1) \rangle + \\ &+ \langle a(1)b(2) | V_{12} | a(2)b(1) \rangle = \langle a(1)b(2) | V_{12} | a(2)b(1) \rangle = K = H_{21}. \end{aligned} \quad (87)$$

Подставляя эти матричные элементы в секулярное уравнение, получим:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0. \quad (88)$$

Решая его, находим два корня:  $E = E_a + E_b + J \pm K$  и соответствующие собственные функции:

$$\varphi_{\pm} = \frac{1}{2^{1/2}} \{a(1)b(2) \pm b(1)a(2)\} = \frac{1}{2^{1/2}} \{ \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \pm \varphi_{n_2 l_2 m_2}(r_1) \varphi_{n_1 l_1 m_1}(r_2) \}. \quad (89)$$

Итак, мы имеем два состояния, которые уже невырожденные вследствие возмущения – кулоновского отталкивания. Помимо последнего в соотношениях появляется новый интеграл –  $K$ , который называется обменным. В рамках данного приближения мы можем его рассматривать как квантово-химическую коррекцию кулоновского интеграла  $J$ . Интересно, что при нахождении электронов в одной точке, антисимметричная функция  $\varphi_-$  равна нулю (дыра Ферми), а симметричная  $\varphi_+$  нет. Можно говорить о том, что дыра Ферми имеет чисто квантовый феномен и не связана с зарядами электронов (так как незаряженные частицы могут иметь такое свойство). Существование дыры Ферми указывает еще на то, что электроны, которые занимают,  $\varphi_-$  стараются избегать

друг друга. Рассмотрим теперь момент перехода между симметричным и антисимметричным состояниями. Электрический дипольный момент перехода между ними равен:

$$\mu_{+-} = -e \int \varphi_+^*(r_1, r_2)(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)\varphi_-(r_1, r_2) dr_1 dr_2. \quad (90)$$

При перестановке электронов данный интеграл меняет знак. Однако, данный интеграл не может зависеть от обозначения электронов, которые мы ввели в силу неразличимости электронов. Поэтому единственное его значение может быть равным нулю. Это означает, что электронные переходы могут быть только между состояниями одной симметрии: симметричное – симметричное, антисимметричное – антисимметричное. Между симметричным и антисимметричным состояниями переходы не разрешены. Для атома гелия основное состояние является  $1s^2$  и оно является симметричным (s-функция). Поэтому переходы из основного состояния могут быть разрешены только в состояния, описываемые симметричной функцией. Рассматривая термы атома гелия можно увидеть, что симметричные состояния соответствуют синглетным состояниям, а антисимметричные – триплетным. Если рассматривать еще и спиновые функции: антисимметричные и симметричные, то можно показать, что реальные электронные состояния гелия описываются только антисимметричными функциями, которые являются произведениями пространственных и спиновых функций. Это удовлетворяет принципу Паули.

## 2.2. ЭФФЕКТИВНЫЙ ЗАРЯД

Другим качественным приближением рассмотрения многоэлектронных атомов является введение эффективного заряда. Он позволяет описать косвенно электрон-электронное отталкивание в таких атомах. В этом случае можно рассмотреть движение электрона в поле ядра с эффективным зарядом ( $Z_{\text{eff}}$ ). Другими словами, каждый электрон многоэлектронного атома, занимая определенное состояние, находится в поле ядра с эффективным ядерным зарядом. В этом приближении можно записать волновую функцию в виде детерминанта Слейтера, где в качестве орбиталей (волновых функций) электронов используются водородоподобные орбитали. В таком приближении можно ввести электронную конфигурацию многоэлектронного атома, которая используется в химии. К примеру, для атома углерода имеем  $1s^2 2s^2 p^2$ . Физически это означает, что каждый электрон движется в центральном поле, или иначе кулоновский потенциал межэлектронного отталкивания в уравнении Шредингера для многоэлектронного атома заменяется на эффективный потенциал:

$$V_{12} = \frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{\sigma}{r_1}. \quad (91)$$

В итоге реальный ядерный заряд заменяется на эффективный ядерный заряд:  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ . Величина  $\sigma$  называется константой ядерного экранирования и является характеристикой орбитали, которую занимает электрон. Физически потенциал (91) показывает, что ядро экранируется другими электронами и поэтому заряд уменьшается на величину ядерного экранирования. В табл. 1 приведены значения эффективного ядерного заряда для ряда атомов.

Это средние значения, так как любой электрон может находиться ближе или дальше от ядра. Как видно из табл. 1  $ns$ -электроны проникают ближе к ядру ( $\sigma$  больше), чем  $np$ -электроны одного и того же главного квантового числа. Поэтому  $np$ -электроны экранируются меньше и должны иметь большую энергию, чем  $ns$ -электроны. Аналогичная ситуация наблюдается и для  $nd$ -электронов и  $np$ -электронов. Таким образом, в многоэлектронных атомах в орбитальном приближении можно показать, что энергия возрастает  $ns > np > nd$  по отношению к нулевому уровню (электроны удаляются на бесконечность).

## Значения эффективного заряда для нейтральных атомов в основном электронном состоянии\*

	H							He
1s	1							1.6875
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	2.6906	3.6848	4.6795	5.6727	6.6651	7.6579	8.6501	9.6421
2s	1.2792	1.9120	2.5762	3.2166	3.8474	4.4916	5.1276	5.7584
2p			2.4214	3.1358	3.8340	4.4532	5.1000	5.7584
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	10.6259	11.6089	12.5910	13.5754	14.5578	15.5409	16.5239	17.5075
2s	6.5714	7.3920	8.2136	9.0200	9.8250	10.6288	11.4304	12.2304
2p	6.8018	7.8258	8.9634	9.9450	10.9612	11.9770	12.9932	14.0082
3s	2.5074	3.3075	4.1172	4.9032	5.6418	6.3669	7.0683	7.7568
3p			4.0656	4.2852	4.8864	5.4819	6.1161	6.7641

\* Таблица взята из учебника *Molecular quantum mechanics. Peter Atkins and Ronald Friedman. Oxford university press. 2005.*

## 2.3. МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА

Рассмотренные выше приближения эффективного заряда и орбитального позволили сформировать общие представления о приближениях, которые используются для изучения электронных состояний многоэлектронных атомов. Рассмотрим теперь математическое описание данных приближений более детально. Главное приближение, которое используется для изучения многоэлектронных атомов, есть одноэлектронное приближение. В рамках этого приближения можно рассматривать каждый электрон в полях ядра и других электронов, независимо от последних. В таком случае электронную волновую функцию многоэлектронного атома можно представить в виде произведения одноэлектронных функций, что и было сделано выше. Однако, учитывая, что электроны являются фермионами, необходимо учесть свойства волновой функции электронов по отношению к операции перестановки их местами. В этом случае ее можно записать в виде детерминанта Слейтера. Для наглядности и большего понимания мы рассмотрим вначале систему с двумя электронами (к примеру, атом гелия или анион атома водорода) и применим для этой системы одноэлектронное приближение. После чего обобщим полученные выводы на системы с более, чем с двумя электронами.

Пусть имеется система с одним ядром и двумя электронами. Волновая функция с учетом ее свойства антисимметричности должна быть записана в следующем виде:

$$\Psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)). \quad (92)$$

Здесь условно координаты электронов  $r_1$  и  $r_2$  обозначены как 1 и 2, а через  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  их волновые функции. Волновая функция (92) обладает свойством антисимметричности при перестановке электронов 1 и 2:

$$\Psi_{21} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(2)\varphi_2(1) - \varphi_1(1)\varphi_2(2)) = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)) = -\Psi_{12}. \quad (93)$$

Запишем теперь гамильтониан системы:

$$\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 - \hat{V}_{N1} - \hat{V}_{N2} + \hat{V}_{12}, \quad (94)$$

где  $\hat{T}_1$  и  $\hat{T}_2$  – кинетические энергии электронов,  $V_{N1}$  и  $V_{N2}$  – энергии кулоновского притяжения между ядром и электронами и  $V_{12}$  – энергия кулоновского отталкивания между электронами. Выражение (94) можно переписать в следующем удобном виде для работы:

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V}_{12}, \quad (95)$$

где  $\hat{H}_1$  и  $\hat{H}_2$  – одноэлектронные операторы, а  $V_{12}$  – двухэлектронный оператор. Теперь распишем матричный элемент энергии данной системы с учетом ортонормированности функций  $\varphi_1(i)$  и  $\varphi_2(i)$ , где  $i=1,2$ :

$$E = \langle \Psi_{12} | \hat{H} | \Psi_{12} \rangle = \frac{1}{2} (\langle \varphi_1(1) | \hat{H}_1 | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(1) | \hat{H}_2 | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_2(2) | \hat{H}_1 | \varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_2(2) | \hat{H}_2 | \varphi_2(2) \rangle + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(2)\varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_1(2)\varphi_2(1) | \hat{V}_{12} | \varphi_1(2)\varphi_2(1) \rangle - \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle - \langle \varphi_1(2)\varphi_2(1) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(2)\varphi_1(1) \rangle). \quad (96)$$

В силу тождественности электронов 1 и 2 выражение (96) представляется в более компактном виде:

$$E = (\langle \varphi_1(1) | \hat{H}_1 | \varphi_1(1) \rangle + \langle \varphi_2(2) | \hat{H}_2 | \varphi_2(2) \rangle) + \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_1(1)\varphi_2(2) \rangle - \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = \sum_{i=1}^2 \langle \varphi_i(i) | \hat{H}_i | \varphi_i(i) \rangle + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=2}^2 (\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle) = \sum_{i=1}^2 \langle \hat{H}(i) \rangle + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=2}^2 (J_{ij} - K_{ij}). \quad (97)$$

Здесь  $\langle \hat{H}(i) \rangle$  – называются остовными интегралами,  $J_{ij}$  – кулоновскими интегралами, а  $K_{ij}$  – обменными интегралами. Рассмотрим теперь подробно обменный интеграл. Он появляется в уравнениях Хартри-Фока в силу антисимметричности волновой функции электронов. Распишем одноэлектронные функции с учетом явного задания спиновой переменной и подставим в обменный интеграл. Вспомним, что в этом случае электронную волновую функцию можно представить в виде произведения пространственной части и спиновой. Здесь разберем два случая взаимной ориентации двух электронов: 1) проекция спинов в одну сторону и 2) проекция спинов в разные стороны. Итак, имеем:

$$J_{12} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = \langle \chi_1(1)\alpha(1)\chi_2(2)\alpha(2) | \hat{V}_{12} | \chi_2(1)\alpha(1)\chi_1(2)\alpha(2) \rangle = \langle \chi_1(1)\chi_2(2) | \hat{V}_{12} | \chi_2(1)\chi_1(2) \rangle \neq 0; \quad (98)$$

$$J_{12} = \langle \varphi_1(1)\varphi_2(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_2(1)\varphi_1(2) \rangle = \langle \chi_1(1)\alpha(1)\chi_2(2)\alpha(2) | \hat{V}_{12} | \chi_2(1)\beta(1)\chi_1(2)\beta(2) \rangle = 0; \quad (99)$$

Здесь учтено, что спиновые функции  $\alpha$  и  $\beta$  – являются ортонормированными. Из (98) и (99) видно, что ненулевой обменный интеграл появляется тогда, когда спины электронов направлены в одну сторону. Физическое объяснение: электроны с одинаковыми спинами будут находиться как можно дальше друг от друга, чтобы не занимать одно и то же электронное состояние, и поэтому энергия кулоновского отталкивания будет меньше на величину обменной энергии. Однако, при разных спиновых направлениях электронов обменная энергия равна нулю в этом приближении. Хорошо ли это или плохо? Результаты современных расчетов показывают, что и электроны с разными спинами также будут находиться чуть дальше друг от друга за счет конечно кулоновского отталкивания. Поэтому данный вывод показывает, в чем состоит главным образом погрешность одноэлектронного приближения. Важным является еще то, что энергия состояния со спинами, направленными в одну сторону, будет ниже энергии системы, со спинами, направленными в противоположные стороны. Этот вывод хорошо согласуется с правилом Хунда.

Обобщим полученное выражение для энергии двухэлектронной системы на системы с более чем 2 электронами:

$$E = \sum_{i=1}^n \langle \varphi_i(1) | \hat{H}_i | \varphi_i(1) \rangle + \sum_{i < j}^n (\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle - \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | \hat{V}_{12} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle). \quad (100)$$

В выражение (100) входят одноэлектронные и двухэлектронные интегралы. Они содержат неизвестные одноэлектронные функции. Необходимо записать уравнения, решение которых позволило бы найти данные функции. Для этого можно воспользоваться вариационным принципом минимизации энергии. Однако, мы должны также учесть, что одноэлектронные функции должны быть ортонормированными. Воспользуемся для этого методом неопределенных множителей Лангранжа. Для этого составим функционал  $\Phi$  и проварируем его по переменной  $\varphi^*_i(1)$ :

$$\delta\Phi = \sum_{i=1}^n (\hat{H}_i(1)\varphi_i(1) + \int \left[ \sum_{j=1}^{n/2} \varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(2)\varphi_i(1) - \sum_{j=1}^n \varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(1)\varphi_i(2) \right] dr_2 - \varepsilon_i\varphi_i(1))\delta\varphi_i^*. \quad (101)$$

Выражение (101) должно быть равно нулю при любых произвольных вариациях  $\delta\varphi^*_i(1)$ . Учитывая этот факт, перепишем уравнения в следующем виде:

$$(\hat{H}_i(1) + \int \left[ \sum_{j=1}^{n/2} \varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(2) - \sum_{j=1}^{n/2} \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} \right] dr_2)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1). \quad (102)$$

Здесь  $i=1..n$ . Уравнения (102) называются уравнениями Хартри-Фока. Удобно их анализировать в матричном виде:

$$\begin{aligned} \hat{F}\varphi_i(1) &= \varepsilon_i\varphi_i(1), \\ F\varphi &= \varepsilon\varphi. \end{aligned} \quad (103)$$

Таким образом, решая уравнения (103) на собственные значения можно найти одноэлектронные энергии и одноэлектронные волновые функции. Однако это не так просто как кажется с первого взгляда, так как оператор Фока или Фокиан ( $\hat{F}$ ) включает уже в себя искомые функции. В связи с этим уравнения (103) являются нелинейными и их можно решить рекуррентным способом (методом самосогласования). Для этого в нулевом приближении подставляются пробные одноэлектронные функции в структуру оператора Фока и решается уже линейное уравнение. Далее находятся одноэлектронные функции на первой итерации. В дальнейшем процедура повторяется снова, пока искомые волновые функции не будут получены с требуемой точностью. Обычно в качестве параметра оценки процедуры самосогласования используется полная энергия системы. Поэтому главной проблемой решения уравнений (103) является выбор начальных пробных функций. Для молекул обычно используются функции, полученные грубым полуэмпирическим методом Хюккеля.

Анализ уравнений (103) показывает, что данные уравнения содержат величины, которые зависят от распределения всех электронов, кроме того для которого ищется волновая функция на данной итерации. Таким образом, каждый электрон как бы движется в поле ядра (или ядер для молекулы) и в усредненном поле других электронов.

На практике часто используется ограниченный метод Хартри-Фока. Если система имеет закрытую электронную оболочку (все спины спарены и полный спин равен нулю), то с хорошей точностью можно считать, что электроны заселяют орбитали попарно. Иначе говоря, каждый из них описывается одноэлектронной функцией с одинаковой пространственной частью. Таким образом, одну орбиталь  $\varphi_i$  или  $\varphi_j$  заселяют два электрона со спинами, направленные в противоположные стороны. В таком случае, кулоновский интеграл после суммирования по спиновым функциям должен быть умножен на два. Обменные интегралы сохраняют свое количество, так как ненулевыми из них являются интегралы для электронов с неспаренными спинами. В итоге для замкнутой оболочки, уравнение (102) можно переписать в виде:

$$(\hat{H}_i(1) + \int \left[ \sum_{j=1}^{n/2} 2\varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(2) - \sum_{j=1}^{n/2} \frac{\varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\hat{V}_{12}\varphi_j(1)\varphi_i(2)}{\varphi_i^*(1)\varphi_i(1)} \right] dr_2)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1). \quad (104)$$

## 2.4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ЦЕНТРАЛЬНОГО ПОЛЯ

Как было видно уже выше, каждый электрон в атоме в приближении Хартри-Фока (ХФ) рассматривается в поля ядра и в усредненном поле других электронов. Усредненное поле других электронов в общем случае не является центральным (сферическим). Однако, как показывают расчеты решения уравнений ХФ в общем виде (учет несферичности) достаточно сложны, и их можно упростить, если рассматривать данное поле центральным для каждого электрона. В этом случае мы можем выбрать одни и те же волновые функции для оператора полной энергии и орбитального углового момента (момента импульса), так как эти величины одновременно измеримы (момент импульса сохраняется). Таким образом, каждая одноэлектронная функция представляется в виде:

$$\varphi_i(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\phi, \theta) \cdot v_{m_s}(\sigma), \quad (105)$$

где  $v_{m_s}(\sigma)$  – спиновая волновая функция, а  $\sigma$  – спиновая координата электрона. Кроме того, в выражении (105) входит  $Y_{lm_l}(\phi, \theta)$  – сферическая функция, благодаря которой можно классифицировать одноэлектронную функцию по  $l$  и  $m_l$ . В этом случае можно считать, что каждый электрон заполняет атомные орбитали: 1s, 2s, 2p и т.д. как в случае атома водорода. Уравнения ХФ в этом случае решаются только для радиальной части:  $P_{nl}(r)$ :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \frac{l_a(l_a+1)}{r_i^2} \right] - \frac{Ze^2}{r_i} \right\} P_a(r_i) + \left\{ \sum_b \int P_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} P_b(r_j) dr_j \right\} P_a(r_i) - \left\{ \sum_b \int P_b^*(r_j) \frac{1}{r_{ij}} P_a(r_j) dr_j \right\} P_b(r_i) = \varepsilon_a P_a(r_i). \quad (106)$$

Таким образом, решая уравнение (106) можно классифицировать одноэлектронные функции по числам  $l, m$ . Решения данного уравнения показывают, что полная энергия зависит не только от главного квантового числа  $n$ , но и от орбитального квантового числа  $l$ . Вырождение остается только по магнитному квантовому числу –  $m$ . Другими словами кулоновское вырождение снимается в связи с некулоновским потенциалом взаимодействия электронов в данном приближении.

## 2.5. БАЗИСНЫЕ ФУНКЦИИ

В большинстве случаев удобнее всего представлять одноэлектронные функции в виде комбинации базисных функций, и тогда решения уравнений ХФ получаются в аналитическом виде, а не в табличном. В настоящее время широко используются три вида базисных функций:

- 1) Слэтеровские орбитали –  $e^{-\alpha \cdot r}$ .
- 2) Гауссовы орбитали –  $e^{-\alpha \cdot r^2}$ .
- 3) Плоские волны –  $e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}}$ .

Основное требование к базисным функциям – ряд разложения одноэлектронной функции по ним должен быстро сходиться. Другими словами, лишь малое количество базисных функций должно аппроксимировать одноэлектронную функцию. Плоские волны формируют в данном случае полный базис. Увеличение количества плоских волн в разложении увеличивает точность решения уравнений ХФ. Однако, плоские волны используются в основном для моделирования электронных свойств периодических структур, а не молекул. Для многоэлектронных атомов, одноэлектронные функции разлагаются в основном по слэтеровским орбиталям, а для молекул используются в большинстве случаев гауссовы орбитали. Более подробно о разложениях будет идти речь в следующих параграфах.

## 2.6. МЕТОД МО ЛКАО. УРАВНЕНИЯ РУТААНА

Уравнения ХФ можно применить и к молекулам. В данном случае одноэлектронные функции называются молекулярными орбиталями (МО). Одним из наиболее универсальных и широко распространенных способов представления МО является их приближение в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). В основном данное разложение проводится по всем атомным орбиталям атомов, которые составляют молекулу. В таком случае, можно считать, что электрон как-бы «размазан» по всей молекуле. Поэтому данный способ имеет только техническое преимущество при вычислении характеристики молекулы, так как он почти не дает никакого представления о видах химической связи в молекулах. Существуют способы разложения МО только по атомным орбиталям атомов, которые формируют химические связи в классическом представлении химиков. Вычисляя одноэлектронные плотности на основе таких МО можно давать характеристику типам химических связей в молекулах.

Итак, в методе МО ЛКАО молекулярная орбиталь представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей:

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \chi_k. \quad (107)$$

В свою очередь, атомные орбитали представляются аналитически в виде разложения по базисным функциям. Поэтому в разложении (107)  $\chi_k$  – есть на самом деле базисные функции. Распишем уравнения ХФ с разложением (107) для МО. Получим:

$$\begin{aligned} f(r_1)\varphi_i(r_1) &= \varepsilon_i \varphi_i(r_1); \\ f(r_1) \sum_{k=1} c_{ik} \chi_k(r_1) &= \varepsilon_i \sum_{k=1} c_{ik} \chi_k(r_1); \\ \sum_{k=1} c_{ik} \int \chi_p(r_1) f(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 &= \varepsilon_i \sum_{k=1} c_{ik} \int \chi_p(r_1) \chi_k(r_1) dr_1; \\ \sum_{i=1} c_{ik} F_{pk} &= \varepsilon_i c_{ik} S_{pk}; \\ FC &= SC\varepsilon. \end{aligned} \quad (108)$$

Уравнение (108) называются уравнениями Рутаана. Здесь сразу приведена их полная и матричная запись. Фокиан  $F(C)$  является функцией коэффициентов  $c_{ik}$ , которые требуется также найти. Как и уравнения ХФ данные уравнения решаются методом самосогласования. Рассмотрим более подробно структуру Фокиана:

$$\begin{aligned} F_{pk} &= \int \chi_p(r_1) f(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 = \int \chi_p(r_1) h(r_1) \chi_k(r_1) dr_1 + \\ &+ \int \chi_p(r_1) \left( \sum_{j=1}^{n/2} 2J_j(r_1) - K_j(r_1) \right) \chi_k(r_1) dr_1. \end{aligned} \quad (109)$$

Заметим, что  $\varphi_i(q) = c_{ik} \chi_k(q)$ ,  $\varphi_i^*(q) = c_{id}^* \chi_d^*(q)$ ,  $\varphi_j(q) = c_{jt} \chi_t(q)$  и  $\varphi_j^*(q) = c_{jo}^* \chi_o^*(q)$ . В выражении (109) входят следующие величины:

$h_{pk} = \int \chi_p(r_1) h(r_1) \chi_k(r_1) dr_1$  - остовный интеграл и

$$\begin{aligned} \int \chi_p(r_1) \left( \sum_{j=1}^{n/2} 2J_j(r_1) - K_j(r_1) \right) \chi_k(r_1) dr_1 &= \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{o,t} c_{jo}^* c_{jt} (2 \langle \chi_p(1) \chi_o(2) | \hat{V}_{12} | \chi_k(1) \chi_t(2) \rangle - \\ - \langle \chi_p(1) \chi_o(2) | \hat{V}_{12} | \chi_t(1) \chi_k(2) \rangle) &= \sum_{j=1}^{n/2} \sum_{o,t} (c_{jo}^* c_{jt} (2 \langle po | kt \rangle - \langle po | tk \rangle)). \end{aligned} \quad (110)$$

Интегралы в (110) вида  $\langle po | kt \rangle$  называются интегралами межэлектронного взаимодействия. Они являются двухэлектронными и в общем случае четырехцентровыми, так как входящие в них базисные функции могут быть центрированы на разных атомах. На практике более удобно работать с матрицей плотности связей в виде:

$$P_{ot} = \sum_{o,t} c_{jo}^* c_{jt}. \quad (111)$$

В этом случае матрица Фока имеет следующий конечный вид:

$$\sum_{j=1}^{n/2} P_{ot} (2 \langle po | kt \rangle - \langle po | tk \rangle). \quad (112)$$

Теперь поговорим о решении уравнений Рутаана. Уравнения (108) можно записать в следующем виде:

$$(F - S\varepsilon)C = 0. \quad (113)$$

Матричное уравнение (113) имеет ненулевые решения только в том случае, если детерминант матрицы  $F - S\varepsilon$  равен нулю:

$$|F - S\varepsilon| = 0. \quad (114)$$

Уравнение (114) называется вековым или секулярным. В общем случае мы имеем не ортонормированные базисные функции и нам необходимо сделать их ортонормированными:

$$\langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}. \quad (115)$$

Иначе говоря, необходимо сделать так, чтобы матрица  $S$  стала единичной. Для этого производится унитарное преобразование:  $\chi \rightarrow \eta$ ,  $\eta = \chi \cdot U$ , где  $U$  выбирается, таким образом, чтобы

$$U^+ S U = 1; U^+ U = U U^+ = 1. \quad (116)$$

Другими словами,  $U$  – унитарный оператор. Далее представляя  $C = U \cdot C'$  и подставляя данное выражение в (113) имеем:

$$\begin{aligned} FUC' &= SUC'\varepsilon, \\ (U^+FU)C' &= (U^+SU)C'\varepsilon, \\ F'C' &= C'\varepsilon. \end{aligned} \quad (117)$$

В уравнении (117)  $C'$  – коэффициенты разложения МО по ортонормированным базисным функциям, а  $F'$  – матрица Фока, куда также входят ортонормированные базисные функции. Из (117) легко получить уравнения для операции диагонализации:

$$(C')^+ F'C' = \varepsilon. \quad (118)$$

Диагонализируя матрицу Фока в уравнении (118), можно найти коэффициенты  $C'$ .

Итак, алгоритм решения уравнений Рутаана следующий:

1. Задаются начальные данные: количество электронов и атомов, координаты ядер.
2. Выбирается базисный набор.
3. Вычисляются остовные и интегралы межэлектронного отталкивания.
4. Вычисляется матрица фока ( $F$ ) с использованием пробных коэффициентов  $C$ .
5. Происходит трансформация матрицы фока в  $F'$ .
6. Путем диагонализации уравнений (118) находят  $C'$ .
7. Вычисляются коэффициенты  $C$ .
8. Вычисляется матрица плотности –  $P$ .
9. Вычисляется энергия (одноэлектронные и полная).
10. Проверяется точность вычисления (самосогласования).
11. Если самосогласование недостигнуто с требуемой точностью, то идет переход на четвертый шаг.

Рассмотрим также теперь уравнения Рутаана для открытой электронной оболочки с явным заданием спиновых функций. В этом случае используется два приближения:

ограниченный (RHF) метод ХФ (рассмотренный в предыдущем параграфе) и неограниченный (UHF) метод ХФ. Заполнение электронов в обоих случаях показано на рис. 5.

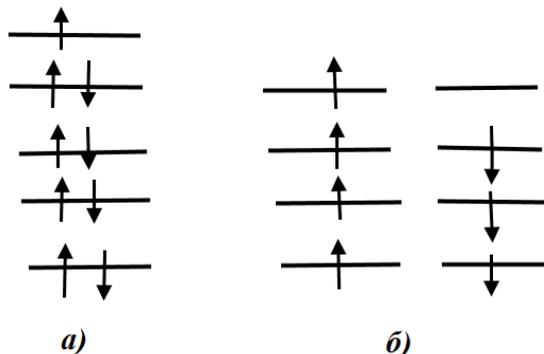


Рис. 5. Заполнение МО в ограниченном (а) и неограниченном (б) методах ХФ

В случае UHF количество уравнений становится в два раза больше, так как каждый электрон в этом случае находится на своей спин-орбитали (пространственные части становятся разными). Итак, мы имеем следующую систему уравнений в случае UHF:

$$\sum_{v=1} c^{\alpha}_{ik} F^{\alpha}_{pk} = \varepsilon^{\alpha}_i c^{\alpha}_{ik} S^{\alpha}_{pk}; \quad (119)$$

$$\sum_{v=1} c^{\beta}_{ik} F^{\beta}_{pk} = \varepsilon^{\beta}_i c^{\beta}_{ik} S^{\beta}_{pk}.$$

Здесь индексы  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают величины, относящиеся к орбиталям со спином вверх и вниз, соответственно. Волновая функция же представляется в виде:

$$\Psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\varphi^{\alpha}_1(1)\alpha(1)\varphi^{\beta}_1(2)\beta(2)\varphi^{\alpha}_2(1)\alpha(1)\varphi^{\beta}_2(2)\beta(2)\dots|. \quad (120)$$

В выражении (120) приведены только диагональные элементы. Метод UHF предпочтительнее, чем RHF для вычисления систем с открытой оболочкой в большинстве случаев. Это связано с тем, что разные пространственные части для спаренных электронов обеспечивают большую «гибкость» или вариативность волновой функции и тем самым более корректно учитывают взаимодействие неспаренного электрона со спаренными электронами, чем в методе RHF.

В качестве замечания хотелось отметить еще то, что количество интегралов, которые необходимо решить на каждой итерации в методах ХФ пропорционально  $N^4$ , где  $N$  – количество базисных функций. Это видно из структуры уравнений (108)–(120), где каждая молекулярная орбиталь представляется в виде линейной комбинации  $N$  - базисных функций.

Рассмотрим теперь базисные наборы, которые используются для представления молекулярных орбиталей.

## 2.7. БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Для разложения МО исторически изначально использовались слетеровские базисные наборы (STO). Они построены следующим образом:

$$\varphi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = N r^{n_{\text{eff}}-1} e^{-Z_{\text{eff}} \cdot \rho / n_{\text{eff}}} Y_{lm_l}(\theta, \phi), \quad (121)$$

где  $N$  – нормировочный множитель,  $Y_{lm_l}$  – сферическая функция и  $\rho = r/a_0$ . Эффективное квантовое число строится следующим образом:  $n \rightarrow n_{\text{eff}}$ : 1→1; 2→2; 3→3; 4→3.7; 5→4.0; 6→4.2 и т.д. Здесь квантовые числа –  $n, l, m_l$  принадлежат орбитали атома с

атомным номером  $Z$ . Основная проблема использования STO базисов связана с тем, что электронные интегралы (3 и 4-центровые) в методе ХФ (110) приходится решать численно, и это приводит к увеличению времени расчета. Кроме того, STO-орбитали с разными  $n$ , но с одинаковыми  $l, m$  не ортогональны друг другу. В настоящее время больше распространены базисные наборы гауссовского типа (GTO). В этом случае, каждая орбиталь аппроксимируется набором гауссовских функций вида:

$$\varphi_{ijk}(r) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2}, \quad (122)$$

где начало координат находится на ядрах в молекуле,  $i, j, k$  – целые не отрицательные числа,  $N$  – константа нормировки и  $\alpha$  – константа при экспоненте. Различные варианты наборов целых чисел приводят к значениям, показанным в табл. 2.

Можно также рассмотреть варианты и для  $f$ -функций и т.д. Обратим внимание на то, что мы имеем шесть GTO типа  $d$ . Пять из них имеют такой вид, как и 3d-АО водорода, а шестая сферически симметрична и в некотором смысле подобна  $s$ -функции. Иногда шестая функция исключается из ряда.

Т а б л и ц а 2

**GTO или гауссовские примитивы при различных значениях  $(i, j, k)$**

Варианты	Тип функции
$i=j=k=0$	(0,0,0) S
$i=j=k=1$	(1,0,0), (0,1,0), (0,0,1) P
$i=j=k=2$	(0,1,1), (1,0,1), (1,1,0), (2,0,0), (0,2,0), (0,0,2) D

Важное преимущество GTO перед STO состоит в том, что произведение двух гауссовских примитивов, центрированных на различных центрах (ядрах) есть одна гауссовская функция, центрированная в точке между двумя предыдущими центрами. Поэтому двухэлектронные интегралы на трех и четырех различных атомных центрах могут быть заменены интегралами на двух различных центрах. Такие интегралы легче вычислить. Однако есть и недостаток набора GTO. Хорошо это показано на следующем примере. 1s-АО водорода имеет точку перегиба на атомном ядре, при  $n=1$  STO АО также имеет точку перегиба, но GTO уже не имеет. Поэтому для хорошей аппроксимации STO или вообще любой АО необходимо брать достаточно много GTO. Это приводит к расширению базисного набора. В целях избежать достаточно сильного расширения базисного набора несколько GTO группируют вместе в одну контрактированную гауссовскую функцию. Конкретно, каждая контрактированная гауссовская функция содержит уже несколько примитивных гауссовских функций, центрированных на одном ядре:

$$\varphi_0 = \sum_i d_{0i} g_i, \quad (123)$$

где  $d_{0i}$  – коэффициенты контрактации, а  $g_i$  – фиксированные гауссовские примитивы. После этого, MO выражается в виде линейной комбинации контрактированных гауссовских функций. Благодаря этому, использование контрактированных гауссовских функций значительно уменьшает число неизвестных коэффициентов  $c_{0m}$  и тем самым уменьшает время вычисления. Однако, возникает вопрос – «Каковы способы контрактации гауссовских примитивов?» Примеры базисных наборов GTO с различными способами контрактации будут рассмотрены в следующей части. Сейчас лишь кратко отметим, что минимальный базисный набор (SZ) представляет случай, когда только одна функция аппроксимирует каждую АО. Такие базисные наборы конечно сейчас редко используются. В базисном наборе DZ (double-zeta) уже две функции аппроксимируют базисную функцию в разложении MO. В TZ (triple-zeta) уже три функции используются в аппроксимации базисной функции. Базисные наборы DZ и TZ – уже значительно улучшают результаты расчета.

Другая технология построения базисных наборов есть введение валентного расщепления или SV (split-valence). В таком способе построенных базисных наборах каждая валентная АО аппроксимируется двумя базисными функциями, а каждая остоновая АО заменяется одной базисной функцией. Можно также включить в базисный набор функции, которые соответствуют большему квантовому числу  $l$  (к примеру, для атома углерода С рассмотреть  $d$ -АО). Такие базисные наборы значительно лучше описывают свойства молекул в силу того, что при образовании химических связей АО искажаются и поляризуются смежными атомами. Другими словами, включение базисных функций большего углового момента позволяет расширить базис и лучше описать электронные свойства молекулы. К примеру, включение  $p$ -типов базисных функций для искажения  $1s$  АО, включение  $d$ -типов базисных функций для описания искажения  $p$ -АО значительно улучшает результат расчета. Аббревиатура таких базисных наборов – DZP, TZP.

Важно отметить, что включение в вычисления ХФ расширенных базисных наборов (DZP, TZP и т.д.) приводит к вычислению коэффициентов разложения в МО ЛКАО не только для занятых МО, но также для МО, которые не заняты электронами. Во время оптимизации волновой функции или вычисления на уровне теории ХФ энергия их не минимизируется, поэтому их можно рассматривать как виртуальные или нефизические МО.

### 3. Методы учета электронной корреляции

#### 3.1. ЭЛЕКТРОННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ

Рассмотренные уравнения ХФ являются с первого взгляда хорошим приближением для вычисления полной энергии молекулы. Анализ данных уравнений показывает, что в уравнениях ХФ учитывается частично корреляция движения электронов с параллельными спинами с помощью обменного интеграла. Однако, взаимное влияние электронов с противоположными спинами в ХФ не учитывается вообще. В действительности два электрона с противоположными спинами на одной и той же МО стремятся находиться как можно дальше друг от друга. Поэтому среднее расстояние между ними будет больше по сравнению с результатами ХФ. Таким образом, можно говорить о так называемой энергии электронной корреляции, которая не учитывается в методе ХФ:

$$E_{cor} = E_{exact} - E_{HF}, \quad (124)$$

где  $E_{exact}$  – точная энергия молекулы, а  $E_{HF}$  – вычисленная энергия молекулы с помощью метода ХФ. Рассмотрим более детально электронные конфигурации, для которых метод ХФ не учитывает совсем взаимодействия электронов.

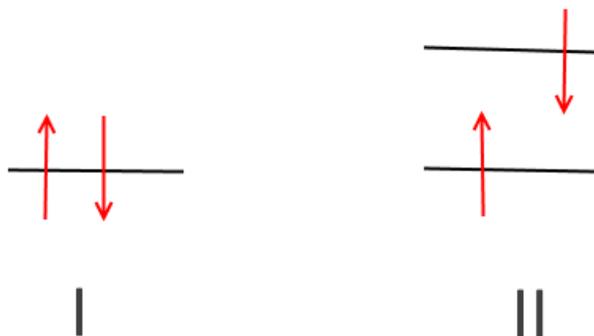


Рис. 6. Конфигурации электронов, для которых не учитывается энергия взаимодействия в ХФ

На рис. 6 представлены две такие конфигурации. Удобно рассмотреть вклад в электронную корреляцию каждого вида конфигураций на примере метана. Известно, что энергия связи С–Н в метане приблизительно равна 104 ккал на моль. Молекула метана

содержит 10 электронов, которые размещаются на пяти МО. Первая МО является основной и не играет роли в образовании химических связей. Поэтому рассматриваем только четыре валентных МО. Как показывают высокоточные расчеты (не ХФ) каждая электронная конфигурация вида I с противоположными спинами на одной МО вносит вклад в электронную корреляцию равную приблизительно 20 ккал/моль. Для метана электронных конфигураций I вида будет 4, поэтому неучтенная энергия от них будет равна 80 ккал/моль. Электронные конфигурации вида II дают примерно 1 ккал/моль. В молекуле метана их будет 12. Стоит также отметить, что электронные конфигурации с электронами на разных МО, но с одинаково направленными спинами только частично учитываются в ХФ, поэтому их также необходимо рассмотреть в качестве вкладов в электронную конфигурацию, и они дают также примерно 1 ккал/моль в случае метана. Для метана их также будет 12. В итоге конфигурации с электронами на разных МО дадут приблизительно 24 ккал/моль. Суммарная неучтенная энергия электронной корреляции примерно будет равна  $24+80=104$  ккал/моль. Эта энергия сравнима с энергией разрыва связи C–H. Таким образом, метод ХФ фактически не применим для описания энергий химических связей. Результат расчета на уровне ХФ с базисным набором 6-31G(d,p) приводит к значению полной энергии 25227 ккал/моль по отношению к нулевому уровню, когда все электроны удаляются на бесконечность. Поэтому энергия электронной корреляции составляет порядка 1% и метод ХФ учитывает 99% полной энергии молекулы. Однако, этого недостаточно для описания химических взаимодействий (реакции, физико-химические характеристики молекул). Важно также отметить, что значение 104 ккал/моль равно 4.51 эВ. Эта величина сравнима с энергиями электронных переходов в молекулах. Поэтому ХФ почти непригоден, также для описания электронных спектров поглощения. Таким образом, актуально модифицировать метод ХФ с целью учета электронной корреляции в расчетную схему. Такие методы существуют и называются постхартрифовскими методами. Формально постхартрифовские методы можно разделить на четыре вида:

1) Методы теории возмущений. Энергия электронной корреляции составляет порядка 1% от полной энергии молекулы, поэтому актуально применить определенную схему формализма теории возмущений для ее учета.

2) Метод конфигурационного взаимодействия. Рассматривается специфическая схема построения волновой функции для учета электронной корреляции.

3) Метод теории связанных кластеров. Рассматривается специфическая схема построения волновой функции для учета электронной корреляции.

4) Метод теории функционала плотности. Обменные и корреляционные взаимодействия учитываются в рамках введения обменно-корреляционного функционала. Рассматриваются различные его приближения, так как его вид неизвестен.

### 3.2. ПРАВИЛА СЛЕЙТЕРА

Прежде чем описывать методы учета электронной корреляции приведем правила Слейтера, которые часто используются при изложении этих методов. Запишем выражение для электронного гамильтониана в виде:

$$\hat{H} = H(i) + H(ij). \quad (125)$$

Здесь первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов и энергию взаимодействия их с ядрами, а второе слагаемое описывает их кулоновское отталкивание. Вспомним, что волновую функцию, записанную в виде детерминанта Слейтера, обозначают в виде:  $|\Phi_1\rangle = |abcd\rangle$  (120), где латинскими буквами обозначены спин-орбитали или МО. Вспоминая, что перестановка столбцов в детерминанте приводит к изменению знака, можно оценивать матричные элементы вида:  $\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle$ , где, к примеру  $|\Phi_2\rangle = |crsd\rangle$ . Используя свойства перестановок, можно получить следующие правила:

1)

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \sum_m^N \langle m | \hat{H}(i) | m \rangle + \sum_{m>n}^N \langle mn || mn \rangle. \quad (126)$$

2) Для функций с одной общей спин-орбиталью  $|\Phi_1\rangle = |\dots mn\dots\rangle$  и  $|\Phi_2\rangle = |\dots pn\dots\rangle$  имеем

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle m | \hat{H}(i) | p \rangle + \sum_n^N \langle mn || pn \rangle. \quad (127)$$

3) Для функций, отличающихся двумя спин-орбиталями  $|\Phi_1\rangle = |\dots mn\dots\rangle$  и  $|\Phi_2\rangle = |\dots pq\dots\rangle$

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = \langle mn || pq \rangle. \quad (128)$$

4) Если же функции отличаются более чем двумя МО  $|\Phi_1\rangle = |\dots mno\dots\rangle$  и  $|\Phi_2\rangle = |\dots pqr\dots\rangle$ , то

$$\langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle = 0. \quad (128^*)$$

### 3.3. КЛАСТЕРНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ ДЛЯ УЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ

Рассмотрим одну из возможных схем учета энергии электронной корреляции на примере четырех электронов, размещенных на четырех спин-орбиталях. Волновая функция на уровне теории ХФ имеет вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{pmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_j(1) & \varphi_k(1) & \varphi_l(1) \\ \varphi_i(2) & \varphi_j(2) & \varphi_k(2) & \varphi_l(2) \\ \varphi_i(3) & \varphi_j(3) & \varphi_k(3) & \varphi_l(3) \\ \varphi_i(4) & \varphi_j(4) & \varphi_k(4) & \varphi_l(4) \end{pmatrix}. \quad (129)$$

Как известно, разложение (129) приводит к различным комбинациям произведений четырех МО с электронными координатами. Удобно также записывать (129) в формализме Дирака через бра- и кет-векторы:

$$\Phi_0 = |\varphi_i(1)\varphi_j(1)\varphi_k(1)\varphi_l(1)\rangle. \quad (130)$$

Как было уже показано в предыдущем параграфе, ХФ с одной детерминатной функцией учитывает только порядка 99% полной энергии. Если рассматривать теорию МО ЛКАО, то включение расширенных базисных наборов приводит к появлению дополнительных или виртуальных МО в системе. Один из способов улучшения волновой функции является включение комбинаций произведений с виртуальными МО в детерминант. Для этого можно рассмотреть полное пространство, состоящее из занятых и виртуальных МО, полученных на уровне ХФ. На этом пространстве можно задать любую функцию  $N$ -переменных в форме произведений  $N$  функций  $\varphi_p$ . К примеру, функция двух переменных будет:

$$f(x_1, x_2) = \sum_{p>q} c_{pq} \varphi_p(x_1) \varphi_q(x_2), \quad (131)$$

где сумма пробегает по всем МО. Знак неравенства между индексами показывает, что одинаковые произведения не встречаются. В выражении (131) фигурирует специфическая пара электронов 1 и 2. Однако можно модифицировать выражение (131) так, чтобы рассмотреть корреляцию **любых** двух электронов на специфичной (выбранной) паре занятых МО, к примеру,  $i$  и  $j$ :

$$f_{ij}(x_m, x_n) = \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} \varphi_a(x_m) \varphi_b(x_n), \quad (132)$$

и вставить его в детерминант (130):

$$\Psi = |[\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) + f_{ij}(x_1, x_2)]\varphi_k(x_3)\varphi_l(x_4)\rangle. \quad (133)$$

В выражении (133) сумма в квадратных скобках означает, что рассматриваются линейные комбинации детерминантов, где на место  $\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)$  ставятся комбинации  $\varphi_a(x_m)\varphi_b(x_n)$ , которые приводят к выражению:

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} |\varphi_a(x_1)\varphi_b(x_2)\varphi_k(x_3)\varphi_l(x_4)\rangle. \quad (134)$$

Отметим, что в выражениях (132) и (134) входит величина  $t_{ij}^{pq}$  – называемая кластерной амплитудой, а под  $a$  и  $b$  обозначены виртуальные МО. Анализ (134) показывает, что кластерная функция  $f_{ij}(x_1, x_2)$  позволяет рассматривать коррелированное движение любой пары электронов на орбиталях  $i$  и  $j$ , а не только 1 и 2, так как в разложение (134) входят линейные комбинации детерминантов, включая такие слагаемые как

$$[\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) + f_{ij}(x_1, x_2)]\varphi_k(x_3)\varphi_l(x_4)$$

и

$$|[\varphi_i(x_3)\varphi_j(x_4) + f_{ij}(x_3, x_4)]\varphi_k(x_1)\varphi_l(x_2)\rangle,$$

которые различаются только распределением электронных координат, поэтому и описывают корреляцию любой пары электронов на орбиталях  $i$  и  $j$ .

Аналогично можно рассмотреть корреляцию любых электронов на орбиталях  $k$  и  $l$  с помощью функции:

$$\Psi = |[\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2)][\varphi_k(x_3)\varphi_l(x_4) + f_{kl}(x_3, x_4)]\rangle. \quad (135)$$

Если теперь включить перечисленные комбинации и другие (орбитали  $i$  с  $k$  и т.д.), то получим с учетом перестановок МО:

$$\begin{aligned} \Phi = & |\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\rangle + |f_{ij}\varphi_k\varphi_l\rangle - |f_{ik}\varphi_j\varphi_l\rangle + |f_{il}\varphi_j\varphi_k\rangle + |\varphi_i f_{jk}\varphi_l\rangle + \\ & - |\varphi_i f_{jl}\varphi_k\rangle + |\varphi_i\varphi_j f_{kl}\rangle + |f_{ij}f_{kl}\rangle - |f_{ik}f_{jl}\rangle + |f_{il}f_{jk}\rangle \end{aligned} \quad (136)$$

Таким образом, в выражение (136) включены дополнительные комбинации МО (виртуальных с занятыми и т.д.). Это позволяет уже учитывать корреляцию электронов более полно, чем в методе ХФ. Достигается это за счет того, что электроны размещаются на различных МО с различными спинами.

Схему (136) можно расширить, если рассмотреть также и трех-орбитальные кластерные функции, такие, как  $f_{ijk}$  и включить их в разложение. Аналогично можно включить и четырех-орбитальные вклады  $f_{ijkl}$  (в нашем случае максимальное число) и т.д. Таким образом, мы зададим точное представление волновой функции в пространстве МО (занятых и виртуальных). На самом деле это излишне, так как операторы, которые действуют на волновые функции (кинетическая энергия, потенциальная энергия взаимодействия) являются одноэлектронными и двухэлектронными и поэтому многие вклады будут нулевыми для матричных элементов данных операторов. Тем не менее, в схему (136) можно включить одно-орбитальные кластерные функции:

$$\begin{aligned} \Phi = & |\varphi_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\rangle + |f_i\varphi_j\varphi_k\varphi_l\rangle + |\varphi_i f_j\varphi_k\varphi_l\rangle + |\varphi_i\varphi_j f_k\varphi_l\rangle + |\varphi_i\varphi_j\varphi_k f_l\rangle + \\ & + |f_i f_j\varphi_k\varphi_l\rangle + |f_i\varphi_j f_k\varphi_l\rangle + |f_i\varphi_j\varphi_k f_l\rangle + |\varphi_i f_j f_k\varphi_l\rangle + |\varphi_i\varphi_j\varphi_k f_l\rangle + \\ & + |\varphi_i\varphi_j f_k f_l\rangle + |f_i f_j f_k\varphi_l\rangle + |f_i f_j\varphi_k f_l\rangle + |f_i\varphi_j f_k f_l\rangle + |\varphi_i f_j f_k f_l\rangle + \\ & + |f_{ij}\varphi_k\varphi_l\rangle - |f_{ik}\varphi_j\varphi_l\rangle + |f_{il}\varphi_j\varphi_k\rangle + |\varphi_i f_{jk}\varphi_l\rangle - |\varphi_i f_{jl}\varphi_k\rangle + \\ & + |\varphi_i\varphi_j f_{kl}\rangle + |f_{ij}f_{kl}\rangle - |f_{ik}f_{jl}\rangle + |f_{il}f_{jk}\rangle + |f_i f_j f_k f_l\rangle + \\ & + |f_{ij}f_k\varphi_l\rangle + |f_{ij}\varphi_k f_l\rangle + |f_{ij}f_k f_l\rangle - |f_{ik}f_j\varphi_l\rangle - |f_{ik}\varphi_j f_l\rangle - |f_{ik}f_j f_l\rangle + \\ & + |f_{il}f_j\varphi_l\rangle + |f_{il}\varphi_j f_l\rangle + |f_{il}f_j f_l\rangle + |f_i f_{jk}\varphi_l\rangle + |\varphi_i f_{jk} f_l\rangle + |f_i f_{jk} f_l\rangle - \\ & - |f_i f_{jl}\varphi_k\rangle - |\varphi_i f_{jl} f_k\rangle - |f_i f_{jl} f_k\rangle + |f_i\varphi_j f_{kl}\rangle + |\varphi_i f_j f_{kl}\rangle + |f_i f_j f_{kl}\rangle \end{aligned} \quad (137)$$

Напомним, что каждый из слагаемых в (137) представляет собой на самом деле линейную комбинацию детерминантов. К примеру, слагаемое:

$$|f_{ij}\varphi_k f_l \rangle = \sum_{a>b} \sum_c t_{ij}^{ab} t_l^c |\varphi_a \varphi_b \varphi_k \varphi_c \rangle \quad (138)$$

описывает парную корреляцию электронов на орбиталях  $\varphi_i$  и  $\varphi_j$ , так и корреляцию электронов на орбитали  $\varphi_l$ . Запись (137) относится только к четырем МО. При рассмотрении большего числа МО (больше чем 4 электронов) запись (137) примет более сложный вид. Однако, такие записи можно упростить, если перейти в формализм вторичного квантования. Вспомним основы:

$$\begin{aligned} a_p^+ |\varphi_q \dots \varphi_s \rangle &= |\varphi_p \varphi_q \dots \varphi_s \rangle; \\ a_p |\varphi_p \varphi_q \dots \varphi_s \rangle &= |\varphi_q \dots \varphi_s \rangle; \\ a_p^+ a_q^+ \dots a_s^+ |0 \rangle &= |\varphi_p \varphi_q \dots \varphi_s \rangle; \\ a_p |0 \rangle &= 0; \\ a_p^+ a_q^+ + a_q^+ a_p^+ &= 0; \\ a_p a_q + a_q a_p &= 0; \\ a_p^+ a_q + a_q a_p^+ &= \delta_{pq}. \end{aligned} \quad (139)$$

Здесь,  $a_p^+$  – оператор рождения электрона на р-МО, а  $a_p$  – уничтожения электрона на р-МО. Аналогично и для q-МО. В формализме вторичного квантования кластерные функции можно записать в виде кластерных операторов:

$$\begin{aligned} \hat{t}_i &= \sum_a t_i^a a_a^+ a_i; \\ \hat{t}_{ij} &= \sum_{a>b} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i; \end{aligned} \quad (140)$$

Таким образом, слагаемое (138) можно записать в виде:

$$|f_{ij}\varphi_k f_l \rangle = \hat{t}_{ij} \hat{t}_l |\Phi_0 \rangle. \quad (141)$$

Отметим, что в выражениях (140) и (141) операторы рождения действуют на виртуальные МО, а уничтожения на занятые МО и антикоммутиационное выражение в (139) необходимо переписать в виде:

$$a_a^+ a_i + a_i a_a^+ = \delta_{ia} = 0. \quad (142)$$

Используя (140) можно переписать (137) в виде:

$$\begin{aligned} \Psi &= (1 + \sum_i \hat{t}_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_i \hat{t}_j + \frac{1}{6} \sum_{ijk} \hat{t}_i \hat{t}_j \hat{t}_k + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} + \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{ijkl} \hat{t}_{ij} \hat{t}_{kl} + \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \hat{t}_i \hat{t}_j \hat{t}_k \hat{t}_l + \frac{1}{2} \sum_{ijk} \hat{t}_{ij} \hat{t}_k + \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \hat{t}_{ij} \hat{t}_k \hat{t}_l) \Phi_0 \end{aligned} \quad (143)$$

Здесь индексы перед суммами позволяют избежать одинаково повторения произведений. Выражение (143) можно также еще сильнее упростить, если рассмотреть следующие кластерные операторы:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_i \hat{t}_i = \sum_{ia} t_i^a a_a^+ a_i; \\ \hat{T}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i; \\ \hat{T}_n &= \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab} t_{ij\dots}^{ab\dots} a_a^+ a_b^+ \dots a_j a_i. \end{aligned} \quad (144)$$

Подстановка их в (143) приводит к виду:

$$\Psi = (1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{4!} \hat{T}_1^4 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2) \Phi_0. \quad (145)$$

Напомним, что мы рассматриваем системы из четырех МО с четырьмя электронами, поэтому степени или слагаемые более высокого порядка не появляются в разложении (145) в этом случае.

Важно отметить, что в операторы  $\hat{T}_1$  и  $\hat{T}_2$  коммутируют, так как выражаются через операторы рождения и уничтожения (144). Учитывая это условие, легко увидеть, что выражение (145) есть не что иное как разложение функции экспоненты в ряд Тейлора. Поэтому выражение (145) можно еще записать в более общем виде:

$$\Psi = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Phi_0 = e^{\hat{T}} \Phi_0. \quad (146)$$

При рассмотрении более общего случая (N-электронов) можно рассмотреть все возможные кластерные операторы ( $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_N$ ) и таким образом записать точную волновую функцию в пространстве одноэлектронных функций. Однако, на практике разложение полной функции обрезается и ведет к следующим уровням теории:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 \rightarrow CCSD; \\ \hat{T} &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 \rightarrow CCSDT \end{aligned} \quad (147)$$

Таким образом, мы рассмотрели одну из схем модификации волновой функции с целью учета электронной корреляции в вычислениях. Такая схема называется схемой связанных кластеров (СС). Стоит также отметить, что при рассмотрении волновой функции в (146) мы еще ничего не говорили о том, как можно вычислить кластерные амплитуды. Для этого необходимо рассмотреть уравнения связанных кластеров, которое будет дано ниже.

### 3.4. МЕТОДЫ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И РАЗМЕРНАЯ СОГЛАСОВАННОСТЬ

Другой схемой улучшения волновой функции с целью учета электронной корреляции является метод конфигурационного взаимодействия или CI. Удобно рассмотреть данную схему в рамках вторичного квантования, в которой рассматривался метод связанных кластеров. В CI волновая функция задается:

$$\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}) \Phi_0. \quad (148)$$

Здесь оператор  $\hat{C}$  есть линейная комбинация операторов:

$$\begin{aligned} \hat{C} &= \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots = \\ &= \sum_{ia} c_i^a a_a^+ a_i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i + \dots \end{aligned} \quad (149)$$

Аналогично обрезание ряда (149) приводит к теориям CIS или CCSD и т.д. Если не проводить обрезание волновой функции, то в пространстве одноэлектронных МО схема (149) приводит к ее точному представлению или разложению.

Сравнение (149) и (143)-(147) показывает, что между амплитудами в обеих теориях есть связь. К примеру,

$$\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2. \quad (150)$$

Выражение (150) является важным, так как показывает различие в представлении волновой функции в обеих теориях. При этом различие становится существенным при увеличении числа электронов, как для энергии, так и для волновой функции. Проявляется это, например, при рассмотрении суммы энергий двух не взаимодействующих систем X и Y. Оче-

видно, что энергия полной системы в этом случае должна складываться из энергий каждой отдельной невзаимодействующей подсистемы. Для такой системы МО локализованы на каждой из подсистемы и операторы в обеих теориях могут быть представлены в виде суммы:

$$\begin{aligned}\hat{T} &= \hat{T}_X + \hat{T}_Y; \\ \hat{C} &= \hat{C}_X + \hat{C}_Y.\end{aligned}\tag{151}$$

При этом, если орбитали  $\varphi_i$  и  $\varphi_a$  локализованы на X, а орбитали  $\varphi_j$  и  $\varphi_b$  на Y, то  $t_{ij}^{ab}$  и  $c_{ij}^{ab}$  будут равны нулю. Для СС теории волновая функция может быть записана в виде:

$$\Psi = e^{\hat{T}_X + \hat{T}_Y} \Phi_0 = e^{\hat{T}_X} e^{\hat{T}_Y} \Phi_0.\tag{152}$$

В итоге полную волновую функцию на уровне теории СС можно записать в виде произведения волновых функций отдельных фрагментов. Форма (152) ведет к аддитивной сумме энергий:

$$E_{CC} = E_{CC}^X + E_{CC}^Y.\tag{153}$$

Это свойство метода называется **размерной согласованностью**. Однако на уровне СИ теории волновая функция будет записана как:

$$\Psi = (1 + \hat{C})\Phi_0 = (1 + \hat{C}_X + \hat{C}_Y)\Phi_0.\tag{154}$$

Волновую функцию (154) уже нельзя представить в виде произведения отдельных фрагментов и:

$$E_{CI} \neq E_{CI}^X + E_{CI}^Y.\tag{155}$$

Поэтому СИ теория не обладает размерной согласованностью. Тем не менее, в общем случае (FULL), если не обрезать оператор  $\hat{C}$ , то можно записать волновую функцию в виде произведения отдельных функций с учетом того, что линейный оператор (оператор  $\hat{C}$ ) может быть трансформирован в экспоненциальную форму.

### 3.5. УРАВНЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

Если в УШ вставить волновую функцию в представлении связанных кластеров, то получим:

$$\hat{H} \cdot e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E \cdot e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle.\tag{156}$$

Умножая слева каждую часть уравнения на XФ-волновую функцию:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} \cdot e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E \cdot \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E,\tag{157}$$

где принимается, что  $\langle \Phi_0 | \Psi_{CC} \rangle = 1$ . Таким образом, получено выражение для энергии системы. Аналогично, можно записать выражение для кластерных амплитуд, если умножить слева (156) на возбужденные детерминанты в виде:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \hat{H} \cdot e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E \cdot \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle.\tag{158}$$

Уравнение (158) является нелинейным в силу присутствия в нем оператора  $e^{\hat{T}}$  и зависимости от энергии. Оно формально позволяет найти амплитуды вида  $t_{ij}^{ab}$ , которые связаны с другими амплитудами. При этом оно является точным, если не обрезать кластерный оператор.

Вставим теперь разложение кластерного оператора в (156):

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} \cdot (1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots) |\Phi_0\rangle = E,\tag{159}$$

и распишем его на слагаемые:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{T} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} \frac{\hat{T}^2}{2!} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} \frac{\hat{T}^3}{3!} | \Phi_0 \rangle + \dots = E. \quad (160)$$

Учитывая, что гамильтониан содержит максимально только двухэлектронную часть (не трех и т.д.), то матричные элементы между детерминантами, различающимися более чем двумя МО равны нулю. Поэтому ненулевыми слагаемыми будут только первые три:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{T} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H} \frac{\hat{T}^2}{2!} | \Phi_0 \rangle = E. \quad (161)$$

Аналогичное уравнение можно получить и для (157).

Уравнение (161) показывает формальную суть метода связанных кластеров. Однако, в практическом смысле оно бесполезно, так как его в таком виде не запрограммируешь в компьютерные коды и не укажешь алгоритм решения. Для реализации вычислительной части необходимо переписать данные уравнения в выражениях одно- и двухэлектронных интегралов, в которые входят электронный гамильтониан и кластерные амплитуды. Если умножить (157) и (158) слева на  $e^{-\hat{T}}$ , то получим:

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} \cdot e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E; \quad (162)$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} \cdot e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (163)$$

Выражения (162) и (163) уже более удобны в практическом смысле. В (163) кластерные амплитуды не зависят от энергии. Новый трансформированный гамильтониан  $e^{-\hat{T}} \hat{H} \cdot e^{\hat{T}}$  можно разложить по формуле Хаусдорфа в ряд:

$$\begin{aligned} e^{-\hat{T}} \hat{H} \cdot e^{\hat{T}} &= \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[ \hat{H}, \hat{T} ], \hat{T}], \hat{T}] + \\ &+ \frac{1}{4!} [[[[ \hat{H}, \hat{T} ], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \dots \end{aligned} \quad (164)$$

Выражение (164) используется при обрезании кластерного оператора в вычислениях.

### 3.6. УРАВНЕНИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ НА УРОВНЕ ТЕОРИИ CCSD

В большинстве квантово-химических задач используется уровень теории CCSD. Поэтому рассмотрим уравнения теории CCSD, которые можно запрограммировать в компьютерные программы. При этом рассмотрим только основные моменты и ключевые формулы, которые дают понимание общей сути теории связанных кластеров CCSD. Детальный вывод формул требует использование особой алгебраической техники представления и вычисления операторов в формализме вторичного квантования, таких как свертки, нормальное произведение и теоремы Вика. Эти детали опускаются здесь.

#### 3.6.1. Электронный гамильтониан во вторичном квантовании и его нормальная форма

Любые операторы во вторичном квантовании записываются через линейные комбинации операторов рождения и уничтожения. Аналогично можно записать и электронный гамильтониан. Для вычислительных процедур важны только матричные элементы оператора, а не формализм, так как именно первые вычисляются в компьютерных программах. Поэтому матричные элементы должны иметь одни и те же значения в различных формализмах:

$$\langle \dots | \hat{f} | \dots \rangle = \langle \dots | \hat{f}_s | \dots \rangle. \quad (165)$$

Здесь  $\hat{f}$  – вид оператора в формализме волновых функций, и он действует на детерминанты (волновые функции), а  $\hat{f}_s$  – представление оператора в формализме вторичного квантования. Можно показать, что для выполнения (165) оператор кинетической энергии  $\hat{f} = \sum_{i=1}^N f(i)$  должен иметь вид:

$$\hat{f}_s = \sum_{P,Q} f_{PQ} a_P^+ a_Q. \quad (166)$$

Здесь  $f_{PQ}$  неизвестное число. Если принять, что оно равно:

$$f_{PQ} = \int \varphi_p^*(i) \cdot \hat{f}(i) \cdot \varphi_Q(i) dx, \quad (167)$$

то это приведет к выполнению условия (165).

Для двухэлектронного оператора  $\hat{f} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N f(i,j)$  аналогично можно получить, что

$$\hat{f}_s = \frac{1}{2} \sum_{P,Q,R,S} f_{PQRS} a_P^+ a_R^+ a_S a_Q, \quad (168)$$

где

$$f_{PQRS} = \int \varphi_p^*(i) \cdot \varphi_R^*(i') \hat{f}(i,i') \cdot \varphi_Q(i) \varphi_S(i') dx di'. \quad (169)$$

Таким образом, во вторичном квантовании гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H} = \sum_{pq} \langle p | h | q \rangle a_p^+ a_q + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r. \quad (170)$$

### 3.6.2. Уравнение CCSD для энергий

Выражение (162) формально позволяет вычислить энергию систему на уровне CCSD. Если в него подставить гамильтониан (170), и затем, преобразовав полученное выражение, используя алгебраическую технику, то можно получить:

$$E_{CCSD} - E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle, \quad (171)$$

$$E_{CCSD} - E_0 = \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{abij} \langle ij | ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij | bj \rangle t_i^a t_j^b, \quad (172)$$

где  $E_0$  – энергия на уровне теории Хартри-Фока. Таким образом, получено выражение (172) для энергии молекулы на уровне теории CCSD, которое записано через матричные элементы. Если известны кластерные амплитуды, то вычисляя матричные элементы можно вычислить и энергию. Важно отметить, что хотя выражение (172) получено на уровне теории CCSD, оно не ограничивается ею. Формально оно применимо и для более высоких уровней теории (CCSDT и т.д.) с учетом того, что кластерные операторы ( $\hat{T}_3$  и т.д.) не вносят явный вклад в выражение (172), но могут вносить вклад неявно.

### 3.6.3. Уравнение CCSD для кластерных амплитуд

Уравнения для кластерных амплитуд можно записать (163):

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \Phi_i^a | H | \Phi_0 \rangle; \\ 0 &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (173)$$

При этом первое уравнение относится к кластерным амплитудам вида  $t_i^a$ , а второе к  $t_{ij}^{ab}$ . Вид уравнений для кластерных амплитуд по сравнению с выражением для энергий более сложен в силу того, что в уравнения (215) входят возбужденные детерминанты. Только с использованием алгебраической техники и сложного анализа выражений можно получить конечные уравнения в виде:

А) для кластерных амплитуд оператора  $\hat{T}_1$

$$0 = f_{ai} + \sum_c f_{ac} t_i^c - \sum_k f_{ki} t_k^a + \sum_{kc} \langle ka || ci \rangle t_k^c + \sum_{kc} f_{kc} t_{ik}^{ac} + \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_{ki}^{cd} - \frac{1}{2} \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_{kl}^{ca} - \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_k^a - \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_k^c t_l^a + \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_k^c t_l^d - \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_i^a + \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_i^a - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ki}^{cd} t_l^a - \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{kl}^{ca} t_l^d \quad , \quad (174)$$

В) для кластерных амплитуд оператора  $\hat{T}_2$

$$0 = \langle ab || ij \rangle + \sum_c (f_{bc} t_{ij}^{ac} - f_{ac} t_{ij}^{bc}) - \sum_k (f_{kj} t_{ik}^{ab} - f_{ki} t_{jk}^{ab}) + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || ij \rangle t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle ab || cd \rangle t_{ij}^{cd} + P(ij)P(ab) \sum_{kc} \langle kb || cj \rangle t_{ik}^{ac} + P(ij) \sum_c \langle ab || cj \rangle t_i^c - P(ab) \sum_k \langle kb || ij \rangle t_k^a + \frac{1}{2} P(ij)P(ab) \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} + \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} - P(ab) \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ij}^{ac} t_{kl}^{bd} - P(ij) \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{ik}^{ab} t_{jl}^{cd} + P(ab) \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || cd \rangle t_k^a t_l^b + P(ij) \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_i^c t_j^d - P(ij)P(ab) \sum_{kc} \langle kb || ic \rangle t_k^a t_j^c + P(ab) \sum_{kc} f_{kc} t_k^a t_{ij}^{bc} + P(ij) \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_{jk}^{ab} - P(ij) \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_k^c t_{lj}^{ab} + P(ab) \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_k^c t_{lj}^{db} + P(ij)P(ab) \sum_{kcd} \langle ak || dc \rangle t_i^d t_{jk}^{bc} + P(ij)P(ab) \sum_{klc} \langle kl || ic \rangle t_i^a t_{jk}^{bc} + P(ij) \frac{1}{2} \sum_{klc} \langle kl || cj \rangle t_i^c t_{kl}^{ab} - P(ab) \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle kb || cd \rangle t_k^a t_{ij}^{cd} - P(ij)P(ab) \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle kb || cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d + P(ij)P(ab) \frac{1}{2} \sum_{klc} \langle kl || cj \rangle t_i^c t_k^a t_l^b - P(ij) \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} - P(ab) \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} + P(ij) \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} + P(ab) \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} + P(ij)P(ab) \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_i^c t_l^b t_j^d + P(ij)P(ab) \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d t_l^b \quad . \quad (175)$$

В уравнении (175) используется сокращение  $P(pq)$ , которое означает:

$$P(pq)f(p, q) = f(p, q) - f(q, p) . \quad (176)$$

Например,

$$P(ij) \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_{jk}^{ab} = \sum_{kc} (f_{kc} t_i^c t_{jk}^{ab} - f_{kc} t_j^c t_{ik}^{ab}). \quad (177)$$

Таким образом, получены уравнения CCSD для кластерных амплитуд. Это сложные уравнения, схема решения, которых также неочевидна. Для того чтобы запрограммировать определенные алгоритмы решения этих уравнений необходимо выполнить определенные преобразования. В настоящее время существуют различные схемы преобразования уравнений (174) и (175) с целью нахождения индивидуальных кластерных амплитуд  $t_i^a$  и  $t_{ik}^{ad}$  итеративным путем. Например, в уравнении (174) можно первые слагаемые переписать в виде:

$$0 = f_{ai} + f_{aa} t_i^a - f_{ii} t_i^a + \sum_c (1 - \delta_{ca}) f_{ac} t_i^c - \sum_k (1 - \delta_{ik}) f_{ik} t_k^a + \dots \quad (178)$$

Здесь диагональные компоненты второго и третьего слагаемых вынесены из под знака суммирования. Вводя величину  $D_i^a = f_{ii} - f_{aa}$  можно уравнение записать:

$$D_i^a t_i^a = f_{ai} + \sum_c (1 - \delta_{ca}) f_{ac} t_i^c - \sum_k (1 - \delta_{ik}) f_{ik} t_k^a + \dots \quad (179)$$

Аналогично и для  $D_{ij}^{ab} = f_{ii} + f_{jj} - f_{aa} - f_{bb}$  запишем (175) в виде:

$$D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} = \langle ab || ij \rangle + P(ab) \sum_c (1 - \delta_{bc}) f_{bc} t_{ij}^{ac} - P(ij) \sum_k (1 - \delta_{kj}) f_{kj} t_{ik}^{ab} + \dots \quad (180)$$

Уравнения (179) и (180) можно решить итеративным способом. К примеру, в качестве начальной аппроксимации для кластерных амплитуд в левых частях уравнения взять значения, когда правая часть равна нулю:

$$\begin{aligned} t_i^a &= f_{ai} / D_i^a; \\ t_{ij}^{ab} &= \langle ab || ij \rangle / D_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (181)$$

после этого подставить эти значения в правую часть уравнений (179) и (180), то можно получить новые значения кластерных амплитуд. Операцию нужно продолжить до требуемой точности путем самосогласования.

В заключение стоит отметить, что метод связанных кластеров в классическом его виде не является вариационным. Действительно, выражение  $E = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle$  не удовлетворяет, какому либо вариационному условию. Это очевидно, если записать выражение в виде:

$$E = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Theta_L \hat{H} \Theta_R \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle. \quad (182)$$

Если теперь разложить  $\Theta_L$  и  $\Theta_R$  по любому полному базисному набору  $\{\Psi_i\}$ , то получим:

$$E = \sum_{ij} c_i^* d_j^* \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \sum_i c_i^* d_i^* E_i / \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle. \quad (183)$$

В (183)  $c_i^* d_i^*$  может быть отрицательным числом, и поэтому получаемая энергия не обязательно должна быть больше точной энергии.

## 3.7. МЕТОД КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

### 3.7.1. Общая схема

Метод CI был вкратце рассмотрен в уравнении (148) в вопросе размерной согласованности. В этом случае волновая функция представляется в виде:

$$\Psi_{CI} = (1 + \hat{C}) \Phi_0, \quad (184)$$

где

$$\begin{aligned}\hat{C} &= \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots = \\ &= \sum_{ia} c_i^a a_a^+ a_i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i + \dots\end{aligned}\quad (185)$$

Коэффициенты  $c_i^a$ ,  $c_{ij}^{ab}$  находятся путем минимизации энергии:  $\langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle$ :

$$E = \langle \Psi_{CI} | \hat{H} | \Psi_{CI} \rangle / \langle \Psi_{CI} | \Psi_{CI} \rangle. \quad (186)$$

К примеру, если разложение (185) обрезать и оставить только однократные возбуждения, то в разложении волновой функции будут входить только коэффициенты  $c_i^a$ . Выражение (186) можно в этом случае записать в матричном виде:

$$HC = E_{CI} C, \quad (187)$$

где  $H = \langle \Phi_j^b | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle$ , а  $C$  – матрица, состоящая из коэффициентов разложения по возбужденным детерминантам. Уравнение (187) решается путем диагонализации матрицы  $H$ :

$$(H - E_{CI})C = 0. \quad (188)$$

Аналогичным образом решаются и уравнения с разложением более высокого порядка (CISD и т.д.).

### 3.7.2. Приближение замороженного остова

Обычно решение уравнения (186) для интересующих объектов исследования (молекулы) является достаточно сложной процедурой и необходимо вводить дополнительные приближения. Одним из таких приближений является приближение замороженного остова. Как правило, в замороженный остов включают невалентные или остовные МО. В некоторых задачах включают также и валентные МО, которые не играют в этих задачах важной роли (как правило, не дают существенный вклад в электронную корреляцию). В таких случаях Гамильтониан записывается в виде:

$$\hat{H} = E_c + \hat{H}(i) + \hat{H}(i, j). \quad (189)$$

В выражении (189)  $E_c$  – энергия замороженного остова или электронов, которые включаются в замороженный остов. В (189) суммирование во втором и третьем слагаемых проходит только по электронам, которые не включены в замороженный остов. При этом принимается, что все замороженные МО являются дважды занятыми и ортогональными ко всем другим МО. Энергия замороженного остова:

$$E_c = 2 \sum_i^{n_c} h_{ii} + \sum_{ij}^{n_c} \{2(ii | jj) - (ij | ji)\}, \quad (190)$$

включает в себя одноэлектронные и двухэлектронные интегралы.

Для упрощения расчетов также используется другое приближение, когда из активного пространства удаляются виртуальные МО. Обычно это высоко лежащие МО. С учетом того, что они не вносят вклад в какие-либо слагаемые (т. к. являются не занятыми электронами изначально) их можно просто не учитывать в вычислениях. Важно, что речь идет о высоко лежащих МО, так как низко лежащие МО будут вносить значительный вклад в энергию электронной корреляции.

## 3.8. МЕТОД MCSCF (МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ)

### 3.8.1. Энергия системы на уровне теории MCSCF

В уравнениях (184)–(187) коэффициенты разложения МО по АО остаются неизменными, а вариационная процедура охватывает только коэффициенты разложения по

возбужденным детерминантам. Однако, существуют методы, которые позволяют в вариационную процедуру включить и коэффициенты разложения МО по АО. Стоит отметить, что в методе CI в качестве затравки (начальной) волновой функции используется волновая функция, полученная на уровне теории ХФ (однодетерминантная волновая функция). Она и является доминирующей (коэффициент при  $\Phi_0$  близок к единице). Однако, такой подход не всегда адекватен для некоторых химических соединений, так как их основное электронное состояние не может быть описано одной конфигурацией (одним детерминантом). В этом случае метод самосогласованного конфигурационного взаимодействия приводит к адекватному описанию таких свойств. Уравнения многоконфигурационного самосогласованного взаимодействия решаются также итерационным путем. Здесь будут рассмотрены общие принципы метода MCSCF.

Волновая функция на уровне теории MCSCF записывается в виде:

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_i^{CI} c_i \Phi_i . \quad (191)$$

Каждый детерминант  $\Phi_i$  строится путем замены занятых МО на виртуальные, индексы которых здесь опущены. Энергия системы с волновой функцией (191) будет:

$$E = \sum_i^{CI} c_i^* c_j H_{ij} , \quad (192)$$

где  $H_{ij}$  есть матричный элемент гамильтониана между  $\Phi_i$  и  $\Phi_j$  волновыми функциями. В рамках метода вторичного квантования гамильтониан и энергию системы на этом уровне теории можно записать через оператор сдвига:

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\alpha}^+ a_{q\alpha} + a_{p\beta}^+ a_{q\beta} . \quad (193)$$

Данный оператор рождает электрон со спином вверх на орбитали  $p$  и уничтожает со спином вверх на орбитали  $q$ , рождает электрон со спином вниз на орбитали  $p$  и уничтожает со спином вниз на орбитали  $q$ , соответственно. Гамильтониан в этом случае имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{pq}^K \langle p | \hat{h} | q \rangle \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs}^K \langle pq | rs \rangle (\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps}) . \quad (194)$$

Матричные элементы  $H_{ij}$  можно теперь переписать:

$$H_{ij} = \sum_{pq} \gamma_{pq}^{ij} h_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs}^{ij} \langle pq | rs \rangle . \quad (195)$$

Связанные коэффициенты имеют вид:

$$\begin{aligned} \gamma_{pq}^{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{E}_{pq} | \Phi_j \rangle ; \\ \Gamma_{pqrs}^{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} - \delta_{qr} \hat{E}_{ps} | \Phi_j \rangle . \end{aligned} \quad (196)$$

Энергия системы в этом случае будет иметь вид:

$$E = \sum_i^{CI} c_i^* c_j \left[ \sum_{pq} \langle p | \hat{h} | q \rangle \gamma_{pq}^{ij} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle \Gamma_{pqrs}^{ij} \right] . \quad (197)$$

Суммируя по коэффициентам CI получим:

$$E = \sum_{pq} \langle p | \hat{h} | q \rangle \gamma_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle \Gamma_{pqrs} . \quad (198)$$

В выражении (198) входят величины:

$$\begin{aligned} \gamma_{pq} &= \sum_{ij}^{CI} c_i^* c_j \gamma_{pq}^{ij} , \\ \Gamma_{pqrs} &= \sum_{ij}^{CI} c_i^* c_j \Gamma_{pqrs}^{ij} , \end{aligned} \quad (199)$$

которые называются одночастичными и двухчастичными матрицами плотности. Кроме того, в это же выражение коэффициенты  $CI$  входят в  $\gamma_{pq}$  и  $\Gamma_{pqrs}$ , а коэффициенты разложения МО по АО входят в  $\langle p | \hat{h} | q \rangle$  и  $\langle pq | rs \rangle$ . Таким образом, энергия зависит от коэффициентов при МО и  $CI$ . Необходимо построить удобный и практичный алгоритм для вариации обеих групп коэффициентов при оптимизации волновой функции  $\Psi_{MCSCF}$ . Общие схемы таких оптимизаций рассмотрены ниже.

### 3.8.2. CASSCF и оптимизация волновой функции

В реальных задачах для молекул с использованием теории MCSCF используется приближение замороженного остова. В таком случае волновые функции (191) строятся только на МО, которые входят в активное пространство, показанное на рисунке 7. Энергия замороженного остова также прибавляется, как и в случае (190). Такое приближение на уровне теории MCSCF называется полным активным самосогласованным пространством (CASSCF). Энергия системы равна (198) и может быть вычислена путем вариационной процедуры по коэффициентам  $CI$  и орбитальным коэффициентам. Для этого используют экспоненциальную оптимизацию. Рассмотрим данную процедуру.

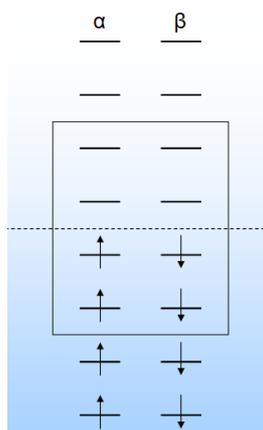


Рис. 7. Активное пространство (прямоугольник). Электроны показаны стрелками со спинами вверх и вниз. МО показаны горизонтальными линиями

Преобразование  $\Psi_{MCSCF}$  можно представить в виде действия на нее двух операторов: один из них преобразует орбитальные коэффициенты, а другой изменяет коэффициенты  $CI$ . Рассмотрим вначале оператор, который действует на орбитальные коэффициенты.

Преобразование МО можно рассмотреть как унитарную трансформацию в ортонормированном векторном пространстве:

$$\varphi' = \varphi U, \quad (200)$$

где  $\varphi$  – вектор, содержащий начальный набор МО-й, а  $\varphi'$  – трансформированный набор МО-й или вектор, соответствующий им. Оператор  $U$  является унитарным и поэтому  $U^+U = 1$ . Важно отметить, что данное унитарное преобразование изменят и операторы рождения и уничтожения через которые можно выразить МО:

$$\begin{aligned} \hat{a}'_i &= \sum_j \hat{a}_j U^*_{ji}, \\ \hat{a}'_i{}^+ &= \sum_j \hat{a}_j{}^+ U_{ji}. \end{aligned} \quad (201)$$

Выражения (201) можно записать через антиэрмитовый оператор:

$$\begin{aligned}\hat{a}'_i &= \sum_j e^{-\hat{T}} \hat{a}_j e^{\hat{T}}, \\ \hat{a}'_i{}^+ &= \sum_j e^{-\hat{T}} \hat{a}_j^+ e^{\hat{T}}.\end{aligned}\quad (202)$$

Антиэрмитовый оператор выражается как:

$$\hat{T} = \sum_{i,j} T_{ij} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j, \quad (203)$$

где матрица  $T$  является антиэрмитовой:  $T^+ = -T$ . Для доказательства выражений (202) и (203) необходимо разложить в ряд Тейлора операторы слева и справа ( $e^{-\hat{T}}$  и  $e^{\hat{T}}$ ) и собрать их в коммутаторы с одинаковыми порядками. Отсюда следует, что  $U = e^{\hat{T}}$ .

Запишем теперь, произвольный слейтеровский детерминант через  $\hat{a}'_i{}^+$  и  $\hat{a}'_i$ .

$$\Phi' \rangle = \hat{a}'_i{}^+ \hat{a}'_j{}^+ \hat{a}'_k{}^+ \dots |0 \rangle = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i^+ e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} \hat{a}_j^+ e^{\hat{T}} \dots |0 \rangle = e^{-\hat{T}} \hat{a}_i^+ \hat{a}_j^+ \hat{a}_k^+ \dots |0 \rangle = e^{-\hat{T}} |\Phi \rangle. \quad (204)$$

Таким образом, процедура преобразований молекулярных орбиталей приводит к простому умножению слейтеровских детерминантов на экспоненциальный оператор. Можно также показать, что  $\hat{T}$  выражается через оператор сдвига. Для этого надо учесть только то, что при действии  $e^{-\hat{T}}$  в МО трансформируется только пространственная часть, а не спиновая:

$$\hat{T} = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij} - \hat{E}_{ji}) = \sum_{i>j} T_{ij} (\hat{E}_{ij}^-). \quad (205)$$

Анализ выражений (195) и (205) показывает, что гамильтониан и преобразование МО выражается через оператор сдвига. Из формализма вторичного квантования хорошо известно, что оператор сдвига коммутирует с операторами спина ( $\hat{S}_z, \hat{S}^2$ ). Поэтому в выражении (191) в качестве  $|\Phi_i \rangle$  можно рассматривать также спин-адаптированные функции или базисный набор, а не только слейтеровские детерминанты. В этом случае полную волновую функцию  $\Psi_{MCSCF}$  можно принять в качестве чисто спиновой. Существуют различные техники для генерации спин-адаптированных конфигураций (CSF) из базиса слейтеровских детерминантов. Более подробно мы их рассматривать не будем. Однако отметим, что наиболее популярной техникой является the graphical unitary group approach (GUGA), которая используется в частности таких программных пакетах, как FIREFLY и GAMESS-US. Таким образом,  $\Psi_{MCSCF}$  может быть выражена через базисные наборы  $|\Phi_i \rangle$ , которые могут быть функциями CSF или слейтеровскими детерминантами.

Теперь рассмотрим оператор, который изменяет коэффициенты CI. Отметим, что  $\Psi_{MCSCF}$  нормированной на единицу и поэтому во время оптимизации коэффициентов CI необходимо выполнение дополнительного условия:

$$\sum_i |c_i|^2 = 1. \quad (206)$$

Однако, можно рассмотреть алгоритм в рамках которого (206) является излишним. Для этого необходимо рассмотреть векторы ортогонального дополнения ( $\langle K | \Psi_{MCSCF} \rangle = 0$ ) к пространству волновых функций  $\Psi_{MCSCF}$ . В этом случае любой вектор из ортогонального дополнения может быть разложен также по базису  $|\Phi_i \rangle$ :

$$|K \rangle = \sum_i C_i^K |\Phi_i \rangle, \quad (207)$$

где  $\langle K | L \rangle = \delta_{KL}$  (два вектора из ортогонального дополнения). Между векторами  $|K \rangle$  и  $|\Psi_{MCSCF} \rangle$  есть связь. Каждому вектору  $|K \rangle$  соответствует вариационный параметр,

описывающий вклад  $|K\rangle$  в вариацию  $\Psi_{MCSCF}$ . Поэтому вариационная процедура может быть описана как унитарное вращение (преобразование) между  $\Psi_{MCSCF}$  и ортогональным дополнением. Унитарный оператор, который осуществляет данное вращение можно определить как  $e^{\hat{S}}$ , где

$$\hat{S} = \sum_{K \neq 0} S_{KO} (|K\rangle\langle\Psi_{MCSCF}| - |\Psi_{MCSCF}\rangle\langle K|). \quad (208)$$

Оператор  $\hat{S}$  является антиэрмитовым.

Таким образом, мы построили операторы, которые преобразуют волновые функции  $\Psi_{MCSCF}$ . Вариации CI происходит путем воздействия оператора  $e^{\hat{S}}$ , а орбитальных коэффициентов через  $e^{\hat{T}}$ :

$$\Psi'_{MCSCF} = e^{\hat{T}} e^{\hat{S}} \Psi_{MCSCF}. \quad (209)$$

Отметим, что операторы  $e^{\hat{T}}$  и  $e^{\hat{S}}$  не коммутируют друг с другом и поэтому важен их порядок. В зависимости от их порядка получаются различные выражения для производных энергий. Порядок в выражении (209) наиболее удобный для получения данных производных.

Запишем теперь выражение для полной энергии на уровне теории MCSCF:

$$E(T, S) = \langle \Psi_{MCSCF} | e^{-\hat{S}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{S}} e^{\hat{T}} | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (210)$$

Разложим экспоненты в выражении (210) до второго порядка:

$$E(T, S) = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + [\hat{H}, \hat{S}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + [[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] + [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{S}] + \dots | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (211)$$

Первое слагаемое в (211) описывает нулевой порядок энергии ( $E(0,0)$ ) и соответствует энергии до произведения изменений. Следующие два слагаемые описывают первые производные по параметрам  $T_{ij}$  и  $S_{KO}$ . Рассмотрим второе слагаемое:

$$\langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{T}] | \Psi_{MCSCF} \rangle = \sum_{i>j} T_{ij} \langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (212)$$

Производная по  $T_{ij}$  определяется величиной:

$$g_{ij}^o = \langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{MCSCF} \rangle. \quad (213)$$

Очевидно, что для оптимизированных  $\Psi_{MCSCF}$   $g_{ij}^o$  должен быть равен нулю.

Для третьего слагаемого получим

$$\langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_{MCSCF} \rangle = \sum_{K \neq 0} S_{KO} (\langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | K \rangle + \langle K | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle). \quad (214)$$

Выражение  $g_K^c = \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | K \rangle + \langle K | \hat{H} | \Psi_{MCSCF} \rangle$  должно также быть равно нулю. В итоге получаем уравнения для нахождения оптимизированных волновых функций:

$$\frac{\partial E}{\partial T_{ij}} = g_{ij}^o = \langle \Psi_{MCSCF} | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^-] | \Psi_{MCSCF} \rangle = 0, \quad (215)$$

$$\frac{\partial E}{\partial S_{KO}} = g_K^c = 2 \langle \Psi_{MCSCF} | \hat{H} | K \rangle = 0. \quad (216)$$

Данные уравнения могут быть решены итеративным способом. Для этого используются различные методы численного анализа, к примеру, метод Ньютона-Рафсона. Однако, в методе Ньютона-Рафсона необходимо еще вычислять помимо градиентов еще и гессианы (211). Поэтому еще при решении таких уравнений происходит аппроксимация матрицы Гессе.

### 3.9. МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Как было уже отмечено выше для вычисления энергии электронной корреляции можно использовать аппарат теории возмущений. Рассмотрим выражение для электронного гамильтониана, полученной нами ранее в формализме вторичного квантования:

$$\hat{H} = \sum_{pq} f_{pq} \{a_p^+ a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle \{a_p^+ a_q^+ a_s a_r\} = \hat{F} + \hat{V}, \quad (217)$$

Представим теперь  $\hat{H}$  в формализме теории возмущений, как:

$$\hat{H}_N = \hat{F}_N + \hat{V}_N = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}. \quad (218)$$

Здесь в качестве нулевого порядка используется оператор Фока с волновыми функциями нулевого порядка (орбитали ХФ). Представленная схема теории возмущений называется методом Меллера-Плессета. Возмущенная волновая функция  $n$ -го порядка представляется в виде разложения CI по возбужденным детерминантам:

$$\Psi^{(n)} = \sum_{ia} a_i^{a(n)} \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab(n)} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (219)$$

Очевидно, что энергия в нулевом порядке является энергией:

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= \langle \Phi_0 | \hat{F}_N | \Phi_0 \rangle = \sum_{pq} \langle p | \hat{h} | q \rangle \delta_{pq} \delta_{pzi} + \sum_{pri} \langle pi || ri \rangle \delta_{pr} \delta_{pzi} = \\ &= \sum_{p \in i} \langle p | \hat{h} | p \rangle + \sum_{pi} \langle pi || pi \rangle. \end{aligned} \quad (220)$$

Первый порядок теории возмущений дает:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq || rs \rangle (-\delta_{pr} \delta_{pzi} \delta_{qs} \delta_{qzi} + \delta_{ps} \delta_{pzi} \delta_{qr} \delta_{qzi}) = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{pq} \langle pq || pq \rangle. \end{aligned} \quad (221)$$

Таким образом, сумма нулевого и первого порядка дает энергию на уровне теории ХФ:

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} = \sum_i^{\text{occupied}} \varepsilon_i, \quad (222)$$

где  $\varepsilon_i$  – одноэлектронные энергии, полученные на уровне теории ХФ.

Рассмотрим теперь поправку во втором порядке теории возмущений. Она будет равна:

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (223)$$

Здесь уже фигурирует возмущенная функция в первом порядке теории возмущений. Поэтому запишем ее:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{ia} a_i^{a(1)} \Phi_i^a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab(1)} \Phi_{ij}^{ab} + \dots \quad (224)$$

Согласно правилам Слейтера ненулевой вклад будет в энергию давать только вклады от дважды возбужденных детерминантов

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} a_{ij}^{ab(1)} \langle pq || rs \rangle (\delta_{pi} \delta_{qj} \delta_{sa} \delta_{rb} - \delta_{pj} \delta_{qi} \delta_{sb} \delta_{ra}) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab(1)} \langle ij || ab \rangle. \end{aligned} \quad (225)$$

Коэффициент разложения  $a_{ij}^{ab(1)}$  можно найти из стандартных выражений для теории возмущений для коэффициентов в первом порядке:

$$a_{ij}^{ab(1)} = \langle \Phi_{ab}^{ij} | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{\langle \Phi_{ab}^{ij} | \hat{V}_N | \Phi_0 \rangle}{E_{ij}^{ab} - E_0}. \quad (226)$$

Используя выражения

$$\begin{aligned} \hat{F}_N \Phi_0 &= E_0 \Phi_0; \\ \hat{F}_N \Phi_i^a &= (E_0 + \varepsilon_a - \varepsilon_i) \Phi_i^a; \\ \hat{F}_N \Phi_{ij}^{ab} &= (E_0 + \varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j) \Phi_{ij}^{ab}; \\ \langle \Phi_0 | \hat{H}_N | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= \langle ij || ab \rangle; \\ \langle \Phi_0 | \hat{F}_N | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= 0; \\ \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= \langle ij || ab \rangle; \end{aligned} \quad (227)$$

найдем, что

$$a_{ij}^{ab(1)} = \frac{1}{2} \frac{\langle ab || ij \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j}. \quad (228)$$

Выражения (228) можно получить из правил Слейтера, помня, что  $E_0 = \sum_i^{\text{occupied}} \varepsilon_i$ .

Теперь можно найти коррекцию к энергии во втором порядке теории возмущений:

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\langle ab || ij \rangle \langle ij || ab \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_i + \varepsilon_b - \varepsilon_j}. \quad (229)$$

При рассмотрении поправки в третьем порядке мы снова будем иметь только вклады от двукратно возбужденных детерминантов  $E^{(3)} = \langle \Phi_0 | \hat{V}_N | \Psi^{(2)} \rangle$ . Однако выражение для энергии и волновой функции становятся уже более сложными, так как в выражения входят недиагональные матричные элементы. В четвертом порядке теории возмущений вклады уже будут от однократных, двукратных, трехкратных и даже четырехкратных детерминантов. С учетом всего сказанного на практике используют уровень теории MP2 и в редких случаях MP4. В целом данная схема MP-теории возмущений позволяет с хорошей точностью учитывать энергию электронной корреляции.

В заключении стоит отметить, что анализ выражений теории возмущений MP(n) и CCSDT.. требует записи огромного количества уравнений и в целом для упрощения и анализа таких записей используется диаграммная техника, близкая к технике диаграмм Фейнмана. Кроме того, если в теории возмущений при выборе определенного порядка в выражения будут входить только члены этого же порядка (не выше), то в теории связанных кластеров высшие кластерные порядки будут давать вклад неявно даже при использовании меньшего порядка. В этом и есть преимущество теории связанных кластеров по сравнению с теорией возмущений.

### 3.10. МЕТОД ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

#### 3.10.1. Электронная плотность

В методе теории функционала плотности электронные состояния молекулы определяются через электронную плотность. Такой подход очень удобен тем, что в отличие от волновой функции, электронная плотность зависит только от трех переменных – координат точки в которой определяется электронная плотность. Рассмотрим, вначале определение электронной плотности.

Начнем с одного электрона. Если электрон находится на орбитали  $\varphi$  со спином  $+1/2$ , то его волновая функция будет равна  $\psi(x) = \varphi(r) \cdot \alpha(s)$ , а ее квадрат  $|\psi(x)|^2 dx$  определяет вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dx$ . Поэтому можно вести функцию электронной плотности:

$$\rho(x) = |\psi(x)|^2, \quad (230)$$

которая определяет вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dr$  и его спина в интервале от  $s$  до  $s+ds$ , если ее умножить на  $dx$ . Рассмотрим теперь некоторые ее свойства. Если нас интересует только пространственное расположение электрона, то мы можем просуммировать (230) по всем значениям спина и получим:

$$P(r) = dr \int \rho(x) ds. \quad (231)$$

Функция (231) определяет вероятность нахождения электрона в элементе объема  $dr$  с любым спином.

В многоэлектронном случае обобщение (230) приводит к выражению:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (232)$$

Функция (232) определяет вероятность одновременного нахождения электрона  $1$  в объеме  $dx_1$ , электрона  $2$  в объеме  $dx_2$  и т.д. Если же мы хотим рассмотреть только вероятность нахождения электрона  $1$  в объеме  $dx_1$  при произвольном расположении остальных электронов, то по аналогии (231) получаем:

$$dx_1 \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N. \quad (233)$$

Теперь, делая важный шаг к вероятности нахождения любого из электронов в системе в  $dx_1$ , мы должны просто (233) умножить на количество электронов в системе  $N$  с учетом того, что квадрат волновой функции симметричен к переменным. Таким образом, каждый электрон в системе имеет одинаковую вероятность нахождения в  $dx_1$ . В итоге получаем:

$$\rho_1(x_1) = N \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N. \quad (234)$$

На выражение (234) можно также взглянуть и с другой стороны. Оно определяет плотность вероятности в точке  $x_1$  или электронную плотность. Если нас не интересует спин, то электронная плотность или вероятность нахождения электрона в  $r_1$  с любым спином будет равна:

$$P_1(r_1) = dr_1 \int \rho(x_1) ds_1. \quad (235)$$

Подчеркнем, что индекс  $1$  указывает здесь, что электронная плотность относится к одной частице. Однако, можно рассмотреть и конфигурации частиц или одновременные значения электронных плотностей в нескольких точках. Двухэлектронная функция плотности равна:

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N. \quad (236)$$

Физическое значение (236) – это рассмотрение коррелированности движения двух электронов в результате их взаимодействия.

### 3.10.2. Обобщенная электронная плотность

Рассмотрим кратко один способ, который позволяет использовать электронную плотность для получения средних значений в квантовой механике. Хорошо известно, что среднее значение от любого оператора для одного электрона выражается как:

$$\langle F \rangle = \int \psi^*(x) \hat{F} \psi(x) dx. \quad (237)$$

Если в качестве оператора фигурирует оператор координаты или любой оператор умножения, то от (237) можно легко перейти к электронной плотности:

$$\langle F \rangle = \int \hat{F} \psi^*(x) \psi(x) dx = \int \hat{F} \rho(x) dx . \quad (238)$$

Анализ выражения (238) показывает, что среднее значение получается усреднением по электронной плотности. Для любого оператора мы можем применить следующий трюк:

$$\langle F \rangle = \int_{x'=x} \hat{F} \psi(x) \psi^*(x') dx . \quad (239)$$

Запись (239) означает необходимо вначале подействовать оператором на функцию  $\psi(x)$ , а после принять  $x' = x$  и провести интегрирование. Фактически мы сейчас имеем два набора переменных и можем вести обобщенную функцию плотности как:

$$\rho(x; x') = \psi(x) \psi^*(x') . \quad (240)$$

С учетом этого можно записать выражение (239) почти в виде (238):

$$\langle F \rangle = \int_{x'=x} \hat{F} \rho(x; x') dx . \quad (241)$$

Обобщение выражений (234) и (236) приводит к:

$$\rho_1(x_1; x'_1) = N \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N , \quad (242)$$

$$\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N . \quad (243)$$

Таким образом, обобщение функции электронной плотности приводит к тому, что оператор действует только изначально

$$\text{на } \Psi , \text{ а не на } \Psi^* . \quad (244)$$

Использование (242) и (243) для гамильтониана молекулы

$$\hat{H} = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla^2(i) + V(i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} g(i, j) , \quad (245)$$

приводит к выражению для полной энергии

$$E = \int_{x'_1=x_1} -\frac{1}{2} \nabla^2(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 + \int V(1) \rho_1(x_1) dx_1 + \\ + \frac{1}{2} \int g(1,2) \rho_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 . \quad (246)$$

Таким образом, обобщенная функция плотности только понадобилась для оператора кинетической энергии, что не удивительно. В слагаемых (246) как и в уравнениях ХФ фигурирует координата первого электрона, так как из-за симметрии  $\Psi^* \Psi$  каждый электрон дает одинаковый вклад.

В выражении (246) можно также перейти и к спиновому интегрированию и получить выражение:

$$E = \int_{r'_1=r_1} -\frac{1}{2} \nabla^2(1) P_1(r_1; r'_1) dr_1 + \int V(1) P_1(r_1) dr_1 + \\ + \frac{1}{2} \int g(1,2) P_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = T + V_{en} + V_{ee} . \quad (247)$$

Получаем, что основные энергетические свойства молекулы выражаются через функцию электронной плотности. Функцию электронной плотности удобно использовать для характеристики электронных свойств молекул, таких как связь между атомами. В местах возникновения связи между атомами она имеет максимум и в итоге результирующая полная потенциальная энергия молекулы понижается. Таким свойством функции электронной плотности может быть использовано для анализа химических связей в молекулах.

### 3.10.3. Теоремы Хоэнберга-Кона и метод Кона-Шама

Формализм функционала плотности широко используется в вычислительных задачах квантовой химии в последние годы. Поэтому рассмотрим общие схемы использования теории функционала плотности.

В основу теории функционала плотности входят две теоремы Хоэнберга-Кона. Первая теорема устанавливает взаимно-однозначную связь между точной электронной плотностью  $\rho(r)$  и точным внешним потенциалом  $V_{external}(r)$ . Под внешним потенциалом может подразумеваться и энергия отталкивания ядер. Основное следствие первой теоремы является то, что точная волновая функция является функционалом электронной плотности. Вторая теорема гарантирует существования вариационного принципа, и поэтому вычисляемая энергия электронов с пробной электронной плотностью всегда будет выше энергии с точной электронной плотностью. Таким образом, две теоремы позволяют построить вычислительные методы в рамках формализма функционала плотности. Одним из таких методов является метод Кона-Шама. Рассмотрим его основные характеристики.

Гамильтониан системы из электронов запишем в виде:

$$\hat{H}_V = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}, \quad (248)$$

где слагаемые слева направо обозначают операторы кинетической энергии, энергии отталкивания между электронами и внешнего потенциала. Индекс  $V$  обозначает зависимость гамильтониана от внешнего потенциала. Энергия системы будет зависеть также от внешнего потенциала:

$$E[V] = \langle \Psi[V] | \hat{H}[V] | \Psi[V] \rangle. \quad (249)$$

В выражении (249) можно перейти к функции электронной плотности как к основной переменной, используя преобразование Лежандра, так как внешний потенциал и электронная плотность являются сопряженными величинами:

$$F[\rho] = E[V] - \langle \Psi[V] | \hat{V} | \Psi[V] \rangle = \langle \Psi[V] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi[V] \rangle. \quad (250)$$

В выражении (250)  $V = V(\rho)$ , что и есть следствие теоремы Хоэнберга-Кона.

Рассмотрим теперь системы электронов, которые не взаимодействуют. Такую систему в контексте теории Кона-Шама называют системой Кона-Шама (индекс  $S$ ). Здесь  $W=0$  и выражения (249) и (250) могут быть записаны как:

$$E_S[V_S] = \langle \Psi[V_S] | \hat{T} + \hat{V}_S | \Psi[V_S] \rangle, \quad (251)$$

$$F_S[\rho] = E[V_S] - \langle \Psi[V_S] | \hat{V}_S | \Psi[V_S] \rangle = \langle \Psi[V_S] | \hat{T} | \Psi[V_S] \rangle. \quad (252)$$

Основная суть метода Кона-Шама (или одноименных теорем) заключается в том, что возможно сделать переход от системы Кона-Шама к реальной системе простым добавлением в (252) членов, описывающие кулоновское отталкивание электронов и функционала, описывающего обменные и корреляционные эффекты электронов:

$$F[\rho] = F_S[\rho] + W[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (253)$$

Физический смысл (253) заключается в том, что метод Кона-Шама гарантирует существование системы с невзаимодействующими электронами, электронная плотность, которой равна электронной плотности реальной системы. Дифференцирование по электронной плотности (253) приведет к связи между внешними потенциалами двух рассматриваемых систем:

$$V_S(\rho) = V(\rho) + W[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (254)$$

Электронную плотность системы Кона-Шама можно аппроксимировать одним слейтеровским детерминантом с одноэлектронными молекулярными орбиталями. В этом случае электронная плотность будет равна:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (255)$$

Выражение (255) легко получить, учитывая, что МО ортонормированны. С такой аппроксимацией для функции электронной плотности можно записать уравнения Кона-Шама по аналогии с уравнениями ХФ:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_s(\rho)\right]\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r). \quad (256)$$

Уравнения (256) являются основными уравнениями метода Кона-Шама. В  $V_s(\rho)$  входят внешний потенциал, кулоновский потенциал взаимодействия между электронами и обменно-корреляционный потенциал. Первые из них легко выражаются через орбитали  $\varphi_i(r)$ , которые называются орбиталями Кона-Шама. Проблема возникает с  $V_{xc}[\rho]$ . Его точный вид неизвестен. Поэтому используются различные его аппроксимации. По степени уточнения электронной плотности они делятся на локальные (потенциал зависит только от  $\rho$  – моделью электронного газа), с градиентной коррекцией ( $V_{xc}[\rho]$  зависит помимо  $\rho$  еще и от  $\nabla\rho$ ), мета-градиентные (учитывается зависимость от второй и выше производных). В  $V_{xc}[\rho]$  может вводиться обменный потенциал из теории ХФ, который называется нелокальным обменом. В таком случае  $V_{xc}[\rho]$  классифицируются на чистые, гибридные с локальным и нелокальным обменом. Есть и гибридные функционалы, где используется теория возмущений вида МР. Здесь укажем наиболее популярный и общий гибридный функционал с аббревиатурой – B3LYP.

Метод Кона-Шама является основным методом теории функционала плотности, который используется для вычислительных задач квантовой химии. Орбитали Кона-Шама также могут быть разложены по гауссовским или слейтеровским базисным наборам.

### 3.10.4. Теорема Рунге-Росса и метод TDDFT

В задачах, связанных с вычислениями для возбужденных электронных состояний молекул, необходимо использовать временно-зависимую теорию функционала плотности (TDDFT). Она базируется на теоремах Рунге-Гросса, которые являются обобщением теорем Хознберга-Кона для нестационарной электронной плотности. Формализм Рунге-Гросса также рассматривает систему Кона-Шама и реальную систему в нестационарном случае. Обобщенные теоремы Кона-Шама гарантируют существование системы Кона-Шама с электронной плотностью такой же, как и для реальной системы во временно-зависимом случае. Данные выводы позволяют записать электронную плотность через орбитали Кона-Шама и уравнения Кона-Шама:

$$\rho(r,t) = \rho_s(r,t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r,t)|^2, \quad (257)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\varphi_i(r,t) = \hat{F}_{KS}\varphi_i(r,t). \quad (258)$$

Здесь оператор Кона-Шама  $\hat{F}_{KS}$  выражается через операторы кинетической энергии электронов, внешнего потенциала, кулоновской энергии отталкивания электронов и обменно-корреляционного потенциала, записанных как функционалы от электронной плотности. Важно отметить, что  $V_{xc}[\rho(t)]$  является отличным от  $V_{xc}[\rho]$  в стационарном случае. Однако, аппроксимация  $V_{xc}[\rho]$  функционала  $V_{xc}[\rho(t)]$  во многих случаях является адекватной. Если разложить  $\varphi_i(r,t)$  по базисным функциям:

$$\varphi_i(r, t) = \sum_j c_{ij}(t) \chi_j(r), \quad (259)$$

то получим уравнение TDDFT для нахождения коэффициентов  $c_{ij}(t)$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} C = \hat{F}_{KS} C. \quad (260)$$

Уравнения (260) являются основными в теории TDDFT. В настоящее время существуют программные пакеты, которые позволяют решать уравнения (260) напрямую, а также с использованием приближения линейного отклика. Более подробно мы рассмотрим последнее приближение в следующих параграфах.

## 4. Электрические и магнитные свойства молекул

Взаимодействие молекул с электромагнитными полями может быть охарактеризовано с использованием их электрических и магнитных свойств. Рассмотрим классическую и квантовую теории описания данных свойств. Кроме того, рассмотрим приближения в рамках, которых вычисляются эти свойства.

### 4.1. КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

#### 4.1.1. Электрические и магнитные моменты молекул

В классическом рассмотрении молекула представляется в виде непрерывного распределения статического или динамического электрического заряда с зарядовой плотностью  $\rho(\vec{r})$  и плотностью тока  $j(\vec{r})$ . Главную роль в теории играет так называемое мультипольное разложение, которое значительно упрощает вычисление молекулярных свойств.

В точке наблюдения ( $R$ ) электростатический потенциал  $\varphi^o(R)$  электрического поля, создаваемого зарядом с плотностью  $\rho(\vec{r})$  выражается в виде интеграла:

$$\varphi^o(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{r'} \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{R} - \vec{r}'|} dr', \quad (261)$$

где  $dr' = dx'dy'dz'$  элемент объема, где распределен заряд. Важно отметить, что выражение (261) является точным и позволяет вычислять электростатический потенциал в любой точке наблюдения. Однако, проводить вычисления с использованием (261) достаточно сложно в силу того, что вычисление требует знание полной функции зарядового распределения. Однако, выражение (261) можно упростить, если произвести разложение в ряд Тейлора следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} &= \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_0|} + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right) (r'_\alpha - r_{0,\alpha}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial^2}{\partial r'_\alpha \partial r'_\beta} \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}'|} \right) (r'_\alpha - r_{0,\alpha})(r'_\beta - r_{0,\beta}) + \dots \end{aligned} \quad (262)$$

Здесь производные вычисляются в некоторой начальной точке  $\vec{r}' = \vec{r}_0$ , а греческие буквы обозначают векторные и тензорные компоненты молекулы с фиксированными декартовыми координатами. Суммирование проходит по всем греческим индексам или по всем декартовым компонентам. Если теперь вставить выражение (262) в выражение (261) и сделать некоторые обозначения, то можно получить:

$$\begin{aligned}
\varphi^{\rho}(\bar{R}) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}_0|} \int_{r'} \rho(\bar{r}') dr' + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial}{\partial r'_{\alpha}} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}'|} \right) \int_{r'} \rho(\bar{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) dr' + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial^2}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}'|} \right) \int_{r'} \rho(\bar{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) dr' + \dots \right] = \\
&= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ q \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}_0|} + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}(\bar{r}_0) \frac{R_{\alpha} - r_{0,\alpha}}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} + \right. \\
&+ \left. \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha,\beta}(\bar{r}_0) \frac{(R_{\alpha} - r_{0,\alpha})(R_{\beta} - r_{0,\beta}) - \delta_{\alpha\beta}(\bar{R} - \bar{r}_0)}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^5} + \dots \right],
\end{aligned} \tag{263}$$

где введены следующие обозначения:

$$q = \int_{r'} \rho(\bar{r}') dr', \tag{264}$$

$$\mu_{\alpha}(\bar{r}_0) = \int_{r'} \rho(\bar{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) dr', \tag{265}$$

$$Q_{\alpha,\beta}(\bar{r}_0) = \int_{r'} \rho(\bar{r}') (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) dr'. \tag{266}$$

Величина в (264) есть не что иное, как полный заряд молекулы, в (265) определены компоненты электрического момента первого порядка или просто дипольного момента, а в (266) приведены компонента тензорной величины – электрического момента второго порядка или квадрупольного момента. Как правило, вклады от членов более высокого порядка очень малы, поэтому их не рассматривают на больших расстояниях.

Отметим важные свойства, которые следуют из формул (264)–(266). Во-первых, величина полного заряда не зависит от выбора начала отсчета для любой молекулы. Во-вторых, дипольный момент для нейтральной молекулы также не зависит от выбора начала отсчета, а вот уже для ионов (ненулевой заряд) будет зависеть. Квадрупольный момент зависит от выбора начала отсчета для нейтральных и заряженных молекул. Стоит также отметить, что на практике обычно работают с пятью независимыми компонентами квадрупольного момента, так как шестая компонента зависит от них для систем со сферической симметрией. Переопределить компоненты в этом случае можно следующим образом:

$$\Theta_{\alpha,\beta}(\bar{r}_0) = \frac{1}{2} \int_{r'} [3(r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) - \delta_{\alpha\beta}(\bar{r}' - \bar{r}_0)^2] \rho(\bar{r}') dr'. \tag{267}$$

Таким образом, зная моменты системы можно вычислять более простым образом электростатический потенциал в любой точке наблюдения.

Рассмотрим теперь магнитное поле. Если заряды с плотностью  $\rho(\bar{r})$  движутся со скоростью  $\vec{v}(\bar{r})$ , то плотность тока определяется следующим образом:

$$\vec{j}(\bar{r}) = \rho(\bar{r}) \cdot \vec{v}(\bar{r}). \tag{268}$$

В этом случае можно определить векторный потенциал в точке наблюдения с помощью выражения:

$$\vec{A}^j(\bar{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{r'} \frac{\vec{j}(\bar{r}')}{|\bar{R} - \bar{r}'|} dr'. \tag{269}$$

Выражение (270) также является точным, как и (261), но также и неудобным для практических вычислений. Поэтому его также представляют в виде мультипольного разложения:

$$A_{\alpha}^j(\bar{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{|\bar{R} - \bar{r}_0|} \int_{r'} j_{\alpha}(\bar{r}') dr' + \quad (270)$$

$$+ \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{R_{\beta} - r_{0,\beta}}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} \int_{r'} j_{\alpha}(\bar{r}') (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) dr' + ..$$

Если теперь принять во внимание уравнение непрерывности, которому подчиняется плотность тока:

$$\int_{r'} (\nabla f(\bar{r}')) \cdot \vec{j}(\bar{r}') dr' = 0, \quad (271)$$

то первый член в (272) будет равным нулю, так как в этом случае  $f = r'_{\alpha}$ . С точки зрения физики данный факт указывает на отсутствие магнитных зарядов в природе.

Произведем несколько изменений в выражении (270):

$$A_{\alpha}^j(\bar{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{R_{\beta} - r_{0,\beta}}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} \int_{r'} j_{\alpha}(\bar{r}') (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) dr' + .. =$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{R_{\beta} - r_{0,\beta}}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} \frac{1}{2} \left[ \int_{r'} (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) j_{\alpha}(\bar{r}') + (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) j_{\beta}(\bar{r}') dr' + \right. \quad (272)$$

$$\left. + \int_{r'} (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) j_{\alpha}(\bar{r}') - (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) j_{\beta}(\bar{r}') dr' \right] + ..$$

Используя интегрирование по частям с  $f = (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta})$  можно показать, что первое слагаемое равно нулю и выражение можно переписать в векторной форме:

$$\vec{A}^j(\bar{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{2} \int_{r'} [(\bar{r}' - \bar{r}_0) \times \vec{j}(\bar{r}')] \times \frac{(\bar{R} - \bar{r}_0)}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} dr' + .. = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{m}(\bar{r}_0) \times \frac{(\bar{R} - \bar{r}_0)}{|\bar{R} - \bar{r}_0|^3} + .., \quad (273)$$

где

$$\vec{m}(\bar{r}_0) = \frac{1}{2} \int_{r'} (\bar{r}' - \bar{r}_0) \times \vec{j}(\bar{r}') dr' = \frac{1}{2} \int_{r'} \rho(\bar{r}') (\bar{r}' - \bar{r}_0) \times \vec{v}(\bar{r}') dr' \quad (274)$$

является магнитным моментом первого порядка или просто магнитным дипольным моментом молекулы.

#### 4.1.2. Потенциальная энергия в электрических и магнитных полях

Рассмотрим теперь выражения для величин потенциальной энергии молекул в постоянных электрических и магнитных полях. Точные выражения для потенциальных энергий взаимодействия молекулы с такими полями есть:

$$W_{El} = \int_{r'} \rho(\bar{r}') \varphi^E(\bar{r}') dr', \quad (275)$$

$$W_M = - \int_{r'} \vec{j}(\bar{r}') \cdot \vec{A}^B(\bar{r}') dr'. \quad (276)$$

Здесь,  $\varphi^E(\bar{r}')$  – скалярный потенциал электрического поля, а  $\vec{A}^B(\bar{r}')$  – векторный потенциал постоянного магнитного поля. Выражение (275) можно упростить, если разложить потенциалы в ряд в окрестностях  $\bar{r}_0$ :

$$\varphi^E(\bar{r}') = \varphi^E(\bar{r}_0) + \sum_{\alpha} (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha}) \frac{\partial \varphi^E(\bar{r}')}{\partial r'_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (r'_{\alpha} - r_{0,\alpha})(r'_{\beta} - r_{0,\beta}) \frac{\partial^2 \varphi^E(\bar{r}')}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} + .. \quad (277)$$

Тогда для энергии получим:

$$W = q\varphi^E(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}(\vec{r}_0)E_{\alpha}(\vec{r}_0) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)E_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) + \dots, \quad (278)$$

$$E_{\alpha}(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial \varphi^E(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha}} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}, \quad (279)$$

$$E_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) = - \left. \frac{\partial^2 \varphi^E(\vec{r}')}{\partial r'_{\alpha} \partial r'_{\beta}} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}_0}. \quad (279)$$

Последние две величины являются напряженностью и градиентным тензором электрического поля.

Выражение (278) можно также переписать в виде:

$$W = q\varphi^E(\vec{r}_0) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha}(\vec{r}_0)E_{\alpha}(\vec{r}_0) - \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta} \Theta_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)E_{\alpha\beta}(\vec{r}_0). \quad (281)$$

Аналогично и для векторного потенциала имеем:

$$A_{\alpha}^B(\vec{r}') = A_{\alpha}^B(\vec{r}_0) + \sum_{\beta} (r'_{\beta} - r_{0,\beta}) \left( \frac{\partial A_{\alpha}^B(\vec{r}')}{\partial r'_{\beta}} \right)_{\vec{r}'=\vec{r}_0} + \dots \quad (282)$$

$$W = - \sum_{\alpha} m_{\alpha}(\vec{r}_0)B_{\alpha}(\vec{r}_0), \quad (283)$$

где  $\vec{B}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r})$  – индукция магнитного поля.

Отметим, что теперь мы имеем следующие полезные формулы для вычисления моментов молекул:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}(\vec{r}_0) &= - \frac{\partial W}{\partial E_{\alpha}(\vec{r}_0)}; \\ \Theta_{\alpha\beta}(\vec{r}_0) &= -3 \frac{\partial W}{\partial E_{\alpha\beta}(\vec{r}_0)}; \\ m_{\alpha}(\vec{r}_0) &= - \frac{\partial W}{\partial B_{\alpha}(\vec{r}_0)}. \end{aligned} \quad (284)$$

### 4.1.3. Индуцированные моменты

Выше мы допустили, что распределение плотности и тока электрического заряда не меняется под действием внешних постоянных полей. Однако в реальности распределение электрического заряда может поляризоваться в присутствии электрического поля таким образом, что полная энергия молекулы становится минимальна. Аналогичная ситуация и в случае магнитного поля. Вследствие действия магнитного поля возникает индуцированный ток –  $\vec{j}^{ind}(\vec{r})$ . В результате чего моменты также изменятся. Заметим, что магнитные изменения в молекуле связаны также и с действиями ядер при их рассмотрении вследствие того, что некоторые из них могут иметь магнитный момент –  $\vec{m}^K$ . Поэтому выделяют как постоянные моменты (индекс *per*), так и индуцированные (индекс *ind*). Запишем стандартные выражения для полных моментов молекулы:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha(\vec{E}, E) &= \mu_\alpha^{per} + \mu_\alpha^{ind}(\vec{E}, E) = \mu_\alpha^{per} + \sum_\beta \alpha_{\alpha\beta} E_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} E_\beta E_\gamma + \frac{1}{6} \sum_{\beta\gamma\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\beta E_\gamma E_\delta + \\ &+ \frac{1}{3} \sum_{\beta\gamma} A_{\alpha,\beta\gamma} E_{\beta\gamma} + \frac{1}{3} \sum_{\beta\gamma\delta} B_{\alpha\beta,\gamma\delta} E_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \end{aligned} \quad (285)$$

$$\Theta_{\alpha\beta}(\vec{E}, E) = \Theta_\alpha^{per} + \Theta_\alpha^{ind}(\vec{E}, E) = \Theta_\alpha^{per} + \sum_\gamma A_{\gamma,\alpha\beta} E_\gamma + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\delta} B_{\gamma\delta,\alpha\beta} E_\gamma E_\delta + \sum_{\gamma\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} E_{\gamma\delta} + \dots$$

$$m_\alpha(\vec{B}, \vec{m}^K) = m_\alpha^{per} + m_\alpha^{ind}(\vec{B}, \vec{m}^K) = m_\alpha^{per} + \sum_\beta \xi_{\alpha\beta} B_\beta - \sum_\beta \sigma_{\beta\alpha}^K m_\beta^K + \dots$$

Здесь, определены следующие величины: электрическая дипольная поляризуемость –  $\alpha_{\alpha\beta}$ , первая  $\beta_{\alpha\beta\gamma}$  и вторая  $\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}$  дипольные гиперполяризуемости,  $A_{\alpha,\beta\gamma}$  – дипольно-квадрупольный тензор поляризуемости,  $B_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  – дипольно-квадрупольный тензор гиперполяризуемости,  $C_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  – квадруполь-квадрупольная поляризуемость,  $\xi_{\alpha\beta}$  и  $\sigma_{\beta\alpha}^K$  – компоненты магнитной восприимчивости и ядерного магнитного тензора, соответственно.

Теперь запишем выражения для энергии с учетом рассмотренных индуцированных изменений. Важно заметить, что в этом случае записать энергию нельзя, вставляя только (285) в выражения (275) и (276), так как это разные случаи. Однако можно разложить энергию по полям и их градиентам:

$$\begin{aligned} W(\vec{E}, E) &= W^{(0)} + \sum_\alpha \left( \frac{\partial W}{\partial E_\alpha} \right) E_\alpha + \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial W}{\partial E_{\alpha\beta}} \right) E_{\alpha\beta} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial E_\alpha \partial E_\beta} \right) E_\alpha E_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial E_{\alpha\beta} \partial E_{\gamma\delta}} \right) E_{\alpha\beta} E_{\gamma\delta} + \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left( \frac{\partial^2 W}{\partial E_\alpha \partial E_{\beta\gamma}} \right) E_\alpha E_{\beta\gamma} + \\ &+ \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \left( \frac{\partial^3 W}{\partial E_\alpha \partial E_\beta \partial E_\gamma} \right) E_\alpha E_\beta E_\gamma + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \left( \frac{\partial^3 W}{\partial E_\alpha \partial E_\beta \partial E_{\gamma\delta}} \right) E_\alpha E_\beta E_{\gamma\delta} + \\ &+ \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \left( \frac{\partial^4 W}{\partial E_\alpha \partial E_\beta \partial E_\gamma \partial E_\delta} \right) E_\alpha E_\beta E_\gamma E_\delta + \dots \end{aligned} \quad (286)$$

Отметим, что производные вычисляются при нулевом поле и его градиенте. Таким образом, первую производную по полю можно выразить через электрический дипольный момент, а градиент через постоянный квадрупольный момент и т.д. В итоге получим выражение для полной энергии с учетом индуцированных изменений:

$$\begin{aligned} W(\vec{E}, E) &= q\varphi^E - \sum_\alpha \mu_\alpha^{per} E_\alpha - \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta} \Theta_{\alpha\beta}^{per} E_{\alpha\beta} + \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \alpha_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta - \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} C_{\alpha\beta,\gamma\delta} E_{\alpha\beta} E_{\gamma\delta} - \frac{1}{3} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} A_{\alpha,\beta\gamma} E_\alpha E_{\beta\gamma} - \\ &- \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \beta_{\alpha\beta\gamma} E_\alpha E_\beta E_\gamma - \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} B_{\alpha\beta,\gamma\delta} E_\alpha E_\beta E_{\gamma\delta} - \\ &- \frac{1}{24} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} E_\alpha E_\beta E_\gamma E_\delta - \dots \end{aligned} \quad (287)$$

Для магнитного поля имеем:

$$W(\vec{B}, \vec{m}^K) = W^{(0)} + \sum_\alpha \left( \frac{\partial W}{\partial B_\alpha} \right) B_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial W}{\partial B_\alpha \partial B_\beta} \right) B_\alpha B_\beta + \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{\partial W}{\partial m_\beta^K \partial B_\alpha} \right) m_\beta^K B_\alpha + \dots \quad (288)$$

Производные также вычисляются при нулевом магнитном поле и нулевом ядерном магнитном моменте. Первая производная есть магнитный дипольный момент. В итоге получаем выражение:

$$W(\vec{B}, \vec{m}^K) = W^{(0)} - \sum_{\alpha} m_{\alpha} B_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \xi_{\alpha\beta} B_{\alpha} B_{\beta} + \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\beta\alpha}^K m_{\beta}^K B_{\alpha} + \dots \quad (289)$$

#### 4.1.4. Молекулярные электрические и магнитные поля

Помимо моментов и поляризуемостей необходимо рассмотреть электрические и магнитные поля, возникающие вследствие распределения молекулярного заряда, так как они также важны для описания различных молекулярных свойств. Производные электростатического потенциала (261) есть напряженность  $E_{\alpha}^{\rho}$  и его градиент  $E_{\alpha\beta}^{\rho}$ :

$$E_{\alpha}^{\rho}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{r'} \rho(\vec{r}') \frac{R_{\alpha} - r'_{\alpha}}{|\vec{R} - \vec{r}'|^3} dr'; \quad (290)$$

$$E_{\alpha\beta}^{\rho}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{r'} \rho(\vec{r}') \left[ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{|\vec{R} - \vec{r}'|^3} - 3 \frac{(R_{\alpha} - r'_{\alpha})(R_{\beta} - r'_{\beta})}{|\vec{R} - \vec{r}'|^5} \right] dr'.$$

Важно отметить, что данные характеристики молекулярного электрического поля можно измерить в местах расположения ядер экспериментально. К примеру, сила, действующая на ядро  $K$ , определяется хорошо известным выражением:

$$F_K = Z_K e E^{\rho}(\vec{R}_K). \quad (291)$$

Для равновесного распределения электрического заряда эта сила равна нулю. Поэтому в различных методах оптимизации геометрии молекулы проверочным фактором является равенство нулю такой силы.

Для магнитной индукции также можно получить подобное разложение:

$$\vec{B}^j(\vec{R}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int_{r'} \frac{(\vec{R} - \vec{r}') \times j_{\alpha}(\vec{r}')}{|\vec{R} - \vec{r}'|^3} dr' =$$

$$= \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{r'} \rho(\vec{r}') \frac{(\vec{R} - \vec{r}') \times \vec{v}(\vec{r}')}{|\vec{R} - \vec{r}'|^3} dr'. \quad (292)$$

Взаимодействие ядер с данным магнитным молекулярным полем описывается через ядерный магнитный дипольный момент:

$$W = -\sum_{\alpha} m_{\alpha}^K B_{\alpha}^j(\vec{R}_K). \quad (293)$$

Отсюда следует, что молекулярная магнитная индукция в точке расположения ядра  $K$  может быть определена как производная энергии распределения заряда по магнитному моменту:

$$B_{\alpha}^j(\vec{R}_K) = -\frac{\partial W}{\partial m_{\alpha}^K}. \quad (294)$$

#### 4.1.5. Тензор спин-спинового взаимодействия ядер

Как было отмечено выше взаимодействие распределения заряда с внешним магнитным полем ( $\vec{B}$ ) или ядерным магнитным моментом ( $\vec{m}^L$ ) приводит к появлению индуцированной плотности токи  $-\vec{j}^{ind}(\vec{r})$ . Согласно формуле (292) возникает также и индуцированная молекулярная магнитная индукция:

$$B_{\alpha}^j(\vec{R}, \vec{B}, \vec{m}^L) = B_{\alpha}^{j,per} + B_{\alpha}^{j,ind}(\vec{R}, \vec{B}, \vec{m}^L) =$$

$$= B_{\alpha}^{j,per} - \sum_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}(\vec{R}) B_{\beta} - \sum_{\beta} K_{\alpha\beta}^L(\vec{R}) m_{\beta}^L + \dots \quad (295)$$

Здесь,  $\sigma_{\alpha\beta}(\vec{R})$  есть тензор магнитного экранирования и  $K_{\alpha\beta}^L(\vec{R})$  есть приведенный тензор спин-спинового взаимодействия ядер. В позиции ядра  $K$  тензор магнитного экранирования  $\sigma_{\alpha\beta}^K(\vec{R}_K)$  называется тензором магнитного ядерного экранирования. Величина  $K_{\alpha\beta}^L(\vec{R})$  связана с тензором ядерного спин-спинового взаимодействия :

$$J_{\alpha\beta}^{KL} = \frac{\gamma_K \gamma_L}{2\pi 2\pi} h K_{\alpha\beta}^{KL}, \quad (296)$$

где  $\gamma_K$  и  $\gamma_L$  – гиромагнитные величины ядер  $K$  и  $L$ . Таким образом, энергия магнитного взаимодействия ядра  $K$  складывается из следующих членов, описывающих то или иное взаимодействие с магнитными полями:

$$W(\vec{B}, \vec{m}^K, \vec{m}^L) = W^{(0)} - \sum_{\alpha} m_{\alpha}^K B_{\alpha}^{j,per} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \xi_{\alpha\beta} B_{\alpha} B_{\beta} + \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\beta\alpha}^K m_{\beta}^K B_{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}^{KL} m_{\alpha}^K m_{\beta}^L. \quad (297)$$

#### 4.1.6. Молекулярное вращение

Не только внешнее магнитное поле и ядерный магнитный момент может приводить к появлению индуцированной плотности тока. Молекулярное вращение также может приводить к индуцированию плотности тока. Для получения индуцированного магнитного момента и магнитной индукции в приближении жесткого (без релаксаций) вращения достаточно вектор угловой скорости  $\vec{\omega} = I^{-1} \vec{J}$  вместо скорости подставить в формулы (274) и (292):

$$\vec{m}_J = \frac{1}{2} \int_{r'} \rho(\vec{r}') (\vec{r}' - \vec{r}_{CM}) \times [(\vec{r}' - \vec{r}_{CM}) \times (I^{-1} \vec{J})] dr'; \quad (298)$$

$$\vec{B}^J(\vec{R}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{r'} \rho(\vec{r}') \frac{(\vec{R} - \vec{r}') \times [(\vec{r}' - \vec{r}_{CM}) \times (I^{-1} \vec{J})]}{|\vec{R} - \vec{r}'|^3} dr'.$$

Здесь через СМ-отмечена точка центра масс. Однако, эти выражения неточные, так как согласно теореме Лармора, вращающийся заряд приводит к возникновению дополнительного вклада в виде магнитного поля с магнитной индукцией:

$$\vec{B}^J = -\frac{2m_e}{e} I^{-1} \vec{J}. \quad (299)$$

Появляющиеся магнитное поле приводит к тому, что индуцируется магнитный момент ( $\vec{m}_J^{ind}$ ), который индуцирует в свою очередь магнитное поле ( $\vec{B}_J^{j,ind}$ ) дополнительно к магнитному моменту  $\vec{m}_J$  и магнитной индукции  $\vec{B}^J$  вследствие жесткого вращения. Таким образом, суммарные величины равны:

$$m_{J,\alpha}(\vec{J}) = m_{J,\alpha} + m_{J,\alpha}^{ind} = \frac{\mu_N}{\hbar} g_{J,\alpha\beta} J_{\beta}; \quad (300)$$

$$B_{J,\alpha}^j(\vec{R}, \vec{J}) = B_{J,\alpha}^{j,per}(\vec{R}) + B_{J,\alpha}^{j,ind}(\vec{R}, \vec{J}) = \frac{2\pi}{\mu_N g_K} M_{J,\alpha\beta} J_{\beta},$$

где  $g_{J,\alpha\beta}$  – компоненты тензора вращения ( $g$ ), а  $M_{J,\alpha\beta}(\vec{R})$  – компоненты тензора спин-вращательного поля. Отметим, что  $M_{J,\alpha\beta}(\vec{R})$  в точке нахождения ядерного момента  $\vec{m}^K$  называется спин-вращательным тензором  $M_{J,\alpha\beta}^K$ .

Энергия вращательного магнитного момента во внешнем поле или в поле ядерного магнитного момента может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned}
W(\vec{B}, \vec{J}) &= W^{(0)} - \frac{\mu_N}{\hbar} \sum_{\alpha\beta} g_{J,\alpha\beta} B_\alpha J_\beta; \\
W(\vec{m}^K, \vec{J}) &= W^{(0)} - \frac{2\pi}{\mu_N g_K} \sum_{\alpha\beta} M_{J,\alpha\beta} m_\alpha^K J_\beta.
\end{aligned}
\tag{301}$$

Таким образом, компоненты рассмотренных тензоров могут быть определены через производные по вращательному моменту и вращательной магнитной индукции.

#### 4.1.7. Временно-зависимые поля

Молекулы также часто помещаются во временно-зависимые электромагнитные поля. Рассмотрим общий случай полихроматического электромагнитного поля (волны) с волновым вектором  $\vec{k}$  и его электрическую компоненту:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{E}^\omega \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \vec{E}^\omega (e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}).
\tag{302}$$

В этом случае можно также записать разложение для электрических дипольных моментов, зависящих от возмущения:

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha(\vec{E}(t)) &= \mu_\alpha + \mu_\alpha^{ind}(\vec{E}(t)) = \mu_\alpha + \sum_{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \alpha_{\alpha\beta}(-\omega_1; \omega_1) E_\beta^{\omega_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0 - \omega_1 t) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{\beta\gamma} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) E_\beta^{\omega_1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0 - \omega_1 t) E_\gamma^{\omega_2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_0 - \omega_2 t) + \dots
\end{aligned}
\tag{303}$$

Здесь  $\alpha_{\alpha\beta}(-\omega_1; \omega_1)$  и  $\beta_{\alpha\beta\gamma}(-\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2)$  есть компоненты зависимых от частоты дипольной поляризуемости и первой гиперполяризуемости.

## 4.2. КВАНТОВОЕ РАССМОТРЕНИЕ

### 4.2.1. Уравнение Дирака

При рассмотрении взаимодействия электромагнитного поля, электрических и магнитных моментов и молекулы обычно используется так называемый полуклассический подход. В этом случае ядерные моменты и поля рассматриваются в рамках классической электродинамики, а электроны рассматриваются в рамках квантовой механики. Таким образом, поля и ядерные моменты в этом рассмотрении не являются частью изучаемой системы, которая рассматривается в рамках квантовой механики. Однако, они могут быть рассмотрены как возмущения. Поэтому они могут быть описаны в терминах потенциалов в молекулярном гамильтониане наподобие кулоновского потенциала ядер. Хорошо известно, что переход от классической функции Гамильтона к гамильтониану приводит к следующей записи в кулоновской калибровке:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 + \frac{1}{m_e} e\vec{A} \cdot \hat{p} + \frac{1}{2m_e} q^2 (\vec{A})^2 - e\varphi.
\tag{304}$$

Однако, в этом случае в гамильтониане (304) отсутствует важная характеристика, такая как спин. Поэтому, выражение (304) есть спин-независимый гамильтониан для одной частицы. Что же касается спина, то он может быть получен только при рассмотрении релятивистской квантовой теории, так как является следствием релятивистских эффектов. Рассмотрим общий подход, которые приводит к записи уравнения Дирака и к рассмотрению спина системы.

Начать надо с того факта, что УШ должно быть совместимо со специальной теорией относительности. Хорошо известно, что уравнения, совместимые с данной теорией должны быть инвариантны по отношению к преобразованиям Лоренца, где пространственные и временные координаты выступают равноправным образом. Таким образом, временно-зависимое УШ должно быть инвариантно к таким преобразованиям

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H_D \Psi. \quad (305)$$

Преобразование Лоренца перемешивает временную и пространственную координаты. С учетом всего сказанного (равноправие координат) можно предположить, что в правую часть (гамильтониан) также входит линейная часть по пространственным координатам. Запишем его в виде:

$$H_D = A_x p_x + A_y p_y + A_z p_z + B. \quad (306)$$

Верифицировать коэффициенты в линейном разложении можно из условий совместности с релятивистским соотношением для импульса и энергии свободной частицы:

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4. \quad (307)$$

Для этого перепишем (306) в следующем виде:

$$\begin{aligned} H_D &= c(\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z) + c^2 \beta = \\ &= c(\alpha, p) + c^2 \beta \end{aligned} \quad (308)$$

и возведем в квадрат:

$$\begin{aligned} H_D^2 &= c^2 \sum_{\eta, \eta'} \alpha_\eta \alpha_{\eta'} p_\eta p_{\eta'} + c^3 \sum_{\eta} (\alpha_\eta \beta + \beta \alpha_\eta) p_\eta + c^4 \beta^2; \\ \eta, \eta' &= x, y, z. \end{aligned} \quad (309)$$

Выражение (309) должно быть в точности равно  $c^2 p^2 + m^2 c^4$ . Чтобы это выполнялось, необходимо:

$$\begin{aligned} \alpha_\eta \alpha_{\eta'} + \alpha_{\eta'} \alpha_\eta &= 2\delta_{\eta\eta'}, \\ \alpha_\eta \beta + \beta \alpha_\eta &= 0, \\ \beta^2 &= 1. \end{aligned} \quad (310)$$

Здесь принимается атомная система единиц, где  $m=1$ . Выражения (310) не могут быть выполнены для вещественных или комплексных чисел. Поэтому возможно предположить следующее: 1) волновая функция зависит от дополнительной переменной:  $\Psi = \Psi(\vec{r}, t, \zeta)$  можно представить эти данные величины линейными операторами; 2) данные величины можно представить матрицами и тогда волновая функция представляется в виде матрицы-столбца:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}, t) \\ \psi_2(\vec{r}, t) \\ \dots \end{pmatrix}. \quad (311)$$

На самом деле эти два способа идентичны. Поэтому выберем следующее представление:

$$\Psi(\vec{r}, t, \zeta) = \sum_i \psi_i(\vec{r}, t) b_i(\zeta), \quad (312)$$

где  $b_i(\zeta)$  – ортонормированный базис. В представлении (312)  $\psi_i(\vec{r}, t)$  есть матрица-столбец. Важно также заметить, что оператор импульса коммутирует с  $\alpha_\eta$  и  $\beta$ . Поэтому, если эти величины будут эрмитовыми, то и гамильтониан также будет эрмитов (что и должно быть). Можно показать, что выбор следующих матриц удовлетворяет соотношениям (310):

$$\alpha_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & \sigma_\eta & \\ & \sigma_\eta & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1_2 \end{pmatrix}, \quad (313)$$

где  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ ,  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$  – матрицы Паули. Отметим, что для матриц Паули выполняются следующие свойства:

1)  $(\sigma, \sigma) = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$  коммутирует с любой компонентой этого вектора;

2) Общие собственные векторы матриц  $(\sigma, \sigma)$  и  $\sigma_z$  есть  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ . Их называют

векторами состояний со «спином вверх» и «спином вниз».

3) Матрицы Паули антикоммутируют.

4)  $(\sigma, A)(\sigma, B) = (A, B) + i(\sigma, A \times B)$  – важное соотношение для произвольных векторов  $A$  и  $B$  трехмерного пространства. Это соотношение часто используется в упрощениях формул.

С учетом всего сказанного, выражение для гамильтониана можно записать в виде:

$$H_D = \begin{pmatrix} c^2 & c(\sigma, p) \\ c(\sigma, p) & -c^2 \end{pmatrix}, \quad (314)$$

где каждый элемент матрицы есть матрица 2x2 (т. е. каждый скалярный матричный элемент умножается на двухмерную единичную матрицу). Окончательно получаем уравнение Дирака (релятивистское УШ):

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi = (c(\alpha, p + c^2 \beta)) \Psi. \quad (315)$$

Отметим, что в многокомпонентной записи или в биспинорной записи волновая релятивистская функция должна иметь четыре компоненты:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix}, \quad (316)$$

где величины  $\psi_L$  и  $\psi_S$  называют большой и малой компонентой биспинора, соответственно.

При наличии электромагнитного поля уравнение Дирака для свободной частицы (электрона) можно модифицировать, введя векторный и скалярный потенциалы

$$H_D = c(\alpha, (p + A/c)) + c^2 \beta - e\varphi. \quad (317)$$

Если записать уравнение Дирака (315) с гамильтонианом (317), представив волновую функцию в виде малой и большой компоненты, то можно получить следующие связанные уравнения:

$$\begin{aligned} c \left( \sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu) \right) \psi_S + (-e\varphi + m_e c^2) \psi_L &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_L; \\ c \left( \sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu) \right) \psi_L + (-e\varphi - m_e c^2) \psi_S &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_S. \end{aligned} \quad (318)$$

#### 4.2.2. Разделение компонент

Используя теорию возмущений можно упростить уравнение Дирака на нерелятивистский случай двухкомпонентного уравнения. Для этого рассмотрим временно-независимый векторный потенциал  $A_\mu$ . В этом случае можно рассмотреть нестационарное уравнение, где временная зависимость будет включена в фазовый множитель как в случае УШ:

$$\psi = \Psi(\vec{r})e^{-iEt/\hbar}; \quad (319)$$

$$\begin{aligned} c\left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right)\bar{\Psi}_S &= (E + e\phi - m_e c^2)\bar{\Psi}_L; \\ c\left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right)\bar{\Psi}_L &= (E + e\phi + m_e c^2)\bar{\Psi}_S. \end{aligned} \quad (320)$$

Далее можно переписать последнее уравнение в виде:

$$\bar{\Psi}_S = \frac{c}{E + e\phi + m_e c^2} \left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right)\bar{\Psi}_L, \quad (321)$$

и, подставляя в предыдущее уравнение, получим:

$$\left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right) \frac{c^2}{E + e\phi + m_e c^2} \left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right)\bar{\Psi} = (E + e\phi - m_e c^2)\bar{\Psi}_L. \quad (322)$$

Уравнение (322) есть уравнение Дирака для малой компоненты. Теперь введем следующее приближение с использованием разложения в ряд Тейлора:

$$\begin{aligned} \frac{c^2}{E + e\phi - m_e c^2} &= \frac{1}{2m_e} \left( \frac{1}{1 + \frac{E^{NR} + e\phi}{2m_e c^2}} \right) = \\ &= \frac{1}{2m_e} \left( 1 - \frac{E^{NR} + e\phi}{2m_e c^2} + \dots \right); \end{aligned} \quad (323)$$

где  $E^{NR} = E - m_e c^2$  и приняты следующие нерелятивистские приближения:  $E \approx m_e c^2$  и  $|-e\phi| \leq m_e c^2$ . Ограничиваясь только первым слагаемым, получим:

$$\frac{1}{2m_e} \left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right) \left(\sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{p}_\mu + e\hat{A}_\mu)\right)\bar{\Psi}_L = (E^{NR} + e\phi)\bar{\Psi}_L. \quad (324)$$

Используя свойства матриц Паули для произвольного вектора, приходим к уравнению:

$$\frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} + e\vec{A})^2 + \frac{e\hbar}{2m_e} \sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{\mathbf{V}} \times \vec{A})_\mu - e\phi \bar{\Psi}_L = E^{NR} \bar{\Psi}_L. \quad (325)$$

Отсюда видно, что дополнительный член, связанный со спином есть:

$$\hat{H}^{Zeeman} = \frac{e\hbar}{2m_e} \sum_{\mu=1}^3 \sigma_\mu (\hat{\mathbf{V}} \times \vec{A})_\mu. \quad (326)$$

Если использовать известное соотношение  $\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}$ , тогда (326) переписется в виде:

$$\hat{H}^{Zeeman} = \frac{2e}{2m_e} \hat{\mathbf{s}} \cdot (\hat{\mathbf{V}} \times \vec{A}). \quad (327)$$

С учетом поправки из квантовой электродинамики получаем:

$$\hat{H}^{Zeeman} = \frac{g_e e}{2m_e} \sum_{\mu=1}^3 \hat{s}_i \cdot (\hat{\nabla} \times \bar{A}), \quad (328)$$

где  $g_e \approx 2.002$  есть электронный  $g$ -фактор. Таким образом, мы записали уравнение Дирака в приближении так называемой слабой связи и выделили оператор спин-орбитального взаимодействия.

#### 4.2.3. Молекулярный электронный гамильтониан

Запишем теперь молекулярный электронный гамильтониан с учетом сделанных приближений (слабая связь, нерелятивистский случай):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2m_e} \sum_i (\hat{p}_i + e\hat{A}(\vec{r}_i))^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iK} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i e\varphi(\vec{r}_i) + \\ & + \frac{g_e e}{2m_e} \sum_i \hat{s}_i \cdot (\hat{\nabla} \times \hat{A}(\vec{r}_i)), \end{aligned} \quad (329)$$

где добавлен скалярный потенциал и векторный потенциал в механический момент. Раскрывая скобки и используя кулоновскую калибровку, запишем гамильтониан в следующем виде:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} = \\ = & \frac{1}{2m_e} \sum_i \hat{p}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{iK} \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ & + \frac{e}{m_e} \sum_i \hat{A}(\vec{r}_i) \cdot \hat{p}_i^2 + \frac{g_e e}{2m_e} \sum_i \hat{s}_i \cdot (\hat{\nabla} \times \hat{A}(\vec{r}_i)) - e \sum_i \varphi(\vec{r}_i) + \\ & + \frac{e^2}{2m_e} \sum_i \hat{A}^2(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (330)$$

Таким образом, гамильтониан представлен в виде невозмущенной части, линейной и квадратичной части по возмущаемому полю.

#### 4.2.4. Теория возмущений

В случае невырожденных энергетических электронных состояний можно использовать выражение (330) для оценки вкладов по теории возмущений:

$$W_0 = W_0^{(0)} + W_0^{(1)} + W_0^{(2)} + .. \quad (331)$$

$$\Psi_0 = \Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)}.$$

Тогда поправки к энергиям:

$$W_0^{(1)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle, \quad (332)$$

$$W_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle,$$

а волновые функции

$$\Psi_0^{(1)} = \sum_{n \neq 0} | \Psi_n^{(0)} \rangle \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}}, \quad (333)$$

$$\Psi_0^{(2)} = \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}}.$$

Полную схему записи величин молекулярных свойств в рамках теории возмущений мы опускаем в силу ее громоздкости. Здесь ограничимся только общим описанием и конечными формулами.

В операторе Гамильтона (330) для определенных магнитных и электрических полей (внешних или молекулярных) каждый член ( $\hat{H}^{(1)}$  и  $\hat{H}^{(2)}$ ) можно записать через их силовые характеристики, такие как потенциалы, напряженности, моменты. После чего, подставляя данные операторы в выражения для энергии (332), и беря производные по характеристикам поля в мультипольном разложении, можно прийти к выражениям для молекулярных свойств. К примеру с использованием оператора  $\hat{H}^{(1)}$  можно получить выражения для молекулярных свойств в первом порядке теории возмущений:

$$\begin{aligned}
\mu_\alpha^{el}(\bar{R}_O) &= \langle \Psi_0^{(0)} | -e \sum_i (r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha}) | \Psi_0^{(0)} \rangle, \\
\Theta_{\alpha\beta}^{el}(\bar{R}_O) &= 3 \langle \Psi_0^{(0)} | -\frac{e}{2} \sum_i ((r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha})(r_{i,\beta} - R_{O,\beta}) - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} (\vec{r}_i - \bar{R}_O)^2) | \Psi_0^{(0)} \rangle, \\
m_\alpha^{el}(\bar{R}_{GO}) &= \langle \Psi_0^{(0)} | -\frac{e}{2m_e} \sum_i ((\vec{r}_i - \bar{R}_{GO}) \times \hat{p}_i)_\alpha - \frac{g_e e}{2m_e} \sum_i \hat{s}_{i,\alpha} | \Psi_0^{(0)} \rangle, \\
B_\alpha^{j,el}(\bar{R}_K) &= \langle \Psi_0^{(0)} | -\frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left( \frac{\vec{r}_i - \bar{R}_K}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3} \times \hat{p}_i \right)_\alpha - \frac{g_e e}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \sum_i \delta(\vec{r}_i - \bar{R}_K) \hat{s}_{i,\alpha} - \\
&\quad - \frac{g_e e}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left( \frac{(\hat{s}_i \cdot (\vec{r}_i - \bar{R}_K))(r_{i,\alpha} - R_{K,\alpha})}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^5} - \frac{\hat{s}_{i,\alpha}}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3} \right) | \Psi_0^{(0)} \rangle.
\end{aligned} \tag{334}$$

Здесь,  $R_O$  – положение начало отсчета, где скалярный потенциал  $\varphi(R_O)$  принимается равным нулю, магнитное поле принимается однородным и  $\bar{R}_{GO}$  – случайное калибровочное начало. Аналогичные выражения можно получить и для молекулярных свойств второго порядка, таких как поляризуемость ( $\alpha_{\alpha\beta}^{el}$ ), тензоры магнитной восприимчивости  $\xi_{\alpha\beta}$  и ядерного экранирования  $\sigma_{\beta\alpha}^K$ , тензор спин-спинового взаимодействия ( $K_{\alpha\beta}^{KL}$ ) и вращательный тензор  $g_{J,\alpha\beta}$  и т.д. Здесь рассмотрим только выражения для поляризуемости и тензора ядерного магнитного экранирования в случае основного синглетного состояния и невырожденности орбиталей:

$$\begin{aligned}
\alpha_{\alpha\beta}^{el} &= -\sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | -e \sum_i (r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | -e \sum_i (r_{i,\beta} - R_{O,\beta}) | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}} + \\
&\quad - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | -e \sum_i (r_{i,\beta} - R_{O,\beta}) | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | -e \sum_i (r_{i,\alpha} - R_{O,\alpha}) | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}}; \\
\sigma_{\alpha\beta}^{K,el}(\bar{R}_{GO}) &= \langle \Psi_0^{(0)} | \frac{e^2}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i ((\vec{r}_i - \bar{R}_{GO}) \cdot \frac{(\vec{r}_i - \bar{R}_K)}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3} \delta_{\alpha\beta} - (r_{i,\alpha} - R_{GO,\alpha}) \frac{(r_{i,\beta} - R_{K,\beta})}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3}) | \Psi_0^{(0)} \rangle + \\
&\quad + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_1 | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{O}_2 | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}} + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{O}_2 | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{O}_1 | \Psi_0^{(0)} \rangle}{W_0^{(0)} - W_n^{(0)}}; \\
\hat{O}_1 &= -\frac{e}{m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left( \frac{\vec{r}_i - \bar{R}_K}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3} \times \hat{p}_i \right)_\alpha - \frac{g_e e}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \sum_i \delta(\vec{r}_i - \bar{R}_K) \hat{s}_{i,\alpha} - \\
&\quad - \frac{g_e e}{2m_e} \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \left( \frac{(\hat{s}_i \cdot (\vec{r}_i - \bar{R}_K))(r_{i,\alpha} - R_{K,\alpha})}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^5} - \frac{\hat{s}_{i,\alpha}}{|\vec{r}_i - \bar{R}_K|^3} \right), \\
\hat{O}_2 &= -\frac{e}{2m_e} \sum_i ((\vec{r}_i - \bar{R}_{GO}) \times \hat{p}_i)_\beta.
\end{aligned} \tag{335}$$

Тензор ядерного магнитного экранирования можно еще записать в компактном виде:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{K,el}(\bar{R}_{GO}) = \sigma_{dia} + \sigma_{para}, \quad (336)$$

где  $\sigma_{para}$  состоит из членов, в которых происходит суммирование по всем электронным состояниям (sum over states), а  $\sigma_{dia}$  есть вклад от поправки в гамильтониан во втором порядке теории возмущений. Аналогично записываются выражения для тензора магнитной восприимчивости и вращательного тензора.

### 4.3. ВЫЧИСЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВОЙСТВ В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИИ ОТКЛИКА

Формулы (334) позволяют вычислять молекулярные свойства 1-го порядка с использованием невозмущенных волновых функций. Молекулярные свойства 2-го порядка могут быть вычислены с использованием суммирования по невозмущенным электронным состояниям (335). Существуют различные приближения, которые позволяют аппроксимировать суммирование (sum over states) в данных формулах.

Помимо формул (334) и (335) молекулярные свойства могут быть получены с использованием производных электронной энергии или молекулярных моментов по возмущению по аналогии с классическими формулами (284)-(289). Рассмотренные производные могут быть вычислены либо численно, либо аналитически. В численном вычислении производные вычисляются в рамках метода конечных разностей, где возмущение задается числовыми величинами.

#### 4.3.1. Функция линейного отклика в статическом случае

В наиболее общем подходе квантово-химических методов полная энергия вычисляется путем оптимизации параметров  $p = (p_1, p_2, \dots)$  в функции энергии  $E(x, p)$  для каждой фиксированной величины возмущения  $x$ . В итоге полная энергия для оптимизированных параметров  $p_0(x)$  есть функция от  $x$ :

$$E(x) = E(x, p^0(x)). \quad (337)$$

При этом следует отметить, что процедура оптимизации параметров обязательно должна быть вариационной, иначе процедура оптимизации обязательно есть минимизация  $E(x, p)$  по параметру  $p$  примеру, в методе ХФ, DFT параметры  $p$  являются орбитальными параметрами и они же вариационные параметры. В методе MCSCF коэффициентами  $p$  являются коэффициенты CI и орбитальные параметры, которые все варьируемы. В методе связанных-кластеров параметрами  $p$  являются кластерные амплитуды и орбитальные параметры. При этом  $p$  не варьируются.

Запишем теперь первую производную от энергии по параметру возмущения  $x$ :

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\partial E(x, p^0)}{\partial x} + \sum_i \frac{\partial E(x, p)}{\partial p_i} \Big|_{p=p^0} \frac{\partial p_i^0}{\partial x}, \quad (338)$$

где первое слагаемое явно зависит от  $x$ , а второе слагаемое неявно. Производная  $\frac{\partial p_i^0}{\partial x}$  называется вектором волновой функции линейного отклика и содержит информацию о том, как изменяется электронная структура при возмущении. Применить формулу (338) «в лоб» нельзя, так как явная зависимость  $p_i^0(x)$  неизвестна. Однако, когда все параметры являются вариационными, тогда вычисления значительно упрощаются, так как в этом случае

$$\frac{\partial E(x, p)}{\partial p_i} \Big|_{p=p^0} = 0, \quad (339)$$

в силу того, что вычисления проводятся в стационарной точке (нулевой электронный градиент), тогда

$$\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\partial E(x, p^0)}{\partial x}, \quad (340)$$

поэтому нет необходимости знать вектор волновой функции линейного отклика. Хорошим примером является вычисление молекулярного градиента на уровне теории ХФ, где мы нуждаемся только в знании явной зависимости гамильтониана и волновой функции от ядерных координат, но не в знании неявной зависимости орбитальных коэффициентов от ядерных координат, так как все эти параметры варьируемы. Однако уже для вычисления второй производной по энергии с варьируемыми коэффициентами имеются сложности:

$$\frac{d^2 E(x)}{dx^2} = \frac{\partial^2 E(x, p^0)}{\partial x^2} + \sum_i \frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial x \partial p_i} \Big|_{p=p^0} \frac{\partial p_i^0}{\partial x}, \quad (341)$$

где уже  $\frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial x \partial p_i} \Big|_{p=p^0}$  не равны нулю. Поэтому необходимо знать еще и  $\frac{\partial p_i^0}{\partial x}$ .

#### 4.3.2. Уравнения линейного отклика

Если все параметры варьируемы, то для оценки  $\frac{\partial p_i^0}{\partial x}$  можно воспользоваться выражением

$$\frac{\partial E(x, p)}{\partial p_i} \Big|_{p=p^0} = 0, \quad (342)$$

для всех  $x$ . Поэтому, если взять первую производную от (342) по  $x$ , то получим

$$\frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial x \partial p_i} \Big|_{p=p^0} + \sum_j \frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial p_i \partial p_j} \Big|_{p=p^0} \frac{\partial p_j^0}{\partial x} = 0 \quad (343)$$

и в конечном итоге

$$\sum_j \frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial p_i \partial p_j} \Big|_{p=p^0} \frac{\partial p_j^0}{\partial x} = - \frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial x \partial p_i} \Big|_{p=p^0}, \quad (344)$$

которые являются системой линейных уравнений линейного отклика. Решение данной системы приведет к вычислению  $\frac{\partial p_i^0}{\partial x}$ . Важно отметить, что в выражениях для молекулярных свойств нас интересовали производные энергии и при нулевом возмущении ( $x=0$ ). Поэтому в вычислениях должно приниматься, что оценка  $\frac{\partial^2 E(x, p)}{\partial p_i \partial p_j}$  проводится

при  $x=0$ . Обычно размерность уравнений (344) большая, и эти уравнения решаются итеративно без построения и сохранения матриц Гессе.

Для методов, где используются невариационные параметры (CI, CC, MP2) используется метод множителей Лагранжа. К примеру, в методе CI имеются параметры  $p = (c, k)$ , где  $c$  – коэффициенты конфигурации (варьируемы), а  $k$  – неварьируемые орбитальные вращательные параметры. В этом случае параметры  $k$  приводят к стационарной точке на уровне теории ХФ:  $\frac{\partial E_{HF}(x, k)}{\partial k_i} = 0$ , но на уровне теории CI

$\frac{\partial E_{CI}(x, c, k)}{\partial k_i} \neq 0$  стационарная точка отсутствует. Поэтому здесь вводится функция Лагранжа с множителями Лагранжа в виде:

$$L_{CI}(x, c, k, \bar{k}) = E_{CI}(x, c, k) + \sum_i \bar{k}_i \frac{\partial E_{HF}(x, k)}{\partial k_i}. \quad (345)$$

Для всех величин  $x$  функция Лагранжа аналогична  $E_{CI}(x, c, k)$ , но использование функции Лагранжа имеет преимущество, так как она стационарна ко всем параметрам  $c, k, \bar{k}$ . Поэтому введение функции Лагранжа упрощает вычисление производных по  $x$  за счет вычисления (определения) множителей Лагранжа  $\bar{k}$ .

#### 4.3.3. Метод связанного возмущения на уровне теории Хартри-Фока

В качестве примера вычисления молекулярных свойств рассмотрим вычисление электрической дипольной поляризуемости в рамках связанного возмущения в формализме теории ХФ. В этом случае удобно представлять волновую функцию в экспоненциальной форме:

$$|\Phi(k)\rangle = e^{\hat{k}} |\Phi_0\rangle, \quad (346)$$

где  $e^{\hat{k}}$  – унитарный оператор, выполняющий вращения или замены между занятыми и виртуальными спин-орбиталями в функции  $|\Phi_0\rangle$ . В формуле (346) в показатель экспоненты входит антиэрмитовый оператор однократного возбуждения, т.е.  $k = -k^+$ . В формализме вторичного квантования его можно представить через операторы рождения и уничтожения:

$$\hat{k} = \sum_a \sum_r^{occ\ vir} (k_{ar} \hat{a}_r^+ \hat{a}_a - k_{ar}^* \hat{a}_a^+ \hat{a}_r), \quad (347)$$

где  $\hat{a}_k^+$  и  $\hat{a}_k$  – операторы рождения и уничтожения спин-орбитали  $k$ , а индексы  $a$  и  $r$  относятся к занятым и виртуальным спин-орбиталям в одном детерминанте. Параметры  $k = \{k_{ar}\}$  называются параметрами орбитального вращения. По сравнению с орбитальными коэффициентами разложения по атомным функциям эти параметры имеют преимущество, связанное с тем, что они не многочисленны, и их можно варьировать независимо без любых ограничений.

Выражение (346) можно разложить в ряд и представить:

$$\begin{aligned} |\Phi(k)\rangle &= (\hat{1} + \hat{k} + \frac{1}{2} \hat{k}^2 + \dots) |\Phi_0\rangle = \\ &= |\Phi_0\rangle + \sum_a \sum_r^{occ\ vir} k_{ar} |\Phi_a^r\rangle + \\ &+ [\frac{1}{2} \sum_a \sum_b^{occ\ occ} \sum_r \sum_s^{virt\ virt} k_{ar} k_{bs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle - \frac{1}{2} \sum_a \sum_r^{occ\ vir} k_{ar} k_{ar}^* |\Phi_0^r\rangle] + \dots, \end{aligned} \quad (348)$$

где  $|\Phi_a^r\rangle = \hat{a}_r^+ \hat{a}_a |\Phi_0\rangle$  есть однократно возбужденный детерминант, а  $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle = \hat{a}_r^+ \hat{a}_a \hat{a}_s^+ \hat{a}_b |\Phi_0\rangle$  – дважды возбужденный детерминант.

Используя, формулы выше, запишем выражение для энергии, молекулярного градиента и гессиана энергии на уровне ХФ:

$$E_{HF}(k) = \frac{\langle \Phi(k) | \hat{H} | \Phi(k) \rangle}{\langle \Phi(k) | \Phi(k) \rangle}, \quad (349)$$

где  $k_{ar}^* = k_{ar}$  являются действительными параметрами и

$$\begin{aligned} \frac{\partial |\Phi(k)\rangle}{\partial k_{ar}} \Big|_{k=0} &= |\Phi_a^r\rangle, \\ \frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial k_{ar} \partial k_{bs}} \Big|_{k=0} &= |\Phi_{ab}^{rs}\rangle = \begin{cases} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle, a \neq b, r \neq s \\ -|\Phi_0\rangle, a = b, r = s \end{cases}. \end{aligned} \quad (350)$$

Выражения (349) и (350) можно использовать для записи производных энергии, если воспользоваться тем, что волновая функция  $\Phi_0$  нормирована:

$$\frac{\partial |E_{HF}\rangle}{\partial k_{ar}} \Big|_{k=0} = 2 \langle \Phi_a^r | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle. \quad (351)$$

Очевидно, что для оптимизированной волновой функции выражение (351) равно нулю (теорема Брюллиена). Для гессиана имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial k_{ar} \partial k_{bs}} \Big|_{k=0} &= 2(A_{ar,bs} + B_{ar,bs}), \\ A_{ar,bs} &= \langle \Phi_a^r | \hat{H}_0 - E_{HF} | \Phi_b^s \rangle, \\ B_{ar,bs} &= \langle \tilde{\Phi}_{ab}^{rs} | \hat{H}_0 - E_{HF} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ab}^{rs} | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (352)$$

Выражения в (352) можно также упростить, рассмотрев структуру детерминантов Слейтера:

$$\begin{aligned} A_{ar,bs} &= (\varepsilon_r - \varepsilon_a) \delta_{ab} \delta_{rs} + \langle rb || as \rangle, \\ B_{ar,bs} &= \langle rs || ab \rangle, \\ \langle rb || as \rangle &= \langle rb | as \rangle - \langle rb | sa \rangle. \end{aligned} \quad (353)$$

В выражении (353) уже используются параметры и характеристики, которые хорошо известны из теории ХФ.

Теперь рассмотрим вычисление электрической дипольной поляризуемости, которую, как было уже отмечен выше, можно определить через вторые производные по возмущаемому полю:

$$\alpha_{i,j}^{HF} = -\frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial E_i \partial E_j} = -\left[ \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial E_i \partial E_j} + \sum_a \sum_r^{occ} \sum_{vir} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial E_i \partial k_{ar}} \Big|_{k=0} \frac{\partial k_{ar}}{\partial E_j} \right], \quad (354)$$

где  $E_{HF}$  есть энергия ХФ, но с возмущающим однородным электрическим полем  $E$ . В дипольном приближении ее можно записать:

$$E_{HF}(E, k) = \frac{\langle \Phi(k) | \hat{H}_0 - \hat{\mu} \cdot E | \Phi(k) \rangle}{\langle \Phi(k) | \Phi(k) \rangle}, \quad (355)$$

где  $\hat{\mu}$  – оператор дипольного момента. Как видно из (355) зависимость энергии от электрического поля линейна и поэтому  $\frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial E_i \partial E_j} = 0$ . Используя (350) можем получить:

$$\frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial E_i \partial k_{ar}} \Big|_{k=0} = -2 \langle \Phi_a^r | \hat{\mu}_i | \Phi_0 \rangle = -2 \langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle. \quad (356)$$

Тогда, выражение для поляризуемости будет равно:

$$\alpha_{i,j}^{HF} = \sum_a \sum_r^{occ} \sum_{vir} 2 \langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle \frac{\partial k_{ar}}{\partial E_j}. \quad (357)$$

В этом окончательном выражении только необходимо вычислить вектор волновой функции линейного отклика. Данную функцию можно вычислить с использованием системы линейного отклика (344), использовав для этого (352) и (353):

$$\sum_a^{occ} \sum_r^{vir} (A_{ar,bs} + B_{ar,bs}) \frac{\partial k_{bs}}{\partial E_j} = \langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle. \quad (358)$$

Окончательно, можно записать теперь выражение для поляризуемости в матричной форме:

$$\alpha_{i,j}^{HF} = 2\mu_i^T (A + B)^{-1} \mu_j, \quad (359)$$

где  $\mu_i = \mu_{i,ar} = \langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle$  - матричные элементы дипольного момента между орбиталями.

#### 4.3.4. Вычисление временно-зависимых молекулярных свойств

##### 4.3.4.1. Квазиэнергия

Рассмотрим теперь временно-зависимое возмущение и запишем его в виде временно-зависимого оператора возмущения в гамильтониане:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + x_1 \hat{V}_1 e^{-i\omega t} + x_2 \hat{V}_2 e^{+i\omega t}, \quad (360)$$

где  $\hat{H}_0$  – временно-независимый (невозмущенный) гамильтониан, а  $x_1$  и  $x_2$  – есть возмущающие силы (действительные переменные),  $\omega$  – частота или пульсация возмущения. Для эрмитового оператора ( $\hat{V}_1 = \hat{V}_2^+$ ) и с  $x_1 = x_2$  гамильтониан (360) будет описывать взаимодействие молекулы с монохроматическим электромагнитным полем.

Запишем УШ:

$$[\hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t}] | \Psi(t) \rangle = 0. \quad (361)$$

Выделяя фазовый фактор, можно представить уравнение (361) в более удобном виде для манипуляций:

$$\begin{aligned} | \bar{\Psi}(t) \rangle &= e^{-F(t)} | \Psi(t) \rangle \\ [\hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t}] | \Psi(t) \rangle &= F(t) | \Psi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (362)$$

Уравнение (362) записана в обычном виде на собственные числа, и оно похоже на временно-независимое УШ, где роль энергии играет  $F(t)$ . С учетом того, что гамильтониан должен быть периодичным:  $\hat{H}(t + \frac{2\pi}{\omega}) = \hat{H}(t)$  можно ввести так называемую квазиэнергию путем усреднения по времени за полный период:

$$Q = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot F(t) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \frac{\langle \Psi(t) | [\hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t}] | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle}. \quad (363)$$

Введенная квазиэнергии позволяет использовать ее в вариационном принципе, как и в случае временно-независимого случая. Здесь поиск точной волновой функции осуществляется по отношению минимизации квазиэнергии путем вариации  $\Psi(t)$ .

Квази-энергия может быть разложена в ряд по параметрам возмущения:

$$\begin{aligned} Q &= Q^{(0)} + Q^{(10)} x_1 + Q^{(01)} x_2 + \frac{1}{2} Q^{(20)} x_1^2 + Q^{(11)} x_1 x_2 + \frac{1}{2} Q^{(02)} x_2^2 + \dots = \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle + \left( \frac{\partial Q}{\partial x_1} \Big|_{x=0} \right) x_1 + \left( \frac{\partial Q}{\partial x_2} \Big|_{x=0} \right) x_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1^2} \Big|_{x=0} \right) x_1^2 + \\ &+ 2 \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial x_2} \Big|_{x=0} \right) x_1 x_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_2^2} \Big|_{x=0} \right) x_2^2 + \dots \end{aligned} \quad (364)$$

Разложение (364) позволяет определять временно-зависимые молекулярные свойства, которые зависят от частоты.

#### 4.3.4.2. Функция линейного отклика во временно-зависимом случае

К выражению (364) можно применить временно-зависимую теорию возмущений и получить выражение для первой производной квазиэнергии:

$$Q^{(10)} = \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle \Psi_0 | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \delta(\omega). \quad (365)$$

В выражении (365)  $Q^{(10)}$  не равно нулю только при  $\omega = 0$  или только в статическом случае. Очевидно, что это следствие закона сохранения энергии, так как мы рассматриваем молекулярные свойства при фиксированной волновой функции  $|\Psi_0\rangle$  — излучение и поглощение фотонов с частотой отличной от нуля запрещены. Аналогичная ситуация, и для возмущений второго порядка:

$$Q^{(20)} = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot 2 \langle \Psi_0 | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi^{(10)}(t) \rangle; \quad (366)$$

$$|\Psi^{(10)}(t)\rangle = \sum_{n \neq 0} c_n^{(10)}(t) e^{-i\omega_n t} |\Psi_n\rangle;$$

$$\omega_n = E_n - E_0.$$

В этом случае коэффициенты  $c_n^{(10)}$  равны:

$$c_n^{(10)}(t) = -i \int_{-\infty}^t dt' \langle \Psi_n | \hat{V}_1 e^{-i\omega t'} e^{i\omega_n t'} | \Psi_0 \rangle e^{-i\omega_n t'}. \quad (367)$$

В (367)  $e^{i\omega_n t'}$  определяется из начального условия:  $c_n^{(10)}(t \rightarrow -\infty) = 0$ . После интегрирования получаем

$$c_n^{(10)}(t) = \frac{\langle \Psi_n | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_0 \rangle e^{-i\omega_n t}}{\omega - \omega_n + i\gamma} \quad (368)$$

и в итоге:

$$Q^{(20)} = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_0 \rangle}{\omega - \omega_n + i\gamma} =$$

$$= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_1 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_1 | \Psi_0 \rangle}{\omega - \omega_n + i\gamma} \delta(2\omega). \quad (369)$$

В выражении снова видим, что  $Q^{(20)}$  отлична от нуля только в статическом случае. Однако, для  $Q^{(11)}$  имеем важный результат:

$$Q^{(11)} = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot [\langle \Psi_0 | \hat{V}_2 e^{+i\omega t} | \Psi^{(10)}(t) \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi^{(01)}(t) \rangle] =$$

$$= \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \left[ \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_2 e^{+i\omega t} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_0 \rangle}{\omega - \omega_n + i\gamma} + \right.$$

$$\left. + \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_1 e^{-i\omega t} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_2 e^{+i\omega t} | \Psi_0 \rangle}{-\omega - \omega_n + i\gamma} \right] =$$

$$= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_2 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_1 | \Psi_0 \rangle}{\omega - \omega_n + i\gamma} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{V}_1 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{V}_2 | \Psi_0 \rangle}{-\omega - \omega_n + i\gamma}. \quad (370)$$

Как видно из (370)  $Q^{(11)}$  не равно нулю при ненулевой частоте. Физически мы видим, что поглощается фотон (возмущение  $\hat{V}_1$ ) и излучается (возмущение  $\hat{V}_2$ ) на одной и той же частоте, и такой процесс разрешен с учетом того, что энергия сохраняется. Функция  $Q^{(11)}$  называется функцией линейного отклика операторов  $\hat{V}_1$  и  $\hat{V}_2$  и часто обозначается как  $Q^{(11)} = \langle\langle \hat{V}_2; \hat{V}_1 \rangle\rangle_\omega$  во временно-зависимом случае. Важным моментом является то, что  $Q^{(11)}$  имеет полюса в  $\omega$  равными энергии возбуждения  $\omega_n = E_n - E_0$ . Таким образом, она дает информацию о всех энергиях возбуждения системы. Величина  $i\gamma$  играет важную роль с учетом того, что ее можно использовать для различных манипуляций с  $Q^{(11)}$ , используя комплексный анализ. Высшие производные квазиэнергии ведут к квадратичному, кубическому и т.д. отклику.

#### 4.3.4.3. Динамическая электрическая поляризуемость

Применим полученные формулы к получению выражения для временно-зависимой поляризуемости в дипольном приближении:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - E^+ \hat{\mu} \cdot e^{-i\omega t} - E^- \hat{\mu} \cdot e^{+i\omega t}, \quad (371)$$

где  $E^+$  и  $E^-$  – амплитуды осцилляций электрического поля и они равны  $E^+ = E^- = E$ . Применяя полученные формулы получим:

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}(\omega) &= - \frac{\partial^2 Q}{\partial E_i^- \partial E_j^+} \Big|_{E=0} = \\ &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\mu}_j | \Psi_0 \rangle}{\omega - \omega_n + i\gamma} - \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_j | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{\mu}_i | \Psi_0 \rangle}{-\omega - \omega_n + i\gamma}. \end{aligned} \quad (372)$$

При сферическом усреднении:  $\bar{\alpha}(\omega) = (1/3) \sum_i \alpha_{i,i}(\omega)$  и пренебрежении  $i\gamma$

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}(\omega) &= \sum_{n \neq 0} \frac{f_n}{\omega^2 - \omega_n^2}; \\ f_n &= \frac{2}{3} \omega_n \sum_i |\langle \Psi_0 | \hat{\mu}_i | \Psi_n \rangle|^2. \end{aligned} \quad (373)$$

Здесь введена величина  $f_n$  – сила осциллятора. Как видно из (373) сила осциллятора дает информацию об интенсивности поглощения или излучения электронного перехода  $0 \rightarrow n$  с частотой или энергией  $\omega_n$ . Таким образом, знание динамической поляризуемости  $\bar{\alpha}(\omega)$  важно, так как дает информацию о спектре поглощения или излучения системы. Однако, формула (373) является общей и ее необходимо модифицировать при использовании определенных вычислительных методов квантовой химии.

#### 4.3.5. Вычисления временно-зависимых параметров с использованием конкретных методов квантовой химии

Выразим в общем выражении для квазиэнергии параметры системы, которые зависят от возмущения  $p^0(x_1, x_2)$ :

$$Q(x_1, x_2) = Q(x_1, x_2, p(x_1, x_2)). \quad (374)$$

Функция параметров  $p(x_1, x_2)$  будет зависеть также от времени и можно эту зависимость представить более явно:

$$p = ce^{-i\omega t} + d^* e^{+i\omega t}, \quad (375)$$

где  $c$  и  $d^*$  являются комплексными числами. Рассмотрим случай, когда выбранные параметры системы являются вариационными. Для них можно применить условие стационарности:

$$\frac{\partial Q}{\partial c_i^*} \Big|_{p=p^0} = 0; \quad \frac{\partial Q}{\partial d_i^*} \Big|_{p=p^0} = 0. \quad (376)$$

Здесь  $p^0$  – значения оптимальных параметров. Отметим, что в случае невариационных параметров необходимо также рассматривать метод множителей Лагранжа, и уравнения будут более сложными.

С учетом того, что рассматриваются только вариационные параметры, то для производных первого и второго порядка получим:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_1} = \frac{\partial Q}{\partial x_1}; \quad (377)$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial x_2} + \sum_i \left( \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x_2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial d_i} \frac{\partial d_i}{\partial x_2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial c_i^*} \frac{\partial c_i^*}{\partial x_2} + \frac{\partial^2 Q}{\partial x_1 \partial d_i^*} \frac{\partial d_i^*}{\partial x_2} \right).$$

Здесь оценка идет при оптимальных параметрах  $p = p^0$ . Векторы волновой функции линейного отклика  $\frac{\partial c_i}{\partial x_2}$  и  $\frac{\partial d_i}{\partial x_2}$  определяются из временно-зависимых уравнений линейного отклика, которые можно представить в матричной форме:

$$\sum_j \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 Q}{\partial c_i^* \partial c_j} & \frac{\partial^2 Q}{\partial c_i^* \partial d_j} \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial d_i^* \partial c_j} & \frac{\partial^2 Q}{\partial d_i^* \partial d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial c_j}{\partial x_2} \\ \frac{\partial d_j}{\partial x_2} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 Q}{\partial x_2 \partial c_i^*} \\ \frac{\partial^2 Q}{\partial x_2 \partial d_i^*} \end{pmatrix}. \quad (379)$$

Векторы линейного отклика  $\frac{\partial c_i^*}{\partial x_2}$  и  $\frac{\partial d_i^*}{\partial x_2}$  удовлетворяют похожим уравнениям (344).

#### 4.3.5.1. Временно-зависимый метод Хартри-Фока

Рассмотрим теперь пример с использованием конкретного метода квантовой химии для вычисления временно-зависимых свойств молекулярных систем, а именно временно-зависимый метод ХФ.

Еще раз запишем выражения (375) и (364) для параметров орбитального вращения и квазиэнергии:

$$k = ce^{-i\omega t} + d^* e^{+i\omega t};$$

$$Q_{HF}(k) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \frac{\langle \Phi(k) | [\hat{H}_0 - i \frac{\partial}{\partial t}] | \Phi(k) \rangle}{\langle \Phi(k) | \Phi(k) \rangle}. \quad (380)$$

Возьмем производные до второго порядка по параметрам  $c, c^*, d, d^*$ :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar}} \Big|_{k=0} &= e^{-i\omega t} |\Phi_a^r\rangle; \\
\frac{\partial |\Phi(k)\rangle}{\partial d_{ar}^*} \Big|_{k=0} &= e^{+i\omega t} |\Phi_a^r\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar} \partial c_{bs}} \Big|_{k=0} &= e^{-2i\omega t} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial d_{ar}^* \partial d_{bs}^*} \Big|_{k=0} &= e^{+2i\omega t} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar} \partial d_{bs}^*} \Big|_{k=0} &= \frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial d_{ar}^* \partial c_{bs}} \Big|_{k=0} = |\Phi_{ab}^{rs}\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar}^* \partial c_{ar}} \Big|_{k=0} &= \frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial d_{ar}^* \partial d_{ar}} \Big|_{k=0} = -|\Phi_0\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar} \partial d_{ar}} \Big|_{k=0} &= -e^{-2i\omega t} |\Phi_0\rangle; \\
\frac{\partial^2 |\Phi(k)\rangle}{\partial c_{ar}^* \partial d_{ar}^*} \Big|_{k=0} &= +e^{+2i\omega t} |\Phi_0\rangle.
\end{aligned} \tag{381}$$

Введя обозначения, как в случае (353), и используя соотношения (380) получим:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 |Q_{HF}\rangle}{\partial c_{ar}^* \partial c_{bs}} \Big|_{k=0} &= A_{ar,bs} - \omega S_{ar,bs}; \\
\frac{\partial^2 |Q_{HF}\rangle}{\partial d_{ar}^* \partial d_{bs}} \Big|_{k=0} &= A_{ar,bs}^* + \omega S_{ar,bs}^*; \\
\frac{\partial^2 |Q_{HF}\rangle}{\partial c_{ar}^* \partial d_{bs}} \Big|_{k=0} &= B_{ar,bs}; \\
\frac{\partial^2 |Q_{HF}\rangle}{\partial d_{ar}^* \partial c_{bs}} \Big|_{k=0} &= B_{ar,bs}^*.
\end{aligned} \tag{382}$$

Здесь введена новая матрица  $S_{ar,bs} = \langle \Phi_a^r | \Phi_b^s \rangle = \delta_{ab} \delta_{rs}$ . Теперь с полученными уравнениями можно записать уравнения линейного отклика (379) в следующем известном виде:

$$\left[ \begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} V \\ W \end{pmatrix}, \tag{383}$$

где  $(X, Y)$  – называются векторами линейного отклика, а  $(V, W)$  – градиентом вектора возмущения.

#### 4.3.5.2. Динамическая поляризуемость

Уравнения (383) можно упростить, если пренебречь правой частью и тогда:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} = \omega_n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}. \tag{384}$$

Упрощенные уравнения (384) можно решить и найти значения  $\omega_n$  и векторы линейного отклика. Однако, чтобы  $\omega_n$  были действительными числами необходимо, что-

бы левая блочная матрица была положительно определена. С учетом того, что матрица содержит элементы, которые являются вторыми производными от энергии по параметрам орбитального вращения, необходимо чтобы минимум был стабильный (то есть минимум к любым вариациям параметров). Это называется условием стабильности ХФ. Уравнения (384) называются уравнениями линейного отклика во временно-зависимом случае ХФ.

Хорошим примером использования (384) будет являться запись выражения с помощью них для динамической поляризуемости (373):

$$\begin{aligned} \alpha_{ij}^{TDHF}(\omega) &= -\frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial E_j^+} = \\ &= -\left[ \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial E_j^+} + \sum_a^{occ} \sum_r^{vir} \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial c_{ar}} \frac{\partial c_{ar}}{\partial E_j^+} + \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial d_{ar}} \frac{\partial d_{ar}}{\partial E_j^+} + \right. \\ &\quad \left. + \sum_a^{occ} \sum_r^{vir} \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial c_{ar}^*} \frac{\partial c_{ar}^*}{\partial E_j^+} + \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial d_{ar}^*} \frac{\partial d_{ar}^*}{\partial E_j^+} \right]. \end{aligned} \quad (385)$$

Здесь все производные оцениваются при  $E = 0$ ,  $k = 0$ , и используется выражение

$$Q_{HF}(E, k) = \frac{1}{T} \int_0^T dt \cdot \frac{\langle \Phi(k) | [\hat{H}(t) - i \frac{\partial}{\partial t}] | \Phi(k) \rangle}{\langle \Phi(k) | \Phi(k) \rangle}, \quad (386)$$

где гамильтониан представлен в форме (371). Отметим, что в выражении (385) производные оцениваются в статическом случае, и тогда  $\frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial E_j^+}$  равна нулю, и только

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial c_{ar}} &= -\langle \Phi_0 | \hat{\mu}_i | \Phi_a^r \rangle = -\langle a | \hat{\mu}_i | r \rangle, \\ \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial d_{ar}} &= -\langle \Phi_a^r | \hat{\mu}_i | \Phi_0 \rangle = -\langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle \end{aligned} \quad (387)$$

отличны от нуля. Равны нулю также  $\frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial c_{ar}^*} = \frac{\partial^2 Q_{HF}}{\partial E_i^- \partial d_{ar}^*} = 0$ . Поэтому выражение можно записать в матричном виде:

$$\alpha_{ij}^{TDHF}(\omega) = -\begin{pmatrix} \mu_i \\ \mu_i^* \end{pmatrix}^+ \left[ \begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} \mu_i \\ \mu_i^* \end{pmatrix}. \quad (388)$$

Здесь  $\mu_{i,ar} = \langle r | \hat{\mu}_i | a \rangle$ . Выражение (388) можно представить в виде только функции от векторов линейного отклика, если использовать следующее спектральное представление:

$$\left[ \begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right]^{-1} = \sum_n \frac{1}{\omega_n - \omega} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n \\ Y_n \end{pmatrix}^+ + \frac{1}{\omega_n + \omega} \begin{pmatrix} X_n^* \\ Y_n^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_n^* \\ Y_n^* \end{pmatrix}^+, \quad (389)$$

где идет суммирование только по  $\omega_n > 0$ . В этом случае получаем:

$$\alpha_{ij}^{TDHF}(\omega) = \sum_n \frac{\mu_i^T (X_n + Y_n) (X_n + Y_n)^T \mu_j}{\omega - \omega_n} - \frac{\mu_i^T (X_n + Y_n) (X_n + Y_n)^T \mu_j}{\omega + \omega_n}. \quad (390)$$

Также можно получить выражение для силы осцилляторов в этом приближении:

$$f_n = \frac{2}{3} \omega_n \sum_i [(X_n + Y_n)^T \mu_i]^2. \quad (391)$$

Как видно из соотношений (390) и (391), можно получить информацию об энергии электронных переходах (полюсы в функции (390)) и их интенсивности (391). Поэтому метод TDHF используется также для моделирования электронных спектров поглощения и излучения.

Сделаем теперь важных пару замечаний. Во-первых, метод TDHF дает лишь информацию о характеристиках электронных переходах, но не снабжает нас волновыми функциями возбужденных электронных состояний. Во-вторых, выше рассмотренный метод TDDFT имеет такую же схему, как и метод TDHF, за исключением того, что в первом используется подгоночный обменно-корреляционный функционал и орбитали КШ. В-третьих, в практических расчетах часто используется приближение Тамм-Данкоффа, где в уравнениях (384) принимается  $B = 0$ , и тогда:

$$AX_n = \omega_n X_n, \quad (392)$$

где матрица  $A = A_{ar,bs} = \langle \Phi_a^r | \hat{H}_0 - E_{HF} | \Phi_b^s \rangle$  – матрица гамильтониана в базисе однократно возбужденных детерминантов. В этом случае уравнение (392) есть уравнения метода конфигурационного взаимодействия с однократными возбуждениями и волновые функции возбужденных состояний можно представить в виде:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_a^{occ} \sum_r^{vir} X_{n,ar} |\Phi_a^r\rangle, \quad (393)$$

где  $X_{n,ar}$  – коэффициенты однократного возбуждения  $a \rightarrow r$ .

#### 4.3.5.3. Обобщение

Рассмотренный материал показывает, что молекулярные свойства могут быть вычислены в рамках приближений линейного, квадратичного, кубического и т.д. отклика. Такой подход является наиболее общим и самым популярным. Тем не менее, существуют и другие подходы.

## 5. Теория симметрии

### 5.1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ГРУПП

#### 5.1.1. Симметрия и операции симметрии молекул

Рассмотрим только основные моменты и выводы теории точечных групп и ее применение к вычислительным задачам квантовой химии.

В спектроскопических задачах группа симметрии молекул может быть использована для классификации стационарных состояний и вычисления матричных элементов. Как было уже отмечено выше, гамильтониан молекулы представляется в виде суммы последовательно убывающих слагаемых, которые учитывают все более слабые взаимодействия в молекулах. С точки зрения теории групп переход к более слабым взаимодействиям означает в большинстве случаев понижение симметрии молекулы. Использование аппарата теории групп позволяет проследить за свойствами энергетических состояний молекулы при учете все более слабых взаимодействий. Рассмотрим в этом параграфе основы теории групп. Для этого перечислим основные операции симметрии точечных групп молекулы:

1) Ось симметрии ( $C_n$ ) – это ось, поворот вокруг которой на угол  $360^\circ/n$  приводит к положению молекулы, неотличимого от изначального.

2) Плоскость симметрии ( $\sigma$ ) – это плоскость, разделяющая молекулу на две зеркально-симметричные части. Их также можно классифицировать на  $\sigma_v$  – плоскость че-

рез которую проходит главная ось симметрии  $C_n$  ( $n$  имеет максимальное значение) и  $\sigma_h$  – перпендикулярная к ней. Есть еще плоскости, связанные с осями симметрии 2-го порядка ( $n=2$ ):  $\sigma_d$  – плоскость, проходящую через главную ось симметрии и при этом по середине между двумя осями  $C_2^\perp$ , которые перпендикулярны к  $C_n$ .

3) Центр симметрии ( $i$ ) или инверсия – точка, в которой отражение молекулы приводит к идентичной структуре.

4) Зеркально-поворотная симметрия ( $S_n$ ) – произведение поворота  $C_n$  и отражения в плоскости, которая перпендикулярна к  $C_n$ .

Операции симметрии молекулы можно умножать друг с другом и полный их набор составляет группу, если они удовлетворяют свойствам:

$$\begin{aligned} a \bullet b &= c; \\ (a \bullet b) \bullet c &= a \bullet (b \bullet c); \\ e \bullet a &= a \bullet e = a; \\ a^{-1} \bullet a &= e, \end{aligned} \tag{394}$$

где  $e$  – единичный элемент, а  $a^{-1}$  есть обратный элемент к  $a$  и  $\bullet$  – групповая операция или умножение. С учетом того, что при операциях симметрии хотя бы одна точка остается неизменной группы симметрии молекул называются точечными. В таблице 3 перечислены наиболее часто встречающиеся точечные группы.

Т а б л и ц а 3

Точечные группы симметрии и примеры

$C_n$	Ось $C_n$
$C_{nv}$	Ось $C_n$ ; $\sigma_v$ в кол-ве $n$
$C_{nh}$	Ось $C_n$ ; $\sigma_h$ , если $n$ четно, то еще и $i$
$D_n$	ось $C_n$ и $n$ осей $C_2^\perp$
$D_{nh}$	$D_n$ , $\sigma_h$ , $\sigma_v$ в кол-ве $n$ , если $n$ – нечетно, то еще и $i$
$D_{nd}$	$D_n$ , $\sigma_d$ в кол-ве $n$ , $S_{2n}$ , если $n$ – нечетно, то еще и $i$
T	Содержит оси симметрии правильного тетраэдра 4 $C_3$ и 3 $C_2$
$T_h$	Тетраэдр и $i$
$T_d$	Полная группа симметрии тетраэдра
O	Содержит оси симметрии правильного октаэдра 3 $C_4$ , 4 $C_3$ и 6 $C_2$
$O_h$	Полная группа симметрии октаэдра
I	содержит оси симметрии правильного икосаэдра 6 $C_5$ , 10 $C_3$ и 6 $C_2$
$I_h$	Полная группа симметрии икосаэдра
K	Все возможные оси симметрии, проходящие через центр сферы
$K_h$	Полная группа сферической симметрии

### 5.1.2. Сопряженные классы, представления точечных групп и характеры

Если для двух элементов  $a$  и  $b$  группы верно:

$$b = x^{-1} a x \text{ или } a = x b x^{-1}, \tag{395}$$

где  $x$  – тоже элемент из этой группы, то элементы называются сопряженными. Взаимно сопряженные элементы образуют множество группы, которое называется классом. Любую группу можно разбить на непересекающиеся сопряженные классы. Обычно элементы группы представляются в виде сопряженных классов. К примеру, группа  $C_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$ .

Теперь рассмотрим важное понятие в теории групп, которое используется для анализа симметрии молекулярных систем – это представление группы.

Если дана группа  $G=\{e,a,b,c,\dots\}$  и группа матриц  $\Gamma=\{E,A,B,C\}$ , и между ними существуют гомоморфизм  $f$ :

$$\begin{aligned} AB &= C, \\ f(a)f(b) &= f(c) \end{aligned} \quad (396)$$

где  $\Gamma=f(G)$ , то говорят, что задано представление  $\Gamma$  группы  $G$ . При этом размерность матриц является размерностью представления.

Из представления  $\Gamma$  можно построить представление  $\Gamma'$  по правилу:

$$\Gamma' = \Gamma^{-1} \Gamma \Gamma, \quad (397)$$

где  $\Gamma$  – любая неособенная матрица. Представления  $\Gamma$  и  $\Gamma'$  называются эквивалентными.

Если представление  $\Gamma$  путем преобразования (397) можно представить в виде квазидиагональных матриц  $\Gamma'$ , то говорят, что представление приводимо. Такое представление можно представить в виде разложения на неприводимые представления. Очевидно, что размерность приводимого представления будет равно сумме размерностей неприводимых представлений. Одной из главных задач теории групп является найти неприводимые представления или разложить приводимое представление на неприводимые. Рассмотрим некоторые выводы теории групп для решения таких задач.

I. Матричные элементы неприводимых неэквивалентных представлений подчиняются соотношению ортогональности:

$$\sum_{g \in G} \Gamma_i^*(g)_{mn} \Gamma_j^*(g)_{m'n'} = (r / \sqrt{l_i l_j}) \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'}, \quad (398)$$

где  $r$  – порядок группы, а  $l_i$  и  $l_j$  – размерности неприводимых представлений.

II. Сума квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы.

III. Рассмотрим теперь свойства характеров представлений группы. Характер группы – это след матрицы:

$$\chi(g) = Sp \Gamma(g) = \sum_m \Gamma(g)_{mm}. \quad (399)$$

Они подчиняются ряду свойств:

A. Характеры неэквивалентных неприводимых представлений подчиняются соотношению ортогональности:

$$\sum_g \chi_i^*(g) \chi_j^*(g) = r \delta_{ij}. \quad (400)$$

B. Характеры одного и того же класса в одном и том же представлении одинаковы.

C. В целом можно рассматривать характеры классов как компоненты  $k$ -мерных векторов в  $k$ -мерном пространстве классов. Отсюда можно получить важный вывод о том, что число неэквивалентных неприводимых представлений группы равно числу ее классов.

D. Характер приводимого представления равен сумме характеров приводимых:

$$\chi(g) = \sum_j a_j \chi_j(g), \quad (401)$$

где  $a_j$  – кратность  $i$  – номер представления в полном представлении.

E. Прямое представление определяется через произведения отдельных представлений:

$$\Gamma = \Gamma_i \times \Gamma_j, \quad (402)$$

а их характеры равны:

$$\chi(g) = \chi_i(g) \chi_j(g). \quad (403)$$

IV. Для неприводимых представлений точечных групп используется собственная номенклатура. Одномерные представления обозначаются через  $A$  и  $B$ , двумерные как  $E$ , трехмерные через  $T$  или  $F$  и т.д. По отношению к вращению вокруг главной оси симметрии представление  $A$  симметрично, а  $B$  антисимметрично. Эти же представления симметричные относительно оси  $C_2^\perp$  или отражения  $\sigma_V$  обозначаются индексом 1, а антисимметричные индексом 2. Аналогично симметричные представления относительно отражения  $\sigma_h$  отмечаются одним штрихом, а антисимметричные двумя штрихами. Симметрия относительно инверсии обозначается индексом  $g$ , а антисимметричность индексом  $u$ .

Разберем приведенную классификацию на примере молекулы воды. Геометрическая структура молекулы воды показывает, что ее симметрия определяется точечной группой  $C_{2v}$ , которая состоит из двух плоскостей отражения  $\sigma_V$ , вращения  $C_2$  и единичного элемента, показанных на рис. 8.

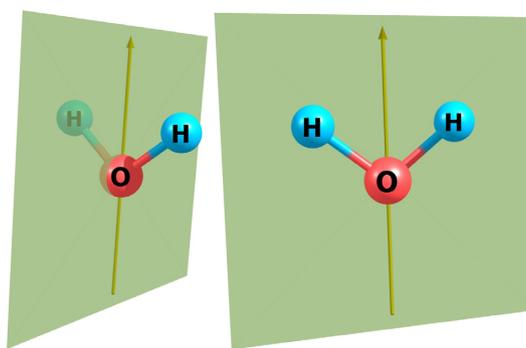


Рис. 8. Плоскости  $\sigma_V$  молекулы воды и главная ось симметрии

Каждый элемент группы является отдельным сопряженным классом и поэтому у группы имеется четыре неприводимых неэквивалентных представления. Порядок группы также равен 4 и уравнение  $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 + a_4^2 = 4$  имеет решение, если все неприводимые представления (НП) являются одномерными. Поэтому НП представляются отдельными числами. Рассмотрим теперь характеры этих НП. Характеры каждого из НП для четырех сопряженных классов должны быть ортогональны и это свойство позволяет сформировать таблицу. Первое представление симметрично относительно всех операций симметрии, поэтому обозначено как  $A_1$ . Второе представление антисимметрично относительно  $\sigma_V$  и поэтому обозначено как  $A_2$ . Второе и третье обозначено как  $B$  с соответствующими индексами.

Т а б л и ц а 4

НП точечной группы молекулы воды

НП	e	$C_2$	$\sigma_V$	$\sigma'_V$	НП
Характеры	1	1	1	1	$A_1$
	1	1	-1	-1	$A_2$
	1	-1	1	-1	$B_1$
	1	-1	-1	1	$B_2$

Теперь рассмотрим более сложный случай молекулу аммиака с симметрией  $C_{3v}$ . Элементами группы являются две операции симметрии –  $C_3$  и три плоскости  $\sigma_V$  и единичный элемент. Таким образом, в группе имеются 6 элементов и легко показать, что они составляют три сопряженных класса:  $e$ ,  $2C_3$  и  $3\sigma_V$ . Таким образом,

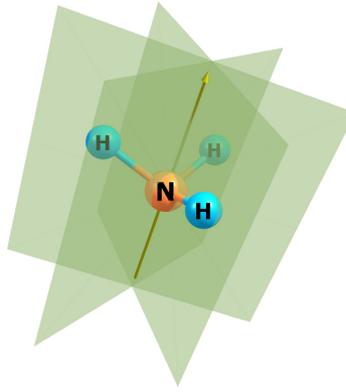


Рис. 9. Три плоскости  $\sigma_v$  и ось вращения  $C_3$

существует три НП для данной группы. Уравнение  $a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 6$  имеет решение, если два из НП являются одномерными, а третье двухмерное. Построить представления можно пользуясь аппаратом теории групп. Мы рассмотрим характеры этих представлений в табл. 5. Приведенные характеры в табл. 5 обладают свойством ортогональности. Учет симметричности и антисимметричности относительно  $\sigma_v$  также учтен.

Т а б л и ц а 5

НП точечной группы молекулы аммиака

НП	$e$	$2C_3$	$3\sigma_v$	НП
Характеры	1	1	1	$A_1$
	1	1	-1	$A_2$
	2	-1	0	$E$

В заключение отметим, что для двухатомных молекул также вводится своя номенклатура для классификации НП. В частности для группы  $C_{\infty h}$  одномерные представления обозначаются через  $\Sigma$ , а двухмерные как  $\Pi$ , симметричные относительно поворотов  $C_{\infty}$  как  $\Sigma^+$ , а антисимметричные через  $\Sigma^-$ . Для группы  $D_{\infty h}$  вводятся четность или нечетность также с помощью нижнего индекса  $g$  или  $u$ , соответственно.

Для непрерывной группы вращений  $K$  используется символика  $D^{(j)}$ , где  $j = 0, 1/2, 1, 3/2$  и т.д. Размерность этих представлений определяется как  $2j+1$ . При этом представления с целым  $j$  являются однозначными, а с полуцелым двухзначными (две матрицы соответствуют одному и тому элементу группы).

## 5.2. ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУППЫ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

### 5.2.1. Группа полной симметрии гамильтониана

Запишем стационарное УШ:

$$\hat{H}\Psi_i = E\Psi_i. \quad (404)$$

В гамильтониане оператор кинетической энергии сферически симметричен и поэтому симметрия гамильтониана определяется симметрией потенциальной энергии или ядерной конфигурации в приближении Борна-Оппенгеймера. Пусть теперь  $\hat{R}$  есть оператор преобразования в виде поворота, отражения или инверсии. Если оператор  $\hat{R}$  коммутативен с  $\hat{H}$ , то оператор  $\hat{R}$  называется преобразованием симметрии гамильтониана. Несколько таких операторов образуют группу симметрии гамильтониана. Подставим теперь данный оператор в УШ:

$$\hat{R}\hat{H}\Psi_i = \hat{R}E\Psi_i \Leftrightarrow \hat{H}(\hat{R}\Psi_i) = E(\hat{R}\Psi_i). \quad (405)$$

Таким образом, волновая функция  $\hat{R}\Psi_i$  является решением УШ с тем же  $E$ , что и  $\Psi_i$ . При невырожденных значениях  $E$  связь между ними простая:  $\hat{R}\Psi_i = \pm\Psi_i$ . Другими словами, функция симметрична или антисимметрична к действию оператора. При  $k$ -кратном вырождении, функция  $\hat{R}\Psi_i$  переходит в линейную комбинацию функций:

$$\hat{R}\Psi_i = \sum_{j=1}^k a_{ij} \Psi_j, \quad (406)$$

где  $j=1, 2 \dots k$ . Если теперь взять другое преобразование из этой же группы, то получим:

$$\hat{S}\Psi_i = \sum_{j=1}^k b_{ij} \Psi_j. \quad (407)$$

Анализ этих выражений показывает, что матрицы  $\{a_{ij}\}$  и  $\{b_{ij}\}$  составляют представление группы симметрии гамильтониана. Функции  $\Psi_j$ , относящиеся к одному и тому же значению  $E$ , называются базисом представления группы. При этом это представление является НП. Очевидно, что каждому значению или уровню энергии  $E$  соответствует одно из НП группы симметрии гамильтониана. Кратность вырождения уровня  $E$  равна размерности данного представления. Этот важный факт позволяет классифицировать уровни энергии молекулы по НП группы симметрии.

Теперь сделаем важное замечание. УШ содержит оператор гамильтониана и волновую функцию. Их симметрия или природа различна. Однако, симметрия волновой функции не может быть выше симметрии гамильтониана. Другими словами, группа симметрии волновой функции является подгруппой группы симметрии гамильтониана. Иначе говоря, не всякая подгруппа симметрии гамильтониана является группой симметрии его собственных функций.

Второе важное замечание связано с рассмотрением симметрии полного гамильтониана молекулы, который содержит помимо кулоновских членов еще релятивистские (спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия). Такой гамильтониан инвариантен по отношению к любым трансляциям, вращениям в пространстве, инверсии координат ядер и электронов в центре масс молекулы и обращению времени. Поэтому полная группа симметрии гамильтониана может быть записана в виде прямого произведения групп: группа трансляции, групп вращений, групп перестановок ядер и электронов, группы инверсии и группы обращения времени. Важно отметить, что точечные группы симметрии молекулы не коммутируют с полным гамильтонианом. Однако, они коммутируют с бесспиновым гамильтонианом. Таким образом, точечные группы можно рассматривать как группы приближенной симметрии полного гамильтониана. Обычно на практике работают с группами молекулярной симметрии, которые включают в себя группу инверсии и группы перестановок ядер и электронов (вместе или раздельно).

Рассмотрим теперь пример классификации электронных состояний с помощью точечных групп. Как было уже отмечено волновые функции невырожденных электронных состояний могут быть симметричные или антисимметричные, так как электронный гамильтониан ( $\hat{H}_e$ ) коммутирует с оператором симметрии. Для вырожденных состояний после действия оператора симметрии они переходят в линейную комбинацию. Рассмотрим молекулу аммиака с симметрией  $C_{3v}$ . Электронные состояния этой молекулы будут иметь как невырожденные электронные состояния, так и вырожденные, согласно табл. 5. Действительно второе возбужденное электронное синглетное состояние является вырожденным и может быть классифицировано как  $E$  в классификации НП точечных групп.

Одноэлектронные состояния в приближении ХФ также могут быть проклассифицированы по НП. Для них используется обозначения НП в виде малых букв. К приме-

ру, верхняя занятая МО (НОМО) в молекуле аммиака имеет симметрию  $a_1$ , а нижняя незанятая МО (LUMO) –  $a_1$ . Первое электронное возбужденное состояние может быть представлено в виде перехода электрона с НОМО на LUMO. Произведение  $a_1 \cdot a_1$  дает снова  $a_1$ . Это легко увидеть из произведения характеров группы из таблицы. Второе возбужденное синглетное электронное состояние может быть представлено в виде электронного перехода с НОМО на LUMO+1 (следующая незанятая МО после LUMO), последняя, является вырожденной и с симметрией  $e$ . Произведение  $a_1 \cdot e$  даст, конечно, снова  $e$  и, поэтому, полная волновая электронная функция данного состояния вырождена –  $E$ .

### 5.2.2. Матричные элементы и их анализ

Рассмотрим еще одно важное применение теории групп в спектроскопии и квантовой химии. Не зная вида волновых функций, но зная их симметрию можно определить будет ли равны определенные матричные элементы с ними нулю. На этом основаны рассмотренные выше правила отбора.

Пусть имеется матричный элемент

$$M = \int \Psi_j^* \hat{M} \Psi_i dV, \quad (408)$$

где представлены волновые функции начального и конечного состояний, а также оператор, который может быть скалярным, векторным или тензорным. Если подвергнуть данный интеграл определенным симметричным преобразованиям (преобразуются координаты системы), то данный интеграл не должен менять своего значения. Поэтому, если рассматривать  $f = \Psi_j^* \hat{M} \Psi_i$  как базисную функцию приводимого представления  $\Gamma$ , то интеграл будет отличен от нуля только в том случае, если при разложении  $\Gamma = \Gamma_j \times \Gamma_M \times \Gamma_i$  на НП будет содержать единичное представление, т. е. одномерное представление сопоставляющее единицу элементам группы (важный вывод теории групп). Анализ природы оператора  $\hat{M}$  и использование данного правила позволяют сформировать правила отбора для различных квантовых переходов. К примеру, компоненты электрического дипольного момента  $d_x$ ,  $d_y$  и  $d_z$  преобразуются как координаты  $x$ ,  $y$ ,  $z$  или как компоненты полярного вектора; компоненты магнитного дипольного момента  $m_x$ ,  $m_y$  и  $m_z$  преобразуются как компоненты аксиального вектора или вращений  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$ ; компоненты электрического квадрупольного момента и тензора поляризуемости как произведения координат  $x^2$  и  $xy$  и т.д. Для каждого из этих операторов имеются свои правила отбора. В качестве примера рассмотрим точечную группу  $C_{3v}$  и электронные переходы в аммиаке. Основное электронное состояние имеет симметрию  $A_1$ , первое возбужденное тоже  $A_1$  и второе возбужденное синглетное электронное состояние симметрию  $E$ . В таблице приведены правила отбора для различных операторов с симметрией данной группы.

Т а б л и ц а 6

Таблица с векторами для группы  $C_{3v}$

НП	НП		
Характеры	$A_1$	$z$	$x_2+y_2$
	$A_2$	$R_z$	
	$E$	$(x,y);$ $(R_x, R_y)$	$(x_2-y_2,xy);$ $(xz,yz)$

Произведение волновых функций для электрического электронного дипольного перехода  $A_1 \rightarrow A_1$  дает  $A_1$ . Для компоненты  $d_z$  данный переход разрешен. Действительно,

сила осциллятора данного перехода приближенно равна 0.08, согласно расчету TDDFT/B3LYP/aug-cc-pvdz. Магнитный электронный переход будет запрещенным. Расчет дает для него силу осциллятора равной нулю. Второй электронный переход  $A_1 \rightarrow E$  разрешен для компонент  $d_x$  и  $d_y$  и поэтому не равен нулю (0.0043). Для него также отличен от нуля и магнитно дипольный электронный переход с компонентами  $R_x$  и  $R_y$ . Ниже представлена вырезка из расчетного файла программного пакета Gaussian 09 для наглядности.

Выдача из программы Gaussian 09:

Ground to excited state transition electric dipole moments (Au):

state	X	Y	Z	Dip.	S.	Osc.
1	0.0000	0.0000	0.7182	0.5157	0.0755	
2	0.0000	-0.1543	0.0001	0.0238	0.0043	
3	-0.1543	0.0000	0.0000	0.0238	0.0043	
4	0.0000	0.0000	0.0415	0.0017	0.0004	

Ground to excited state transition magnetic dipole moments (Au):

state	X	Y	Z
1	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0143	0.0000	0.0000
3	0.0000	-0.0143	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0000

### 5.2.3. Расщепление энергетических уровней или снятия вырождения

При создании внешнего возмущения (внешнее электрическое или магнитное поле) вырожденные уровни молекулы могут расщепляться. С точки зрения теории групп многомерные НП группы симметрии молекулы распадаются на несколько НП ее подгруппы. Рассмотрим общие принципы анализа понижения симметрии. Пусть возмущение описывается слагаемым  $-\hat{H}'$ . Если симметрия оператора  $\hat{H}'$  выше или равна симметрии невозмущенного гамильтониана  $\hat{H}_0$ , то симметрия полного гамильтониана совпадает с  $\hat{H}_0$ . В таких случаях, возмущение меняет значения уровней энергии, но не расщепляет их. В противном случае, симметрия полного гамильтониана определяется симметрией  $\hat{H}'$ , в таких случаях уровни энергии могут расщепиться. В деталях схему анализа расщеплений энергии с использованием аппарата теории группы мы не будем рассматривать. Ограничимся общими рассуждениями. Пусть имеется  $k$ -кратно вырожденный уровень энергии  $E_0$  гамильтониана с группой симметрии  $G_0$ . Собственные функции гамильтониана ( $\hat{H}_0$ ) порождают НП  $\Gamma_0$  этой группы. Если симметрия  $\hat{H}'$  ниже симметрии  $\hat{H}_0$ , то группа симметрии полного гамильтониана  $G$  будет являться подгруппой группы  $G_0$ . С учетом того, что элементы группы  $G$  содержатся в  $G_0$ , то собственные функции  $\hat{H}_0$  будут также образовать базис представления  $\Gamma$  группы  $G$ . Если теперь разложить  $\Gamma$  на НП, то можно найти типы симметрии и число уровней, на которые расщепляется уровень  $E_0$ . Если же  $\Gamma$  является НП, то расщепления  $E_0$  не будет происходить. Анализ расщеплений, как правило, делается с использованием корреляционных диаграмм НП для точечных групп.

В заключении отметим, что теория групп широко используется в колебательно-вращательной спектроскопии. Однако рассмотрение использование ее в этой области требует написания целой книги.

## Литература

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов н/Д, 1997. 560 с.
2. Atkins P., Friedman R. Molecular Quantum Mechanics. Ed. 4. Oxford Univ. Press Chem. Phys., 2005. P. 588.
3. G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon, Chem. Rev., 2017, Accepted Manuscript. DOI: 10.1039/C5RA15075B.
4. Björn O. Roos, Roland Lindh, Per Åke Malmqvist, Valera Veryazov, Per-Olof Widmark. Multiconfigurational quantum chemistry. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2016. 230 p.
5. Stephan P.A. Sauer. The ab initio calculation of molecular properties. University of Copenhagen. Denmark. 2001.
6. Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. Molecular Electronic-Structure Theory. John Wiley & Sons, 2000. P. 938.
7. Toulouse J. Introduction to the calculation of molecular properties by response theory. Universit'e Pierre et Marie Curie. Paris, 2015. France. P. 20.
8. Банкер Ф., Йенсен П. Симметрия молекул и спектроскопия. М. : Мир, 2004.

# ЧАСТЬ III. ПРИМЕРЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ВЫЧИСЛЕНИЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ

В третьей части учебного пособия будут рассмотрены типичные примеры вычисления спектроскопических, структурных и электронных свойств молекул с использованием квантово-химических программных пакетов. Ниже рассмотрены вычисления, полученные в программных вычислительных пакетах: FIREFLY, GAUSSIAN, GAMESS-US. Графические изображения получены в визуализаторе CHEMCRAFT.

## 1. Гауссовские базисные наборы

Почти во всех квантово-химических вычислениях необходимо выбрать базис по которому будут разложены МО. Рассмотрим использование нескольких базисных наборов в вычислениях полной энергии молекулы воды в рамках метода ХФ в программе FIREFLY. Молекула содержит три атома, 10 электронов. В рамках МО ЛКАО три 1s-АО, одну 2s-АО и три 2p-АО, которые заняты электронами. Они формируют семь МО, 5 из которых заняты.

### 1.1. БАЗИСНЫЙ НАБОР STO-3G

В этом случае, каждая АО аппроксимируется линейной комбинацией трех гауссовских примитивов. Рассмотрим коэффициенты каждой из них. Для этого используем сайт: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>, где представлены большинство известных базисных наборов.

Итак:

```
$DATA
HYDROGEN
S 3
  1 3.42525091 0.15432897
  2 0.62391373 0.53532814
  3 0.16885540 0.44463454
OXYGEN
S 3
  1 130.7093200 0.15432897
  2 23.8088610 0.53532814
  3 6.4436083 0.44463454
L 3
  1 5.0331513 -0.09996723 0.15591627
  2 1.1695961 0.39951283 0.60768372
  3 0.3803890 0.70011547 0.39195739
$END
```

Для понимания данных цифр распишем представление каждой МО в методе МО ЛКАО. Первые числовые столбцы представляю собой коэффициенты  $\alpha$  в экспонентах, а вторые столбцы контракционные коэффициенты. Для трех 1s АО разложение простое и представлено в (1). Для 2s и 2p разложение уже будет немного сложнее. Здесь третий столбец представляет собой контракционные коэффициенты для 2p АО ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ). Итак,

$$\begin{aligned}
1s_1(r) &= 0.15 \exp(-3.43r_1^2) + 0.54 \exp(-0.62r_1^2) + 0.44 \exp(-0.17r_1^2), \\
1s_2(r) &= 0.15 \exp(-3.43r_2^2) + 0.54 \exp(-0.62r_2^2) + 0.44 \exp(-0.17r_2^2), \\
1s_3(r) &= 0.15 \exp(-130.71r_3^2) + 0.54 \exp(-23.81r_3^2) + 0.44 \exp(-6.44r_3^2), \\
2s_1(r) &= -0.09 \exp(-5.03r_3^2) + 0.40 \exp(-1.17r_3^2) + 0.70 \exp(-0.38r_3^2), \\
2p_{x_1}(r) &= 0.16x_3 \exp(-5.03r_3^2) + 0.61x_3 \exp(-1.17r_3^2) + 0.39x_3 \exp(-0.38r_3^2), \\
2p_{y_1}(r) &= 0.16y_3 \exp(-5.03r_3^2) + 0.61y_3 \exp(-1.17r_3^2) + 0.39y_3 \exp(-0.38r_3^2), \\
2p_{z_1}(r) &= 0.16z_3 \exp(-5.03r_3^2) + 0.61z_3 \exp(-1.17r_3^2) + 0.39z_3 \exp(-0.38r_3^2).
\end{aligned} \tag{1}$$

Величины (координаты электрона)  $(r, x, y, z)$  преобразуются после задания начала координат. К примеру, при задании начала координат в атоме кислорода получим:

$$\begin{aligned}
r_3 &= r, \\
x_3 &= x, \\
r_1 &= \sqrt{(x - X_1)^2 + (y - Y_1)^2 + (z - Z_1)^2}, \\
r_2 &= \sqrt{(x - Y_2)^2 + (y - Y_2)^2 + (z - Z_2)^2}.
\end{aligned} \tag{2}$$

где  $(X_1, Y_1, Z_1)$  и  $(X_2, Y_2, Z_2)$  координаты первого и второго атомов водорода в выбранной системе координат. Таким образом, координаты электрона будут  $(x, y, z)$ . Из этих семи АО формируем запись выражения МО с неопределенными коэффициентами

$$\varphi_i(r) = c_{i1} \cdot 1s_1 + c_{i2} \cdot 1s_2 + c_{i3} \cdot 1s_3 + c_{i4} \cdot 2s_1 + c_{i5} \cdot 2p_{x_1} + c_{i6} \cdot 2p_{y_1} + c_{i7} \cdot 2p_{z_1}, \tag{3}$$

которые находятся после решения уравнений Рутаана. Вывод программы FIREFLY показывает до начала вычислений следующее:

```

THE CONTRACTED PRIMITIVE FUNCTIONS HAVE BEEN UNNORMALIZED
THE CONTRACTED BASIS FUNCTIONS ARE NOW NORMALIZED TO UNITY

SHELL TYPE PRIM   EXPONENT           CONTRACTION COEFFICIENTS

OXYGEN

  1  S   1   130.709321   4.251943 (  0.154329)
  1  S   2   23.808866   4.112294 (  0.535328)
  1  S   3    6.443608   1.281623 (  0.444635)

  2  L   4    5.033151  -0.239413 ( -0.099967)   1.675450 (  0.155916)
  2  L   5    1.169596   0.320234 (  0.399513)   1.053568 (  0.607684)
  2  L   6    0.380389   0.241686 (  0.700115)   0.166903 (  0.391957)

HYDROGEN

  3  S   7    3.425251   0.276934 (  0.154329)
  3  S   8    0.623914   0.267839 (  0.535328)
  3  S   9    0.168855   0.083474 (  0.444635)

HYDROGEN

  4  S  10    3.425251   0.276934 (  0.154329)
  4  S  11    0.623914   0.267839 (  0.535328)
  4  S  12    0.168855   0.083474 (  0.444635)

```

Рис. 1. Начальные данные в output-файле FIREFLY

Как видно из рис. 1 коэффициенты контратации были изменены после процедуры ортогонализации орбиталей (это есть не что иное, как матрица  $S^1$  в параграфе про метод ХФ во второй части учебного пособия). После этого выдача показывает:

-----  
 EIGENVECTORS  
 -----

				1	2	3	4	5
				-20.2438	-1.2652	-0.6124	-0.4539	-0.3913
				A	A	A	A	A
1	0	1	S	-0.994151	-0.233044	0.000000	-0.103239	0.000000
2	0	1	S	-0.026381	0.836316	0.000000	0.536517	0.000000
3	0	1	X	0.000000	0.000000	0.607284	0.000000	0.000000
4	0	1	Y	-0.004292	0.127587	0.000000	-0.772521	0.000000
5	0	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000
6	H	2	S	0.005875	0.158019	0.445975	-0.281924	0.000000
7	H	3	S	0.005875	0.158019	-0.445975	-0.281924	0.000000

				6	7
				0.5990	0.7305
				A	A
1	0	1	S	0.130890	0.000000
2	0	1	S	-0.868858	0.000000
3	0	1	X	0.000000	-0.983698
4	0	1	Y	-0.746051	0.000000
5	0	1	Z	0.000000	0.000000
6	H	2	S	0.790413	0.831908
7	H	3	S	0.790413	-0.831908

Рис. 2. Одноэлектронные энергии в output-файле FIREFLY

Таким образом, получаем семь МО с семью коэффициентами, таким образом, всего коэффициентов 49. К примеру, самая верхняя занятая МО имеет только отличный от нуля коэффициент при  $2p_z$  и является по форме орбиталью  $2p_z$ . Вторая снизу занятая МО уже имеет следующее разложение:

$$\varphi_2(r) = 0.16 \cdot 1s_1 + 0.16 \cdot 1s_2 - 0.23 \cdot 1s_3 + 0.84 \cdot 2s_1 + 0.13 \cdot 2p_{y_1}. \quad (4)$$

Формы рассмотренных МО показаны на рис. 3.

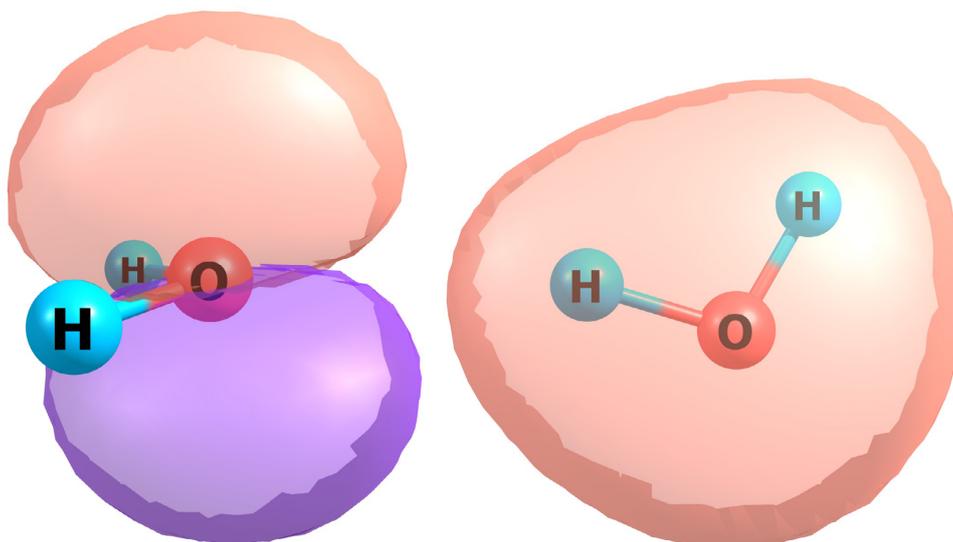


Рис. 3. Форма НОМО и НОМО-5 (слева направо) молекулы воды на уровне теории ХФ

На рис. 2 представлены были также энергии электронов (в а.е.) на соответствующих МО, которые представлены также на следующей диаграмме на рисунке 4. Показаны также энергии первых двух незанятых МО: LUMO и LUMO+1.

MO num	Energy	Occupancy
1	-20.2438	Occupied
2	-1.2652	Occupied
3	-0.6124	Occupied
4	-0.4539	Occupied
5	-0.3913	Occupied
6	0.599	Unoccupied
7	0.7305	Unoccupied

Рис. 4. Одноэлектронные энергии на МО молекулы воды. Программа CHEMCRAFT

В конце выходного файла также приводятся детальная информация об энергетических компонентах.

```

-----
Properties for the RHF density
-----

-----
ENERGY COMPONENTS
-----

ONE ELECTRON ENERGY = -122.2339229976
TWO ELECTRON ENERGY = 38.1503759162
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 9.1193805700
-----
TOTAL ENERGY = -74.9641665113

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 38.1503759162
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -196.8040297599
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 9.1193805700
-----
TOTAL POTENTIAL ENERGY = -149.5342732737
TOTAL KINETIC ENERGY = 74.5701067623
VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0052844198

```

Таким образом, выдаются вычисленные значения всех энергетических компонент, которые входят в гамильтониан молекулы в этом приближении. Кинетическая энергия электронов или «одноэлектронная энергия» равна -122.2 а. е., энергия отталкивания электронов есть 38.2 а. е., а энергия ядерного отталкивания 9.2 а. е. Наконец, полная энергия равна -74.96 а. е.

## 1.2. P-MNG – ВАЛЕНТНО РАСЩЕПЛЕННЫЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

В таких базисных наборах P гауссовских примитивов используются для невалентных АО, и две оболочки с M и N гауссовских примитивов используются для ва-

лентных АО. Рассмотрим пример базисного набора 6-31G. Сайт с базисными наборами для молекулы воды выдает следующие данные:

```

$DATA
HYDROGEN
S 3
 1 18.7311370  0.03349460
 2 2.8253937  0.23472695
 3 0.6401217  0.81375733
S 1
 1 0.1612778  1.0000000

OXYGEN
S 6
 1 5484.6717000  0.0018311
 2 825.2349500  0.0139501
 3 188.0469600  0.0684451
 4 52.9645000  0.2327143
 5 16.8975700  0.4701930
 6 5.7996353  0.3585209
L 3
 1 15.5396160  -0.1107775  0.0708743
 2 3.5999336  -0.1480263  0.3397528
 3 1.0137618  1.1307670  0.7271586
L 1
 1 0.2700058  1.0000000  1.0000000
$END

```

Итак, мы видим, что 1s-АО атомов H аппроксимируются двумя оболочками, 1s-АО кислорода 6 гауссовскими примитивами, а валентные 2s и 2p – двумя оболочками. Распишем МО в данном базисном наборе:

$$\begin{aligned}
 \varphi_i(r) = & c_{i1} \cdot 1s_1(3G) + c_{i2} \cdot 1s_1(1G) + c_{i3} \cdot 1s_2(3G) + c_{i4} \cdot 1s_2(1G) + c_{i5} \cdot 1s_3(6G) + \\
 & + c_{i6} \cdot 2s_1(3G) + c_{i7} \cdot 2s_1(1G) + c_{i8} \cdot 2p_{x_1}(3G) + c_{i9} \cdot 2p_{x_1}(1G) + c_{i10} \cdot 2p_{y_1}(3G) + c_{i11} \cdot 2p_{y_1}(1G) \cdot \\
 & + c_{i12} \cdot 2p_{z_1}(3G) + c_{i13} \cdot 2p_{z_1}(1G)
 \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь через G – обозначены гауссовские примитивы, (1G – один гауссовский примитив, 3G – три гауссовских примитива и т.д.). Таким образом, мы имеем 13 неопределенных коэффициентов, которые находятся путем решения уравнений Рутаана. Программа FIREFLY выдает следующие данные:

-----  
EIGENVECTORS  
-----

				1	2	3	4	5
				-20.5626	-1.3530	-0.7043	-0.5609	-0.5013
				A	A	A	A	A
1	O	1	S	-0.995791	0.212539	0.000000	0.076046	0.000000
2	O	1	S	-0.021922	-0.469275	0.000000	-0.181585	0.000000
3	O	1	X	0.000000	0.000000	-0.504933	0.000000	0.000000
4	O	1	Y	-0.002096	-0.110390	0.000000	0.548698	0.000000
5	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.642122
6	O	1	S	0.008006	-0.481985	0.000000	-0.306665	0.000000
7	O	1	X	0.000000	0.000000	-0.272377	0.000000	0.000000
8	O	1	Y	0.001960	-0.061296	0.000000	0.401230	0.000000
9	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	-0.509460
10	H	2	S	-0.000141	-0.138302	-0.261590	0.145226	0.000000
11	H	2	S	-0.001957	0.007928	-0.126270	0.082767	0.000000
12	H	3	S	-0.000141	-0.138302	0.261590	0.145226	0.000000
13	H	3	S	-0.001957	0.007928	0.126270	0.082767	0.000000
				6	7	8	9	10
				0.2017	0.2975	1.0503	1.1642	1.1792
				A	A	A	A	A
1	O	1	S	0.084597	0.000000	0.000000	0.000000	0.051431
2	O	1	S	-0.104043	0.000000	0.000000	0.000000	-0.263808
3	O	1	X	0.000000	0.340498	-0.110399	0.000000	0.000000
4	O	1	Y	-0.234812	0.000000	0.000000	0.000000	-0.673108
5	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	0.961107	0.000000
6	O	1	S	-1.165810	0.000000	0.000000	0.000000	0.195484
7	O	1	X	0.000000	0.818973	-0.715084	0.000000	0.000000
8	O	1	Y	-0.479817	0.000000	0.000000	0.000000	0.231799
9	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000	-1.037544	0.000000
10	H	2	S	0.058843	-0.045198	0.972745	0.000000	0.836514
11	H	2	S	0.985601	-1.371078	-0.517047	0.000000	-0.554139
12	H	3	S	0.058843	0.045198	-0.972745	0.000000	0.836514
13	H	3	S	0.985601	1.371078	0.517047	0.000000	-0.554139
				11	12	13		
				1.2179	1.3762	1.6984		
				A	A	A		
1	O	1	S	-0.069923	0.000000	-0.053369		
2	O	1	S	0.458978	0.000000	1.666131		
3	O	1	X	0.000000	1.032148	0.000000		
4	O	1	Y	-0.715041	0.000000	0.206436		
5	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000		
6	O	1	S	-0.091497	0.000000	-2.736494		
7	O	1	X	0.000000	-1.539813	0.000000		
8	O	1	Y	1.174698	0.000000	-0.878931		
9	O	1	Z	0.000000	0.000000	0.000000		
10	H	2	S	-0.529546	-0.082412	0.478866		
11	H	2	S	0.078358	0.893242	0.600105		
12	H	3	S	-0.529546	0.082412	0.478866		
13	H	3	S	0.078358	-0.893242	0.600105		

Рис. 5. Одноэлектронные энергии в output-файле FIREFLY

В качестве примера распишем самую нижнюю незанятую орбиталь.

$$\begin{aligned} \varphi_6(r) = & 0.06 \cdot 1s_1(3G) + 0.99 \cdot 1s_1(1G) + 0.06 \cdot 1s_2(3G) + 0.99 \cdot 1s_2(1G) + 0.08 \cdot 1s_3(6G) + \\ & -0.10 \cdot 2s_1(3G) - 1.17 \cdot 2s_1(1G) - 0.23 \cdot 2p_{y_1}(3G) - 0.48 \cdot 2p_{y_1}(1G). \end{aligned} \quad (6)$$

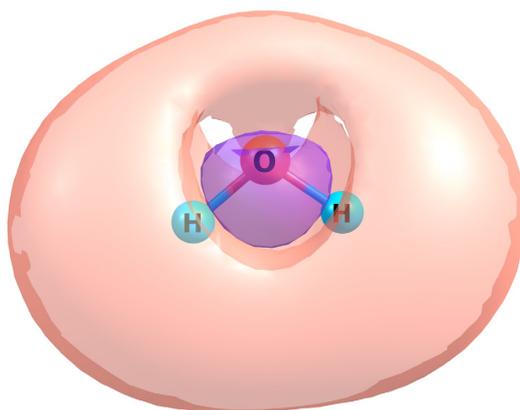


Рис. 6. Форма LUMO молекулы воды на уровне теории ХФ

Форма этой МО показана на рис. 6. Таким образом, у нас имеется 13 базисных функций, которые привели к образованию 13 МО из которых 5 МО заняты, а 8 незаняты.

### 1.3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ. 6-31G(D,P)

Рассмотрим в качестве примера теперь молекулу угарного газа – CO. В данном случае имеются 14 электронов и 10 АО. Вебсайт с базисными наборами выдает следующие данные:

```

$DATA
CARBON
S 6
1 3047.5249000  0.0018347
2 457.3695100  0.0140373
3 103.9486900  0.0688426
4 29.2101550  0.2321844
5 9.2866630  0.4679413
6 3.1639270  0.3623120
L 3
1 7.8682724  -0.1193324  0.0689991
2 1.8812885  -0.1608542  0.3164240
3 0.5442493  1.1434564  0.7443083
L 1
1 0.1687144  1.0000000  1.0000000
D 1
1 0.8000000  1.0000000

OXYGEN
S 6
1 5484.6717000  0.0018311
2 825.2349500  0.0139501
3 188.0469600  0.0684451
4 52.9645000  0.2327143
5 16.8975700  0.4701930
6 5.7996353  0.3585209
L 3
1 15.5396160  -0.1107775  0.0708743

```

```

2 3.5999336 -0.1480263 0.3397528
3 1.0137618 1.1307670 0.7271586
L 1
1 0.2700058 1.0000000 1.0000000
D 1
1 0.8000000 1.0000000
$END

```

Как мы видим к валентной оболочке добавилась еще одна оболочка. В итоге мы имеем следующее:

$$\begin{aligned}
\varphi_i(r) = & [c_{i1} \cdot 1s_1(6G) + c_{i2} \cdot 2s_1(3G) + c_{i3} \cdot 2s_1(1G) + c_{i4} \cdot 2p_{x_1}(3G) + c_{i5} \cdot 2p_{x_1}(1G) + \\
& + c_{i6} \cdot 2p_{y_1}(3G) + c_{i7} \cdot 2p_{y_1}(1G) + c_{i8} \cdot 2p_{z_1}(3G) + c_{i9} \cdot 2p_{z_1}(1G)] + [c_{i10} \cdot 1s_2(6G) + c_{i11} \cdot 2s_2(3G) + \\
& + c_{i12} \cdot 2s_2(1G) + c_{i13} \cdot 2p_{x_2}(3G) + c_{i14} \cdot 2p_{x_2}(1G) + c_{i15} \cdot 2p_{y_2}(3G) + c_{i16} \cdot 2p_{y_2}(1G) + \\
& + c_{i17} \cdot 2p_{z_2}(3G) + c_{i18} \cdot 2p_{z_2}(1G)] + \{c_{i19} \cdot 3d_{xx_1}(1G) + c_{i20} \cdot 3d_{yy_1}(1G) + c_{i21} \cdot 3d_{zz_1}(1G) + c_{i22} \cdot 3d_{xy_1}(1G) + \\
& + c_{i23} \cdot 3d_{xz_1}(1G) + c_{i24} \cdot 3d_{yz_1}(1G)\} + \\
& + \{c_{i25} \cdot 3d_{xx_2}(1G) + c_{i26} \cdot 3d_{yy_2}(1G) + c_{i27} \cdot 3d_{zz_2}(1G) + c_{i28} \cdot 3d_{xy_2}(1G) + \\
& + c_{i29} \cdot 3d_{xz_2}(1G) + c_{i30} \cdot 3d_{yz_2}(1G)\}.
\end{aligned} \tag{7}$$

В квадратных скобках обозначены неполяризационные элементы, а в фигурных поляризационные функции. При решении уравнений Рутаана будут определены все 30 коэффициентов при базисных функциях. Однако, всего мы получим 28 независимых собственных векторов и соответственно 28 МО, так как шестые d-АО выражаются через пять основных функций. Поляризационные функции добавляются для описания поляризации электронной плотности при возбуждении молекулы электромагнитным излучением или другими внешними взаимодействиями.

#### 1.4. ДИФФУЗНЫЕ ФУНКЦИИ. 6-31++G

Для описания поведения радикалов и молекул, где электроны могут значительно отдаляться от центра заряда, необходимо вводить так называемые диффузные функции с малыми значениями экспоненциальных коэффициентов. Рассмотрим для примера молекулу HF. Веб-портал выдает следующие данные:

```

$DATA
HYDROGEN
S 3
1 18.7311370 0.03349460
2 2.8253937 0.23472695
3 0.6401217 0.81375733
S 1
1 0.1612778 1.0000000
S 1
1 0.0360000 1.0000000

FLUORINE
S 6
1 7001.7130900 0.0018196169
2 1051.3660900 0.0139160796

```

```

3 239.2856900  0.0684053245
4  67.3974453  0.233185760
5  21.5199573  0.471267439
6  7.40310130  0.356618546
L 3
1 20.8479528 -0.108506975  0.0716287243
2  4.80830834 -0.146451658  0.3459121030
3  1.34406986  1.128688580  0.7224699570
L 1
1 0.358151393  1.00000000  1.00000000
L 1
1 0.1076000  1.00000000  1.00000000
$END

```

Видно, что атом водорода описывается тремя оболочками, и таким образом тремя независимыми коэффициентами разложения в МО ЛКАО. Атом фтора описывается  $6G$  для внутренней оболочки,  $3G$  и  $1G$  – для  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  – АО и четырьмя диффузными (для  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  – АО) для атома фтора. В итоге, получаем 16 базисных функций и соответственно 16 МО.

## 1.5. ДРУГИЕ БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Кроме рассмотренных так называемых «Попловских» базисных наборов существуют множество других (Даннинговских, Арлиховских и т.д.). В зависимости от поставленной задачи необходимо выбирать тот или иной базисный набор. Мы их подробно не будем здесь рассматривать.

## 2. Оптимизация геометрии молекулы и основные колебательные частоты

В приближении БО задаются начальные положения неподвижных ядер. При этом при произвольной конфигурации потенциальная энергия молекулы может быть не минимальна. При различных конфигурациях ядер данная энергия может иметь максимум, минимум или произвольное значение. Поэтому одной из задач вычислительных методов является поиск определенных значений потенциальной энергии или точек на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), так как энергия зависит от  $3N-6$  ( $3N-5$  для линейных молекул) переменных, где  $N$  – число ядер в молекуле. Некоторые точки ППЭ представляют значительный интерес. При этом можно рассматривать ППЭ для нескольких молекул, которые участвуют в реакциях. На рис. 7 представлена схематическая многомерная ППЭ и различные интересные точки на ней. Как видно из рисунка 7 на ППЭ могут быть несколько минимумов. Самый глубокий называется глобальным, а остальные локальными. Существуют методы оптимизации геометрии молекул, которые позволяют найти только ближайший локальный, а также есть методы, которые приводят даже к глобальному минимуму. Если мы имеем систему молекул между которыми идет реакция, то при сближении молекул их энергия будет меняться, и реакция будет описываться траекторией на ППЭ. Эта траектория будет проходить из одного минимума в другой через седловидную точку или точку перевала. Состояния с энергией в таких точках называются переходными. Одной из задач квантовой химии является поиск таких точек для описания химических реакций. В данном пособии мы только рассмотрим оптимизацию геометрии молекулы и вычисление ее частот на самом просто при-

мере молекулы воды. Для этого будут рассмотрены два популярных метода – метод Ньютона-Рафсона и Берни.

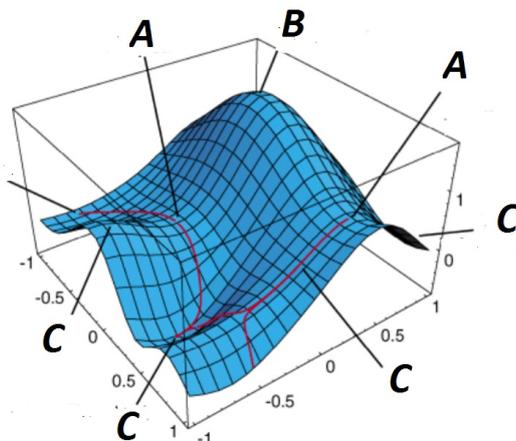


Рис. 7. ППЭ молекулярной системы. Буквами *A* обозначены седловидные точки, *B* максимум, а через *C* минимумы, красными линиями показаны пути реакции

Для характеристик точек на ППЭ используется градиент и гессиан потенциальной энергии молекулы:

$$(\nabla E)_i = \frac{\partial E}{\partial x_i}, \quad (8)$$

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (9)$$

Во всех рассмотренных точках на рисунке 7 градиент (8) равен нулю. Однако, только в точках минимума ППЭ гессиан не имеет мнимые частоты. В методе Ньютона-Рафсона используется квадратичное приближение, в котором:

$$E(x + \Delta x) \approx E(x) + \nabla E(x)^T \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T H \Delta x, \quad (10)$$

где индекс *T* означает транспонирование, так как энергия зависит от многих переменных. Далее,

$$\nabla E(x + \Delta x) \approx \nabla E(x) + H \Delta x \quad (11)$$

и

$$\Delta x = -H^{-1} \nabla E(x). \quad (12)$$

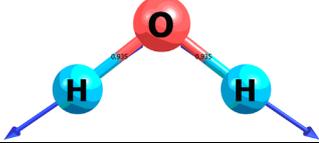
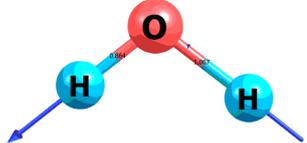
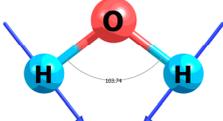
Таким образом, изменение геометрии вычисляется через значения гессиана и градиента в каждой точке. Вычисление (12) является наиболее общим для квантово-химических программных пакетов, но достаточно дорогостоящим в терминах компьютерных ресурсов. Этим методом находится ближайший локальный минимум. В программном пакете Gaussian-09 реализован еще метод Берни, в котором гессиан вычисляется всего один раз. После этого он изменяется по значениям энергий и ее градиентов в следующих точках.

Теперь рассмотрим вычисления гессиана в определенной точке на ППЭ. Гессиан может быть вычислен численно или аналитически. Последний способ вычисления является очень быстрым и недорогим. Эта возможность реализована для основного электронного состояния в таких программных пакетах как Turbomole и Gaussian. В процедуре вычисления гессиана аналитически используется теория возмущений и производные вычисляются по формулам из этой теории. В случае численного гессиана используется процедура аналогичная Берни. Вычисляются энергия и градиент, и с использованием этих данных получают гессиан (разложение для дифференциалов второго поряд-

ка). Рассмотрим вычисление гессиана для молекулы воды на уровне теории CCSD с базисным набором aug-cc-pvtz в программном пакете Gaussian. Результаты вычисления приведены в таблице. 1.

Таблица 1

Длины связей и частоты колебаний для молекулы воды, полученные на уровне теории CCSD/aug-cc-pvtz

Характеристики	теория	эксперимент
длина связи, ангстрем	0.959	0.958
угол, в градусах	104.44	104.45
О-Н колебание-симметрическое, см <sup>-1</sup> 	3852.64	3656.65
О-Н колебание-ассиметрическое, см <sup>-1</sup> 	3959.11	3755.79
Колебание деформационное Н-О-Н, см <sup>-1</sup> 	1659.30	1594.59

Как видно из табл. 1 метод приводит к хорошему согласию с экспериментом для структурных характеристик молекулы. Что же касается колебательных частот или компонент Гессиана, то отклонение составляет несколько десятков обратных сантиметров. Это конечно плохо. Однако, более подробно этот вопрос рассмотрим в дальнейшем. Здесь важно то, что все частоты положительны и поэтому полученная конфигурация соответствует минимуму.

### 3. Электронные спектры

#### 3.1. СИММЕТРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Электронные спектры могут быть смоделированы с использованием методов квантовой химии. Рассмотрим молекулу бензола в качестве примера. Электронный спектр поглощения бензола представлен на рисунке 8. Как видно из рисунка 8 спектр бензола имеет явно выраженную вибронную структуру. Точечная группа симметрии бензола является D<sub>6h</sub>. Поэтому классифицировать МО и электронные состояния, нормальные колебания будем с использованием НП данной группы. Самое простое моделирование можно провести, если только вычислить вертикальные электронные переходы, без изменения положений ядер. В этом случае необходимо вычислить только разность между электронными энергиями основного и возбужденного синглетных электронных состояний. В приближении Франка-Кондона мы, таким образом, сможем смоделировать положение максимума при переходе в каждое электронное состояние.

Для вычисления электронных энергий воспользуемся методом TDDFT в приближении линейного отклика, который реализован в программном пакете GAMESS-US. Выберем обменно-корреляционный функционал B3LYP и базисный набор 6-31G(d,p) для учета поляризации электронной плотности, которая естественно будет происходить при поглощении фотона. Расчет проведем для двух первых возбужденных синглетных электронных состояний.

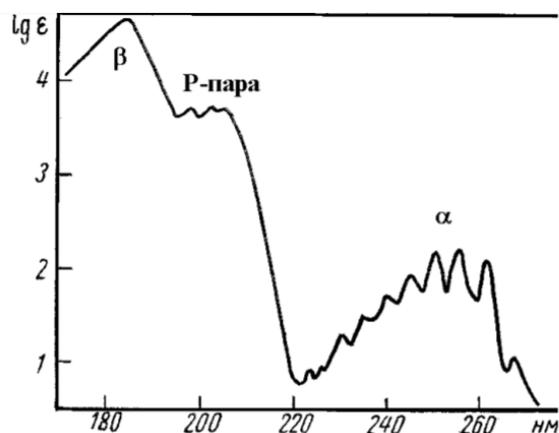


Рис. 8. Электронный спектр поглощения бензола в гексане

Таблица 2

Результаты вычисления характеристик электронных переходов в бензоле

Электронный переход	Энергия в эВ и длина волны в нм; сила осциллятора	Главные электронные конфигурации и их вес	Экспериментальные значения максимумов полос спектра бензола
1: $A_{1G} \rightarrow B_{2U}$	5.5 эВ; 224 нм; 0.0	$E_{1G} \rightarrow E_{2U}(-0.7)$ ; $E_{1G} \rightarrow E_{2U}(-0.7)$ ;	4.8 эВ; 256 нм
2: $A_{1G} \rightarrow B_{1U}$	6.3 эВ; 196 нм; 0.0	$E_{1G} \rightarrow E_{2U}(0.7)$ ; $E_{1G} \rightarrow E_{2U}(0.7)$ ;	6.1 эВ; 203 нм

Результаты расчета представлены в табл. 2. Произведение НП  $E_{1G} \times E_{2U}$  может быть представлено, как  $B_{1U} + B_{2U} + E_{1U}$ . Таким образом, переходы между НОМО( $E_{1G}$ ) и ЛУМО( $E_{2U}$ ) должны давать  $B_{1U}$ ,  $B_{2U}$  и  $E_{1U}$  симметрии для возбужденных электронных состояний. Это наблюдается как раз для первых двух возбужденных электронных состояний. Оба они запрещены в дипольном приближении (разрешены электронные переходы между состояниями с симметрией  $E_{1U}$  и  $A_{2U}$ ). Первый электронный переход попадает в область от 220 до 260 нм, где наблюдается хорошо выраженная вибронная структура. Второй электронный переход попадает в Р-пара область спектра. Ошибка вычисления энергии для первого электронного перехода равняется 0.7 эВ, что является достаточно большим промахом, так как современные методы квантовой химии позволяют вычислять данные энергии с точностью до 0.1 эВ. Для второго электронного перехода имеем 0.2 эВ, что является удовлетворительным результатом.

Теперь вычислим факторы Франка-Кондона и Герцберга-Теллера для  $S_0 \rightarrow S_1$  электронного перехода. Это можно сделать в программе Gaussian. Для этого необходимо вычислить гессианы в  $S_0$  и  $S_1$ . В приближении Франка-Кондона факторы будут умножаться на матричный элемент дипольного момента перехода, который для рассматриваемых электронных переходов равен нулю. Поэтому рассмотрим моделирование вибронного спектра на уровне теории Герцберга-Теллера. Моделирование вибронного спектра в приближении Герцберга-Теллера с полушириной  $150 \text{ см}^{-1}$  и гауссовой кривой для каждой вибронной линии электронного перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  представлено на рисунке 9. Форма модельного спектра в целом соответствует форме экспериментального спектра. Сдвиг

почти на 32 нм объясняется неточностью теории на уровне TDDFT/B3LYP. В табл. 3 также приведены моды, возбуждения которых приводит к формированию данного спектра. Все моды являются плоскостными. Чистый электронный переход приходится на длину волны 237 нм, однократное возбуждение моды  $531\text{ см}^{-1}$  дает первую полосу (справа налево) на 234 нм, а  $3204\text{ см}^{-1}$  четвертую полосу на 220 нм. Наиболее интенсивная вторая полоса формируется однократным возбуждением сразу двух мод  $531\text{ см}^{-1}$  и  $963\text{ см}^{-1}$ . И наконец, третья полоса формируется одновременным двукратным возбуждением моды  $963\text{ см}^{-1}$  и однократным моды  $531\text{ см}^{-1}$ . Остальные полосы формируются комбинациями возбуждений этих же мод. Отметим, что произведение  $E_{2G}$  на  $B_{2U}$  дает  $E_{1U}$  для которого, переход разрешен в дипольном приближении. Аналогично можно убедиться в данном факте и для комбинаций мод.

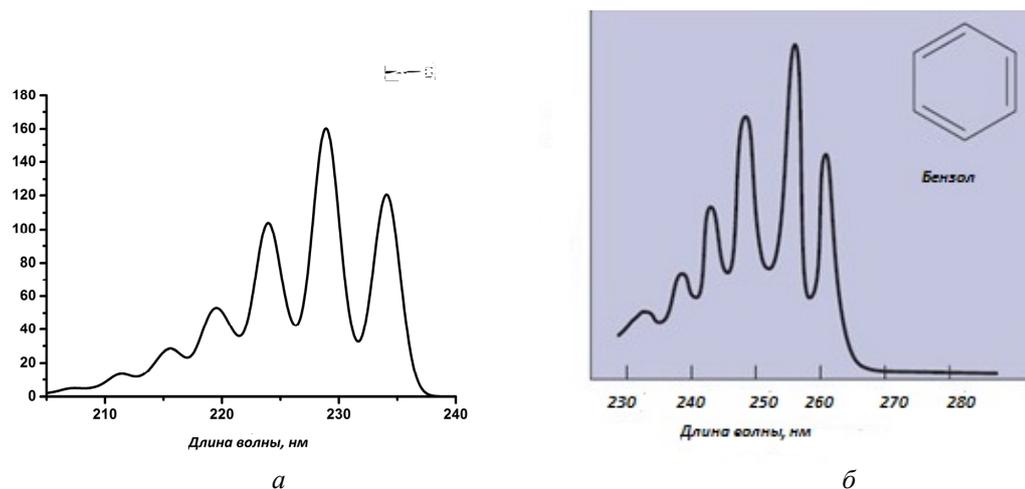


Рис. 9. *a* – модельная часть вибронного спектра бензола, относящая к электронному переходу  $S_0 \rightarrow S_1$ ; *б* – экспериментальный электронный спектр поглощения бензола

Т а б л и ц а 3

**Промотирующие моды в приближении Герцберга-Теллера для бензола  $S_0 \rightarrow S_1$**

Симметрия	$E_{2G}$	$E_{2G}$	$A_{1G}$
Мода, $\text{см}^{-1}$	531	3204	963
Форма			

### 3.2. ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА

Рассмотрим теперь второй пример вычисления электронных переходов для молекулы 3-нитроформазана, показанного на рис. 10. В видимой области молекула имеет интенсивную широкую полосу, с максимумом в красной области спектра. Такая же полоса наблюдается в спектре люминесценции и она обуславливает цвет вещества (ярко красный).

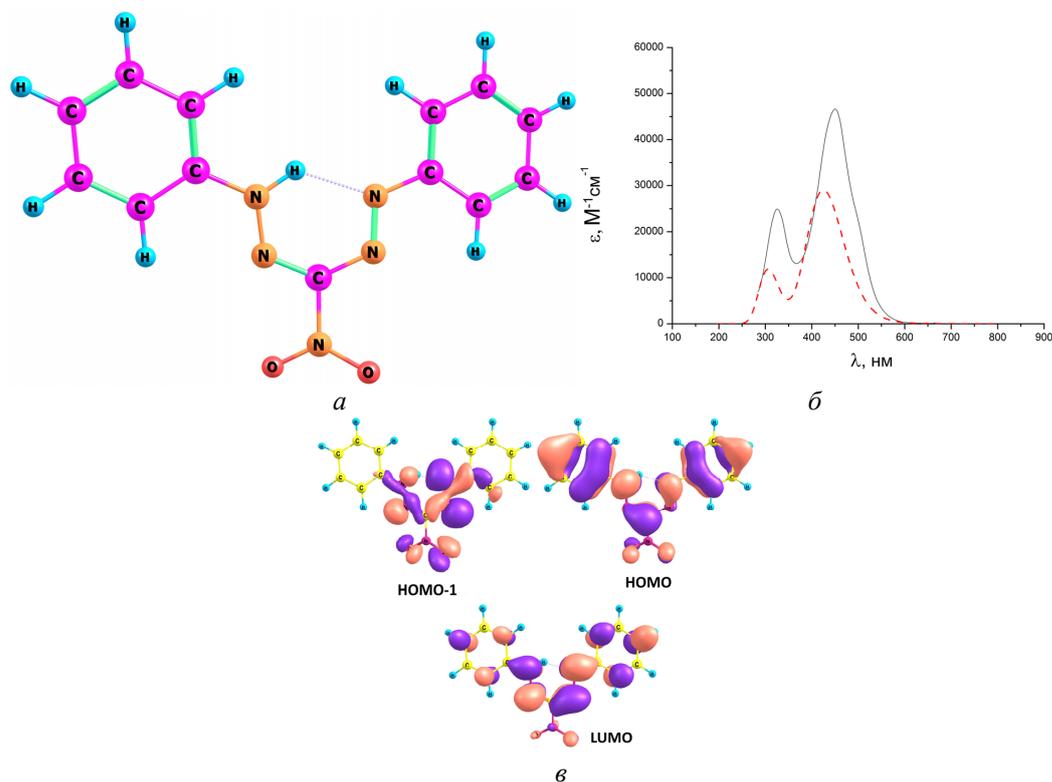


Рис. 10. Молекула 3-нитро-формаза: *a* – структура; *б* – электронный экспериментальный (сплошная линия) и теоретический (пунктирный) спектры поглощения; *в* – МО, участвующие в формирование полос спектров

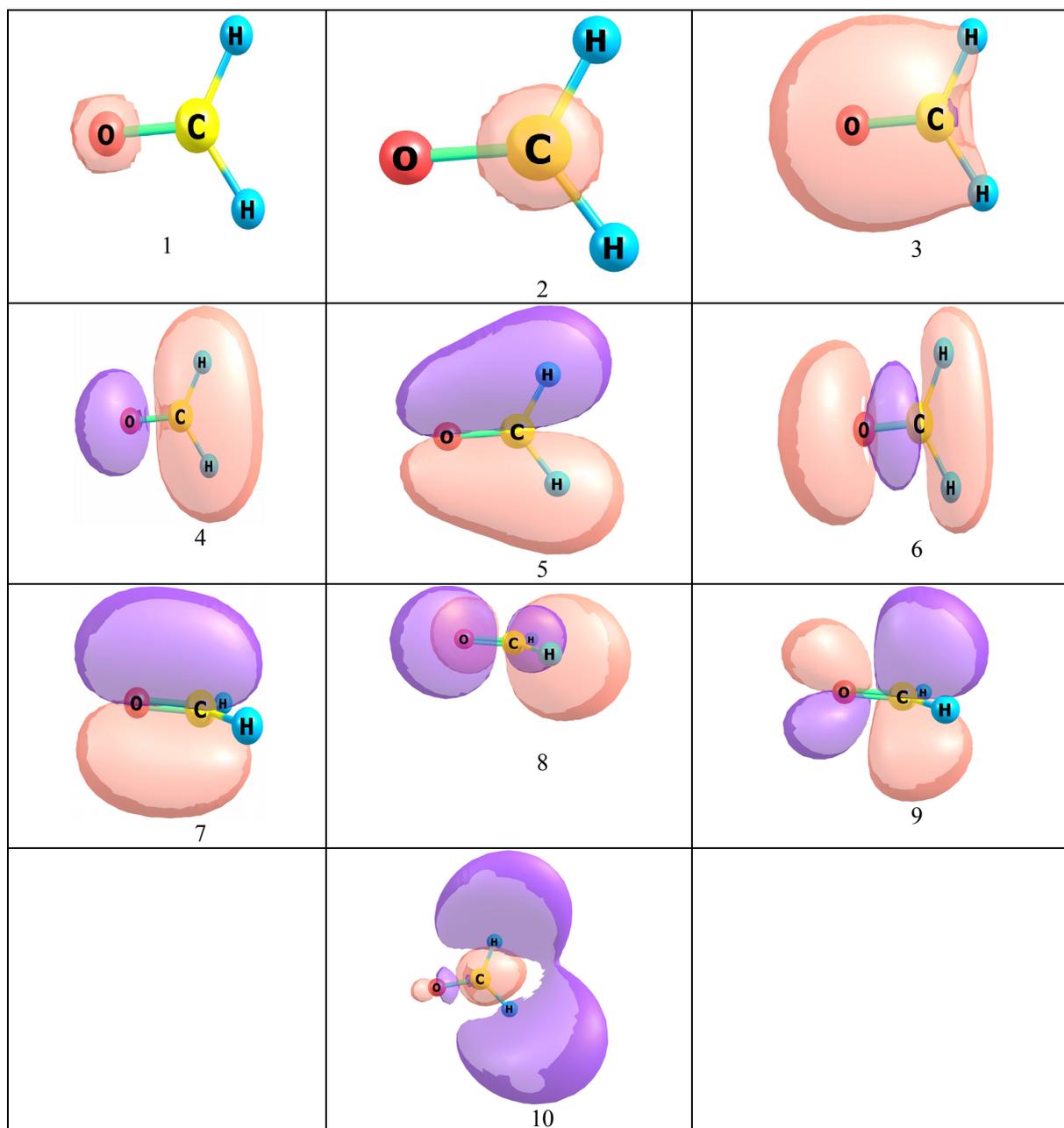
Результаты расчетов TDDFT показывают, что первый электронный переход  $S_0 \rightarrow S_1$  формируется в основном переходом электрона с HOMO-1 на LUMO, а электронный переход  $S_0 \rightarrow S_2$  с HOMO на LUMO. При этом сила осциллятора первого перехода почти в двадцать раз меньше, чем у второго перехода. При рассмотрении структуры МО видно, что HOMO и LUMO сосредоточены над плоскостями молекулами, а HOMO-1 в плоскости молекулы. Орбитальный анализ показывает, что HOMO и LUMO образованы в основном  $p_z$ , которые перпендикулярны плоскости молекулы (ось  $z$  перпендикулярна к плоскости молекулы). Такие орбитали называются  $\pi$ -МО. Напротив HOMO-1 формируется АО, лежащими в плоскости молекулы и такие МО называются  $\sigma$ -МО. Поэтому электронные переходы в молекуле можно классифицировать на  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , где звездочкой обозначена вакантная МО. В большинстве случаев электронные переходы, дающие полосы в видимой и ближней ультрафиолетовой области, дают  $\pi \rightarrow \pi^*$ , а  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  в дальней ультрафиолетовой области (меньше 200 нм). Орбитали  $\pi$  и  $\sigma$  плохо перекрываются в пространстве и в принципе могут рассматриваться отдельно. Вследствие последнего факта электронный переход  $\sigma \rightarrow \pi^*$  имеет почти нулевую силу осциллятора (0.004).

Помимо  $\pi$  и  $\sigma$  существуют еще  $n$ -МО, которые на самом деле являются неподеленными парами (не участвующими в образовании связи валентные электроны) гетероатомов в молекуле. Гетероатом – это атом, который не является атомом углерода. Рассмотрим детально совокупность данных МО на примере молекулы формальдегида, в котором есть гетероатом в виде атома кислорода. Все занятые и первые две вакантные МО данной молекулы приведены в таблице 4. Орбитали 1,2 являются основными и поэтому сосредоточены только на атомах. Они не участвуют в образовании химических связей в молекуле. МО 3-6,10 являются  $\sigma$ -МО, а 7 и 9  $\pi$ -МО. У 8 МО на атоме кислорода имеется электронная плотность в виде  $p$ -орбитали, которая не участвует в образовании связи с другими атомами (это хорошо видно по разложению МО по АО). Это и есть  $n$ -МО. Согласно результатам моделирования  $S_0 \rightarrow S_1$  есть электронный переход с

8 на 9 и дает энергию 4.1 эВ. Он является  $n \rightarrow \pi^*$  электронным переходом. Для  $S_0 \rightarrow S_2$  получаем переход с 8 на 10 и это есть  $n \rightarrow \sigma^*$  электронный переход с энергией 9.1 эВ. Третий  $S_0 \rightarrow S_3$  есть переход с 6 на 9 или  $\sigma \rightarrow \pi^*$  с энергией 9.2 эВ. И последний рассматриваемый электронный переход  $S_0 \rightarrow S_4$  определяется двумя возможными электронными переходами с 7 на 9 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) и с 8 на 10 ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) с энергией 9.8 эВ. Сила осциллятора для  $S_0 \rightarrow S_1$  почти равна нулю, для  $S_0 \rightarrow S_2$  отлична от нуля и примерно порядка 0.2, для  $S_0 \rightarrow S_3$  снова почти равна нулю и, наконец, для  $S_0 \rightarrow S_4$  имеет порядок 0.04. Это хорошо согласуется с перекрыванием форм МО, показанных в табл. 4.

Таблица 4

Занятые и две вакантные МО молекулы формальдегида



Отметим, что обычно для органических молекул энергия возрастает в зависимости от типа электронных переходов по закону  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$ .

Наличие  $\pi$ ,  $\sigma$  и  $n$ -МО в молекуле конечно связано с электронной структурой или природой химических связей. К примеру,  $\pi$ -МО связаны с наличием кратных связей в молекуле, а  $n$ -МО с неподеленными электронными парами у атомов в молекуле.

## 4. Колебательные спектры молекул

В настоящее время моделирование колебательных спектров с использованием только методов квантовой химии фактически невозможно в связи с тем, что для этого необходимо вычислять нормальные частоты колебаний и другие характеристики молекул с очень высокой точностью. Поэтому обычно используют различные подгоночные числовые факторы, которые умножают на вычисленные частоты нормальных колебаний в различном диапазоне электромагнитного спектра. Другая проблема связана также с определением величин интенсивностей колебательных переходов, которые определяются с большой погрешностью. Таким образом, расшифровка и моделирование колебательных спектров требуют использование эмпирических подгоночных параметров. В связи с этим детально рассматривать моделирование данных спектров мы не будем. Ограничимся только двумя примерами для молекул воды, бензола, колебательные спектры которых показаны на рис. 11.

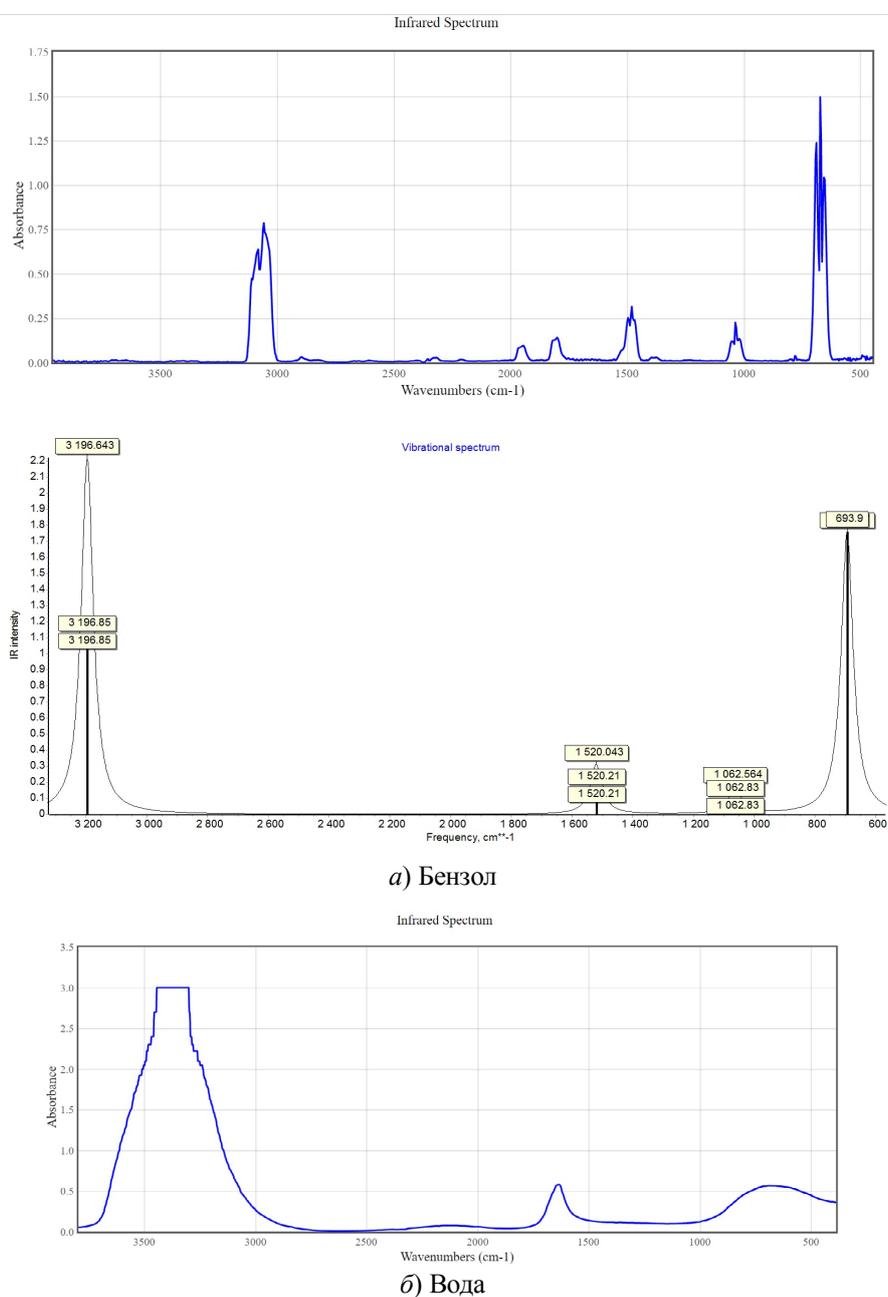


Рис. 11. Колебательные спектры: а) бензола (экспериментальный и теоретический) и б) воды

Оптически активными в инфракрасных спектрах являются моды, которые изменяют дипольный момент, что уже обсуждалось косвенно в первой части учебного пособия. Другими словами, интенсивность данных спектров прямо пропорционально квадрату матричного элемента производной дипольного момента по межъядерному расстоянию. На рис. 11 представлен смоделированный ИК-спектр бензола. Как видно из рисунка 11 оптически активными модами являются 693.9 ( $A_{2U}$ ), 1062.8 ( $E_{1U}$ ), 1520.2( $E_{1U}$ ) и 3196.9 ( $E_{1U}$ ), формы которых показаны в таблице 5. Данные моды искажают симметрию молекулы и приводят к ненулевому приросту дипольного момента. Эти же моды разрешены по симметрии (таблица симметрии  $D_{6H}$ ).

Т а б л и ц а 5

Оптически активные моды бензола

693.9( $A_{2U}$ )	1062.8( $E_{1U}$ )	1520.2( $E_{1U}$ )	3196.9( $E_{1U}$ )

Сравнение теоретического спектра с экспериментальным показывает, что общая закономерность выполняется. Ошибка связана с точностью определения частот соответствующих колебаний.

Рассмотрим теперь колебательный спектр воды. У молекулы воды симметрия  $C_{2V}$ , и ее три нормальных колебания есть  $3656.65 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $3755.79 \text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) и  $1594.59 \text{ см}^{-1}$  ( $B_2$ ), рассмотренные уже ранее. Эти моды являются оптически активными и их возбуждение формирует спектр молекулы.

Обобщим результаты. Анализ проведенных расчетов показывает, что частоты нормальных колебаний определяются с большой погрешностью, так как ошибка достигает десятки и даже сотни обратных сантиметров. Такая расчетная ошибка возникает в силу нескольких причин. Во-первых, электронная энергия определяется приближенно и учет энергии электронной корреляции должен производиться в полной мере. Во-вторых, используется гармоническое приближение. Поэтому для улучшения расчета необходимо учитывать ангармонические поправки. Возможность учета ангармонической коррекции реализована в таких программах как Gaussian и Gamess-US, а также и во многих других. В таких методах обычно вычисляются вначале основные колебательные частоты в обычном приближении, когда колебательная волновая функция представляется в виде:

$$\Psi(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) = \prod_{i=1}^n \Psi(Q_i), \quad (13)$$

где  $Q_i$  – масс-взвешенные координаты. Здесь УШ решаются для каждой одной моды с потенциалом  $V(Q_i)$ . Решение получается итеративным путем. После этого рассматривается вторая стадия, где частоты и производные дипольного момента перехода по нормальным координатам используются в качестве нулевого приближения. Далее рассматриваются уравнения с потенциалом:

$$V(Q_1, Q_2, \dots, Q_n) = \sum_i V(Q_i) + \sum_i \sum_{i>j}^{n-1} V_{ij}^{coupl}(Q_i, Q_j), \quad (14)$$

где  $V_{ij}^{coupl}(Q_i, Q_j)$  – оператор взаимодействия между модами. Здесь пренебрегаются высшие порядки взаимодействия между модами (трехкратные и т.д.). После этого используется процедура вычисления частот колебаний в рамках теории возмущений с оператором возмущения –  $V_{ij}^{coupl}(Q_i, Q_j)$ . Рассмотрим, для примера, молекулу воды. Проведем расчет на уровне теории MP2/aug-cc-pvtz. В таблице 6 даны основные колебательные частоты и частоты с учетом ангармонической коррекции. Как видно из таблицы ангармоническая коррекция значительно улучшает результат, но все же не настолько, чтобы использовать полученные результаты, к примеру, во вращательной спектроскопии. Стоит также отметить, что ангармоничность приводит к нарушению правил отбора  $\Delta v = \pm 1$ , и поэтому в спектрах могут появляться обертоны, хотя значительно слабее основных тонов.

Т а б л и ц а 6

**Основные колебательные частоты до ангармонической коррекции и после**

Частоты	MP2/aug-cc-pvtz	MP2/aug-cc-pvtz+anharmon	Эксперимент
1	1640.14	1563.3	1594.59
2	3771.5	3651.22	3656.65
3	3894.81	3742.46	3755.79

Для больших молекул формально с использованием расчетов может быть применен колебательный анализ. Как было уже отмечено в первой части учебного пособия, в колебательном анализе по ИК-спектрам определяют функциональные группы, которые соотносят с определенными частотами и интенсивностями. Однако, в тоже время надо иметь в виду, что в спектрах проявляются линии, которые нельзя соотнести с определенными колебаниями точно. Расчет же гессиана для сложных больших молекул показывает, что большинство мод также представляет собой колебания целой серии атомов. Поэтому задача расшифровки колебательных спектров с использованием экспериментальных данных и теоретического моделирования требует кропотливой работы, где используются выше уже отмеченные различные подгоночные коэффициенты. Помимо этого существуют программы, которые позволяют определять вес колебания каждой связи или функциональной группы путем обработки гессиана для больших молекул. Такой код в частности реализован в программном пакете Gaussian. Это уже позволяет проводить колебательный анализ спектров молекул более надежно.

## 5. Рамановские спектры молекул

Спектры комбинационного рассеяния (КР) связаны с рассеянием света на молекулах. Основную роль здесь играет индуцированный дипольный момент, который пропорционален электрической поляризуемости. Интенсивность таких спектров прямо пропорционально квадрату производной поляризуемости молекулы по ядерным координатам. Таким образом, в спектрах КР проявляются те колебания, которые изменяют поляризуемость молекулы. Отметим, что расчет самой поляризуемости молекулы производится либо в рамках теории возмущений, либо с использованием метода конечных разностей, где используется явное задание напряженности электрического поля и соответственно явная зависимость гамильтониана от силовой характеристики внешнего электрического поля. В таком методе производится вычисление полной энергии при различных значениях напряженности электрического поля, а после с использованием полученных значений вычисляется производная энергии по полю, согласно формулам из второй главы. В качестве примера рассмотрим спектр комбинационного рассеяния бензола на рисунке 12. Как видно из рис. 12 спектры поглощения и рассеяния бензола

отличаются, так как оптические активные колебания в них разные. Однако, некоторые проявляются и в обоих спектрах. Вычисление в программном пакете Gamess-US для моделирования КР можно получить как рамановскую активность (разрешенные моды), так и интенсивность. Последняя вычисляется при определенной температуре и частоте лазерного излучения. При этом рамановская активность и интенсивность мод обязательно должны быть одними и теми же. Поэтому экспериментальный спектр КР необходимо сравнивать с модельным спектром по их интенсивностям. На рисунке 13 показан модельный спектр КР из линий при комнатной температуре и частоте лазера  $10000\text{ см}^{-1}$ . Активными модами являются:  $667\text{ (E}_{2G}\text{) см}^{-1}$ ,  $998\text{ (E}_{1G}\text{) см}^{-1}$ ,  $1054\text{ (A}_{1G}\text{) см}^{-1}$ ,  $1290\text{ (E}_{2G}\text{) см}^{-1}$ ,  $1762\text{ (E}_{2G}\text{) см}^{-1}$ ,  $3247\text{ (E}_{2G}\text{) см}^{-1}$ ,  $3277\text{ (A}_{1G}\text{) см}^{-1}$ . Сравним с предыдущим параграфом с оптическими модами для ИК-спектра  $693.9\text{(A}_{2U}\text{)}$ ,  $1062.8\text{(E}_{1U}\text{)}$ ,  $1520.2\text{(E}_{1U}\text{)}$  и  $3196.9\text{(E}_{1U}\text{)}$ . Согласно правилам отбора в группе  $D_{6h}$  для компонент поляризуемости разрешены как раз переходы с симметрией  $A_{1G}$ ,  $E_{1G}$  и  $E_{2G}$ .

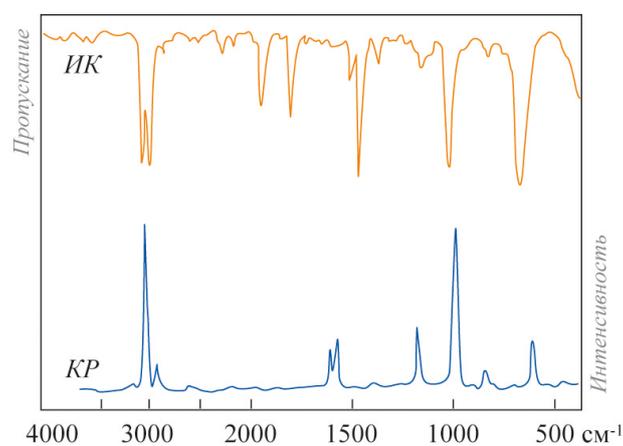


Рис. 12. Колебательный спектр поглощения и колебательный рамановский спектр бензола

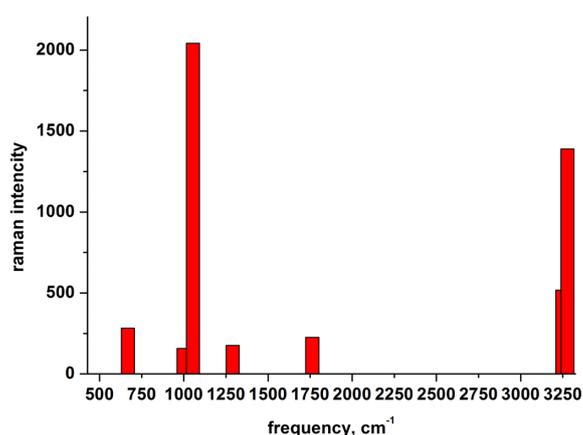


Рис. 13. Модельный колебательный рамановский спектр бензола (выдача программы)

Таким образом, модельные рамановские спектры позволяют выявить основные оптические активные моды и общую закономерность для данных спектров. Проблемы с точностью аналогичные, как и с колебательными спектрами поглощения, так как в обоих случаях моделирование основано на вычислении гессиана.

## 6. ЯМР спектры

Спектры ядерного-магнитного резонанса можно также моделировать в рамках методов квантовой химии. В первой части уже был показан пример модельного спектра ЯМР. В настоящее время методами квантовой химии возможно моделировать спектры ЯМР с точностью до 1 ppm для ПМР (протонный резонанс), что дает возможность сравнивать данные спектры с экспериментальными. Для спектров  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  точность уже значительно хуже. Рассмотрим рабочие формулы, по которым вычисляются характеристики данных спектров, так как они иллюстрируют важную проблему в квантовой химии, связанную с задачами с магнитным полем.

Оператор, который отвечает за взаимодействие молекулы с магнитным полем в дипольном приближении, записывается:

$$\hat{H}^B = \frac{e}{2m_e} \sum_i \hat{l}_{iO} \cdot \vec{B} = -i\mu_B \sum_i (\vec{r}_{iO} \times \nabla_i) \cdot \vec{B} = -\vec{m} \cdot \vec{B}. \quad (15)$$

Помимо взаимодействия с внешним магнитным полем необходимо также рассматривать взаимодействие с локальным магнитным полем, которое создают ядра. Важно отметить, что в полный гамильтониан подставляется векторный потенциал в выражение для кинетической энергии:

$$\hat{\pi}_i = \hat{p}_i - e_i \vec{A}(\vec{r}_i). \quad (16)$$

Хорошо известно, что векторный потенциал определен неоднозначно, а с точностью до  $\nabla f$ , где  $f$  – произвольная скалярная функция. Выбирая калибровку Кулона  $\nabla \vec{A}(\vec{r}) = 0$  можно получить:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}_{iO}, \quad (17)$$

где  $\vec{r}_{iO}$  – произвольное начало. Зависимость векторного потенциала от  $\vec{r}_{iO}$  при вычислении магнитных свойств является нефизическим и приводит к большой проблеме при вычислении с приближенными волновыми функциями, так как эта зависимость переходит и в магнитные свойства молекул. Для того, чтобы избавиться от проблемы произвольного начала координат в настоящее время широко используются калибровочно скорректированные лондоновские базисные наборы (GIAO) или Лондоновские орбитали:

$$\chi_v(\vec{B}, \vec{R}_{OM}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} e \vec{A}_M \cdot \vec{r}\right) \chi_v(\vec{R}_{OM}), \quad (18)$$

где  $\vec{A}(\vec{R}_M) = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{R}_{OM}$ . Использование GIAO в расчетах позволяет избежать проблемы зависимости вычисляемых магнитных свойств молекул от выбора начала системы координат. К примеру, для тензоров ядерного магнитного экранирования используется следующая формула:

$$\begin{aligned} \sigma_{il}^N &= \left[ \frac{d^2 E}{dB_k dm_{N_i}} \right]_{B=0} = \\ &= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial^2 h_{\mu\nu}}{\partial B_k \partial m_{N_i}} + \sum_{\mu\nu} \frac{\partial D_{\mu\nu}}{\partial B_k} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial m_{N_i}}, \end{aligned} \quad (19)$$

где  $D_{\mu\nu}$  – матрицы плотности,  $h_{\mu\nu}$  – матричные элементы одноэлектронного оператора. В матричных элементах находятся орбитали GIAO.

Рассмотрим пример вычисления компонент тензора магнитного экранирования для порфина в программном пакете GAUSSIAN в методе GIAO. Его спектр

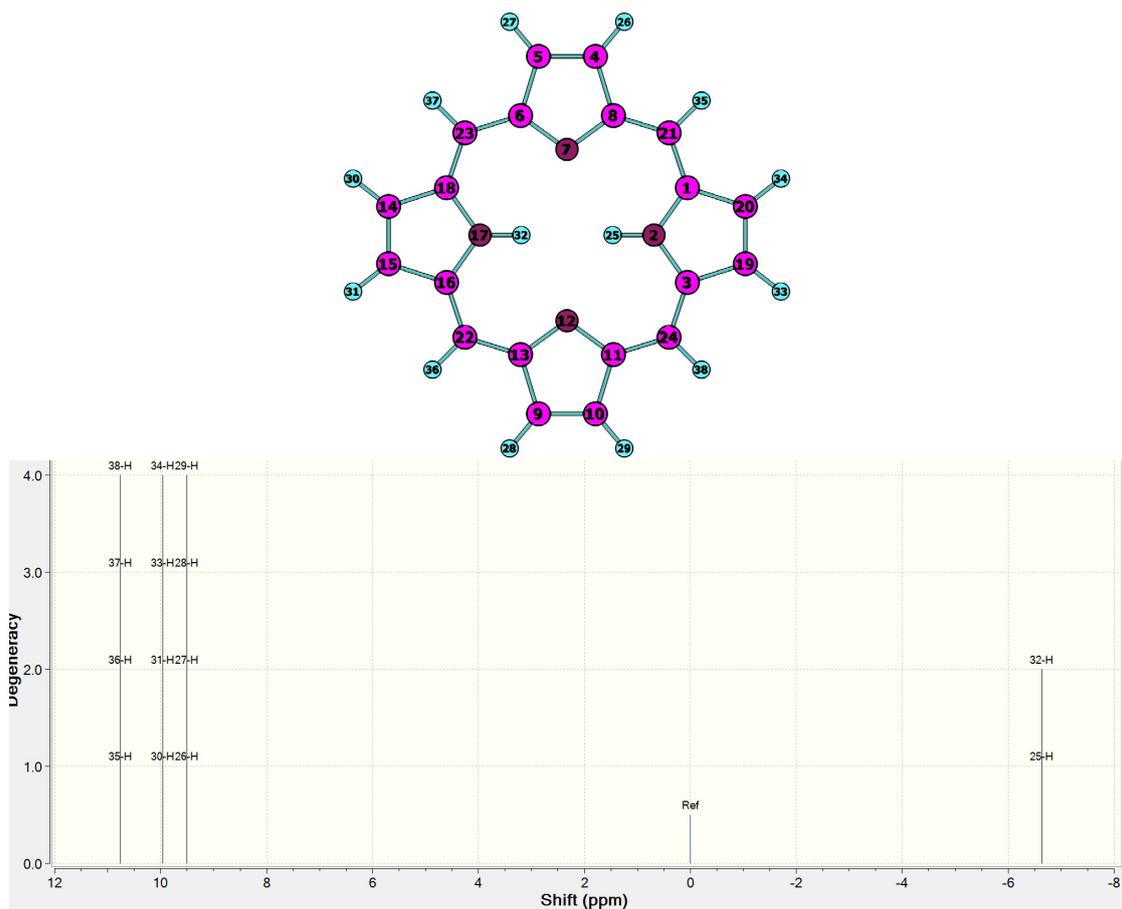


Рис. 14. ПМР спектр порфина

по отношению к тетраметилсилану (ТМС) показан на рис. 14. Как видно из рисунка 14 внутренние протоны 25 и 32 сильнее экранируются, чем даже ТМС. Природа экранирования связана с тем, что в порфирине индуцируются магнитные токи в кольце, которые и экранируют данные протоны. Такая ситуация на самом деле наблюдается для многих ароматических молекул (бензол, антрацен и т.д.). Теория ароматичности одна из основных теорий в теоретической химии. Вырождение протонных сигналов связано с симметрией  $D_{2h}$ . Наиболее слабо экранированы протоны 35-38. Это протоны на метиновых мостиках, и они находятся далеко от основного кольца.

## 7. Электронная и спиновая плотности

С помощью квантово-химических методов можно смоделировать локализацию электронной и спиновой плотности. Анализ локализации данных плотностей используется для характеристики природы связи и анализа стабильности радикалов. В целом электронная плотность строится как сумма квадратов МО, а спиновая плотность может быть только получена в неограниченных по спину методах, так как строится квадрат разности  $\alpha - \beta$  спиновой части МО. К примеру, чем больше делокализована спиновая плотность, тем более радикал может быть устойчивым.

Почти любая выдача квантово-химической программы содержит и распределение эффективных зарядов в молекуле. Такой анализ косвенно позволяет охарактеризовать распределение электронной плотности между атомами и в какой-то степени характеризовать связи. Однако, в большинстве случаев такие схемы очень грубы и сильно зави-

сят от базисного набора. Наиболее популярные схемы Малликена и Лёвдина. В приближении Малликена заряд на атоме анализируется с помощью формулы:

$$q_A = Z_A - \sum_{i,j \in A} P_{ij} S_{ij}, \quad (20)$$

где матрица порядков связей –  $P_{\mu\nu} = \sum_j c_{j\mu} c_{j\nu}$ , а матрица  $S_{ij}$  – матрица интегралов перекрывания.

Суммирование проходит по всем АО атома А. Рассмотрим в качестве примера астрофизически важную молекулу NaO и формальдегид. Первая молекула имеет открытую электронную оболочку со спином равным  $\frac{1}{2}$ , а основное электронное состояние формальдегида синглет. Спиновая плотность для NaO показана на рисунке 15, которая полностью сосредоточена на атоме кислорода. Другими словами, «спин» или неспаренный электрон находится на атоме кислорода и локализован на р-АО. Малликеновские эффективные заряды для NaO равны 0.55 на Na и -0.55 на O. Таким образом, электроны смещены к кислороду. Рассмотрим теперь результаты для формальдегида возьмем теорию DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Полная электронная



Рис. 15. Спиновая плотность NaO

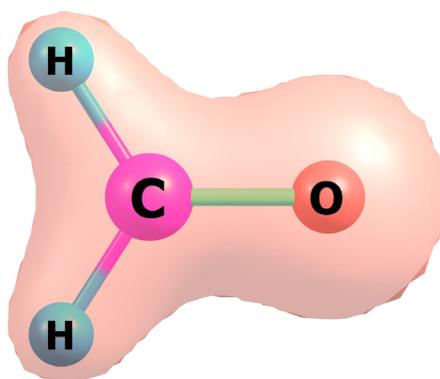


Рис 16. Электронная плотность формальдегида

плотность для него показана на рис. 16. Распределение заряда по Малликену дает:

- 1 O -0.339501
- 2 C 0.176276
- 3 H 0.081613
- 4 H 0.081613

и, таким образом, на кислороде сосредоточен отрицательный заряд, а на углероде положительный.

Стоит отметить, что до этого мы рассматривали только так называемые канонические молекулярные орбитали, которые строятся в виде разложения по всем АО. Такие орбитали еще называют делокализованными. Они очень удобны для характеристики энергетических, спектроскопических характеристик молекулы. Однако для характери-

стики распределения электронной плотности, анализа химических связей и электронной структуры более предпочтительны локализованные молекулярные орбитали (NBO). Как правило, переход от канонических МО к локализованным осуществляется с использованием унитарного преобразования. Локализованные МО позволяют охарактеризовать связи между атомами в молекулах. Они строятся таким образом, что для связанных атомов они расположены между ними, а для несвязанных на одном из них. Последний случай соответствует так называемым неподеленным парам. Получить локализованные орбитали можно с использованием гамильтониана и вариационного принципа, если вести дополнительное условие. В настоящее время популярны два метода: Бойса и Рюденберга. В этих методах орбитали получаются путем вариации волновой функции с учетом разделения центра тяжести зарядов (Бойс) и минимизации взаимодействия (кулоновский интеграл) всех электронных пар в молекуле. Для небольших молекул локализованные МО фактически не отличаются от орбиталей Кона-Шама. Поэтому для формальдегида рассмотрим только две таблицы выдачи в NBO:

#### Natural Population

```
-----
Core      3.99955 ( 99.9886% of 4)
Valence   11.94414 ( 99.5345% of 12)
Natural Minimal Basis  15.94369 ( 99.6480% of 16)
Natural Rydberg Basis  0.05631 ( 0.3520% of 16)
-----
```

#### Atom No Natural Electron Configuration

```
-----
O 1 [core]2S( 1.72)2p( 4.76)3d( 0.02)
C 2 [core]2S( 1.05)2p( 2.70)3S( 0.01)3p( 0.01)3d( 0.01)
    H 3  1S( 0.86)
    H 4  1S( 0.86)
-----
```

#### NATURAL BOND ORBITAL ANALYSIS:

```
Occupancies Lewis Structure Low High
Occ. ----- occ occ
Cycle Thresh. Lewis Non-Lewis CR BD 3C LP (L) (NL) Dev
```

```
=====
1(1) 1.90 15.35060 0.64940 2 5 0 1 2 1 0.06
2(2) 1.90 15.35060 0.64940 2 5 0 1 2 1 0.06
3(1) 1.80 15.86378 0.13622 2 4 0 2 0 0 0.06
```

Как видно из таблицы для формальдегида имеется 4 основных электрона, 12 валентных электронов. Атомы водорода имеют по одному валентному электрону, и заряд этих атомов почти нейтрален. У кислорода один лишний электрон на 2p, и заряд отрицателен. Атом углерода имеет один электрон на 2p и 3 электрона на 2p, и его заряд положителен. Нижняя схема показывает количество структур Льюиса (остовы, связи, неподеленные пары) и нельюисовы структуры, такие как разрыхляющие связи и ридберговские орбитали. В данном случае представлены две возможные описательные структуры (резонансные). В первом случае, имеется 2 остова, 5 связей, отсутствие тройных связей, одна неподеленная пара и одна нельюисова структура. В последнем случае, 2 остова, 4 связи, 0 тройных связей, две неподеленные пары, что соответствует действительности. У формальдегида три  $\sigma$ -связи и одна  $\pi$ . Стоит отметить, что 3-центровые связи соответствуют поливалентным состояниям атомов в системе.

## 8. Континуальные модели растворителя

Учет окружения молекулы может моделироваться на различном уровне теории. Наиболее простой, но трудный с точки зрения вычислительных процедур, является явное задание молекул окружения вокруг изучаемой молекулы. К примеру, необходимо изучить влияние растворителя на молекулы вещества, спектры которой снимают. Явное задание молекул растворителя сильно усложняет задачу, так как необходимо вычислять явно взаимодействия между всеми молекулами. Поэтому в большинстве случаев используется более простая схема, где окружение молекулы моделируется в виде непрерывной среды или континуума (PCM – континуальная модель растворителя). Энергия взаимодействия молекулы с растворителем или энергия перехода молекулы из вакуума в среду определяется тремя слагаемыми:

$$\Delta G_S = \Delta G_{ES} + \Delta G_{DR} + \Delta G_{CAV}, \quad (21)$$

где  $\Delta G_{ES}$  – энергия электростатического взаимодействия,  $\Delta G_{DR}$  – ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия между молекулой и растворителем и  $\Delta G_{CAV}$  – кавитационная энергия, обусловленная образованием полости в растворителе, где находится молекула. Для вычисления первого слагаемого в модели PCM молекула погружается в полость, внутри которой находится вакуум, а снаружи непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ . Молекулярный заряд представляется в основном в виде точечных зарядов, локализованных на каждом атоме. Точечные заряды индуцируют поверхностные заряды на полости. Методы PCM разнятся способом построения поверхности полости. Обычно каждый атом молекулы окружается сферами ван-дер-ваальсового радиуса, а уже из них строится гладкая поверхность. Точечные заряды на атомах молекулы вычисляются из определенных распределений зарядов в молекуле в рамках предвзятельного квантово-химического расчета. Энергия

$$\Delta G_{ES} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \int \frac{\sigma(r)}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} ds, \quad (22)$$

где  $\sigma(r)$  – плотность заряда на поверхности,  $q_i$  – точечные заряды на атомах, а  $\vec{R}_i$  – радиус-векторы их положений. Интегрирование ведется по всей поверхности. Для нахождения поверхностного индуцированного заряда решается уравнение модели PCM, которое основано на граничных условиях и выводится из уравнений Пуассона и Лапласа. Общее уравнение для  $\sigma(r)$  имеет вид:

$$\sigma(\vec{r}) = \frac{1 - \varepsilon}{2\pi(1 + \varepsilon)} \left( \sum_i \frac{q_i (\vec{r} - \vec{R}_i) \cdot \vec{n}}{|\vec{r} - \vec{R}_i|^3} + \int \frac{\sigma(\vec{r}') (\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{n}}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dS' \right). \quad (23)$$

Уравнение (23) решается численно путем разбиения поверхности на маленькие элементы.

Когда  $\varepsilon$  имеет большое значение (у воды 78.5), то также может использоваться модель COSMO, где непрерывную среду уже считают проводящей, и поэтому можно аппроксимировать  $\varepsilon \rightarrow \infty$ . Использование COSMO имеет преимущество в сугубо вычислительных схемах для получения поверхностного заряда.

Остальные слагаемые  $\Delta G_{DR}$  и  $\Delta G_{CAV}$  оцениваются по более простым схемам, к примеру:

$$\Delta G_{DR} + \Delta G_{CAV} = \sigma S + b, \quad (24)$$

где  $S$  – площадь поверхности полости, а  $b$  – константа для каждого растворителя своя.

## 9. Спин-орбитальные и спин-спиновые взаимодействия в молекулах

Внутримолекулярные магнитные взаимодействия, такие как спин-орбитальное и спин-спиновые, можно также вычислять в рамках методов квантовой химии. Рассмотрим кратко гамильтонианы данных взаимодействий. Безспиновый гамильтониан содержит кинетическую энергию электронов, кулоновское взаимодействие между ними, между ядрами и ядрами электронами. Каждый электрон обладает спином ( $s=1/2$ ). При его движении происходит взаимодействие между его магнитным моментом и магнитным полем, создаваемым во время движения электрона. В общем виде оператор спин-орбитального взаимодействия в молекулах имеет вид:

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \xi_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (25)$$

где суммирование идет по всем электронам в молекуле. Вследствие спин-орбитального взаимодействия в молекуле чистые спиновые электронные состояния становятся спин-смешанными, и электронные переходы между ними становятся разрешенными, хотя и слабыми. В программных пакетах, таких как FIREFLY, GAMESS-US, возможно проводить вычисления матричных элементов спин-орбитального взаимодействия в молекулах, используя теорию возмущений. В таких методах обычно оператор спин-орбитального взаимодействия выбирается в форме Паули-Брайта:

$$\hat{H}_{SO} = \frac{1}{2m^2c^2} \left[ \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}^3} \hat{I}_{i\alpha} \cdot \hat{S}_i - \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}^3} \hat{I}_{ij} \cdot (\hat{S}_i + 2\hat{S}_j) \right], \quad (26)$$

где  $\hat{I}_{i\alpha} \equiv (r_i - R_\alpha) \times P_i$ ,  $\hat{I}_{ij} \equiv (r_i - r_j) \times P_i$ ,  $P_i$  – импульс электрона, через греческие индексы обозначены электронные координаты, а через латинские ядерные. Первое слагаемое является одноэлектронным, а правое двухэлектронным. В программном пакете GAMESS-US возможно проводить вычисления, как с полным оператором, так и одноэлектронным. Помимо этого, при вычислениях можно пренебрегать многоцентровыми интегралами или наоборот их учитывать полностью. Для малых и легких молекул без тяжелых элементов в вычислениях необходимо использовать полный оператор, так как двухэлектронная часть дает значимый вклад, а для тяжелых элементов ( $Z > 30$ ) можно ограничиться только одноэлектронной частью.

Помимо спин-орбитального взаимодействия между электронами в молекулах имеется еще и спин-спиновые взаимодействия. Спин-спиновое взаимодействие между магнитными моментами электронов обуславливает тонкую структуру (расщепление) триплетов в спектрах ЭПР. Гамильтониан данного взаимодействия в дипольном приближении может быть записан как:

$$H = -\vec{m}_1 \cdot \vec{B} = \left( \frac{\mu_0 g_e^2 \gamma_e^2}{4\pi r^3} \right) \left\{ \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - \frac{3(\vec{s}_1 \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{s}_2)}{r^2} \right\}, \quad (27)$$

и, если электронные спины направлены вдоль оси z, то его можно записать как

$$H = \left( \frac{\mu_0 g_e^2 \gamma_e^2}{4\pi r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta) s_{1z} s_{2z}. \quad (28)$$

Отсюда можно найти и энергию данного взаимодействия:

$$E = \left( \frac{\mu_0 g_e^2 \gamma_e^2}{4\pi r^3} \right) \left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right) m_{s1} m_{s2}. \quad (29)$$

Очевидно, что если молекулы очень быстро вращаются и движутся (к примеру, в движущейся жидкости), то наблюдается усредненная энергия. Однако, член  $\left( \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right)$  при усреднении будет равен нулю. Поэтому данная величина будет не равна нулю и давать значимый вклад для твердой фазы вещества.

Спин-спиновое взаимодействие имеется также и между ядрами и электронами. Оно дает сверхтонкую структуру ЭПР и электронных спектров. Такое взаимодействие может иметь электрическую и магнитную природу. Электрическая часть связана с электрическим квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля, создаваемым анизотропическим электронным распределением электрона в молекуле. Магнитная (более важная) часть связана с магнитными взаимодействиями между магнитным дипольным моментом ядра и окружающими электронами. Рассмотрим их подробно.

На самом деле имеются два вида магнитных взаимодействий между электронами и ядрами. Один из них есть прямое дипольное взаимодействие между магнитными моментами для которого можно написать гамильтониан:

$$H = \left( \frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi r^3} \right) \left\{ \vec{s} \cdot \vec{I} - \frac{3(\vec{s} \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{I})}{r^2} \right\}. \quad (30)$$

Рассматривая проекции спинов, получим:

$$H = \left( \frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi r^3} \right) (1 - 3 \cos \theta) s_z \cdot I_z, \quad (31)$$

и энергия данного взаимодействия будет:

$$E = \left( \frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi} \right) \left\langle \frac{1 - 3 \cos \theta}{r^3} \right\rangle m_s \cdot m_I. \quad (32)$$

Подробный анализ (32) показывает, что в диполь-дипольное взаимодействие s-электроны не дают вклада, только p-электроны и т.д. дают вклад. Отметим еще то, что в движущейся жидкости данная энергия для всех электронов будет равна нулю.

Другой вид магнитного взаимодействия между электронами и ядрами является контактное Ферми-взаимодействие. В предыдущем случае магнитное взаимодействие рассматривалось как взаимодействие между магнитными диполями, которыми аппроксимировались ядро и электрон. Такое приближение корректно на больших расстояниях и приемлемо для p-, d-электронов, так как электроны с не равным угловым моментом нулю никогда не находятся в точке, где расположены ядра. Однако s-электроны имеют ненулевую вероятность нахождения вблизи ядер. В таком случае приближение точечных диполей неверно, и нужно явно рассмотреть взаимодействие между электроном и ядрами. Гамильтониан данного взаимодействия:

$$H = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \delta(\vec{r}_N) \vec{s} \cdot \vec{I}. \quad (33)$$

Энергия взаимодействия также может получена как:

$$E = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 |\psi(0)|^2 \langle 0 | \vec{s} \cdot \vec{I} | 0 \rangle, \quad (34)$$

где нули в обкладках матричного элемента обозначают спиновые невозмущенные функции. Для 1s-АО  $|\psi(0)|^2 = 1/\pi a_0^3$ , энергия может быть переписана как:

$$E = -\frac{2}{3\pi a_0^3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \hbar^2 m_s m_I. \quad (35)$$

Между ядрами также существует спин-спиновое взаимодействие. Механизмов, приводящих к данным взаимодействиям, существует несколько. Один из них есть прямой механизм – взаимодействие между магнитными диполями ядер, который в подвижных средах после усреднения энергии равен нулю. Имеются также не прямые взаимодействия, которые вовлекают сверхтонкие взаимодействия с электронами. К примеру, такое взаимодействие приводит к тому, что различная ориентация спина ядер в молекулах (водорода и воды) приводит к разной энергии. Эти механизмы подробно здесь не рассматриваются.

В программных пакетах в основном выполняется вычисление матричных элементов спин-спиновых взаимодействий электронов между собой и их с ядрами, включая и контактный механизм Ферми. К примеру, в такой программе как Gaussian-09.

## 10. Фотофизические характеристики

При облучении электромагнитным излучением молекула может поглотить фотон и перейти в возбужденное электронное состояние. После этого, возбужденная электронная энергия может быть деактивирована по различным деактивационным каналам. Есть как внутримолекулярные каналы, так и межмолекулярные. К примеру, возбужденная электронная энергия может быть деактивирована в процессе переноса энергии на молекулы растворителя и т.д. В разработке оптических материалов важную роль играет знание о внутримолекулярных деактивационных процессах. Это, во-первых, радиационные процессы, в которых возбужденная энергия переходит снова в излучаемый фотон. Во-вторых, безызлучательные деактивационные процессы. Вместе они называются фотофизическими процессами и частично были рассмотрены во второй части данного пособия. Сейчас рассмотрим их детально.

Пусть молекула поглотила фотон и перешла в одно из возбужденных электронных состояний. Допустим, она перешла в первое возбужденное электронное синглетное состояние  $S_1$ . Из этого состояния молекула может излучить фотон с энергией  $E(S_1 \rightarrow S_0)$  и перейти в основное электронное состояние. Такой радиационный процесс имеет определенное время жизни, которое можно вычислить, зная дипольный момент перехода между этими состояниями и данную энергию. Типичные времена жизни радиационного процесса измеряются от  $10^{-10}$  с до  $10^{-7}$  с. Молекула также может перейти из  $S_1$  в  $S_0$  вследствие взаимодействия между их колебательными состояниями или неадиабатического взаимодействия между  $S_1$  и  $S_0$ . Такой процесс называется внутренней конверсией и имеет время жизни порядка  $10^{-11}$ – $10^{-8}$  с. Вероятность такого процесса пропорциональна  $\langle \psi(S_1) | \hat{\Lambda} | \psi(S_0) \rangle^2 / (E_{S_1} - E_{S_0})$ , где  $\hat{\Lambda}$  – оператор неадиабатического взаимодействия, а в обкладках матричного элемента находятся волновые функции данных состояний. Обычно энергетическая щель между возбужденными электронными состояниями намного меньше, чем между  $S_1$  и  $S_0$ . Это приводит к тому, что молекулы из возбужденных синглетных электронных состояний быстро «скатываются» по каналу внутренней конверсии в  $S_1$ . Поэтому обычно молекулы излучают фотоны из электронного состояния  $S_1$ . В этом случае говорят, что фотофизика молекулы подчиняется правилу Каша. Конечно, есть исключения. Еще одним безызлучательным каналом является интеркомбинационная конверсия между электронными состояниями разной мультиплетности. Такой переход возможен вследствие спин-орбитального взаимодействия электронов в молекуле. К примеру, из  $S_1$  молекула может перейти в  $T_1$ . В первом порядке теории возмущений такой процесс пропорционален  $\langle \psi(S_1) | \hat{H}_{SO} | \psi(T_1) \rangle^2 / (E_{S_1} - E_{T_1})$ . Он называется интеркомбинационной конверсией. Типичное время его жизни для органических молекул составляет  $10^{-10}$ – $10^{-8}$  с. При введении тяжелого атома в молекулу спин-орбитальное взаимодействие резко возрастает и такой процесс становится более эффективным, и в молекуле заселяются и триплетные электронные состояния. При заселении  $T_1$  молекула также может перейти в  $S_0$  и при этом излучить фотон. Такой процесс осуществляется главным образом за счет спин-орбитального взаимодействия между этими состояниями. Он называется фосфоресценцией. Этот процесс более медленный и имеет время жизни для органических молекул порядка  $10^{-6}$  – 1 с.

Конкуренция выше отмеченных процессов приводит к определенным излучательным свойствам молекулы. Там, где доминируют излучательные процессы, молекулы

хорошо излучают или люминесцируют. Для количественной характеристики люминесцентных свойств молекул вводят величину называемой квантовый выход. Он показывает долю излучательного процесса по отношению ко всем деактивационным процессам.

Вычисления времен жизни фотофизических процессов является одной из важных задач спектроскопии и в тоже время сложной проблемой квантовой химии. Сложность составляет в основном вычисление матричных элементов операторов возмущения. Матричные элементы спин-орбитального взаимодействия могут быть вычислены в программных пакетах, таких как Gamess-US, как для больших, так и для маленьких молекул на уровне теории *ab initio*. Основная проблема сейчас связана с вычислением оператора неадиабатического взаимодействия для оценки вероятности внутренней конверсии. Хотя данная процедура доступна в таких программах как GAMESS-US, вычисления могут быть проведены только для малых молекул.

## 11. Общие выводы

В данном учебном пособии были рассмотрены только выборочно несколько примеров использования методов квантовой химии. Кроме того были даны комментарии и общее описание современной ситуации в области расчетов определенных спектроскопических свойств молекул. Из всего изложенного следует, что в настоящее время моделирование свойств молекул, связанных с электронным движением доступно на уровне *ab initio* теории даже для больших молекул (более 50-70 атомов). Однако, моделирование ядерной динамики вызывает до сих пор большие проблемы. Поэтому в этой области, как правило, используются гибридные методы, основанные на полуэмпирических моделях. В целом можно отметить, что квантово-химическое моделирование развивалось с 70-х годов, когда были широко распространены полуэмпирические методы, которые не рассмотрены в данной работе. В 90-х годах с учетом развития вычислительных машин квантовые химики в основном применяли теорию функционала плотности для моделирования электронных свойств молекул. Начиная с 2000-х годов широко стали использоваться и *ab initio* методы, которые сейчас несложно использовать и для больших молекул. Эти методы используются не только в спектроскопии, но также и в моделировании химических реакций, в термодинамике и т.д.

*Учебное издание*

**ВАЛИЕВ Рашид Ринатович**

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ  
В СПЕКТРОСКОПИИ**

**Учебное пособие**

*Издание подготовлено в авторской редакции*

Оригинал-макет А.И. Лелююр  
Дизайн обложки Л.Д. Кривцова

Подписано к печати 05.02.2017 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.  
Усл. печ. л. 18.  
Тираж 70 экз. Заказ № 2904.

Отпечатано на оборудовании  
Издательского Дома  
Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Тел. 8+(382-2)–52-98-49  
Сайт: <http://publish.tsu.ru>  
E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-678-4



9 785946 216784