

Аннотация

Эта книга рассказывает о самом сокровенном в мире химии: о том, как понимать, объяснять и предсказывать химические процессы на фундаментальном (атомно-молекулярном) уровне. Начиная с самых базовых вопросов (по каким законам живут молекулярные системы), в процессе изучения мы перейдём к более сложным приближениям и моделям, которые используются современными физико-химиками в своих исследованиях. Эта книга представляет собой сборник must know методов, которые помогут понять как правильно поставить вопрос о моделировании химических явлений, и как найти метод решения поставленных проблем (или осознать, что за приемлемое время это сделать нельзя).

Мы рассмотрим виды молекулярных движений, квантово-химические методы (пост-Хатри-Фоковские методы и теорию функционала плотности), разберём во всех деталях модель жёсткого ротатора – гармонического осциллятора, являющуюся основанием большей части вычислительной термохимии, познакомимся с методами молекулярной динамики, вычислением термодинамических и кинетических параметров реакций, и конечно же поговорим о том, что же такое спектроскопия.

Книга рассчитана на студентов/аспирантов химических и физических факультетов, освоивших математический анализ, линейную алгебру и дифференциальные уравнения.

Оглавление

Введение	5
Disclaimer	7
Используемые обозначения	9
Список математических обозначений	9
Аббревиатуры	11
Термины	12
Единицы измерения СИ	13
1 Степени свободы молекулы	14
1.1. Разделение движений ядер и электронов	14
1.1.1. Молекулярный гамильтониан: что это и с чем его едят? .	14
1.1.2. Атомная система единиц	16
1.1.3. Адиабатическое представление	18
1.1.4. Приближение Борна–Оппенгеймера	21
1.2. Разделение ядерных степеней свободы	28
1.2.1. Отделение поступательного движения, или переход в ла- бораторную систему координат	30
1.2.2. Отделение вращательного движения, или переход в мо- лекулярную систему координат	31
1.3. Условия разделения поступательного, вращательного и колеба- тельных движений молекулы	32
1.3.1. Итог	35
1.4. Характеристики различных движений в молекулах	35
1.5. Литература к главе	40
2 Как устроена квантовая химия с точки зрения обывателя	41
2.1. Что такое “Квантовая химия”?	41

2.2.	Полтора землекопа, или две с половиной парадигмы квантовой химии	42
2.3.	Особые точки на поверхностях потенциальной энергии	46
2.4.	Внутренние координаты молекулы	49
2.5.	Литература к главе	51
3	Волновая механика электронов (метод WFT)	52
3.1.	Приближение независимых электронов	52
3.1.1.	Спин электрона	52
3.1.2.	Принцип Паули и определитель Слейтера	59
3.1.3.	Правила Слейтера	64
3.1.4.	Метод Хартри-Фока	74
3.1.5.	Уравнения Хартри-Фока	75
3.1.6.	Как решать уравнения HF	80
3.1.7.	Вариации и сорта метода HF	83
3.1.8.	Мультиплетность	85
3.1.9.	Теорема Купманса	92
3.2.	За пределами Хартри-Фока	97
3.2.1.	Что такое электронная корреляция?	97
3.2.2.	Общая идея пост-Хартри-Фоковских методов	99
3.2.3.	Метод конфигурационного взаимодействия (CI)	102
3.2.4.	Теория возмущений Мёллера-Плессета (MP)	105
3.2.5.	Метод связанных кластеров (CC)	109
3.3.	Литература к главе	110
4	Знакомьтесь, Теория Функционала Плотности, для друзей – DFT	113
4.1.	Что такое электронная плотность?	113
4.2.	Теоремы Хоэнберга-Кона	115
4.2.1.	Введение	115
4.2.2.	Первая теорема Хоэнберга - Кона	115
4.2.3.	Вторая теорема Хоэнберга - Кона	118
4.3.	Метод Кона-Шэма	118
4.4.	Лестница Иакова функционалов DFT	123
4.5.	Литература к главе	127
5	Базисные наборы	128
5.1.	Зачем нужны базисы?	128

5.2.	Вычислительная стоимость квантово-химических методов	129
5.3.	Приближение МО ЛКАО	131
5.3.1.	Орбитали слейтеровского типа	131
5.3.2.	Гауссовы орбитали	137
5.3.3.	Экстраполяция к полному базисному набору (CBS)	140
5.3.4.	Ошибка суперпозиции базиса (BSSE)	141
5.4.	Пара слов о плосковолновых базисах	143
5.5.	Литература к главе	145
6	Симметрия и молекулы	146
6.1.	Теория групп: язык симметрии	146
6.1.1.	Введение: можем ли мы чувствовать симметрию?	146
6.1.2.	Введение в теорию групп	147
6.1.3.	Точечные группы симметрии	149
6.2.	Немного о теории представлений групп	158
6.2.1.	Что такое представление группы?	158
6.2.2.	Неприводимые представления	161
6.2.3.	Проекторы на представления	163
6.3.	Правило обращения интегралов в ноль	164
6.4.	Ядерные движения как представления групп симметрии	167
6.4.1.	Симметрия поступательного движения центра масс	168
6.4.2.	Симметрия вращения молекулы как целого	170
6.4.3.	Полная симметрия всех движений ядер	175
6.4.4.	Колебательное представление молекулы	179
6.5.	Пример пользы от симметрии: тайная жизнь иона H_3^+	180
6.5.1.	Вступление + оффтоп об использовании симметрии в теоретической химии	180
6.5.2.	Определение группы симметрии	181
6.5.3.	Симметрия в задаче о состояниях электронов	184
6.5.4.	Симметрия в задаче о колебаниях ядер	193
6.6.	Литература к главе	198
	Заключение	200
	Список литературы	205

Введение

*Лишь одно в моём кармане -
беспонтовый пирожок
Каждый из нас -
беспонтовый пирожок*

*ГрОб о структуре научного знания и
научных сотрудниках*

Дорогой Читатель, спасибо, за открытие этой книги. Это вторая часть тетралогии, посвящённой изучению теоретической химии, или по крайней мере некой произвольной части того, что она представляла из себя на конец 2019-го – начало 2020-го годов нашей эры.

Ответы на вопросы “Что?” = “Что я могу найти в этой тетралогии?”, “Зачем?” = “Зачем эта тетралогия вообще была написана?”, а “Почему?” = “Почему она написана в таком отвратительном стиле?” можно найти во введении к первой части. Здесь же я хотел бы рассказать о том, что можно искать именно в этой части, посвящённой квантовой химии.

Так сложилось, что на Химфаке МГУ, где я учился, квантовой химией называют решение задачи об электронном строении молекул. Этому посвящена будет только часть данной книги. Остальной же текст повествует о том, почему мы вообще интересуемся состоянием чисто электронов, т.е. о разделении степеней свободы молекулы, и в частности о приближении Борна-Оппенгеймера, и о том, что традиционно встречается во всех книгах по квантовой химии: о симметрии и о её химических приложениях.

В частях, посвящённых самой квантовой химии, мы будем ориентироваться на расчётные методы, которые называют black box методами, или методами типа чёрного ящика. Суть их заключается в следующем (см. рис. 1): мы берём интересующую нас молекулярную систему и загружаем базовую информацию о ней в компьютер, будто бы в чёрный ящик, далее нажимаем на кнопку “сделать всё хорошо”, ждём некоторое время, пока алгоритмы этой чёрной коробочки делают какую-то МАГИЮ, а на выходе получаем ответ искомой

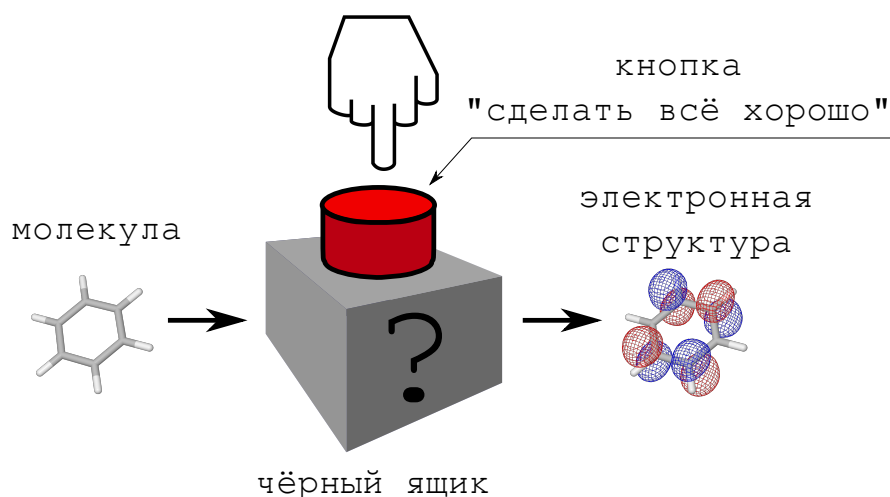


Рис. 1 *Black box методы с точки зрения обывателя.*

задачи. К сожалению, магия чёрного ящика на момент написания книги не всесильна, поэтому мы будем ориентироваться на основной класс задач: поиск основного электронного состояния, который заведомо под силу методам black box.

К сожалению, я должен предупредить, что наиболее современные методы, тенденции и веяния не будут рассматриваться в этом **учебном пособии**, аналогично тому, как это не делается в других. Связано это со структурой научного знания, т.к. в Науке существует негласная иерархия источников информации. Рассмотрим её на примере хлебобулочных изделий.

- Наинизший уровень доверия – это тезисы докладов, сообщения на конференциях и т.д. Это самые сырые пирожки, которые особо не модерируются, ибо тогда конференции лишатся вкусных срачей между учёными умами в докладах бывают свежие и интересные идеи, которые можно енокойно-стырить не следует давить на начальной стадии, чтобы получались новые результаты.¹
- Следующий уровень доверия – это исследовательские статьи и сообщения в журналах.² Данные информационные источники выдерживают минимальный, но достаточно мощный, уровень фильтрации, процесс рецензирования специалистами (peer review), и при этом содержат свежую информацию, так что это готовые научные пирожки, с пылу с жа-

¹На самом деле в кулуарах конференций за бокалом пива/вина озвучиваются вообще самые свежие и смелые идеи, но это неформальный уровень науки, о котором не остаётся достаточного количества документальных свидетельств.

²Промежуточную стадию препринтов мы опускаем.

ру. Но несмотря на в целом хороший уровень достоверности, статьи это не финальная инстанция научного знания, т.к. бывают что случаются ошибки, неправильные интерпретации, или же через фильтр просачивается откровенная фигня. Исправляются эти ошибки путём написания новых статей, критических ответов/комментариев к статьям, или (в самых паталогических случаях), отзывами статьи, что означает официальное признание ошибки журнала в публикации.

- Когда горячие пирожки остывают, их можно свалить в одну корзину и смять о один большой мегапирожок. Это т.н. обзоры, метаобзоры (обзоры обзоров) и монографии. Крупные специалисты в некоторой области запасаются терпением и ЛСД, обзирают доступные результаты на уровне статей и обзоров, и выдают сжатое изложение состояния области в виде мегастатьи (обзора) или книги (монографии). Этот уровень информации представляет собой стабильный бэкап некоторой области, когда в ней накопился критический уровень нового знания.
- И только когда мегапирожок превращается в мегасухарь, от которого отвалилась вся грязь и шелуха, это знание размягчается в крови преподавателей, которые взбираются на вершину мегасухаря, чтобы создать учебники по данной области знания. Информация перерабатывается, переконпонуется и в результате получается мягкая тюря,³ которой можно кормить голодных до знания студентов.

Естественно, переход научного знания на следующий этап – времязатратный процесс, поэтому разрыв между современным состоянием науки и тем, что написано в учебниках, достаточно большой. Поэтому надеюсь на понимания читателя за недостаточно современный уровень информации.

Disclaimer

Ну и куда же без дисклеймера. Предупреждаю:

³Тюря — традиционное блюдо русской кухни, представляющее собой холодный хлебный суп: нарезанный хлеб, сухари или корки, покрошенные в воду, молоко или квас, как правило сдобренные небольшим количеством постного масла и соли; хлебная крошка, иногда с луком. В качестве основы может использоваться практически любая доступная жидкость, пригодная к употреблению в холодном виде, так как основным отличием тюри от большинства других хлебных супов является то, что она готовится и подаётся без термической обработки. Скопировано с Википедии (<https://ru.wikipedia.org/wiki/\T2A\CYRT\T2A\cyryu\T2A\cyrr\T2A\cyrya>).

- от этой книги у трушных математиков польются кровь из глаз и потоки мата из ротового отверстия,
- люди, с чувством литературного прекрасного будут креститься на каждой странице.

Я Вас предупредил. Но при этом очень рекомендую это всё к прочтению: я же старался...

Используемые обозначения

Список математических обозначений

- $\text{const}(a)$ – постоянная (константа) относительно параметра a .
- Векторы (столбцы) будут обозначаться жирным шрифтом:⁴

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^\dagger$$

Нулевой вектор тогда будет $\mathbf{0} = (0, 0, \dots, 0)^\dagger$.

- Матрицы будут обозначаться особым курсивом (\mathcal{A}).
- Диагональные матрицы с элементами $a_1, a_2, \dots, a_k, \dots$ на диагонали ($A_{kk} = a_k$) будут обозначаться как $\mathcal{A} = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)$.
- Единичная матрица $\text{diag}(1, 1, 1, \dots)$ будет обозначаться как \mathcal{E} .
- Нулевая матрица (полностью заполненная нулями) будет обозначаться как \mathcal{O} .
- Векторное произведение векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} записывается как $[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$.
- Операторы будут обозначаться крышечкой сверху (\hat{A}).
- Поскольку транспонирование вектора или матрицы – это частный случай сопряжения (транспонирования и замены всех компонент на комплексно-сопряжённые), то для всего подобного мы будем использовать обозначение \dagger ⁵ ($\mathbf{a}^\dagger, \mathcal{A}^\dagger$). Сопряжённые операторы будем также обозначать этим символом (\hat{A}^\dagger).

⁴Про знак транспонирования “ \dagger ” см. ниже.

⁵Терпеть не могу букву “т” в математических обозначениях.

- $\hat{1}$ – единичный оператор.
- $\hat{0}$ – нулевой оператор.
- Обратный оператор для \hat{A} – это \hat{A}^{-1} .
- Верхней точкой будет обозначаться производная по времени $\dot{a} = \frac{da}{dt}$. Аналогично, двумя точками – вторая производная по времени $\ddot{a} = \frac{d^2a}{dt^2}$.
- $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$ – векторный оператор набла.
- i – мнимая единица ($i^2 = -1$).
- Re и Im – действительная и мнимая части комплексного числа (для $c = (a + ib) \in \mathbb{C}$, $a, b \in \mathbb{R}$ $\text{Re}(c) = a$ и $\text{Im}(c) = b$)
- Верхний индекс в виде астериска будет обозначать комплексное сопряжение, т.е. для комплексного числа $(a + ib) \in \mathbb{C}$ ($a, b \in \mathbb{R}$) сопряжённым будет $(a + ib)^* = a - ib$.
- \dim – размерность (от “dimension”).
- $\langle a, b \rangle$ – скалярное произведение векторов или функций a, b .
- $\langle A \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) величины A .
- Ортогональность будет обозначаться верхним индексом \perp (A^\perp).
- $\text{tr}(\mathcal{A}) = \sum_i A_{ii}$ – след (сумма диагональных элементов) матрицы \mathcal{A} , состоящей из элементов A_{ij} .
- $\{a_k|B\}_k$ – множество элементов a_k , пронумерованных индексом k при том, что для каждого элемента верно утверждение B .
- $\langle \psi | \times \left| \hat{A}\phi \rightarrow \langle \psi, \hat{A}\phi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{A}\phi d\mathbf{x}$ – домножение слева на комплексно-сопряжённую функцию ψ и интегрирование по её координатам.
- Группы будут обозначаться швабским шрифтом (\mathfrak{G}).
- Определитель матрицы \mathcal{A} будет обозначаться как $\det(\mathcal{A})$.
- $N! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (N - 1) \cdot N$ – факториал.

- $\det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\} = \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \dots & \varphi_1(\xi_{N_e}) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \dots & \varphi_2(\xi_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\xi_1) & \varphi_{N_e}(\xi_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) \end{pmatrix}$ – определитель Слейтера.

Аббревиатуры

- имхо – от церковноанглийского “in my humble opinion”, “по моему скромному мнению”.
- ХЗ – Хунд⁶ это Знает.
- НЁХ – триграмматон, суть которого рекурсивно выражается через него же. Это обозначение чего-то непонятного и неосознаваемого.
- ИСО – инерциальные системы отсчёта.
- НКБШ – неравенство Коши – Буняковского – Шварца.
- КО – Капитан Очевидность.
- БО – Борн – Оппенгеймер(а) (приближение).
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии.
- АО – атомная орбиталь.
- МО – молекулярная орбиталь.
- ЛСК – лабораторная система координат.
- МСК – молекулярная система координат.
- WFT – wavefunction theory.
- ХФ/НФ – (метод) Хартри – Фока/Hartree – Fock.
- МР – Moller-Plesset, теория возмущений Мёллера – Плессета).
- КВ/CI – конфигурационное взаимодействие/configuration interaction.

⁶Фридрих Хунд (1896 – 1997), один из создателей квантовой химии, наиболее известен по правилу заполнения электронных оболочек имени себя.

- CC – coupled clusters, связанные кластеры.
- DFT/ТФП – density functional theory/теория функционала плотност.
- ХФР – (уравнения) Хартри – Фока – Рутана.
- ССП/SCF – самосогласованное поле/self-consistent field.
- RHF – restricted HF.
- ROHF – restricted open-shell HF.
- UHF – unrestricted HF.
- IP – ionization potential (потенциал ионизации).
- ВЗМО/НОМО – высшая занятая МО/highest occupied MO.
- EA – electronic affinity (сродство к электрону).
- НСМО/LUMO – низшая свободная МО/lowest unoccupied MO.
- KS – Kohn-Sham.
- LDA – local density approximation.
- GGA – generalized gradient approximation.
- МО ЛКАО – молекулярные орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей.
- STO – Slater type orbital (орбиталь слейтеровского типа).
- GTO – Gaussian type orbital (орбиталь гауссовского типа).
- CBS – complete basis set (полный базисный набор).
- BSSE – basis set superposition error (ошибка суперпозиции базисного набора).

Термины

- Дифур – дифференциальное уравнение.
- Линейка – в зависимости от контекста использования термина, линейная алгебра или инструмент измерения длины ч...его-нибудь.

Единицы измерения СИ

Международная система единиц (СИ) – система единиц, основанная на Международной системе величин, вместе с наименованиями и обозначениями, а также набором приставок и их наименованиями и обозначениями вместе с правилами их применения, принятая Генеральной конференцией по мерам и весам (CGPM).

Международный словарь по метрологии Менделеева and метрологии. [2010]

- кг – килограмм (единица измерения массы);
- м – метр (единица измерения расстояния);
- с – секунда (единица измерения времени);
- Н = кг · м/с² – ньютон (единица измерения силы);
- Дж = кг · м²/с² – джоуль (единица измерения энергии);
- Па = $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ – паскаль (единица измерения давления);
- К = Дж/ $k_{\text{В}}$ – кельвин (единица измерения температуры), где $k_{\text{В}}$ = $1.380649 \cdot 10^{-23}$ [Дж/К] – постоянная Больцмана;⁷
- Кл – кулон (единица электрического заряда).
- Гц = с⁻¹ – герц (единица частоты).

⁷СЕПУЛЬКИ — важный элемент цивилизации ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕПУЛЬКАРИИ.

Глава 1

Степени свободы молекулы

1.1. Разделение движений ядер и электронов

1.1.1. Молекулярный гамильтониан: что это и с чем его едят?

Теоретическая химия изучает разные виды частиц: атомы, молекулы, ионы, радикалы и т.д., иными словами молекулярные системы. Все они состоят из положительно заряженных ядер¹ и отрицательно заряженных электронов. Все эти частицы маленькие, лёгкие, и поэтому подчиняются квантовой механике. Значит, чтобы корректно описать их жизнь, необходим гамильтониан \hat{H} , оператор энергии системы.

И ядра и электроны движутся, значит в гамильтониане должен быть оператор кинетической энергии. В общем случае для одной частицы в декартовых координатах он записывается как

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2,$$

где $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ ² и m оператор импульса и масса частицы. Все электроны имеют одинаковую массу $m_e = 9.10938356 \times 10^{-31}$ кг, поэтому для них кинетическая энергия будет иметь вид:³

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2,$$

¹Тот факт, что ядра сами состоят из каких-то ещё частиц, нам, не очень важен, поскольку внутренние частицы чаще всего мало влияют на химию.

² $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$ – это т.н. векторный оператор набла, состоящих из операторов взятия частных производных по координатам (x, y, z) .

³КО нам тонко намекает, что нижний индекс “e” берётся из “electron” (электрон).

где N_e – число электронов в системе. Ядра разных химических элементов будут иметь разные массы.⁴ Мало того, даже в случае одного химического элемента массы могут быть не совпадающие, если на руках у нас есть разные изотопы. Поэтому нам безопаснее будет приписать каждому ядру под номером α его собственную массу, M_α . В результате кинетическая энергия ядер запишется как:⁵

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 ,$$

N_n – число ядер в системе.

Сам же характер движения частиц должен определяться видом потенциальной энергии. Каждый электрон заряжен отрицательно и имеет заряд $q_e = -1.60217662 \times 10^{-19}$ Кл, ядра же все имеют положительные заряды $Z = |q_e| \cdot \tilde{Z}$, где \tilde{Z} – порядковый номер элемента в периодической таблице Менделеева, равный числу протонов в ядре данного химического элемента. Заряженные частицы в вакууме с зарядами Q_1 и Q_2 взаимодействуют друг с другом по закону Кулона:

$$V(r) = \frac{kQ_1Q_2}{r_{12}} ,$$

где $k = 8987551788.7$ [Н · м² · Кл⁻²] – кулоновская постоянная,⁶ а $r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ – расстояние между первой и второй частицей, имеющих координаты $\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)^\dagger$ и $\mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2)^\dagger$, соответственно. В случае N частиц с зарядами Q_1, Q_2, \dots, Q_N , потенциальная энергия их взаимодействия будет просто суммой взаимодействия между всеми **уникальными** парами частиц. Кулоновский потенциал этой системы можно записать в виде

$$V = \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{kQ_iQ_j}{r_{ij}}}_{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}} = \underbrace{\sum_{i=2}^N \sum_{j=0}^{i-1} \frac{kQ_iQ_j}{r_{ij}}}_{\sum_{i=1}^N \sum_{j<i}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{kQ_iQ_j}{r_{ij}} ,$$

где r_{ij} – расстояние между частицами с номерами i и j . Первые две записи проводят суммирование только по уникальным парам i и j , в то время, как

⁴Даже в тех случаях, когда два ядра разных элементов состоят из одного и того же числа протонов/нейтронов, чисто из-за разницы масс этих составляющих + из-за разницы энергий связи, полное совпадение масс двух ядер очень маловероятно. Например, масса изотопа калия 40 равна $m(^{40}\text{K}) = 39.963999$ а.е.м., а масса основного изотопа кальция, тоже 40, равна $m(^{40}\text{Ca}) = 39.962591$ а.е.м. Т.е. хоть в третьем знаке после запятой, но массы отличаются.

⁵Нижний индекс “n” обозначает “nucleus” (ядро).

⁶Она связана с электрической постоянной ϵ_0 как $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

третья учитывает каждую пару дважды, после чего вводится поправка $1/2$, убирающая этот переучёт. Но в итоге мы можем использовать любую из этих форм записи.

Если частицы разноимённо заряжены,⁷ то частицам выгоднее будет находиться как можно ближе друг к другу, а если наоборот, то как можно дальше. Это означает, что разноимённые заряды притягиваются, а одноимённые отталкиваются. Поэтому ядра отталкиваются от ядер, электроны – от электронов, но вот ядра и электроны тянутся друг к другу. В итоге все парные кулоновские взаимодействия ядер и электронов можно сгруппировать в три оператора:

- межъядерного (nn) отталкивания:

$$V_{nn} = k \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{\beta < \alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} ,$$

- межэлектронного (ee) отталкивания:

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{k q_e^2}{r_{ij}}$$

- и притяжения электронов к ядрам (en):

$$V_{en} = - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{k |q_e| Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} .$$

В первом приближении, кроме перечисленного выше, больше ничего в системе не происходит, поэтому сложив все пять вкладов в энергию молекулы, мы получим **молекулярный гамильтониан**:

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} . \quad (1.1)$$

А раз у нас есть гамильтониан, значит есть с чем работать!

1.1.2. Атомная система единиц

В разных физических задачах удобно использовать разные единицы измерения (для экономии сил и чернил). Главная идея физических величин –

⁷Т.е. $Q_1 > 0$, а $Q_2 < 0$ и наоборот.

использовать такие эталоны для единиц измерения, чтобы формулы выглядели как можно менее страшно, и чтобы при численных расчётах реальных систем получались не очень большие и не очень маленькие числа.

Международная система единиц СИ изначально была заточена на описание нашего каждодневного мира: наш рост порядка единицы длины, пиво мы пьём в массах порядка единицы массы, а единица энергии – это примерно тот избыток энергии, что мы получим от кинутного в нас кирпича. Логично, что для микроскопического молекулярного мира СИ не является удобной системой единиц. Поэтому для неё была создана т.н. **атомная система единиц**. В ней приняты за единицу следующие величины.

- $|q_e| \stackrel{def}{=} 1$ – модуль заряда электрона ($|q_e| = 1.60219 \cdot 10^{-19}$ Кл в СИ),
- $\hbar \stackrel{def}{=} 1$ – приведённая постоянная Планка ($\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34}$ Дж·с в СИ),
- $m_e \stackrel{def}{=} 1$ – масса электрона ($m_e = 9.10953 \cdot 10^{-31}$ кг в СИ).
- Помимо этого, кулоновская постоянная $k = 8.987552 \cdot 10^9$ Н·м²/Кл² тоже выбирается равной единице, поэтому закон Кулона в атомной системе единиц приобретает вид $V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r_{12}}$, где Q – заряды в атомных единицах.

Из подобного выбора единиц ВНЕЗАПНО оказывается, что:

- единицей длины оказывается т.н. радиус боровской орбиты⁸ $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e q_e^2} = 0.52918 \text{ \AA}$,⁹
- единицей энергии оказывается величина потенциальной энергии в основном состоянии атома водорода, гордо именуемая “Хартри” (Ха, или E_h), $E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{m_e q_e^4}{\hbar^2} = 4.3598 \cdot 10^{-18}$ Дж;
- единицей времени оказывается величина $\tau = \frac{\hbar^2}{m_e q_e^4} = 2.4189 \cdot 10^{-17}$ с, которая никак не называется.

В результате такого выбора эталонов, молекулярный гамильтониан (ур. 1.1) приобретает няшный вид :



⁸Радиус первой стабильной орбиты электрона в старой квантовой механике.

⁹Ангстрем это $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{\hat{T}_{\text{n}}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_{\text{e}}} + \underbrace{\sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{\text{ee}}} + \underbrace{\left(- \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} \right)}_{V_{\text{en}}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}}}_{V_{\text{nn}}}, \quad (1.2)$$

где Z теперь обозначает номер элемента в Периодической Таблице Д.И. Менделеева.

Несмотря на всё удобство атомной системы единиц, мы постараемся её не использовать в повествовании, т.к. ~~продав душу этому дьяволу, очень сложно вернуть её назад~~ в случае необходимости перевода в другие единицы измерения обратный переход может быть достаточно сложным.

1.1.3. Адиабатическое представление

У нас есть молекулярный гамильтониан (ур. 1.1), и, чтобы узнать как живёт молекула, надо мыслить как молекула, иными словами надо решать стационарное уравнение Шрёдингера на состояния молекулярной системы:

$$\hat{H}_{\text{mol}} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (1.3)$$

где Ψ – волновая функция молекулярной системы, зависящая от $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})$ и $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_n})$ (координат всех N_e электронов и N_n ядер), а E , очевидно, энергия соответствующего состояния. Конечно, решать эту задачу для системы размером чуть больше гелия – это ещё тот кошмар. Поэтому, по всей видимости, надо искать обходные пути. Макс Борн и Роберт Оппенгеймер¹⁰ заметили,¹¹ что ядра существенно тяжелее, чем электроны.¹² Тогда, $\hat{T}_{\text{n}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\alpha} \frac{m_e}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2$, при этом $\frac{m_e}{M_{\alpha}} < 10^{-3}$. Логично предположить, что для электронов \hat{T}_{n} будет являться малым возмущением по сравнению с \hat{T}_{e} . Поэтому этот член решили выкинуть. Но вот беда, координаты ядер \mathbf{R} то остались в V_{en} и V_{nn} , поэтому решили их “заморозить”, т.е. считать,

¹⁰ Да, тот самый “батьа атомной бомбы”.

¹¹ В работе [Born and Oppenheimer \[1927\]](#).

¹² Протон в 1836.2, а нейтрон в 1838.7 раз тяжелее электрона, а ядра тяжелее электрона примерно в $1823 \times \tilde{M}$ раз, где \tilde{M} – масса изотопа в атомных единицах массы, примерно равная сумме чисел протонов и нейтронов эти ядра составляющие.

что ядра стоят на месте. В результате у нас остался огрызок

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_i \sum_{j<i} \frac{kq_e^2}{r_{ij}}}_{V_{ee}} + \underbrace{\left(- \sum_i \sum_{\alpha} \frac{kq_e Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}} \right)}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{kZ_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}}_{V_{nn}}, \quad (1.4)$$

параметрически зависящий от \mathbf{R} . Это гордо называли **электронным гамильтонианом** и для него немедленно сформулировалась **электронная задача**:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R})\Phi(\mathbf{r}|\mathbf{R}), \quad (1.5)$$

где Φ – электронная волновая функция, E_e – электронная энергия, а запись $\Phi(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ означает, что функция Φ зависит явно от координат \mathbf{r} и параметрически от \mathbf{R} .

Решив эту задачу мы находим набор собственных функций – собственных значений $\{\Phi_m, E_{e,m}\}_m$, зависящий от координат ядер \mathbf{R} .¹³ По построению очевидно, что этот набор представляет собой **все возможные электронные состояния системы**. Будем считать, что полученные функции при нахождении мы отнормировали $\langle \Phi_m, \Phi_n \rangle = \delta_{mn}$. Так вот, почему бы не разложить нашу искомую функцию Ψ по получившемуся набору функций?

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\Phi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}), \quad (1.6)$$

где $\chi_m(\mathbf{R})$ – коэффициенты этого ряда Фурье. Теперь, подставим это представление в задачу о молекулярных состояниях (ур. 1.3), домножим слева на Φ_k^* и проинтегрируем по электронным переменным:

$$\langle \Phi_k | \times \left| \hat{H}_{\text{mol}} \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\Phi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E \sum_m \chi_m(\mathbf{R})\Phi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \right. .$$

Для начала разберёмся с правой частью уравнения:

$$\langle \Phi_k, E \sum_m \chi_m \Phi_m \rangle_e = E \sum_m \underbrace{\langle \Phi_k, \Phi_m \rangle}_{\delta_{km}} \chi_m = E \chi_k .$$

Для того же, чтобы работать с левой частью, будем использовать представление $\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_n + \hat{H}_e$, очевидно, вытекающее из определения \hat{H}_e (ур. 1.4).

¹³Считаем, что непрерывного спектра у нас или нет, или он очень далеко, что мы можем его проигнорировать, а иначе в дальнейшем все суммы по m надо будет заменить на интегрирование по некоторой переменной.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_k, \underbrace{(\hat{T}_n + \hat{H}_e)}_{\hat{H}_{\text{mol}}} \sum_m \chi_m \Phi_m \rangle_e &= \sum_m \langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_m \Phi_m \rangle_e + \sum_m \overbrace{\langle \Phi_k, \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e}^{E_{e,m} \delta_{km}} \chi_m = \\
&= \sum_m \langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_m \Phi_m \rangle_e + E_{e,k} \chi_k = \langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_k \Phi_k \rangle_e + E_{e,k} \chi_k + \sum_{m \neq k} \langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_m \Phi_m \rangle_e .
\end{aligned} \tag{1.7}$$

Таким образом, нам остаётся разобраться с интегралами вида $\langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_m \Phi_m \rangle_e$. Поскольку обе функции χ_m и Φ_m зависят от ядерных координат, то оператор кинетической энергии ядер $\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2$ (см. ур. 1.1) действует на обе эти функции. Поскольку, $\nabla_\alpha^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2}$, то рассматриваемый оператор это просто сумма вторых производных по всем координатам ядер, поэтому достаточно рассмотреть результат действия одной из этих производных на произведение χ_m и Φ_m :

$$\frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} \chi_m \Phi_m = \Phi_m \frac{\partial^2 \chi_m}{\partial X_\alpha^2} + 2 \frac{\partial \chi_m}{\partial X_\alpha} \frac{\partial \Phi_m}{\partial X_\alpha} + \chi_m \frac{\partial^2 \Phi_m}{\partial X_\alpha^2} ,$$

как завещал нам дедушка Ленин Лейбниц. Следовательно,

$$\hat{T}_n \chi_m \Phi_m = \Phi_m (\hat{T}_n \chi_m) - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{M_\alpha} (\nabla_\alpha \chi_m) (\nabla_\alpha \Phi_m) + \chi_m (\hat{T}_n \Phi_m)$$

и

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_k, \hat{T}_n \chi_m \Phi_m \rangle_e &= \\
&= \underbrace{\langle \Phi_k, \Phi_m \rangle_e}_{\delta_{km}} \hat{T}_n \chi_m - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{M_\alpha} \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e (\nabla_\alpha \chi_m) + \langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_m \rangle_e \chi_m = \\
&= - \sum_\alpha \frac{\hbar^2}{M_\alpha} \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e (\nabla_\alpha \chi_m) + \langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_m \rangle_e \chi_m .
\end{aligned}$$

Начнём разбираться с полученным кошмаром с самого простого, посмотрим на интегральчик $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e$ поподробнее. Разберём его при помощи приёма бей-лежащего дифференцирования единицы. По нашему определению (см. предположения для представления в ур. 1.6) $\langle \Phi_k, \Phi_k \rangle_e = 1$, поэтому, очевидно, что если мы продифференцируем этот интеграл, то получим $\nabla_\alpha \langle \Phi_k, \Phi_k \rangle_e = \langle \nabla_\alpha \Phi_k, \Phi_k \rangle_e + \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e = \nabla_\alpha 1 = 0$. При этом, в случае действительных функций Φ_k , интеграл $\langle \nabla_\alpha \Phi_k, \Phi_k \rangle_e = \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e$, из чего неминуемо следует, что $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e = 0$. Но, поскольку гамильтониан \hat{H}_e , откуда Φ_k возникли,

является эрмитовым, то мы **всегда** можем выбрать наши функции действительными.¹⁴ Так дальше мы будем и считать, чтобы $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e = 0$.¹⁵

Таким образом, в результате использованной выше тёмной магии, мы представили изначальное уравнение 1.3 (за счёт выбора представления для Ψ в форме 1.6) в виде:

$$\left(\hat{T}_n + E_{e,k}(\mathbf{R}) + \langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_k \rangle_e \right) \chi_k(\mathbf{R}) + \underbrace{\sum_{m \neq k} \left(\langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_m \rangle_e - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_{\alpha}} \langle \Phi_k, \nabla_{\alpha} \Phi_m \rangle_e \nabla_{\alpha} \right)}_{\hat{\Lambda}_{km}} \chi_m(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}) . \quad (1.8)$$

Это уравнение является **точной** переформулировкой изначальной задачи. Волновая функция вида 1.6 и уравнение для неё 1.8 называются “**адиабатическое представление**”. Наши коэффициенты ряда Фурье $\{\chi_k(\mathbf{R})\}_k$ при этом оказались волновыми функциями для ядер. Но эта система уравнений всё равно является чересчур сложной, за счёт операторов неадиабатической связи $\hat{\Lambda}_{km}$, из-за которых движения ядер в электронных состояниях зависят друг от друга. Поэтому нужно с этим как-то подрабаться...

1.1.4. Приближение Борна–Оппенгеймера

--Режим мечты: **On**--

Ох, как хорошо было бы да занулить все операторы $\hat{\Lambda}_{km}$ в уравнении 1.8, тогда бы наша сцепленная система уравнений адиабатического представления тут же распалась бы на кучу несвязанных, и это было бы крутью несусветной.

--Режим мечты: **Off**--

Но для этого необходимо, чтобы интегралы $\langle \Phi_k, \nabla_{\alpha} \Phi_m \rangle_e$ и $\langle \Phi_k, \nabla_{\alpha}^2 \Phi_m \rangle_e$ (составляющие $\langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_m \rangle_e$) были мааааленькими. Чтобы понять, когда это происходит, попробуем выразить эти интегралы в каком-то более удобоваримом виде. Начнём с более простого, первого, интеграла. Воспользуемся продолжением замечательного приёма, предложенного выше: ~~избивание мёртвого~~ дифференцирование нуля. Нам нужно рассмотреть только $m \neq k$ для которых $\langle \Phi_k, \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e = 0$ (см. ур. 1.7). Продифференцируем это равенство:

¹⁴Об этом было в первой книге.

¹⁵Впрочем, с действительными функциями действительно удобно работать.

$$\begin{aligned}
0 = \nabla_\alpha 0 &= \nabla_\alpha \langle \Phi_k, \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e = \\
&= \underbrace{\langle \nabla_\alpha \Phi_k, \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e}_{E_{e,m} \langle \nabla_\alpha \Phi_k, \Phi_m \rangle_e} + \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e + \underbrace{\langle \Phi_k, \hat{H}_e \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e}_{E_{e,k} \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e} . \quad (1.9)
\end{aligned}$$

Из дифференцирования другого нуля $\nabla_\alpha 0 = \nabla_\alpha \langle \Phi_k, \Phi_m \rangle_e = \langle \nabla_\alpha \Phi_k, \Phi_m \rangle_e + \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e$, видно, что $\langle \nabla_\alpha \Phi_k, \Phi_m \rangle_e = -\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e$, и, следовательно, мы можем переписать 1.9 в виде:

$$\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e = \frac{\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e}{E_{e,m} - E_{e,k}} . \quad (1.10)$$

Исходя из этого выражения мы можем также найти аналогичное выражение для $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_m \rangle_e$. Для этого возьмём единичный оператор $\hat{1}$ (который оставляет всё как есть) и запишем его между двумя операторами ∇_α : $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_m \rangle_e = \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \hat{1} \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e$, и воспользуемся “разложением единицы”¹⁶ $\hat{1} = \sum_i |i\rangle \langle i| = \sum_i |\Phi_i\rangle_e \langle \Phi_i|$, где “бра”- и “кет”-скобки обозначают вставку соответствующей функции Φ_i или Φ_i^* и проведения последующего интегрирования по \mathbf{r} . В результате получается:¹⁷

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_m \rangle_e &= \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \left(\sum_i |\Phi_i\rangle_e \langle \Phi_i| \right) \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e = \\
&= \sum_{i \neq m,k} \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_i \rangle_e \cdot \langle \Phi_i, \nabla_\alpha \Phi_m \rangle_e = \\
&= \sum_{i \neq m,k} \frac{\langle \Phi_k, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_i \rangle_e \langle \Phi_i, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_m \rangle_e}{(E_{e,i} - E_{e,m})(E_{e,k} - E_{e,i})} . \quad (1.11)
\end{aligned}$$

Что самое забавное, эта формула работает даже если $m = k$:

$$\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_k \rangle_e = - \sum_{i \neq k} \frac{|\langle \Phi_i, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_k \rangle_e|^2}{(E_{e,k} - E_{e,i})^2} , \quad (1.12)$$

причём из этой формулы видно, что величина $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_k \rangle_e \leq 0$, а следовательно, $\langle \Phi_k, \hat{T}_n \Phi_k \rangle_e \geq 0$ (см. ур. 1.1).

Используя полученное представление 1.11, попробуем сформулировать условия, при которых операторы неadiaбатической связи $\hat{\Lambda}_{km}$ (см. ур. 1.8) будут

¹⁶Было в первой части.

¹⁷С учётом того, что наши функции $\Phi_i \in \mathbb{R}$ и $\Rightarrow \langle \Phi_k, \nabla_\alpha \Phi_k \rangle_e = 0$, а также формулы 1.10.

маленькими. Для этого числитель должен быть маленьким, а знаменатель – большим. Значит, разность энергий между разными электронными состояниями $|E_{e,k} - E_{e,i}|$ должна быть большой, т.е. электронные уровни должны быть далеко друг от друга. Числитель же построен из неочевидных интегралов $\langle \Phi_i, \nabla_\alpha \hat{H}_e \Phi_k \rangle_e$. Вспомним на минуточку, что в квантовой механике интегралы вида $\langle a | \hat{W} | b \rangle$ можно интерпретировать как “вероятность перехода из состояния $|b\rangle$ в $|a\rangle$ под действием возмущения \hat{W} ”. Теперь применяя эту логику к пациенту, можно переформулировать условие малости этого интегральчика как “вероятность перехода между электронными состояниями в результате изменения положений в ядер в пространстве должна быть маленькой”. Заметим, что при выполнении условий малости $\hat{\Lambda}_{km}$ у нас заодно ещё и $\langle \Phi_k, \nabla_\alpha^2 \Phi_k \rangle_e$ становится маленьким.

Теперь у нас наша система связанных уравнений адиабатического представления 1.8 для ядерных волновых функций χ_k распадётся на кучу несвязанных уравнений для каждого возможного электронного состояния системы Φ_k :

$$\underbrace{(\hat{T}_n + E_{e,k}(\mathbf{R}))}_{\hat{H}_n^{(BO)}} \chi_k(\mathbf{R}) = E \chi_k(\mathbf{R}) . \quad (1.13)$$

Вот эти вот уравнения для ядерных волновых функций люди и называют **приближением Борна-Оппенгеймера (БО)**. Гамильтониан $\hat{H}_n^{(BO)}$ определяет движение ядерной подсистемы под действием электронов. Он состоит из кинетической энергии ядер \hat{T}_n и некоторого эффективного потенциала $E_{e,k}(\mathbf{R})$, который создают электроны. Т.е. всю внутреннее “копошение” электрончиков, вся кулоновская кухня, для ядер накрыта “ковром”: ядра чувствуют только некоторую поверхность потенциальной энергии (ППЭ) $E_{e,k}(\mathbf{R})$, а откуда она берётся – они даже не в курсе. Для электрончиков же картина другая: они настолько быстрые, что видят только большие и жирные ядра, которые стоят на месте. Ну что делать, они бегают вокруг и принимают некоторое стационарное состояние. При сдвигах ядер (которые как-никак есть), электрончики без труда принимают наиболее выгодное положение, не меняя своё электронное состояние. Обратим внимание, что для каждого из электронных состояний существует множество возможных состояний ядер $\chi_{k,i}$.



1.1.4.1. Применимость приближения Борна-Оппенгеймера.

Приближение Борна-Оппенгеймера мы ввели, формальные условия его применимости выписали. Но остаётся вопрос: это приближение бывает при-



Рис. 1.1 *Приближение Борна – Оппенгеймера напоминает эту картинку. Представим себе, что статуи тоже живые и двигаются, просто делают это существенно медленнее людей (они же больше и тяжелее, чай не из мяса, а из мрамора/гранита сделаны). Так вот, люди (электроны) – маленькие, юркие (относительно статуй, конечно), двигаются вокруг “неподвижных” статуй (ядер) по всем возможным и невозможным траекториям. Где-то плотность распределения людей выше, а где-то ниже (не всем одинаково интересно смотреть на филиейную часть произведения искусства). Таким образом люди создают некоторый усреднённый потенциал, который видят статуи. Скульптуры не понимают, откуда этот потенциал берётся, но им приходится двигаться в соответствии с тем, как ведёт себя потенциал в зависимости от сделанных перемещений. Источник: Matthew Pillsbury, “Les Esclaves de Michel Ange, Musée du Louvre”, 2010. <https://www.artsy.net/artwork/matthew-pillsbury-les-esclaves-de-michel-ange-musee-du-louvre>*

менимо когда-нибудь, или нет? Обычно выделяют 3 способа “обговаривания” физического смысла приближения БО:

- энергетический (соотношение энергий ядерных и электронных движений),
- скоростной (соотношение скоростей движения ядер и электронов),
- временной (соотношение характеристических времён движений ядер и электронов).

Разберём все варианты трактовки, используя для численной оценки параметров две простейшие модельные системы: атома водорода как модель электронного движения¹⁸ и колебание в молекуле водорода H_2 как ядерное. Последнее имеет частоту $\nu = 4401[\text{см}^{-1}] = 4401[\text{см}^{-1}] \cdot \underbrace{(3.0 \cdot 10^{10})}_{\text{(скорость света, с, "цэ")}} [\text{см/с}] \approx 1.3 \cdot 10^{14}$

Гц. Это колебание мы будем описывать, используя простую модель гармонического осциллятора.

Энергетический критерий применимости приближения Борна-Оппенгеймера.

При обсуждении малости интеграла $\langle \Phi_i, \nabla_\alpha \Phi_j \rangle_e$, мы говорили, что его смысл в том, что при изменении положения ядер не должно происходить изменения электронного состояния, т.е. $\Delta E_e \gg \Delta E_n$, т.е. возбуждения степеней свободы в движении ядер ΔE_n не должно хватать для преодоления энергетического зазора между электронными уровнями ΔE_e . Для квантового гармонического осциллятора энергия v -го уровня ($v = 0, 1, 2, \dots$) имеет вид: $E_v = h\nu(v + 1/2)$. Переход $|v\rangle \rightarrow |v + 1\rangle$ имеет энергию $\Delta E_n = \Delta E_{v \rightarrow v+1} = E_{v+1} - E_v = h\nu$, которая в нашем случае составляет $\Delta E_{v \rightarrow v+1} = 6.626 \cdot 10^{-34}[\text{Дж} \cdot \text{сек}] \cdot 1.3 \cdot 10^{14}[\text{сек}^{-1}] \approx 8.7 \cdot 10^{-20}[\text{Дж}] = (\text{см. раздел 1.1.2.}) 8.7 \cdot 10^{-20} / 4.3598 \cdot 10^{-18} = 0.02[\text{Ха}]$. В случае же атома водорода, энергия n -го уровня ($n = 1, 2, \dots$) равна $E_n = \frac{E_h}{2n^2}$, поэтому $\Delta E_e = \Delta E_{0 \rightarrow 1} = E_1 - E_0 = 0.375[\text{Ха}]$. Значит $\Delta E_n = 0.02[\text{Ха}]$, энергия возбуждения одного из самых высокоэнергетических колебаний (ядерных движений), на порядок (а точнее \approx в 19 раз) меньше энергии электронного перехода $\Delta E_e = 0.375[\text{Ха}]$ в не самой высокоэнергетической системе (атоме водорода).

Скоростной критерий применимости приближения Борна-Оппенгеймера.

Суть данного критерия проста: $v_e \gg v_n$, т.е. электроны – быстрые, а ядра – медленные. Поэтому, электроны видят ядра стоячими, а ядра не видят электронов, поскольку те очень быстрые, и вместо чётких летающих точек, ядра наблюдают размазанные облака, которые мешают свободно двигаться.

Сейчас мы будем использовать более простые оценки для оценки скоростей ядер и электронов, апеллирующие к классическим аналогиям.¹⁹ Начнём, вновь, с колебаний в молекуле H_2 . Возьмём для рассмотрения основное состояние ($v = 0$) с энергией $E_0 = h\nu/2$. Для классического осциллятора, энергия даётся выражением $E = \frac{\mu \dot{x}^2}{2} + \frac{\mu \omega^2 x^2}{2} = \text{const}$, где x и \dot{x} – координата и скорость

¹⁸См. раздел 5.3.1..

¹⁹Конечно, по хорошему, оценки для скоростей нужно получать, рассматривая средние значения импульса $\langle p \rangle = \langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle$ в некотором состоянии $|\psi\rangle$, но мы так делать не будем.



частицы. Пусть координата изменяется во времени по закону $x = A \sin(\omega t)$, тогда $\dot{x} = A\omega \cos(\omega t)$. Максимальная скорость, которую достигает частица, равна $v_{\max}^2 = A^2\omega^2 \cos^2(0) = A^2\omega^2$, тогда подставляя x и \dot{x} в выражение для полной энергии, мы получим: $E = \frac{\mu A^2\omega^2 \cos^2(\omega t)}{2} + \frac{\mu A^2\omega^2 \sin^2(\omega t)}{2} = \frac{\mu A^2\omega^2}{2} = \frac{\mu v_{\max}^2}{2}$. Это выражение мы приравняем к E_0 , чтобы получить оценку $|v_{\max}| = \sqrt{\frac{h\nu}{\mu}}$. В случае водорода, приведённая масса μ – это $\mu = \frac{m_p^2}{m_p + m_p} = \frac{m_p}{2}$, где $m_p \approx 1.67 \cdot 10^{-27}$ кг – масса протона. Подставляя туда циферки из предыдущего параграфа, получим $|v_{\max}| = \sqrt{\frac{8.7 \cdot 10^{-20} [\text{Дж}]}{1.67 \cdot 10^{-27} / 2 [\text{кг}]}} \approx 1.0 \cdot 10^3$ м/сек, что достаточно быстро (быстрее скорости звука в воздухе).

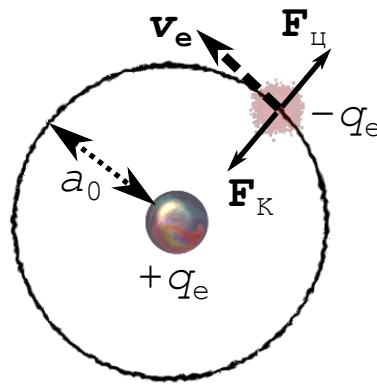


Рис. 1.2 Схематичное изображение планетарной модели Бора для основного состояния водорода. $\mathbf{F}_ц$ – центробежная сила, $\mathbf{F}_К$ – сила Кулона, \mathbf{v}_e – скорость электрона при движении по орбите.

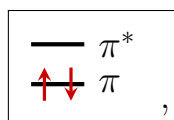
Теперь перейдём к водороду. Воспользуемся для оценки скорости совсем унылой (но исторически важной и крутой) моделью: планетарной моделью Бора (см. рис. 1.2). Найдём скорость электрона на орбите, соответствующей основному состоянию $n = 0$. Радиус этой орбиты, как известно, равен боровскому радиусу a_0 . Для нахождения интересующей нас скорости надо приравнять модули силы притяжения к ядру (Кулоновскую) $|\mathbf{F}_К| = \frac{kq_e^2}{a_0^2}$ к силе ей противостоящей (центробежной) $|\mathbf{F}_ц| = \frac{m_e v_e^2}{a_0}$, т.е. фактически мы ищем первую космическую скорость электрона для орбиты с боровским радиусом. В результате получаем $v_e = \sqrt{\frac{kq_e^2}{m_e a_0}} = \sqrt{\frac{9.0 \cdot 10^9 [\text{кг} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{Кл}^{-2}] \cdot (1.6 \cdot 10^{-19} [\text{Кл}])^2}{9.1 \cdot 10^{-31} [\text{кг}] \cdot 5.3 \cdot 10^{-11} [\text{м}]}} \approx 2.2 \cdot 10^6 [\text{м/с}]$, что на 3 порядка быстрее, чем наша оценка для $v_n = 1.0 \cdot 10^3 [\text{м/с}]$.

Временной критерий применимости приближения Борна-Оппенгеймера.

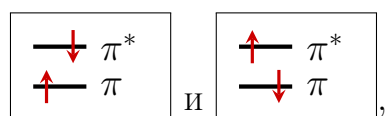
Суть этого критерия в следующем: $\tau_n \gg \tau_e$, т.е. характеристическое время движения ядер много больше характеристического времени релаксации

электронов (т.е. времени, за которое электронная система, выведенная из равновесия, принимает наиболее выгодное положение в изменённых условиях). В качестве оценки для τ мы будем использовать характеристические времена движения этих систем (по-сути, периоды движений). Для молекулы водорода H_2 тут всё очень просто: в качестве τ_n возьмём период колебаний $\tau_{H_2} = 1/\nu = 1/(1.3 \cdot 10^{14}[\text{Гц}]) = 7.7 \cdot 10^{-15}[\text{сек}]$. Для электрона же в атоме водорода мы вновь воспользуемся планетарной моделью Бора (см. предыдущий параграф и рис. 1.2). Длина первой боровской орбиты – это $L = 2\pi a_0 = 3.3 \cdot 10^{-10}[\text{м}]$, а электрон, летящий со скоростью $v_e = 2.2 \cdot 10^6[\text{м/с}]$ облетит вокруг ядра за $\tau_e = \frac{L}{v_e} = 1.5 \cdot 10^{-16}$ секунды, что в 51 раз быстрее τ_{H_2} , т.е. и тут всё хорошо.

Пример: внутреннее вращение в этилене. Конечно, стоит взглянуть на ситуацию применимости приближения Борна-Оппенгеймера хоть на одном более-менее живом примере. Возьмем для этого молекулу этилена (C_2H_4), и посмотрим, что будет происходить, если мы будем вращать один фрагмент молекулы относительно другого вокруг связи $C=C$. Попробуем проапелировать к знаниям общей химии. Связь в этилене связь между углеродами – двойная ($C=C$): σ -связь, которой абсолютно пофиг на вращение, и π -связь, образованная p_z -орбиталями углеродов, которой выгодна плоская конфигурация, т.к. в ней максимально перекрывание p -орбиталей (см. Рис. 1.3). При перекрывании атомных орбиталей p_z образуются пара молекулярных орбиталей, π и π^* . Первая из них, с энергией меньше, чем у p_z – это связывающая орбиталь, а вторая, с энергией больше, чем у p_z , разрыхляющая = антисвязывающая. При вращении одного фрагмента $-CH_2$ относительно другого наибольшую роль в энергиях E_e будут играть как раз молекулярные орбитали π -системы. Нижнее электронное состояние будет соответствовать случаю:



т.е. тому, что в молекуле этилена есть двойная связь. А первое возбуждённое (грубо говоря) сумме 2х состояний:



что соответствует тому, что двойная связь разорвана, и этилен представляет из себя бирадикал. Каждой из этих электронных конфигураций соответствует своя ППЭ E_e , которая является решением уравнения 1.5. При повороте

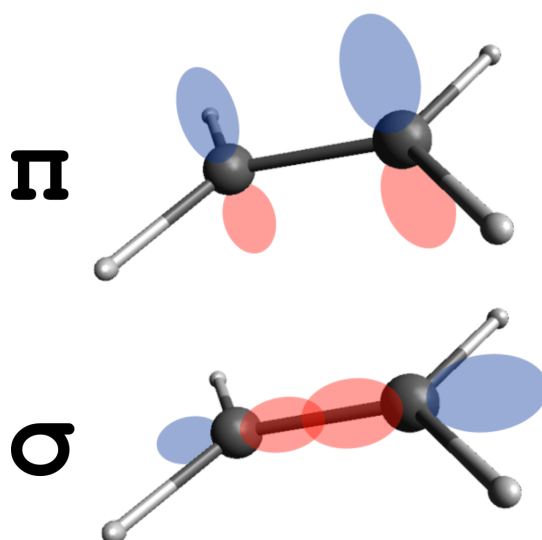


Рис. 1.3 Схематичное изображение σ и π связей в молекуле этилена.

одного куска $-\text{CH}_2$ относительно другого электронная энергия молекулы этилена, находящейся на нижнем электронном состоянии, должна расти, т.к. перекрывание p_z -орбиталей будет падать. А для C_2H_4 в первом возбуждённом состоянии должна наблюдаться обратная картина: в плоской конформации орбитали радикалов будут сильно отталкиваться друг от друга, но когда $-\text{CH}_2$ будут ортогональны друг другу, это отталкивание будет минимально. И поскольку перекрывание при вращении будет уменьшаться, энергетический зазор между орбиталями π и π^* должен также уменьшаться. Эту картину мы и можем наблюдать, если проведём квантово-химический расчёт (см. рис. 1.4). Теперь бы понять, где же работает приближение БО. Самое простое – это посмотреть на разницы энергий, в соответствии с выражениями 1.10 и 1.11: где большая разница $|E_e^{(\text{C}_2\text{H}_4)} - E_e^{(\text{C}_2\text{H}_4^{**})}|$ – там приближение и работает. Как видно из картинки, это область в районе минимума основной ППЭ. А во время сближения энергий основного и возбуждённого состояний как раз вся конструкция приближения Б-О накрывается медным тазом, и там молекула будет легко перескакивать с одной поверхности на другую.

1.2. Разделение ядерных степеней свободы

Когда мы начали рассматривать молекулярную систему целиком, у нас было $3N_e + 3N_n$ степеней свободы,²⁰ от которых зависила волновая функция

²⁰Каждая частица могла двигаться в трёх направлениях, поэтому тройка. На самом деле у электронов есть ещё четвёртая степень свободы: проекция спина, но сейчас для нас это не принципиально.

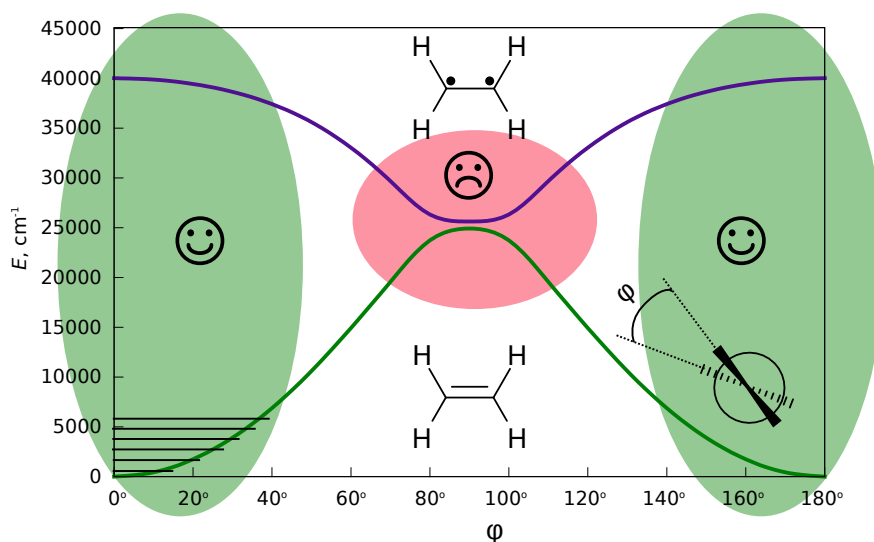


Рис. 1.4 Основное и первое возбуждённое электронные состояния молекулы этилена. Зелёные области с “☺” обозначают регионы, где работает приближение Борна-Оппенгеймера, а красная область с “☹” – там, где нет. Горизонтальные чёрточки обозначают колебательные уровни молекулы. Приближение CASSCF(2,2)/def2-TZVP, расчёт проводился в программе Firefly 8. *Granovsky*

всей молекулы, где N_e и N_n – число электронов и ядер в рассматриваемом куске материи, соответственно. Введя приближение БО мы “откусили” в отдельную (электронную, см. уравнение 1.5) задачу $3N_e$ степеней свободы электронов. Её решение при различных положениях ядер дало нам различные ППЭ $E_e(\mathbf{R})$, зависящие от координат ядер.

Но на самом деле ППЭ зависит не от всех $3N_n$ координат, а от несколько меньшего числа: электронам интересно только то, как ядра расположены **друг относительно друга**. Во-первых, мы можем взять и передвинуть все ядра одновременно на какой-то вектор в пространстве, а электроны этого не заметят, такой сдвиг называется поступательным или трансляционным движением молекулы. Подобную вольность можем сделать только в трёх ортогональных направлениях, а значит ППЭ зависит не от $3N_n$ координат, а как минимум от $(3N_n - 3)$ -х. Помимо этого, все ядра можно ещё и повернуть в пространстве. В общем случае это можно сделать в трёх направлениях, за исключением линейных молекул, которые бесполезно вращать вокруг этой самой линии, на которой лежат ядра. Поэтому линейные молекулы вращательны только в двух направлениях. А значит, у нас от общего числа степеней свободы отрезается ещё $3(2)$ степени свободы. И получается, что ППЭ зависит только от $3N_n - 6$ (в случае нелинейных молекул) / $3N_n - 5$ (для линейных молекул) степеней свободы.

Эти “лишние” степени свободы, показывающие, где и как находится вся молекула как целое можно попробовать отделить от остальных движений. И т.к. в потенциал $E_e(\mathbf{R})$ эти степени свободы и так не входят, остаётся разобратся только с кинетической энергией. Для простоты будем смотреть на неё с точки зрения классической механики, считая, что кинетическая энергия T равна $T = \sum_{\alpha} \frac{M_{\alpha} V_{\alpha}^2}{2}$, где M и V – массы и скорости ядер.

1.2.1. Отделение поступательного движения, или переход в лабораторную систему координат

Начнём с самого простого, с поступательного движения. Нашу молекулу никто не пинает, никто не трогает, она себе спокойно летит а потенциальная энергия $E_e(\mathbf{R})$, создаваемая электронами, как тонко намекает нам КО, является потенциалом. Следовательно, эта (не)сферическая молекула в вакууме летит равномерно и прямолинейно как единое целое. Поэтому мы можем спокойно перейти от того места, где восседаем сами на троне наблюдателя (см. рис. 1.5) к любой другой системе отсчёта, которая движется равномерно и прямолинейно в этом же вакууме. Любое произвольное смещение

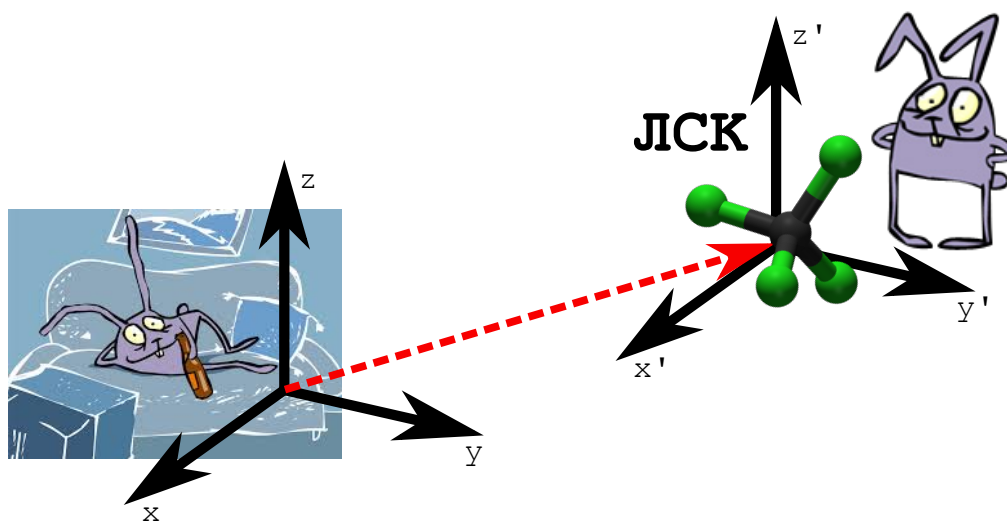


Рис. 1.5 Схематичное изображение перехода к лабораторной системе координат (ЛСК).

ние α -того атома в нашей системе отсчёта ($\delta\mathbf{R}_{\alpha}$) тогда можно представить как $\delta\mathbf{R}_{\alpha} = \delta\mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{ЛСК})} + \delta\mathbf{R}_0$, т.е. как смещение атома в новой системе отсчёта ($\delta\mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{ЛСК})}$) и смещение новой системы отсчёта относительно старой системы отсчёта ($\delta\mathbf{R}_0$). Новую систему координат, связанную с поступательным

движением молекулы обзовём “лабораторная система координат” (или просто ЛСК). Поделив предыдущее выражение на малое время смещения δt получаем соотношение на скорости атома в разных системах координат:

$$\mathbf{V}_\alpha = \mathbf{V}_\alpha^{(\text{ЛСК})} + \mathbf{V}_0 . \quad (1.14)$$

1.2.2. Отделение вращательного движения, или переход в молекулярную систему координат

Теперь, когда мы летим вместе с молекулой, рассекая время и пространство, молекула всё ещё вращается вокруг нас. Надо бы это остановить, посадив себя на увлекательный аттракцион: систему координат, которая вращается вместе с молекулой. Иными словами, чтобы отделить вращение молекулы от оставшихся степеней свободы, введём новую систему координат, которая вращается относительно ЛСК вместе с молекулой, и назовём эту новую систему “молекулярная система координат” (или просто МСК, см. рис. 1.6).

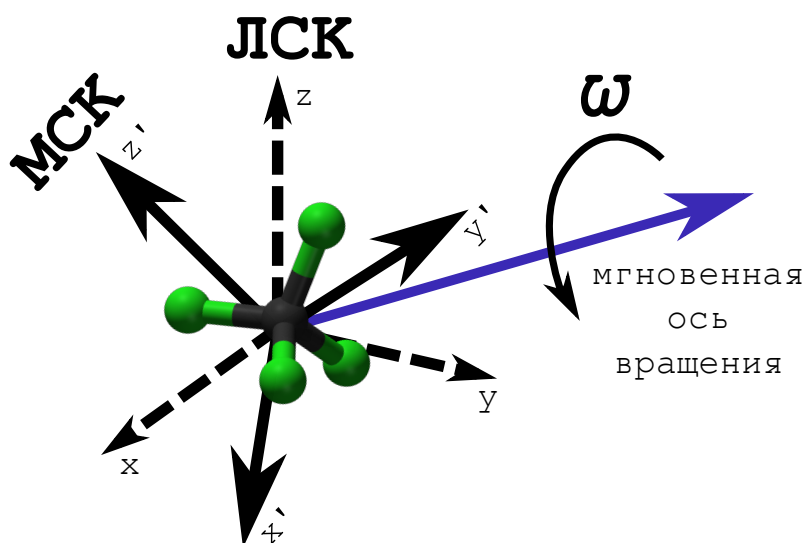


Рис. 1.6 Схематичное изображение перехода к молекулярной системе координат (МСК).

Вращение молекулы в произвольный момент времени можно представить как поворот вокруг некоторой мгновенной оси вращения.²¹ В этом случае приращение из-за вращения для α -того атома запишется как $\delta \mathbf{R}_\alpha^{(\text{rot})} = [\delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{R}_\alpha]$, где $\delta \boldsymbol{\varphi}$ – это вектор, имеющий длину, равную углу поворота в радианах ($\delta \varphi$),

²¹Это было в первой книге.

направленный вдоль моментальной оси вращения. Поделив это выражение на шаг по времени δt , найдем соотношение на скорости в различных системах координат:

$$\mathbf{V}_\alpha^{(\text{ЛСК})} = \mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})} + [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}] , \quad (1.15)$$

где $\boldsymbol{\omega} = \frac{\delta\varphi}{\delta t}$ – угловая скорость вращения вокруг мгновенной оси. В векторном произведении стоят координаты атомов в МСК, т.к. происходит переход из МСК, в которой нет вращения, в ЛСК, где вся молекула вращается.

1.3. Условия разделения поступательного, вращательного и колебательных движений молекулы

Осознав, каким образом мы отделим степени свободы молекулы, описывающее движение её как целого, от внутренних степеней свободы, отвечающих за движение “внутри” молекулы, осталось понять, как именно необходимо выбрать ЛСК и МСК, чтобы это отделение состоялось. Собрав воедино соотношение между скоростями для α -того атома при переходе “произвольная ИСО” \rightarrow ЛСК \rightarrow МСК (уравнения 1.14 и 1.15) получим:

$$\mathbf{V}_\alpha = \overbrace{\mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})} + [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}]}^{V_\alpha^{(\text{ЛСК})}} + \mathbf{V}_0 .$$

Теперь это выражение можно подставить в выражение для кинетической энергии в изначальной системе координат:

$$\begin{aligned} T &= \sum_\alpha \frac{M_\alpha \mathbf{V}_\alpha^2}{2} = \sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} \left(\mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})} + [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}] + \mathbf{V}_0 \right)^2 = \\ &= \underbrace{\sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} (\mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})})^2}_{T_{\text{vib}}} + \underbrace{\sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}]^2}_{T_{\text{rot}}} + \underbrace{\sum_\alpha \frac{M_\alpha}{2} \mathbf{V}_0^2}_{T_{\text{tr}}} + \\ &+ \underbrace{\sum_\alpha M_\alpha \mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})} \cdot [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}]}_{T_{\text{vib-rot}}} + \underbrace{\sum_\alpha M_\alpha \mathbf{V}_\alpha^{(\text{МСК})} \cdot \mathbf{V}_0}_{T_{\text{vib-tr}}} + \underbrace{\sum_\alpha M_\alpha \mathbf{V}_0 \cdot [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}]}_{T_{\text{rot-tr}}} , \end{aligned} \quad (1.16)$$

где T_{vib} ,²² T_{rot} ,²³ T_{tr} ²⁴ – кинетические энергии колебательного, вращательного и поступательного движений молекулы, а $T_{\text{vib-rot}}$, $T_{\text{vib-tr}}$ и $T_{\text{rot-tr}}$ – энергии взаимодействий этих движений. Теперь остаётся капитанская логика: чтобы движения разделились, надо чтобы они не взаимодействовали, т.е. энергия взаимодействия этих движений была нулевая.

Начнём искать условия зануления этих связующих членов. Начнём с $T_{\text{rot-tr}}$. Для начала, перестроим смешанное произведение в удобном нам порядке. Параметры \mathbf{V}_0 и $\boldsymbol{\omega}$ – это скорости движения по прямой и вращения молекулы в пространстве, они являются теми величинами, которые нам даны, они фактически привязаны к нашей изначальной системе отсчёта, поэтому с ними нам ничего не сделать. А вот $\mathbf{R}_\alpha^{(\text{MCK})}$ как раз таки зависит от нашего выбора ЛСК, поэтому “освободим” эту величину из-под гнёта векторного произведения:²⁵ $\mathbf{V}_0 \cdot [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_\alpha^{(\text{MCK})}] = \mathbf{R}_\alpha^{(\text{MCK})} \cdot [\mathbf{V}_0 \times \boldsymbol{\omega}]$. Тогда:

$$T_{\text{rot-tr}} = [\mathbf{V}_0 \times \boldsymbol{\omega}] \cdot \overbrace{\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{MCK})}}^{M \mathbf{R}_{\text{CM}}^{(\text{ЛСК})}},$$

т.е. сумма превращается в координаты центра масс в ЛСК $\mathbf{R}_{\text{CM}}^{(\text{MCK})} = \frac{\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{MCK})}}{M}$, умноженные на массу всей молекулы $M = \sum_{\alpha} M_{\alpha}$. Т.е. если выбрать ЛСК так, чтобы началом отсчёта всегда были координаты центра масс молекулы, то $T_{\text{rot-tr}} = 0$.

Теперь сделаем аналогичную процедуру с $T_{\text{vib-tr}}$:

$$T_{\text{vib-tr}} = \mathbf{V}_0 \cdot \overbrace{\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{MCK})}}^{M \dot{\mathbf{R}}_{\text{CM}}^{(\text{MCK})}},$$

т.е. сумма оказывается пропорциональна скорости центра масс молекулы в МСК. А т.к. начала отсчёта МСК и ЛСК совпадают, а в ЛСК мы и так зафиксировали центр масс, то это условие у нас уже выполнено.

Остался последний член ($T_{\text{vib-rot}}$), самый сложный. Перепишем его аналогично предыдущим выражениям:

$$T_{\text{vib-rot}} = \boldsymbol{\omega} \cdot \overbrace{\sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{MCK})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{MCK})}]}^{\mathbf{L}}.$$

²²“vib” от “vibration”, колебание.

²³“rot” от “rotation”, вращение.

²⁴“tr” от “translation”, трансляция.

²⁵Не забываем, что перестановку компонентов нужно производить только по циклической перестановке, иначе изменится знак.

Теперь сумма преобразовалась в ещё одну физическую величину: момент импульса молекулы $\mathbf{L} = \sum_k [\mathbf{r}_k \times \mathbf{p}_k]$. К сожалению, эту величину полностью обнулить нельзя в принципе, т.к. вращение системы координат параметризуется тремя параметрами (например, углами Эйлера), а три уравнения $\mathbf{L} = 0$ являются квадратичными относительно матрицы поворота системы координат. Поэтому придётся делать какие-то упрощающие предположения.

Умный Карл²⁶ Генри Эккарт понял, что если внутри вращающейся молекулы ядра колеблются совсем чуууть-чуть около некоторого положения, т.е. $\mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})} = \mathbf{R}_{0,\alpha}^{(\text{МСК})} + \delta\mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})} \approx \mathbf{R}_{0,\alpha}^{(\text{МСК})}$, где $\delta\mathbf{R}_\alpha^{(\text{МСК})}$ – некоторая малая величина в каждый момент времени, а $\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})}$ не меняется, то тогда условие $\mathbf{L} = 0$ приобретает вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{L} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{МСК})}] &= \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{МСК})}] + \\ &+ \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\delta\mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{МСК})}] \approx \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{МСК})}] = 0, \end{aligned}$$

т.е. теперь условия необходимы только для скоростей (это уже линейные уравнения). Можно перейти от скоростей к самим координатам, проинтегрировав это уравнение по времени:

$$\int_{t_0}^t dt' \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{V}_{\alpha}^{(\text{МСК})}] = \sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{МСК})}(t)] = 0, \quad (1.17)$$

т.е. нам надо выбрать некоторую референсную геометрию (и ориентацию) молекулы, к которой потом будем приводить любую новую конфигурацию, возникшую при колебании атомов.

В качестве $\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})}$ можно выбрать, например, точку минимума на ППЭ. Геометрия молекулы в этой точке называется **равновесной геометрией**. Молекулы, которые особо далеко не уходят от точки минимума ППЭ, и для которых, следовательно, справедливо уравнение 1.17), называются полужёсткими молекулами, и они по-настоящему существуют! Это, например, все двухатомные молекулы, всякие жесткие структуры, типа метана, уротропина, бензола и т.д., и даже уже разобранный нами этилен. В среднем атомы в подобных молекулах не отклоняются от положений равновесия более, чем на 0.1 Å, в то время, как порядок длин химических связей – это 1 Å. В то же время существуют и нежёсткие молекулы (простейшие примеры: этан и аммиак), для которых характерны очень большие отклонения от положений равновесия, и у таких систем отделить вращение от колебаний становится сложнее.

²⁶КААААРЛ!!!

1.3.1. Итог

- Чтобы отделить поступательное движение от остальных, необходимо выбрать в качестве центра отсчёта ЛСК (и МСК) центр масс молекулы:

$$\mathbf{R}_{\text{CM}}^{(\text{МСК})} = \frac{\sum_{\alpha} M_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{МСК})}}{\sum_{\alpha} M_{\alpha}} = 0 .$$

- Разделить же вращение и колебания оказывается сложнее. Для этого делается предположение, что молекула является полужёсткой, и тогда условие выбора МСК принимает вид:

$$\sum_{\alpha} M_{\alpha} [\mathbf{R}_{eq,\alpha}^{(\text{МСК})} \times \mathbf{R}_{\alpha}^{(\text{МСК})}(t)] = 0 .$$

Эти два условия, определяющие выбор ЛСК и МСК называются **условия Эккарта**, по имени человека их выведшего.²⁷

1.4. Характеристики различных движений в молекулах

Рассмотрим характеристические диапазоны энергий и времён, которые соответствуют электронным, колебательным, вращательным и поступательным движениям молекулы. Каждое из этих движений является квантовым, значит стационарные состояния для этих движений являются решением какого-то уравнения Шрёдингера $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$. Тогда эти энергии собственных E_n , отсчитанные от некоторой единой референсной точки, характеризуют “количество энергии” в каждом из этих движений. Эволюция стационарного состояния во времени записывается как²⁸ $\psi_n = \exp(-iE_n \cdot t/\hbar) \cdot |n\rangle$, поэтому величину с размерностью времени $\tau_n = \hbar/E_n$ можно считать характеристическим временем эволюции системы.

Можно смотреть и с позиций энергий перехода между стационарными состояниями $|n\rangle$ и $|m\rangle$ ($\Delta E_{n \rightarrow m} = E_m - E_n$). Эти переходы можно инициировать налетающей электромагнитной волной: с энергией, даваемой формулой Планка $E = h\nu = hc/\lambda$, где ν – частота, а λ – длина волны. Из классических соображений, чтобы инициировать переход, фотон должен попасть в резонанс с нужным движением молекулы, поэтому частота/длина волны фотона

²⁷В работе [Eckart \[1935\]](#).

²⁸Это было в первой книге.

тоже характеризует само движение. Причём тут аналогия с временами тоже работает, т.к. период колебания электромагнитной (ЭМ) волны – это $\tau = 1/\nu$.

Но не только ЭМ волны могут вызывать изменение состояний: если к молекуле подходят другие молекулы, то они могут тупо механически отдавать/принимать энергию соответствующих движений (а для многоатомных молекул роль других частиц могут выполнять другие куски/движения этой же самой молекулы). Если система находится в тепловом равновесии, то мерой этой тепловой энергии может служить величина $E = kT$, т.е. температура $T = \Delta E_{n \rightarrow m}/k$ показывает, насколько должна быть нагрета система, чтобы данный переход был хоть сколько-нибудь вероятным.

Из вышесказанного видно, что энергии пропорциональны следующие величины $E \propto \nu \propto T \propto 1/\lambda \propto 1/\tau$. И разницу во всех этих величинах можно использовать в качестве рассуждений о самих движениях внутри молекулы. Некоторые переводные коэффициенты для различных величин, эквивалентных энергии можно найти в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Переводные коэффициенты между различными единицами, пропорциональными энергии. Коэффициент в таблице равен одной величине в строке в единицах, указанных в заголовке столбца.

	[кДж/моль]	[Гц] = [с ⁻¹]	[см ⁻¹]	[К]
1 [кДж/моль] =	1	$2.506 \cdot 10^{12}$	83.59	120.3
1 [Гц] =	$3.990 \cdot 10^{-13}$	1	$3.336 \cdot 10^{-11}$	$4.799 \cdot 10^{-11}$
1 [см ⁻¹] =	$1.196 \cdot 10^{-2}$	$2.998 \cdot 10^7$	1	1.439
1 [К] =	$8.314 \cdot 10^{-2}$	$2.084 \cdot 10^{10}$	0.6950	1

Таблица 1.2 Приставки СИ для физических величин.

Десятичный множитель	Приставка	Русское обозначение	Международное обозначение
10^{18}	экса	Э	E
10^{15}	пета	П	P
10^{12}	тера	Т	T
10^9	гига	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кило	к	k
10^{-3}	милли	м	m
10^{-6}	микро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	пико	п	p
10^{-15}	фемто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

Имхо, удобнее всего размышлять о характеристиках различных движе-

ний в терминах частоты фотона, вызывающего переход между уровнями $\nu = \Delta E_{n \rightarrow m}/h$. Так исторически сложилось, что люди разделили спектр на различные характеристические диапазоны, и, как у Данте на различных кругах Ада, в этих диапазонах происходят совершенно разные вещи. Строго говоря, границы между диапазонами носят весьма условный характер, поэтому в данном тексте мы взяли их из рандомных статей русскоязычной Википедии за какой-то период времени. Рассмотрим движения начиная от наибольшей частоты (и, следовательно, энергии фотона) к наименьшей. При повествовании лучше смотреть на рисунок 1.7 и таблицу 1.2, чтобы не запутаться.

- Наиболее высокоэнергетичной областью являются ~~лучи-нонуса~~ γ -лучи (условно, $\nu \geq 10$ ЭГц). В этой области происходят в основном всякие МЕГАЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ процессы, типа ядерных реакций, излучений всяких космических объектов и т.д. и т.п. И это один из видов радиации, т.к. у всех химических соединений при взаимодействии с фотонами такой энергии происходит выбивание электронов с различных энергетических уровней (а.к.а. ионизация). Т.е. γ -лучи – это ~~живительная радиация~~ **ионизирующее излучение**.
- Рентгеновские, или как говорится во всех англоязычных источниках, Икс-лучи (X-rays), $10 \text{ ЭГц} \geq \nu \geq 30 \text{ ПГц}$. Эта область спектра принадлежит электронным переходам для остовных электронов. Так, например, рентгеновские трубки работают за счёт “сваливания” электронов с какого-нибудь 2р-уровня в атоме на 1s.²⁹ Таким образом, эта область отвечает энергиям и частотам движения остовных электронов в атомах/молекулах. Тут электроны имеют характеристические периоды обращения вокруг ядер в районе десятков - долей ас. Запомнить длины волн этого диапазона можно из следующих соображений: рентгеновские лучи могут дифрагировать на кристаллических решётках, следовательно длина волны должна быть сопоставима (\pm порядок) с длиной межатомных расстояний. Характеристическая длина химической связи – это 1 Å, что и является хорошей оценкой для длины волны рентгеновских лучей, лежащих в диапазоне 10 нм – 10 пм.
- ~~Ууууультраааафииниииолеет~~ и видимый спектр. Узкие области спектра с $30 \text{ ПГц} \geq \nu \geq 0.77 \text{ ПГц}$ и $0.77 \text{ ПГц} \geq \nu \geq 0.43 \text{ ПГц}$, соответственно. Тут уже происходят электронные переходы для всяких валентных электронов. В частности UV/Vis спектрометры являются незаменимым

²⁹Т.н. линии K_{α} .

атттрибутом любой органической лаборатории. Они позволяют “видеть”, например, переходы в π -системах ароматических молекул. И мы сами способны видеть только в этом узком кусочке всего необъятного ЭМ спектра, т.к. процессы изомеризации ретиналя в наших колбочках в глазах инициируются за счёт электронного перехода, разрывающего двойную связь $C=C$ в молекуле, а это как раз валентные электроны. Характеристические времена подобных движений лежат в диапазоне фс – десятков ас. Температура фотонов данного диапазона имеет порядок 10^4 К, что сопоставимо с температурой на поверхности нашего любимого Солнышка (≈ 5800 К). При наших, земных, условиях, с температурами порядка 10^2 К, сложно возбудить электронные состояния **термически**, т.е. если молекулу специально не злить и не тыкать высокочастотными фотонами, или другими высокоэнергетическими частицами, то она будет находиться в основном электронном состоянии.

- Инфракрасное излучение, $0.43 \text{ ПГц} \geq \nu \geq 0.3 \text{ ТГц}$. Здесь, в основном, вотчина всяких колебательных переходов в молекулах. В дальней же области (при низких частотах) уже можно наблюдать вращения малых и очень легких молекул, типа водорода и воды. Характеристические времена колебаний, как следует из рассуждений выше, лежат в диапазоне пс – фс.
- Микроволновый ($0.3 \text{ ТГц} \geq \nu \geq 0.3 \text{ ГГц}$) и радио ($0.3 \text{ ГГц} \geq \nu \geq 3 \text{ кГц}$) диапазоны. Здесь происходят только вращательные переходы свободных молекул. Чем больше, развесистее, тяжелее молекула, тем ниже частота перехода. Времена вращательных движений имеют порядок пс-долей мс. Длины волн радиодиапазона тоже несложно оценить из практических знаний. Как известно, радио и микроволновая техника развиваются уже с давних пор. Размер антенн имеет порядок от нескольких сантиметров (для наших карманных микроволновок, именуемых мобильными телефонами и смартфонами) до десятков (и даже сотен) метров, как например, для обсерватории Аресибо в Пуэрто-Рико. Такой же порядок размеров и у объектов, которые эти волны посылают/рассеивают (другие антенны, или самолёты, или машины в радаре инспектора ДПС). Так что диапазон длин микроволн и радиоволн мы себе можем даже визуально вообразить.³⁰

³⁰Иногда говорят, что ядерные и электронные спиновые переходы лежат в этой же области. С этим ситуация посложнее: переходы возникают только при наложении дополнительного (магнитного) поля, и

- Ниже по энергии идут только сверхнизкие частоты, и там уже ничего химически интересного не происходит.

Трансляционные движения молекулы мы на этой схеме не увидели. Связано это с тем, что у этого движения решения уравнения Шрёдингера образуют непрерывный спектр, а значит характеристической частоты перехода у него нет. Остальные же движения “локализованы” в своей области спектра. Хотя, конечно, бывают исключения, когда разные движения имеют один и тот же диапазон времён, в этом случае приходится прибегать к нетривиальным методам.

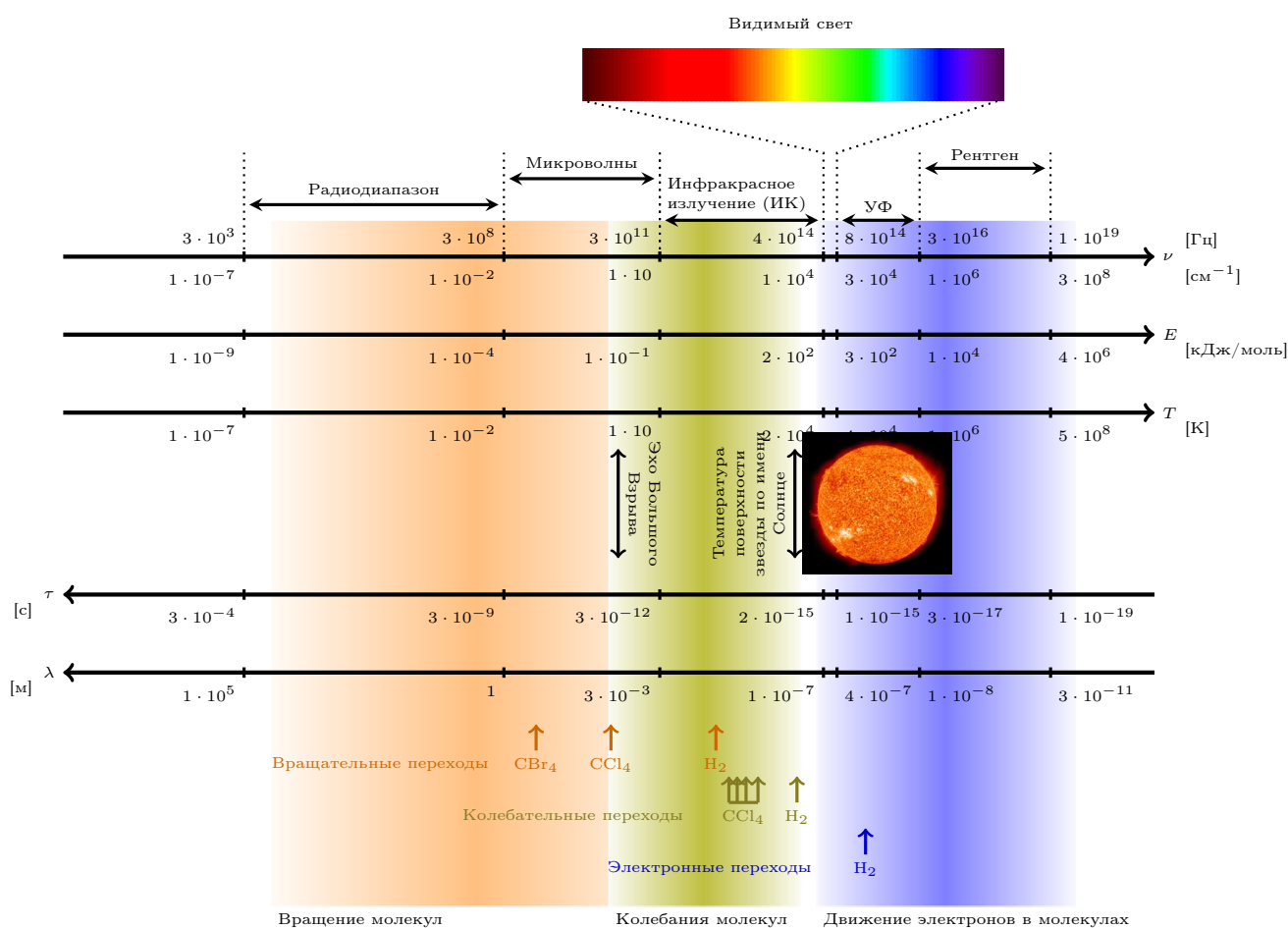


Рис. 1.7 Схематическое изображение электромагнитного спектра, его энергий/температур/длин волн и периодов колебания ЭМ волн.

величина перехода зависит от напряжённости приложенных полей. С другой стороны, во вращательных спектрах молекул можно наблюдать тонкую структуру, возникающую от электронных/ядерных спинов. Здесь тоже не всё чисто, т.к. нужные поля, фактически, создаются самой молекулой. Поэтому в классификацию я эти движения не включил.

1.5. Литература к главе

- О приближении Борна-Оппенгеймера (раздел 1.1.) можно почитать в:
 - Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
 - Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
 - F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
 - В. И. Минкин, Симкин Б. Я., and Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: “Феникс”, 1997,
 - П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983,
 - А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
 - P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.
- О разделении ядерных движений (раздел 1.2.) написано в:
 - Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
 - Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988 (как ни странно),
 - Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
 - П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983.

Глава 2

Как устроена квантовая химия с точки зрения обывателя

У нас было 2 версии Гамесса, взломанный ADF, 6 версия Турбомоля, исходники CFOUR и целое множество псевдопотенциалов всех сортов и расцветок, а также Gromacs, Orca, Природа, последний билд Гауссиана и CP2K. Не то, что бы это был необходимый запас для исследования. Но если начал собирать софт, становится трудно остановиться. Единственное что вызывало у меня опасение — это Гауссиан. Ничто в мире не бывает более беспомощным, безответственным и порочным, чем гауссианчики. Я знал, что рано или поздно мы перейдем и на эту дрянь.

С просторов Интернетов

2.1. Что такое “Квантовая химия”?

В главе 1 мы поняли, что решать задачу о всех (электронных + ядерных) движениях в молекуле одновременно очень и очень сложно. Поэтому разумным кажется моделировать молекулу последовательно. Мы ввели приближение Борна-Оппенгеймера (см. раздел 1.1.4.), которое отделило мух от сло-

нов: быстрые электроны-мухи движутся вокруг ооооочень медленных ядер-слонов. Ядра для электронов кажутся неподвижными, поэтому при каждом перемещении ядер, электроны успевают принять самое выгодное для себя стационарное состояние. При заданной конфигурации ядер (задаваемой координатами каждого из них: \mathbf{R}) оно находится из электронного уравнения Шрёдингера (1.5):

$$\underbrace{(\hat{T}_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en})}_{\hat{H}_e} \Phi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = E_e \Phi(\mathbf{r}|\mathbf{R}) .$$

Ядра же видят только среднее поле $E_e(\mathbf{R})$, создаваемое электронами, куда входят все кулоновские взаимодействия:

- отталкивания между электронами (V_{ee}),
- отталкивания между ядрами (V_{nn}),
- и притяжения между ядрами и электронами (V_{en}),

а также кинетическая энергия движения электронов во всём этом безобразии (\hat{T}_e). Эта энергия $E_e(\mathbf{R})$ является ППЭ для движения ядер.

Собственно, нам бы научиться находить эти состояния электронов и все связанные с ними свойства, в частности сами ППЭ. Этим и занимается область теоретической химии под названием “Квантовая химия”.¹ На самом деле даже среди всех возможных задач и подходов этой замечательной области мы рассмотрим далеко не все. В частности, мы не будем касаться задачи расчёта возбуждённых электронных состояний, т.к. эта сфера моделирования всё ещё очень далека от black-box подхода. Поэтому мы сосредоточимся только на методах расчёта основного невырожденного электронного состояния молекул.

2.2. Полтора землекопа, или две с половиной парадигмы квантовой химии

Чтобы понимать, как будет построено изложение (да и вообще, чтобы иметь представление о том, как, что, где и почему происходит), сделаем неболь-

¹На самом деле, тут есть терминологический разноброс в разных странах, городах, да даже в разных группах. Кто-то называет этим термином только решение электронной задачи, кто-то вообще всю теорхимию в целом. Мы же будем применять этот термин только к предмету изучения данной главы. 😊

шой обзор различных подходов к поиску основного электронного состояния молекул.²

Основных подходов к проблеме два.

1. Подход электронной волновой функции (wave function theory, WFT). Это просто попытка прямого решения электронного уравнения для всех электронных степеней свобод. Он состоит из двух последовательных ступенек.

(а) Целиком³ весь подход зиждется на т.н. методе Хартри-Фока, который сокращается до ХФ или HF.⁴ Этот метод предлагает способ вычисления приближённой электронной волновой функции. К сожалению, в современных исследованиях на нём можно останавливаться только если надо считать или что-то оооочень большое, или чего-то ооооочень много, или если нету ничего другого. Поэтому решение, полученное этим методом, приходится улучшать.

(b) Улучшают при помощи надстроек над методом HF. И эти надстройки (пертурбационные = получаемые теорией возмущений, или вариационные) называют, пост-Хартри-Фоковскими (пост-HF) методами. Мы рассмотрим три основных из них: теория возмущений Мёллера-Плессета (MP, Moller-Plesset), метод конфигурационного взаимодействия (КВ или CI, configuration interaction) и метод связанных кластеров (русскоязычного сокращения не встречал, а по-английски: CC, coupled clusters). Все эти методы

- имеют строгую иерархию,
- имеют в своей основе явно оговорённые приближения,

и за счёт этого являются авангардом нынешней black-box квантовой химии. Но пост-HF подходы достаточно дороги, и карабкаться по этой иерархии вверх, к точнейшему решению, достаточно сложно.

2. Альтернативой методу волновой функции является т.н. метод функционала плотности, ТФП или density functional theory (DFT). Основанием

²Т.е. низшего по энергии решения электронного уравнения 1.5.

³Поправка: в большинстве black-box случаев. На самом деле, иногда “волновые функции”, полученные методом DFT используются в качестве начальных приближений для пост-HF методов. Но чаще всего это характерно для не-black-box мультитреференсных расчётов вырожденных электронных состояний.

⁴Академик АН СССР Фок Владимир Александрович, известный физик-теоретик, к сожалению, единственный наш соотечественник, который встретится в этой книге.

этого подхода являются теоремы Хоэнберга – Кона, которые утверждают, что

- для того, чтобы узнать всё об электронном состоянии молекулы, достаточно найти электронную плотность (функцию от трёх координат) этой самой молекулы, ничего другого и не требуется,
- эту электронную плотность найти можно.

Правда конкретного рецепта при этом не приводится,⁵ из-за чего реально применяемые на практике методы DFT – это огромный зоопарк различных слабоструктурированных и опосредованно связанных приближений, практически каждый из которых содержит кучу подгоночных параметров и костылей. Но (к счастью или к сожалению), они позволяют за разумные вычислительные затраты установить свойства с точностью, сопоставимой с пост-HF методами. Или нет, т.к. спрогнозировать когда облажается один или другой метод DFT практически нереально.

Вот это и есть два основных подхода к квантовой химии. Конечно, это не единственные подходы к решению электронной задачи, существуют масса других способов её решения так или иначе связанных с WFT и/или DFT.

- Промежуточным вариантом между ними являются методы, связанные с двухчастичной электронной матрицей плотности, которые в отличие от WFT требуют меньше параметров, а в сравнении с DFT имеют явным образом определённую связь с энергией, поэтому не требуют танцев с бубнами. Примером является, например density cumulant functional theory (DCFT, см. например Kutzelnigg [2006], Sokolov et al. [2013]). К сожалению, эти подходы всё ещё находятся в стадии активной (или не очень) разработки, и поэтому далеки от black-box применения направо и налево.
- Основной же проблемой всех квантово-химических методов всегда является то, что электронов всегда очень много. А очень много электронов – это очень много расчётов. И чем больше молекула,⁶ тем сложнее становится производить точные квантово-химические расчёты. Да, сначала



⁵Теоремы ХК – это теоремы существования, на которые наезжал Л.Д.Ландау: “Как Вы поняли сами, теоретику в первую голову необходимо знание математики. При этом нужны не всякие теоремы существования, на которые так щедр математики, а математическая техника, то есть умение решать конкретные математические задачи”.

⁶Или чем больше расчётов надо, например, при поиске всех возможных конформаций какого-нибудь очередного пептида.

существует определённый запас “опускания” и “удешевления” вышеперечисленных видов расчётов,⁷ но в какой-то момент этого становится уже недостаточно, чтобы за разумное время получить решение поставленной задачи. И тут в игру вступает научная хитрость, изворотливость и, что уж там, подгономертрия.

- Первым искушением становится взять квантово-химическую задачу, выкинуть из неё самые дорогие для вычисления куски и заменить их на что-то простое. Например, на какую-то простую функцию с какими-нибудь параметрами, которые подогнать по экспериментальным, вычислительным и теоретическим данным и соображениям. Та-да, мы получили то, что называется полуэмпирическими методами квантовой химии, или полуэмпирикой.⁸ В зависимости от того, откуда изначально исходили, можно выделить методы:

- * растущие из WFT в варианте HF (CNDO [Pople et al. \[1965\]](#),⁹ MNDO [Dewar and Thiel \[1977\]](#),¹⁰ AM1 [Dewar et al. \[1985\]](#),¹¹ PM3 [Stewart \[1989\]](#)¹² и т.д.),¹³
- * и tight-binding DFT (DFTB, [Elstner et al. \[1998\]](#)), получающееся из DFT и метода сильной связи.

Поскольку этих методов тьма огромная, и все они являются огромными, страшными подгонометрическими моделями, основанными на стандартной квантовой химии, мы их разбирать не будем.

- Финальной же стадией деградации квантовой химии является идея “а давайте вааще ничего не решать, просто введём параметры для всего”. Так и появляются методы молекулярной механики (ММ),¹⁴

⁷Про методы удешевления, типа приближения resolution of identity (RI, разложение единицы, см. например [Burow et al. \[2009\]](#)), и какие-нибудь методы, типа DLPNO [Riplinger et al. \[2013\]](#), мы говорить не будем. Хотя они уже black-box, но всё ещё передний край науки.

⁸Формально DFT тоже можно назвать подобным словом (“полуэмпирика”), ибо параметров и подгонометрии там дофига. Но из-за дороговизны расчётов, из-за извращённости моделей и из-за теоретической обоснованности выражений, стандартные методы DFT всё же полуэмпирикой почти не называют.

⁹CNDO = Complete Neglect of Differential Overlap.

¹⁰MNDO = Modified Neglect of Diatomic Overlap.

¹¹AM1 = Austin Model #1. В Остине (Техас) находится университет Техаса источник многих полуэмпирических моделей.

¹²PM3 = Parametric Method #3.

¹³Классической реализацией этого зоопарка методов является софт МОРАС от Джимми Стьюарта, в частности, разработавшего в одиночку методы РМх.

¹⁴Не надо путать “молекулярную механику” с “молекулярной динамикой”. Первая – суррогат квантовой химии, а вторая – способ описания динамики ядер в произвольном потенциале. Путаница возникает из-за того, что изначально они применялись в основном одновременно, но потом, когда компьютеры и

или метод силовых полей. Тут всё просто и всё очень сложно. Молекулу представляют в виде сборища разных сил:

- * пружинок химических связей между атомами,
- * пружинок для валентных искажений,
- * всяких извращений (типа потенциалов внутренних вращений и/или инверсий),
- * дисперсионных взаимодействий,
- * и всего чего угодно, что взбредёт в голову людям.¹⁵

Подогнав параметры всех этих сил, мы получаем источник зависимостей $E_e = E_e(\mathbf{R})$ вообще без решения квантовой задачи о состояниях электронов. Это настолько дёшево, что позволяет обсчитывать всякие фолдинги больших белков, транспорт веществ через клеточные мембраны, и разные другие извращения. But with great power comes great responsibility... и тут появляется большой простор для работы: параметризация полей, выбор из различных параметризаций, понимание того, что, как и куда надо подставить. Ну а если учесть, что все взаимодействия между атомами надо задавать **в явном виде**, то вообще волосы седеют и выпадают.¹⁶

Вот, так примерно на данный момент выглядит дерево квантовой химии. Конечно, мы не трогали вообще и не будем трогать разные важные аспекты, типа релятивизма, столь важного для элементов дальних периодов, но у нас и так много всего на повестке дня.¹⁷

2.3. Особые точки на поверхностях потенциальной энергии

Поскольку одной из задач квантовой химии является нахождение ППЭ для ядер, то надо понять как эти ППЭ вообще изучаются и анализируются. Размерность этой ППЭ равна $3N_n - 6(5)$ в случае нелинейных (линейных)

программы стали быстрее, эти методы разошлись как два военных корабля.

¹⁵В частности, последний писк из этой темы были параметризации в виде нейросетей. [Smith et al. \[2017\]](#) На момент написания книги это не работает, но начало положено.

¹⁶Конечно, есть способы автоматизации подобной работы, но всё равно это далеко от стандартной black-box квантовой химии.

¹⁷Да и перечислил я только то, где я себя более-менее адекватно чувствую. Затрагивать темы, о которых я особо никакого представления не имею, я не могу...

молекул, поэтому для двухатомных молекул ($N_n = 2$) мы ещё можем себе нарисовать картинку зависимости “электронная $E_e(q)$ энергия координаты положения ядер q ”, поскольку этих координат ровно одна штука ($3 \cdot 2 - 5 = 1$). В случае же трёхатомных нелинейных молекул ($N_n = 3$) этих координат становится уже $3 \cdot 3 - 6 = 3$, поэтому рисовать ППЭ придётся в 4D пространстве (3 координаты + 1 энергия), что уже невозможно в нашей реальности.

Конечно, можно пользоваться проекциями более низких размерностей, но количество необходимых проекций растёт очень быстро с ростом молекулы, да и сами квантово-химические расчёты очень быстро растут в цене, например, чтобы получить всю поверхность с разрешением в M значений вдоль каждой координаты, нужно посчитать $M^{3N_n - 6(5)} = \exp((3N_n - 6(5)) \cdot \ln(M))$ точек, а это экспоненциальный рост числа вычислений. В результате полный скан ППЭ становится практически нерешаемой задачей для большого количества координат, и даже сечения ППЭ делаются только по самым-самым интересным координатам, и то в случаях большой необходимости.

Во всех других случаях исследование и характеристика потенциалов для ядер сводится к поиску и анализу особых точек ППЭ. Основные из тех, которые ищут – это (см. рис. 2.1):

- равновесные геометрии,
- переходные состояния,
- конические пересечения.

Кратенько обсудим, чем эти точки примечательны.

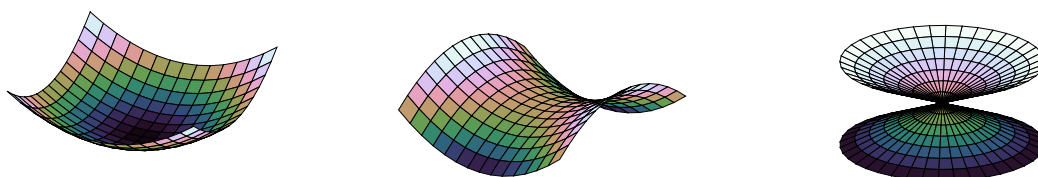


Рис. 2.1 Схематические изображения наиболее искомых вида точек на поверхностях потенциальной энергии (слева направо): равновесные конфигурации, переходные состояния и конические пересечения. Горизонтальная плоскость изображает пространство координат ядер, а перпендикулярно ей идёт энергия.

Равновесные геометрии. Как мы уже говорили в разделах 1.2. и 6.5., равновесная геометрия – это локальный минимум на ППЭ ядер, т.е. наиболее выгодное расположение ядер друг относительно друга. Молекулы обычно живут в некоторой окрестности этой точки, в результате в этой форме они бывают очень часто. Поэтому равновесные геометрии, по своей сути, отражают то, как молекула примерно выглядит на самом деле.

Искать эти точки достаточно просто, т.к. они являются точками экстремума многомерной функции $E_e(\mathbf{R})$. Нам только достаточно задать некоторую стартовую точку, показывающую наше мнение о том, как выглядит молекула. А дальнейший поиск ближайшего минимума – это хорошо поставленная и прилично исследованная математическая задача с кучей доступных алгоритмов.

Переходные состояния Переходные состояния¹⁸ – это точки на ППЭ, которые являются максимумом энергии вдоль одной из координат, а вдоль всех других – минимумом (см. рис. 2.1), т.е. многомерные седловые точки. Это не точки экстремума, но градиент по всем координатам ядер в этой точке всё равно равен нулю. Из-за того, что эти точки не рыба не мясо (не минимум/максимум), задача поиска таких точек уже не имеет хороших и заведомо работающих алгоритмических решений. Поэтому практически все методы поиска переходных состояний являются в той или иной степени эвристическими и так или иначе предполагают, что мы имеем хоть какое-то представление о том, как выглядит искомое состояние.

Физический же смысл этих точек на ППЭ аналогичен их аналогу в нашем 3D-мире: это точки перевала. А как знает любой, кто хоть раз был в горах, именно через перевалы проще всего преодолевать высокие препятствия. Точно так же ведут себя молекулярные системы на ППЭ: через переходные состояния они переходят в области различных минимумов ППЭ, что соответствует изменению структуры, а, следовательно, и свойств молекулы. Соответственно, энергия этих точек является хорошей оценкой для энергии активации реакций в химической кинетике.

Конические пересечения Электронное уравнение Шрёдингера даёт целый спектр решений, и иногда при одной и той же конфигурации ядер энергии двух или более разных ППЭ могут совпасть, в квантовой механике это называется “вырождение состояний”. Если изменить геометрию молекулы, то

¹⁸По-английски: transition states.

это вырождение исчезнет, одни поверхности уйдёт “вверх” по энергии, а другие – “вниз”, и вокруг этой точки пересечения образуется поверхность, напоминающая многомерный конус. Собственно, поэтому эти точки и зовутся коническими пересечениями.

Само собой, в окрестностях этих точек полностью ломается приближение Борна-Оппенгеймера, ядра не оказываются более запертыми на одной поверхности, и через эти пересечения молекула может спокойно переползать с верhey ППЭ на нижнюю. Именно поэтому подобные точки так важны в фотохимии: они основные пути внутренней конверсии молекул. Допустим, мы возбудили молекулу в некое состояние, и ждём себе, когда она обратно отдаст поглощённый фотон света.¹⁹ А молекула его не отдаёт! И оказывается, что где-то имеется легкодоступное коническое пересечение, через которое молекула “сливается” из возбуждённого состояния в основное, передавая энергию возбуждения не электромагнитной волне (в виде испущенного фотона), а своим внутренним колебательным степеням свободы, т.е. конвертируя фотоэнергию в тепло. С другой стороны, этот механизм внутренней конверсии может использоваться во благо Человечеству, т.к. служит основой для защиты от фотодеструктивных процессов. Примеров такого куча: от релаксации энергии в тепло азотистыми основаниями ДНК, чтобы защититься от мутаций из-за действия УФ излучения, до солнечных кремов и стабилизаторов полимеров. Так что наличие множества конических пересечений у молекулы может быть и хорошей новостью.

В разделах 3 и 4 мы будем рассматривать только black box методы поиска основного состояния молекул, поэтому, к сожалению, для расчёта ППЭ с коническими пересечениями они подходить не будут.²⁰

2.4. Внутренние координаты молекулы

При расчёте сечений ППЭ и поиска особых точек, типа переходных состояний/конических пересечений и необычных равновесных конфигураций, часто оказывается удобным использовать не декартовы координаты, задающие положения всех атомов в пространстве, но одновременно показывающие и положение и ориентацию молекулы, а т.н. внутренние (или естественные) координаты молекулы. Всего видов внутренних координат можно придумать кучу, но мы здесь перечислим три основных (см. рис. 2.2).

¹⁹Т.е. мы хотим увидеть или флуоресценцию или фосфоресценцию.

²⁰На самом деле конфигурационное взаимодействие (CI) вполне для этого пригодно.

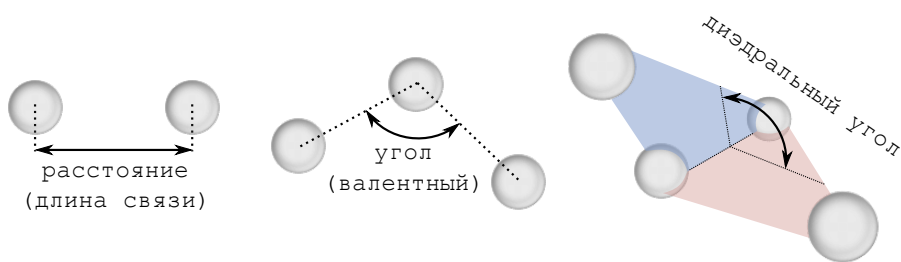


Рис. 2.2 Три основных вида внутренних координат молекул.

- Межатомные расстояния. Самый очевидная внутренняя координата – это расстояния до ближайших атомов. Праобраз этой координаты – длина химической связи между двумя атомами в молекуле. Для определения этой координаты необходимо указать два атома, между которыми она будет указывать расстояние. Значение этой координаты лежит в диапазоне от 0 до $+\infty$
- Межатомный угол. Тут надо взять три атома и посчитать угол между ними, само собой он может иметь значение от $0 = 0^\circ$ до $\pi = 180^\circ$. Праобразом и естественной реализацией этого типа координат являются углы между двумя химическими связями, т.н. валентные углы.
- Диэдральный (или двугранный) угол. Межатомное расстояние определяет положение вдоль прямой, углы – между друг другом на плоскости. И чтобы задать расположение атомов друг относительно друга в пространстве необходима координата этого типа. Для выбранных четырёх атомов A, B, C, D надо всего-то посчитать угол между плоскостями, образованными атомами A, B, C и B, C, D (см. рис. 2.2). Тут уже возможны значения от $0 = 0^\circ$ до $2\pi = 360^\circ$, или, что эквивалентно, от $-\pi = -180^\circ$ до $+\pi = +180^\circ$.

Из этих координат можно слепить конструкцию под названием “Z-матрица”, с помощью которой можно задать геометрическое строение (геометрию) любой молекулы.²¹ Способов записи у Z-матриц очень много, но наиболее стандартный следующий:

1. в первой строке указывается первый (референсный) атом A_1 и больше ничего, к нему будет привязана вся геометрия молекулы,

²¹Имхо, для молекул с числом атомов больше пяти в современных реалиях задание геометрии с помощью Z-матриц не имеет смысла.

2. во второй строке указывается второй атом (A_2) и расстояние до первого атома,
3. в третьей – A_3 + расстояние до A_1/A_2 + угол $A_3-A_1/A_2-A_2/A_1$,
4. в четвёртой – атом A_4 + расстояние до $A_1/A_2/A_3$ + угол до оставшихся двух атомов + двугранный угол до последнего атома,
5. и т.д. в том же духе: для всех последующих атомов необходимо определить три координаты (расстояние, угол, двугранный угол) до каких-то трёх атомов, которые были определены ранее.

Задавая значение каждой из $3N_n - 6$ координат, возникающих при построении Z -матрицы, мы получаем задание структуры молекулы.²²

2.5. Литература к главе

- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002,
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsiver, 2007.

²²Конвертация в декартовы координаты происходит по следующему принципу: первый атом находится в начале координат, второй располагается, скажем по оси x , третий кладётся в плоскости xOy , а остальные как пойдёт. Собственно дефолтное задание части координат первых трёх атомов в количестве шести штук и является тем самым выбором положения молекулы в пространстве, который не влияет на потенциальную энергию, создаваемую электронами.

Глава 3

Волновая механика электронов (метод WFT)

*Pushed away I'm pulled toward
A comedown of revolving doors
Every warning we ignored
Drifting in from distant shores
The wind presents a change of course
A second reckoning of sorts
We were wasted waiting for
A comedown of revolving doors*

*ВИА Metric описывает движение
электрона в поле многих ядер + других
электронов*

3.1. Приближение независимых электронов

3.1.1. Спин электрона

*You spin me right 'round, baby
Right 'round like a record, baby
Right 'round, 'round, 'round*

*Dead Or Alive о действии оператора
повышения \hat{s}_+*

3.1.1.1. Общая идея

Прежде чем приступить к изучению методов квантовой химии, придётся разобраться с одной сущностью, с которой мы ещё не встречались. Дело в том, что у электрона, оказывается, помимо трёх координат, определяющих положение в пространстве, есть ещё одна степень свободы, которая называется “**спин**”. Эта “дополнительная координата” возникает, при решении задачи о движении электрона с учётом специальной теории относительности (СТО).¹

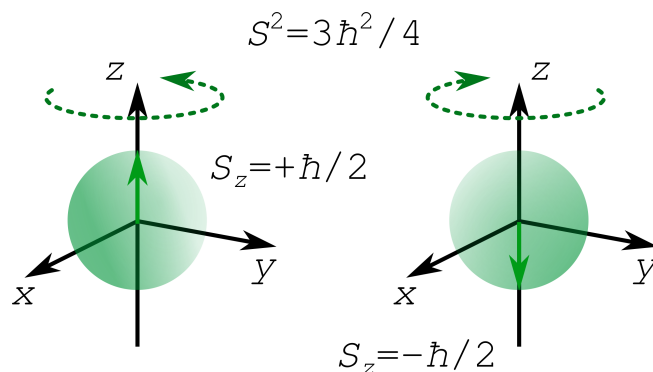


Рис. 3.1 Спин электрона проще всего представить, как момент импульса (**S**) вращения твердого тела, которое может вращаться вокруг выбранной оси только двумя способами: с проекцией момента вращения на эту ось $S_z = \pm \hbar/2$.

К сожалению, полностью корректной классической аналогии у такой величины нет, а нормальный вывод спина – занятие весьма сложное. Поэтому ограничимся стандартной косорукой аналогией. Дело в том, что по математическим свойствам спин напоминает задачу о вращении твёрдого тела. Можно подумать, что электрончик – это маленький шарик, и он может вращаться (см. рис. 3.1). И вот это внутреннее вращение шарика и описывается при помощи спина: собственного углового момента электрона.² В этом смысле атом водорода становится похож на систему “Солнце – Земля”. Земля же не просто бежит вокруг Солнца по своей орбите, она ещё и вращается вокруг своей оси, из-за чего у нас сменяются день и ночь. И аналогично мы можем представить себе электрончик, бегающий вокруг протончика, и при этом вращающийся вокруг своей оси.

¹Для этого нужно решить уравнение Дирака, являющееся обобщением уравнения Шрёдингера на 4-мерное пространство-время Минковского. Т.е. когда расстояния между точками $\mathbf{R}_a = (t_a, x_a, y_a, z_a)^\dagger$ и $\mathbf{R}_b = (t_b, x_b, y_b, z_b)^\dagger$ (называемыми “событиями”) описывается как $(\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b)^2 = c^2(t_a - t_b)^2 - ((x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2)$, где c – скорость света.

²Эта аналогия порочна, т.к. не согласуется с другими наблюдениями. В них получается, что электрон – это не шарик, а бесформенная точечная частица.

Раз электрон – квантовая-преквантовая частица, то и свойства у неё тоже будут достаточно необычные для классической физики.

- Во-первых, он “всегда вращается с одной и той же скоростью вокруг себя”. Чтобы это сформулировать строго, придётся начать математическое описание. Спин, описываемый соответствующим оператором $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)^\dagger$, имеет те же свойства, в частности, размерность, что и оператор, который соответствует моменту импульса = угловому моменту $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$. Т.е. $[\hat{\mathbf{S}}] = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{сек}} = \text{Дж} \cdot \text{сек}$.

Если мы посчитаем мат. ожидание квадрата оператора спина $\hat{\mathbf{S}}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ в произвольном состоянии электрона $|\gamma\rangle$ ($\langle \mathbf{S}^2 \rangle = \langle \gamma | \mathbf{S}^2 | \gamma \rangle$), то у нас **всегда** получится результат $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{4}$. А эта величина в классическом случае пропорциональна угловой скорости вращения тела.

- Во-вторых, электрон может вращаться “только одним из двух возможных вариантов”: пространство волновых функций электрона, характеризующее его спиновое состояние, двумерно. По своему смыслу, удобно связать эти состояния с вращением вокруг некоторой избранной (нами) оси. Так повелось, что козлом отпущения почти всегда является ось “ z ”... В нашей аналогии эти состояния с проекцией спина $\pm\hbar/2$ на ось z соответствуют вращению электрона в одну сторону ($x \rightarrow y$, в этом случае проекция спина смотрит в ту же сторону, что и ось z , т.е. “вверх”, \uparrow), и в противоположную (соответственно, проекция спина на ось z смотрит “вниз”, \downarrow).

После такой путающей и пугающей болтологии, перейдём к тому, как всё же это описывают математически.

3.1.1.2. Пару слов о спинорах

У электрона появилась лишняя координата: проекция спина на одно из направлений (спиновая координата $s_z = \uparrow$ или \downarrow). Значит волновая функция электрона ψ зависит от его координат \mathbf{r} , спина s_z , и (возможно) времени t : $\psi = \psi(\mathbf{r}, t, s_z)$. А поскольку s_z имеет только два допустимых значения, то получившуюся двузначную функцию можно при этом записать в векторопо-

добном виде:³

$$\boldsymbol{\psi}^\uparrow = \boldsymbol{\psi}^\uparrow(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}, t, \uparrow) \\ \psi(\mathbf{r}, t, \downarrow) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi^\uparrow \\ \psi^\downarrow \end{pmatrix} .$$

Эта конструкция $(\boldsymbol{\psi}^\uparrow)$ зовётся спинором. Скалярное произведение в данной конструкции выражается просто, как в обычной линейной алгебре. Для этого нужно образовать сопряжённый спинор $(\boldsymbol{\psi}_\uparrow = (\boldsymbol{\psi}^\uparrow)^\dagger)$ к нашему спинору-столбцу:

$$\boldsymbol{\psi}_\uparrow = \overbrace{((\psi^\uparrow)^*)}^{\psi_\uparrow}, \overbrace{(\psi^\downarrow)^*)}^{\psi_\downarrow} = (\psi_\uparrow, \psi_\downarrow) .$$

Всё правилам линейки: $\boldsymbol{\psi}_\uparrow$ – это вектор - строка, в котором компоненты вектора $\boldsymbol{\psi}^\uparrow$ заменены на комплексно-сопряжённые. Ну а дальше всё элементарно. Скалярным произведением спиноров $\boldsymbol{\varphi}^\uparrow$ и $\boldsymbol{\psi}^\uparrow$ будет:

$$\langle \boldsymbol{\varphi}^\uparrow, \boldsymbol{\psi}^\uparrow \rangle = \boldsymbol{\varphi}_\uparrow \cdot \boldsymbol{\psi}^\uparrow = \varphi_\uparrow \cdot \psi^\uparrow + \varphi_\downarrow \cdot \psi^\downarrow .$$

Стрелочки же, людям обычно писать не охота. Поэтому чаще всего используют буквы:

- α вместо \uparrow ,
- β вместо \downarrow .

Тогда скалярное произведение можно переписать как⁴

$$\langle \boldsymbol{\varphi}, \boldsymbol{\psi} \rangle = \varphi_\alpha \psi^\alpha + \varphi_\beta \psi^\beta = \sum_{\gamma=\alpha,\beta} \varphi_\gamma \psi^\gamma .$$

На самом деле, в нашем случае для этой конструкции можно сделать послабление. Сложный учёт спина, когда в компонентах спинора стоят какие-то функции, необходим только когда спин в явном виде присутствует в гамильтониане. Наш же электронный гамильтониан (ур. 1.4) не содержит ничего, влияющего на спин, а значит волновую функцию можно факторизовать как

$$\psi = \psi(\mathbf{r}, t, s_z) = \psi_{\text{normal}}(\mathbf{r}, t) \cdot \psi_s(s_z) . \quad (3.1)$$

Здесь $\psi_{\text{normal}}(\mathbf{r}, t)$ – привычная нам, нормальная волновая функция. А спиновую волновую функцию $(\psi_s(s_z))$ как раз и можно записать в виде спинора! В

³А ведь правда, функция от одной координаты $f = f(x)$ при $x \in [x_0, x_1]$ – это будто бы вектор $(f(x_0), f(x_0 + dx), f(x_0 + 2dx), \dots, f(x_0 + n \cdot dx), \dots, f(x_1))^\dagger$, только шаг dx бесконечно маленький. А вот с конечным числом дискретных переменных подобное представить очень просто.

⁴Если взять соглашение Эйнштейна, в котором $\sum_{\gamma=\alpha,\beta} \varphi_\gamma \psi^\gamma = \varphi_\gamma \psi^\gamma$, то ещё проще.

этом случае это будет просто вектороподобная величина. Спиновую волновую функцию, отвечающую спину \uparrow тогда обозначим как

$$\alpha = \psi_s^\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

а \downarrow :

$$\beta = \psi_s^\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

3.1.1.3. Матрицы Паули и оператор спина

И вот над этой конструкцией (спинорами) можно вывести из строгих соображений векторный оператор спина $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)^\dagger$. Каждая компонента \hat{S}_a – это собственный момент электрона вокруг одной из осей. Эти операторы \hat{S}_a ($a = x, y, z$) как-то преобразуют спинор тоже в спинор ($\hat{S}_a \psi = \psi'$), поэтому в данном представлении их надо записать как матрицы 2×2 . И одними из возможных матриц, удовлетворяющим физическим свойствам спина, являются т.н. матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix},$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Все эти три матрицы унитарные (т.е. $\sigma_a^2 = \mathcal{E}$). Проекция оператора спина выражается через них как $\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\sigma_x$, $\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\sigma_y$ и $\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\sigma_z$ и, соответственно, сам оператор спина как $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)^\dagger$.

Очевидно, что если электрон находится в выбранном состоянии:

- со спином \uparrow : $\alpha = (1, 0)^\dagger$,
- или со спином \downarrow : $\beta = (0, 1)^\dagger$,

то, поскольку мы обозначили осью квантования ось “ z ”,⁵ эти состояния будут собственными только для оператора \hat{S}_z ,⁶ но с разными собственными значениями:

$$\begin{cases} \hat{S}_z \alpha = +\frac{\hbar}{2} \alpha, \\ \hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta. \end{cases}$$

⁵и при выборе конкретного вида матриц Паули соблюли этот выбор.

⁶ \hat{S}_x, \hat{S}_y идут лесом.

Но полную меру вращения, как мы узнали в прошлом параграфе, нам даёт оператор \hat{S}^2 . Посчитать его совсем просто (учтя, что $\sigma_a^2 = \mathcal{E}$):

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\mathcal{E} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что для любого спинора ψ (в т.ч. и для α и β)

$$\hat{S}^2\psi = \frac{3\hbar^2}{4}\psi.$$

Бонус: если мы посчитаем коммутаторы для компонент $\hat{\mathbf{S}}$:⁷

- $[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = \frac{\hbar^2}{4} \left(\underbrace{\sigma_x^\dagger \sigma_y}_{i\sigma_z} - \underbrace{\sigma_y^\dagger \sigma_x}_{-i\sigma_z} \right) = i\hbar \cdot \underbrace{\frac{\hbar}{2}\sigma_z}_{\hat{S}_z} = i\hbar\hat{S}_z.$
- $[\hat{S}_y, \hat{S}_z] = \dots = i\hbar\hat{S}_x,$
- $[\hat{S}_z, \hat{S}_x] = \dots = i\hbar\hat{S}_y,$

то увидим, что для оставшихся компонент (\hat{S}_x и \hat{S}_y) для электрона состояниях ψ_\uparrow или ψ_\downarrow у нас будут наблюдаться соотношения неопределённости, типа $\sigma_{S_x}^2 \sigma_{S_y}^2 \geq \frac{1}{4}\langle S_z \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{16}$. А вот коммутатор квадрата момента с любой из компонент:

$$[\hat{S}_a, \hat{S}^2] = 0.$$

Это означает, что любая нас устроит абсолютно любое направление оси квантования: полный момент с любым из них согласуется. Но вот направления между собой не дружат, поэтому собственные функции для проекции \hat{S}_a одного направления не являются собственными функциями для всех остальных направлений, тем более для ортогональных направлению a .

3.1.1.4. Чему же равен спин электрона?

Вопрос достаточно праздный, ответ ведь на него уже дан: проекция спина на ось z равна $\pm\hbar/2$, а квадрат спина равен $3\hbar^2/4$. Впрочем, эти величины можно выразить в безразмерных единицах. Как мы обсуждали выше, спин по свойствам и по размерности – момент импульса (т.е. размерность $[\text{кг}\cdot\text{м}^2/\text{сек.}]$)

⁷Я надеюсь, что читатель сам в состоянии перемножить две матрицы размера 2×2 ...

А эта же размерность у постоянной Планка \hbar ! Т.е. мы легко можем ввести безразмерный оператор спина:⁸

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{\hat{\mathbf{S}}}{\hbar} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z)^\dagger.$$

В этом случае проекции этого оператора на ось z для α и β будет равна $\pm\frac{1}{2}$. А квадрат спина будет равен

$$\hat{s}^2\psi = \frac{3}{4}\psi.$$

А как мы дальше узнаем, значение квадрата момента импульса должно быть равно $s(s+1)$, где s – квантовое число полного момента. Решая простое уравнение $s(s+1) = 3/4$, мы понимаем, что $s = \frac{1}{2}$, т.е. спин электрона всё также равен полновинке. Проекции же на ось z могут быть только $\pm s$.

3.1.1.5. Приближение независимых электронов

Мы хотим решить электронное уравнение Шрёдингера (1.5), найдя волновую функцию всех N_e электронов, что у нас имеются, и их энергию в поле ядер. Всё бы хорошо, но волновая функция у нас зависит от $3N_e$ пространственных переменных $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e})^\dagger$, описывающих положение каждого электрона в пространстве, и ещё от N_e степеней свободы, описывающих ориентацию спинов электронов в пространстве. Последние из этих степеней свободы мы будем обозначать как $\boldsymbol{\gamma} = (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_e})^\dagger$, где $\gamma_i = \alpha_i, \beta_i$.⁹ Спинные переменные отличаются от пространственных тем, что они отсутствуют в электронном гамильтониане,¹⁰ т.е. никакого вклада в энергию в нашем приближении они не вносят.

В итоге у нас получаются $4N_e$ степеней свободы

$$\boldsymbol{\xi} = (\underbrace{\mathbf{r}_1, \gamma_1}_{\xi_1}, \underbrace{\mathbf{r}_2, \gamma_2}_{\xi_2}, \dots, \underbrace{\mathbf{r}_{N_e}, \gamma_{N_e}}_{\xi_{N_e}})^\dagger,$$

которые являются переменными для электронной волновой функции $\Phi = \Phi(\boldsymbol{\xi}|\mathbf{R}) = \Phi(\boldsymbol{\xi})$.¹¹

⁸Формально это эквивалентно выражению спина в атомных единицах.

⁹Ближайшие пару разделов мы на спины не будем особо смотреть, но потом они нам понадобятся больше.

¹⁰Зависимость энергии от спина всё равно есть, мы просто ей пренебрегли, т.к. это – релятивизм, который начинает проявляться, например, в спин-орбитальном взаимодействии.

¹¹В разделе 1.1.4. на присутствие спинов мы не обращали внимание, поскольку в общем обсуждении они нам были не важны, но тут мы их не можем более игнорировать.

И в принципе, мы ничего особо не можем сказать о волновой функции. А хочется. Вот было бы шикарно, если бы электроны были независимы друг от друга! Тогда волновую функцию для всех электронов можно было бы факторизовать¹² на N_e компонент как:

$$\Phi(\xi) = \varphi_1(\xi_1) \cdot \varphi_2(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\xi_i) . \quad (3.2)$$

Строго такое было бы возможно, если бы электронный гамильтониан имел вид:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{H}_i , \quad (3.3)$$

где \hat{H}_i – гамильтониан, действующий только на i -й электрон. Поскольку такая факторизация невозможна (из-за операторов межэлектронного отталкивания \hat{V}_{ee}), то предполагают желаемое: попробуем представить общую электронную функцию в виде сумм компонент, каждая из которых имеет вид 3.4:

$$\Phi(\xi) = \sum_k c_k \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{i,k}(\xi_i) . \quad (3.4)$$

Может, к чему хорошему это приведёт?

3.1.2. Принцип Паули и определитель Слейтера

3.1.2.1. Двухчастичный случай

Может и приведёт. Но только если забаббахать напрямую решение электронной задачи с аппроксимацией электронной волновой функции в виде 3.4, то получаться хорошо будет только в отдельных случаях,¹³ а в большинстве случаев избранный подход будет врать. Это означает, что мы что-то упускаем из виду. И это что-то – симметрия, а конкретно – перестановочная симметрия. Дело в том, что все электроны одинаковы: если переставить их местами, то мы не должны заметить наблюдаемой разницы. А представление волновой функции, подобное уравнению 3.4 факт этой симметрии не уважает.

Попробуем это упущение учесть. Возьмём простейший случай, где у нас становятся возможны перестановки: двухэлектронную систему. Эта система

¹²Представить в виде произведения.

¹³Например, для двух водородоподобных атомов, находящихся достаточно далеко друг от друга

описывается волновой функцией $\Phi(\xi_1, \xi_2)$, и если переставить местами электроны, то мы должны получить принципиально ту же самую волновую функцию $\Phi(\xi_2, \xi_1)$ с точностью до некоего коэффициента. Запишем факт перестановки как результат действия некоего перестановочного оператора \hat{P}_{12} :

$$\hat{P}_{12}\Phi(\xi_1, \xi_2) = \lambda\Phi(\xi_2, \xi_1) ,$$

меняющего местами координаты электронов. Волновая функция у нас ненаблюдаемая величина, поэтому имеет право меняться, правда не сильно, чтобы наблюдаемые у нас не испортились от подобной операции. И это возможно только при умножении на множитель (λ) ,¹⁴ который надо найти. Для этого подействуем ещё раз \hat{P}_{12} уже на изменённую функцию:

$$\hat{P}_{12}^2\Phi(\xi_1, \xi_2) = \hat{P}_{12} \overbrace{\hat{P}_{12}\Phi(\xi_1, \xi_2)}^{\lambda\Phi(\xi_2, \xi_1)} = \lambda\hat{P}_{12}\Phi(\xi_2, \xi_1) = \lambda^2\Phi(\xi_1, \xi_2) .$$

А поскольку перестановка двух электронов дважды эквивалентна ничему не деланию, то физическое требование – это $\hat{P}_{12}^2\Phi(\xi_1, \xi_2) = \Phi(\xi_1, \xi_2)$, а значит $\lambda^2\Phi(\xi_1, \xi_2) = \Phi(\xi_1, \xi_2)$, или же $\lambda^2 = 1$. У этого квадратного уравнения есть два решения.

- $\lambda = +1$, т.е. при перестановке частиц ничего не должно измениться. Этот случай эксперименты приписали частицам–бозонам.¹⁵ Все бозоны имеют целый спин ($s = 0, 1, 2, \dots$). Примерами подобных частиц являются, например, фотоны (переносчики света), и прочие переносчики взаимодействий.¹⁶
- $\lambda = -1$, т.е. при перестановке 2-х частиц волновая функция меняет свой знак. Подобное реализуется для фермионов.¹⁷ Чисто феноменологически оказалось, что фермионами являются частицы с полуцелыми спинами ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$). Очевидно, электроны относятся к этому зоопарку. Помимо них, сюда входят и другие частицы настоящего вещества (протоны, нейтроны и прочие *ны).¹⁸

¹⁴ Домножение на λ в результате перестановки – это просто изменение фазы волновой функции = домножение на $\exp(i\phi)$, где $\phi = \text{const}$ – та самая дополнительная фаза.

¹⁵ Бозонами они называются, т.к. их поведение при термодинамическом равновесии описывается статистикой Бозе-Эйнштейна.

¹⁶ Частицы–бозоны не обязаны быть элементарными. Например, квазичастицы, описывающие колебания в кристаллах (фононы) также являются бозонами.

¹⁷ Аналогично бозонам, они зовутся в честь поведения при термическом равновесии согласно статистике Ферми-Дирака.

¹⁸ Протоны и нейтроны также являются составными частицами, и состоят они тоже из фермионов – кварков.

Можно было бы объяснить антисимметризацию на пальцах, но поскольку это всё же процедура симметрии, мы бы так или иначе неявно пользовались благами аппарата симметрии, который мы опишем далее, в главе 6 (а точнее в разделе 6.2.). Поэтому надеюсь, что читатель не обидится за такое подсматривание в будущее.

Симметрия описывается в терминах теории групп, алгебраических конструкций, устанавливающих связь между преобразованиями, не меняющими систему. Наша группа симметрии (перестановок) \mathfrak{S} ¹⁹ состоит из двух элементов:

- единичного, оставляющего волновую функцию в покое ($\hat{E} = \hat{P}_{12}^2$),
- смены частиц местами (\hat{P}_{12}).

У этой группы есть два неприводимых представления:

\mathfrak{S}	\hat{E}	\hat{P}_{12}	
Γ_s	1	1	(симметричное относительно перестановки)
Γ_a	1	-1	(антисимметричное относительно перестановки)

Цифры, соответствующие элементам \hat{E} и \hat{P}_{12} – это просто коэффициенты λ , вылетающие при их действии на волновую функцию, обладающую соответствующей симметрией. Т.е. Γ_s отвечает случаю двух бозонов, а Γ_a – двух фермионов, и именно последняя нам и нужна.

Допустим, у нас есть несимметризованная волновая функция, соответствующая приближению независимых частиц: $\Phi(\xi_1, \xi_2) = \varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)$. Очевидно, она не удовлетворяет нашему требованию симметрии: $\hat{P}_{12}\varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2) = \varphi_1(\xi_2)\varphi_2(\xi_1) \neq \pm \varphi_1(\xi_1)\varphi_2(\xi_2)$. Чтобы симметризовать эту функцию нам нужно “вырезать” из несимметричной функции кусок, обладающий нужной симметрией. Для этого нужно применить оператор под названием “проектор на соответствующее представление” (см. ур. 6.2). В случае антисимметричного представления Γ_a он будет иметь вид:

$$\hat{P}_{\Gamma_a} = \frac{\overbrace{\dim \Gamma_a}^1}{\underbrace{|\mathfrak{S}|}_2} (\overbrace{\chi_{\Gamma_a}(\hat{E})}^{+1} \hat{E} + \overbrace{\chi_{\Gamma_a}(\hat{P}_{12})}^{-1} \hat{P}_{12}) = \frac{1}{2}(\hat{E} - \hat{P}_{12}) ,$$

где $\dim \Gamma_a$ – это размерность представления, $|\mathfrak{S}|$ – число элементов в группе, а χ_{Γ_a} – значение из нижней строки таблицы. Подействовав этим проектором

¹⁹Она изоморфна точечным группам C_2 , C_i и σ .

на нашу невнятную стартовую функцию $\Phi(\xi_1, \xi_2)$, мы получим функцию, антисимметричную относительно перестановок:²⁰

$$\begin{aligned}\Phi_a(\xi_1, \xi_2) &= \hat{P}_{\Gamma_a} \varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\overbrace{\hat{E} \varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2)}^{\varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2)} - \overbrace{\hat{P}_{12} \varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2)}^{\varphi_1(\xi_2) \varphi_2(\xi_1)} \right) = \\ &= \frac{1}{2} (\varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) - \varphi_1(\xi_2) \varphi_2(\xi_1)) . \quad (3.5)\end{aligned}$$

Смотря на эту конструкцию, мы можем словесно предъявить следующее детское объяснение: один из электронов находится в состоянии φ_1 , а второй – в φ_2 , но указать какой из них конкретно в каком состоянии находится невозможно, ведь в них они сосуществуют одновременно.

В случае, если оба электрона находятся в одном и том же состоянии ($\varphi_1 = \varphi_2$), получится $\Phi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1(\xi_1) \varphi_1(\xi_2) - \varphi_1(\xi_2) \varphi_1(\xi_1)) = 0$, т.е. волновая функция равна 0, такая система невозможна. Это и есть тот самый принцип запрета Паули, знакомый каждому со школьного курса химии: два электрона не могут быть одновременно в одном и том же состоянии!²¹

Осталось понять, как же можно полученную конструкцию записать покороче. И тут индеец Зоркий Глаз по имени Джон Кларк Слейтер методом пристального прищуривания заметил, что асимметризованную функцию $\Phi_a(\xi_1, \xi_2)$ из уравнения 3.5 можно записать как определитель матрицы:

$$\Phi_a(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{2} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) \end{pmatrix} . \quad (3.6)$$

Матрицу, из которой получают определитель, можно спокойно транспонировать, ничего не испортится: это одно из свойств определителя ($\det(\mathcal{A}) = \det(\mathcal{A}^\dagger)$). А вот если поменять местами строки/столбцы, что эквивалентно действию оператора \hat{P}_{12} , то знак выражения поменяется. Подобная конструкция называется определителем Слейтера, и она является очень удобным средством представления фермионной волновой функции.

3.1.2.2. Многочастичный случай

Разобравшись с простейшей моделью, можно переходить к общему случаю. Не будем ходить вокруг да около, маяться с N_e частичным случаем.

²⁰Проделав аналогичные действия для бозонов, получим $\hat{P}_{\Gamma_s} \varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1(\xi_1) \varphi_2(\xi_2) + \varphi_1(\xi_2) \varphi_2(\xi_1))$.

²¹У бозонов такого запрета нет, поэтому при каждом удобном случае они собираются и кукуют на одном самом энергетически выгодном уровне.

Правильный ответ на вопрос ~~Вселенной, Жизни и Вообще~~ каков будет результат – это то, что антисимметризация волновой функции для N_e электронов $\Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_e})$ приведёт к тому же самому определителю Слейтера:

$$\Phi_a(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_e}) \propto \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \dots & \varphi_1(\xi_{N_e}) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \dots & \varphi_2(\xi_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\xi_1) & \varphi_{N_e}(\xi_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) \end{pmatrix} = \\ = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\} . \quad (3.7)$$

Последнюю форму записи мы будем использовать в качестве сокращённого обозначения.²² Важно понимать, что определитель – это не матрица, а комбинация выражений типа $\varphi_{k_1}(\xi_1) \cdot \varphi_{k_2}(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{k_{N_e}}(\xi_{N_e})$, имеющее вид:

$$\det \begin{pmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \dots & \varphi_1(\xi_{N_e}) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \dots & \varphi_2(\xi_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\xi_1) & \varphi_{N_e}(\xi_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) \end{pmatrix} = \\ = \sum_{\mathbf{k}} (-1)^{p[\mathbf{k}]} \varphi_{k_1}(\xi_1) \cdot \varphi_{k_2}(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{k_{N_e}}(\xi_{N_e}) = \\ = \sum_{\mathbf{k}} (-1)^{p[\mathbf{k}]} \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i) . \quad (3.8)$$

В это сложное выражение определения определителя въехать непросто, но надо. \mathbf{k} обозначает перестановки, т.е. варианты перемешивания набора чисел $\mathbf{id} = \{1, 2, \dots, N_e\}$. При перемешивании $1 \rightarrow k_1, 2 \rightarrow k_2, \dots$ этот набор переходит в набор $\mathbf{k} = \{k_1, k_2, \dots, k_{N_e}\}$, и если отсортировать этот набор по возрастанию чисел, то мы вновь получим \mathbf{id} , который, кстати, тоже является одним из вариантов перестановки, т.н. единичной перестановкой. Всего подобных перестановок у нас, как известно, $N_e!$ штук.²³ Осталось объяснить число $p[\mathbf{k}]$. Это т.н. чётность перестановки. Мы ещё помним, что в двух электронном случае у нас менялись местами только два электрона и это приводило к смене знака волновой функции. А здесь меняется местами сразу куча электронов. Что же в этом случае должно происходить со знаком? И тут можно

²²Впервые определители были введены Слейтером как способ представления антисимметрии в работе Slater [1929].

²³Вычисления это до жути простое. На 1-ю позицию мы можем выбрать число N_e вариантами, на 2-е место (поскольку один номер мы уже выбрали $(N_e - 1)$), на 3-е – $(N_e - 2)$ и т.д., пока не дойдём до последней позиции, на которую у нас остался только 1 вариант. Соответственно, полное число вариантов – это произведение возможностей выбора каждой позиции, т.е. $N_e \cdot (N_e - 1) \cdot (N_e - 2) \cdot \dots \cdot 1 = N_e!$.

попробовать представить произвольную перестановку как результат действия операторов попарной смены электронов \hat{P}_{ij} ,²⁴ меняющий i и j электроны местами. Тогда любая перестановка $\mathbf{k} = \hat{P}_{i_1 j_1} \hat{P}_{i_2 j_2} \cdot \dots \cdot \hat{P}_{i_{p[\mathbf{k}]} j_{p[\mathbf{k}]}} \text{id} = \prod_{n=1}^{p[\mathbf{k}]} \hat{P}_{i_n j_n} \text{id}$. Проблема в том, что вариантов подобного подобного представления у каждой перестановки бесконечно много, так какой же из них правильный? Оказывается, что не важно. Дело в том, что число парных перестановок $p[\mathbf{k}]$ для выбранной, \mathbf{k} , может быть или чётным, или нечётным, и этот факт фиксирован. Соответственно, каждая перестановка \mathbf{k} , представляемая чётным числом парных перестановок $p[\mathbf{k}]$ зовётся чётной, а нечётным $p[\mathbf{k}]$ – нечётный. А это всё, что нам и нужно! Если мы чётное число раз поменяли местами электроны, волновая функция не должна изменить знак, а если нечётное, то должна. Вот это и выражает множитель $(-1)^{p[\mathbf{k}]}$, равный $+1$ для чётных вариантов \mathbf{k} и -1 для нечётных.

Таким образом выражение 3.8 просто заставляет все электроны побывать во всех возможных состояниях, не забывая делать поправку на знак волновой функции, исходя из требования асимметричности при смене пары электронов местами.

3.1.3. Правила Слейтера

3.1.3.1. Общие слова

Зачем нам нужны определители Слейтера? Мы хотим²⁵ найти некоторый набор одноэлектронных волновых функций $\{\varphi_i(\boldsymbol{\xi})\}_i$, которые будут описывать движение одного электрона в N_e электронной системе.²⁶ И вот из этих одноэлектронных состояний мы и хотим набрать полную электронную волновую функцию, т.к. уравнение Шрёдингера нам доступно только для неё. Поэтому нам нужны матричные элементы вида $\langle \Phi, \hat{A} \Phi' \rangle$.

Одного определителя Слейтера нам может и не хватить, поэтому нужно рассмотреть случай, что $\Phi \neq \Phi'$, т.е. когда оба определителя построены на основе одного и того же набора одноэлектронных состояний $\{\varphi_i(\boldsymbol{\xi})\}_i$, но каждый из них состоит из своего поднабора по N_e штук. \hat{A} же – некоторый тип оператора. Праобразом для него будет служить электронный гамильтониан

²⁴Такой попарный обмен называется транспозицией.

²⁵Из-за простоты конструкции + ущербности нашего мышления.

²⁶Спойлер: это набор орбиталей + учёт спина. А функции зовутся спин-орбиталями, потому что в них явно заложен спин электрона на соответствующей орбитали.

(см. пояснения обозначений к уравнениям 1.1 и 1.2):

$$\hat{H}_e = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right)}_{\hat{T}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} \right)}_{\hat{V}_{en,i}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \hat{V}_{nn} .$$

В нём у нас есть три типа операторов.

- Нульэлектронные (\hat{V}_{nn}), не зависящие от координат электронов вообще. Поэтому с точки зрения электронной задачи – это просто постоянные. По-сути, их действие сводится к домножению на своё значение нормировки волновых функций (при $\hat{A} = \hat{1}$).
- Одноэлектронные, типа $\hat{A} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{a}(\mathbf{r}_i)$, составленные в виде суммы одинаковых операторов, действующих только на один электрон за раз ($\hat{a}(\mathbf{r}_i)$). К ним у нас относятся кинетическая энергия электронов \hat{T}_e ($\hat{a} = \hat{T}_i$) и кулоновское притяжение электронов к ядрам \hat{V}_{en} ($\hat{a} = \hat{V}_{en,i}$).
- Двухэлектронные, типа $\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \hat{b}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, или, как это можно эквивалентно записать $\hat{B} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \hat{b}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{i-1} \hat{b}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. Естественно, $\hat{b}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \hat{b}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i)$. К этому типу у нас относится оператор электрон-электронного кулоновского отталкивания \hat{V}_{ee} ($\hat{b} = \frac{1}{r_{ij}}$).

3.1.3.2. Нормировка определителей Слейтера.

Нам было бы очень удобно, если бы набор одноэлектронных функций $\{\varphi_i\}_i$, из которых мы и формируем определители, был бы сразу ортонормированным, т.е. $\langle \varphi_i(\boldsymbol{\xi}), \varphi_j(\boldsymbol{\xi}) \rangle = \int \varphi_i^*(\boldsymbol{\xi}) \varphi_j(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi} = \delta_{ij}$. Но какая же тогда будет нормировка у Слейтеровских детерминантов? Что будет, если мы возьмём $\Phi = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$ и $\Phi' = \det\{\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_{N_e}}\}$ и вычислим

$$\langle \Phi, \Phi' \rangle_{1, \dots, N_e} = \int d\boldsymbol{\xi}_1 \int d\boldsymbol{\xi}_2 \dots \int d\boldsymbol{\xi}_{N_e} \Phi^* \Phi' ?$$

Посчитаем это в лоб.

- Для начала рассмотрим случай $\Phi = \Phi' = \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$, т.е. оба детерминанта составлены из одинакового набора электронных функ-

ций в одном и том же порядке.²⁷ Вспоминаем, что определители даются явной формулой 3.8, и представляют собой сумму функций вида $\prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\xi_{k_i})$. Тогда мы можем записать $\langle \Phi, \Phi \rangle_{1, \dots, N_e}$ как

$$\langle \Phi, \Phi \rangle_{1, \dots, N_e} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} (-1)^{p[\mathbf{k}] + p[\mathbf{k}']} \langle \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i), \prod_{j=1}^{N_e} \varphi_{k'_j}(\xi_j) \rangle_{1, \dots, N_e} . \quad (3.9)$$

А вот получившиеся страшные интегралы, из которых составлена сумма, оказываются совсем не страшными. Многомерный²⁸ факторизуется на произведение одноэлектронных интегральчиков:

$$\begin{aligned} \langle \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i), \prod_{j=1}^{N_e} \varphi_{k'_j}(\xi_j) \rangle_{1, \dots, N_e} &= \\ &= \langle \varphi_{k_1}(\xi_1), \varphi_{k'_1}(\xi_1) \rangle_1 \cdot \langle \varphi_{k_2}(\xi_2), \varphi_{k'_2}(\xi_2) \rangle_2 \cdot \dots = \\ &= \prod_{i=1}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{k_i}(\xi_i), \varphi_{k'_i}(\xi_i) \rangle_i}_{\delta_{k_i, k'_i}} . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Как мы видим, у нас появляется сразу же условие того, что рассматриваемый интеграл будет ненулевым: $k_i = k'_i$, а это означает, что перестановки \mathbf{k} и \mathbf{k}' должны совпадать. В итоге из суммы 3.9 исчезнут все интегралы с $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$ по причине своей нулёвости. Останется только $N_e!$ интегралов, в которых $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$:

$$\langle \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i), \prod_{j=1}^{N_e} \varphi_{k_j}(\xi_j) \rangle_{1, \dots, N_e} = \prod_{i=1}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{k_i}(\xi_i), \varphi_{k_i}(\xi_i) \rangle_i}_1 = 1 .$$

И в итоге для определителя Слейтера 3.9 получается нормировка

$$\langle \Phi, \Phi \rangle_{1, \dots, N_e} = \sum_{\mathbf{k}} \underbrace{(-1)^{2p[\mathbf{k}]}}_1 \prod_{i=1}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{k_i}(\xi_i), \varphi_{k_i}(\xi_i) \rangle_i}_1 = N_e! .$$

- Остаётся вопрос: а ортогонален ли набор всех возможных определителей, построенных на одном и том же наборе одноэлектронных функций? Впрочем, из уравнения 3.10 ответ очевиден: если $\Phi \neq \Phi'$, то мы не можем набрать 2 одинаковых набора перестановок \mathbf{k} и \mathbf{k}' , т.к. в эти наборы входят разные цифры. Значит тогда $\langle \Phi, \Phi' \rangle_{1, \dots, N_e} = 0$.

²⁷ Несложно догадаться, что если в одной из Φ сделать нечётную перестановку этих одноэлектронных функций, то Φ перейдёт в $-\Phi$, и рассматриваемое скалярное произведение всего лишь изменит знак.

²⁸ $4N_e$ – мерный.

Что же это всё нам даёт? Если мы возьмём набор одноэлектронных функций $\{\varphi_i\}_i$ образующий ортонормированный базис ($\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$), то определители Слейтера, построенные на этих функциях будут тоже образовывать ортогональный базис, который мы легко можем превратить в ортонормированный, если будем использовать нормированные детерминанты:²⁹

$$\begin{aligned} \Phi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{N_e}) &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\xi_1) & \varphi_1(\xi_2) & \dots & \varphi_1(\xi_{N_e}) \\ \varphi_2(\xi_1) & \varphi_2(\xi_2) & \dots & \varphi_2(\xi_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{N_e}(\xi_1) & \varphi_{N_e}(\xi_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\} . \quad (3.11) \end{aligned}$$

А именно так мы дальше и поступим: когда будем говорить об определителях Слейтера, станем представлять себе именно эту их нормированную версию.

Все возможные функции, задаваемые набором одноэлектронных функций, мы тоже можем пронумеровать

$$\{\Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_{n_1}, \varphi_{n_2}, \dots, \varphi_{n_{N_e}}\}\}_n ,$$

и тогда $\langle \Phi_n, \Phi_m \rangle = \delta_{nm}$.³⁰ И получившийся набор $4N_e$ -мерных функций мы можем использовать в качестве базиса для электронной волновой функции:

$$\Phi_e = \sum_n c_n \Phi_n .$$

Ведь набор $\{\Phi_n\}_n$ и ортонормированный, и обладает свойством антисимметричности относительно перестановок.³¹ Короче, явно эти определители – толковая штука, надо побольше узнать об их других свойствах.

3.1.3.3. Матричные элементы одноэлектронных операторов.

Вот, теперь перейдём к вычислению интеграла $\langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_m \rangle_{1, \dots, N_e}$, где $\hat{A} = \sum_{i=1}^{N_e} \overbrace{\hat{a}(\mathbf{r}_i)}^{\hat{a}_i}$ – сумма одночастичных операторов. Вновь воспользуемся явным видом определителей (уравнение 3.8), и перепишем этот интеграл как:³²

²⁹Помним, что нормированную волновую функцию ψ из ненормированной $\tilde{\psi}$ получаем как $\psi = \frac{\tilde{\psi}}{\sqrt{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle}}$.

³⁰В каждом Φ_n свой уникальный набор одноэлектронных функций, из которых он набран.

³¹Очевидно, ведь при перестановке электронов каждый член ряда меняет свой знак, а значит и вся волновая функция тоже изменит знак.

³²Не забываем, что наши функции теперь нормированы на $\sqrt{N_e!}$.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_m \rangle_{1, \dots, N_e} &= \sum_{l=1}^{N_e} \langle \Phi_n, \hat{a}_l \Phi_m \rangle_{1, \dots, N_e} = \\
&= \frac{1}{N_e!} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{k}_m} (-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} \underbrace{\langle \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_{ni}}(\boldsymbol{\xi}_i), \hat{a}_l \prod_{j=1}^{N_e} \varphi_{k_{mj}}(\boldsymbol{\xi}_j) \rangle_{1, \dots, N_e}}_{\langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l), \hat{a}_l \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \rangle_l \cdot \prod_{i=1, i \neq l}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{k_{ni}}(\boldsymbol{\xi}_i), \varphi_{k_{mi}}(\boldsymbol{\xi}_i) \rangle_i}_{\delta_{k_{ni} k_{mi}}}} = \\
&= \frac{1}{N_e!} \sum_{i=l}^{N_e} \sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{k}_m} (-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} \langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l), \hat{a}_l \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \rangle_l \cdot \prod_{i=1, i \neq l}^{N_e} \delta_{k_{ni} k_{mi}}.
\end{aligned}$$

Выглядит страшно, но попробуем разобраться. Тут у нас опять возможны разные варианты.

- Начнём рассмотрение с диагонального матричного элемента $\langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_n \rangle_{1, \dots, N_e}$, когда $\Phi_m = \Phi_n$. Тут у нас наборы \mathbf{k}_n и \mathbf{k}_m совпадают, поэтому легко сформулировать условие ненулёвости всё того же произведения символов Кронекера, $\prod_{i=1, i \neq l}^{N_e} \delta_{k_{ni} k_{mi}}$. Очевидно, что $k_{ni} = k_{mi}$ для $(N_e - 1)$ чисел, а значит для k_{nl} и k_{ml} не остаётся выбора: они тоже должны быть равны. Иными словами, обе перестановки должны совпадать $\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_m$. В итоге наш интеграл преобразуется в:

$$\langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_n \rangle_{1, \dots, N_e} = \frac{1}{N_e!} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{\mathbf{k}_n} \overbrace{(-1)^{2p[\mathbf{k}_n]}}^1 \langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l), \hat{a}_l \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \rangle_l$$

Надо теперь как-то пронумеровать эти перестановки. В качестве номера одночастичной волновой функции k_{nl} может быть один из индексов из набора $\mathbf{k} = \{k_1, k_2, \dots, k_{N_e}\}$. Здесь мы дистанцируемся от набора $\{1, 2, \dots, N_e\}$, потому что определитель мы можем построить на абсолютно любом списке из N_e уникальных одноэлектронных функций. Короче, если мы фиксируем $k_{nl} = k_j$, то у нас остаётся $(N_e - 1)$ элементов, которые мы можем безвозбранно переставлять, т.е. у нас есть $(N_e - 1)!$ перестановка оставшихся элементов. А поскольку значение самого интеграла они не меняют, то получается, что можно заменить сумму по всем перестановкам ($\sum_{\mathbf{k}_n}$) на сумму по номерам функций из нашего набора определителей, домноженную на число перестановок $(N_e - 1)!$ элементов

$$((N_e - 1)! \cdot \sum_{k_j})$$

$$\langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_n \rangle_{1, \dots, N_e} = \frac{\overbrace{(N_e - 1)!}^{\frac{1}{N_e}}}{N_e!} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{k_j}(\xi_l), \hat{a}_l \varphi_{k_j}(\xi_l) \rangle_l .$$

А теперь фокус: поскольку все функции $\varphi_{k_j}(\xi_l)$ и операторы \hat{a}_l при любом l выглядят одинаково, то можно заменить l на координаты произвольного электрона. Поэтому тупо снимем вообще индексы, подразумевая, что мы просто интегрируем по координатам произвольного электрона, и значит интегралы $\langle \varphi_{k_j}(\xi_l), \hat{a}_l \varphi_{k_j}(\xi_l) \rangle_l = \langle \varphi_{k_j}(\xi), \hat{a} \varphi_{k_j}(\xi) \rangle$ мы можем смело вынести из под знака суммы $\sum_{l=1}^{N_e}$. В итоге, поскольку $\sum_{l=1}^{N_e} 1 = N_e$, у нас остаётся:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n, \hat{A} \Phi_n \rangle_{1, \dots, N_e} &= \\ &= \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{k_j}(\xi), \hat{a} \varphi_{k_j}(\xi) \rangle \underbrace{\frac{1}{N_e} \sum_{l=1}^{N_e} 1}_1 = \\ &= \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{k_j}(\xi), \hat{a} \varphi_{k_j}(\xi) \rangle \quad (3.12) \end{aligned}$$

Вот мы и посчитали этот интеграл. Т.е. диагональный элемент для суммы одноэлектронных операторов – это просто сумма диагональных элементов одноэлектронных функций из набора, на котором построен определитель Слейтера.

- Следующим пунктом программы, попробуем изменить Φ_n минимально возможным способом, получив Φ_m . Это возможно, только если мы заменим одну из функций в $\Phi_n = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_{k_1}, \varphi_{k_1}, \dots, \varphi_{k_q}, \dots\}$ (пусть это будет q -я функция, φ_{k_q}) на другую, не равную ей (пусть $\varphi_{k'_q} \neq \varphi_{k_q}$), т.е. $\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_{k_1}, \varphi_{k_1}, \dots, \varphi_{k'_q}, \dots\}$.

Посчитаем интеграл 3.8 в этом случае. Очевидно, что ненулевое условие у нас возможно только если q -е функции “запрятаны” в интеграл $\langle \varphi_{k_q}(\xi), \hat{a} \varphi_{k'_q}(\xi) \rangle$, иначе $\langle \varphi_{k_q}, \varphi_{k'_q} \rangle = 0$ испортит всю малину. Т.е. $k_{nl} = k_{ml}$ при всех $l \neq q$. В итоге, чётности перестановок \mathbf{k}_m и \mathbf{k}_n у нас вновь сов-

падают, и

$$\langle \Phi_n, \hat{A}\Phi_m \rangle_{1,\dots,N_e} = \frac{1}{N_e!} \sum_{\mathbf{k}_n} \underbrace{\sum_{l=1}^{N_e} \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}_l), \hat{a}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{q'}}(\boldsymbol{\xi}_l) \rangle}_{N_e \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}), \hat{a}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_{q'}}(\boldsymbol{\xi}) \rangle} .$$

Как и в прошлый раз, суммирование по перестановкам в оставшихся (N_e) дают нам множитель $(N_e)!$, но здесь уже не остаётся суммы по возможным вариациям k_q , что при умножении на выделенное N_e даёт $N_e!$, сокращающее знаменатель из нормировки. Поэтому в сухом остатке мы имеем:

$$\langle \Phi_n, \hat{A}\Phi_m \rangle_{1,\dots,N_e} = \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}), \hat{a}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_{q'}}(\boldsymbol{\xi}) \rangle . \quad (3.13)$$

- В случае же, если Φ_n и Φ_m различаются больше, чем на одну функцию, другие отличающиеся пары уже не могут быть “защищены” одноэлектронным оператором, поэтому в этом случае:

$$\langle \Phi_n, \hat{A}\Phi_m \rangle_{1,\dots,N_e} = 0 . \quad (3.14)$$

3.1.3.4. Матричные элементы двухэлектронных операторов.

Последним, и наиболее сложным случаем является тот, когда у нас оператор двухэлектронный ($\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l'=1, l \neq l'}^{N_e} \hat{b}_{ll'}$). Интеграл, как обычно, к нас приобретает общий вид:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_n, \hat{B}\Phi_m \rangle_{1,\dots,N_e} &= \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l'=1, l \neq l'}^{N_e} \langle \Phi_n, \hat{b}_{ll'} \Phi_m \rangle_{1,\dots,N_e} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{N_e!} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l'=1, l \neq l'}^{N_e} \sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{k}_m} (-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} \cdot \\ &\quad \cdot \underbrace{\langle \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_{ni}}(\boldsymbol{\xi}_i), \hat{b}_{ll'} \prod_{j=1}^{N_e} \varphi_{k_{mj}}(\boldsymbol{\xi}_j) \rangle_{1,\dots,N_e}}_{\langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}_{l'}), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{ml'}}(\boldsymbol{\xi}_{l'}) \rangle_{ll' \cdot \prod_{i=1, i \neq l, l'}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{k_{ni}}(\boldsymbol{\xi}_i), \varphi_{k_{mi}}(\boldsymbol{\xi}_i) \rangle_i}_{\delta_{k_{ni} k_{mi}}}}} = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{N_e!} \sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l'=1, l \neq l'}^{N_e} \sum_{i=l}^{N_e} \sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{k}_m} (-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} . \end{aligned}$$

$$\cdot \langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{ml'}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} \cdot \prod_{i=1, i \neq l, l'}^{N_e} \delta_{k_{ni} k_{mi}} \cdot$$

И вновь рассмотрим разные варианты для Φ_n и Φ_m .³³

- Диагональный элемент $\langle \Phi_n, \hat{B} \Phi_n \rangle$, когда $\Phi_n = \Phi_m$.

– Во-первых, вне защитного интеграла $\langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{ml'}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'}$ у нас находится $(N_e - 2)$ функции, значит столько условий $k_{ni} = k_{mi}$, $i \neq l, l'$ у нас наложено на равенство \mathbf{k}_n и \mathbf{k}_m . В итоге, у нас допустимы 2 варианта для $k_{nl}, k_{nl'}$ и $k_{ml}, k_{ml'}$:

* $k_{nl} = k_{ml}$ и $k_{nl'} = k_{ml'}$, т.е. $\mathbf{k}_n = \mathbf{k}_m$,

* $k_{nl} = k_{ml'}$ и $k_{nl'} = k_{ml}$, т.е. \mathbf{k}_n отличается от \mathbf{k}_m на перестановку $l \leftrightarrow l'$ ($\mathbf{k}_n = \hat{P}_{ll'} \mathbf{k}_m$).

В первом случае, $(-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} = (-1)^{2p[\mathbf{k}_n]} = +1$, а во втором $p[\mathbf{k}_n] = p[\mathbf{k}_m] \pm 1$, поэтому $(-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} = -1$. Значит двойную сумму $\sum_{\mathbf{k}_n} \sum_{\mathbf{k}_m} (-1)^{p[\mathbf{k}_n] + p[\mathbf{k}_m]} \cdot \langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{ml}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{ml'}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} \cdot \prod_{i=1, i \neq l, l'}^{N_e} \delta_{k_{ni} k_{mi}}$ мы можем заменить на

$$\sum_{\mathbf{k}_n} \left(\langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} - \langle \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} \right) \cdot \quad (3.15)$$

– В уравнении 3.15 суммирование по перестановкам мы так же, как и раньше, можем свести к суммированию по одноэлектронным функциям. Для этого надо понять, что в качестве $\varphi_{k_{nl}}$ и $\varphi_{k_{nl'}}$ у нас могут быть любые функции из набора $\{\varphi_{k_i}\}_{i=1}^{N_e}$. Т.е. сумму “ $\sum_{\mathbf{k}_n}$ ” мы можем заменить на “ $(N_e - 2)! \cdot \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e}$ ”. Множитель $(N_e - 2)!$, как и раньше, вылез из-за того, что оставшиеся за бортом интеграла одноэлектронные функции мы можем переставлять. Но, на самом деле если индексы i и j случайно совпадут, то мы получим член суммы вида

$$\langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} - \langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} = 0 \cdot$$

³³Но поскольку формулы становятся большими и сложными для редактирования, в самолёте, в котором я сейчас лечу из Копенгагена (привет от Бора), тесновато, да и что уж там, в желудке приятно плещется Карлсберг, то я буду писать только основные идеи выкладок, без самих выкладок полностью. 😊

Поэтому без потери общности мы можем переписать формулу 3.15 как:

$$(N_e - 2)! \cdot \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} - \langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} \right). \quad (3.16)$$

- Теперь заметим, что суммирование по всем парам электронных координат $\sum_{l=1}^{N_e} \sum_{l'=1, l' \neq l}^{N_e}$ это просто куча одинаковых слагаемых с интегралами по переменным $\boldsymbol{\xi}$ и $\boldsymbol{\xi}'$, поэтому всю сумму можно заменить на одно уникальное слагаемое, домноженное на число слагаемых в сумме, которое равно $N_e \cdot (N_e - 1)$. В комбинации с множителем $(N_e - 2)!$ из предыдущего пункта, мы получаем множитель $N_e!$, сокращающийся с нормировкой.

После применения всех этих шагов, мы получаем финальный ответ (не забываем про множитель $1/2$):

$$\langle \Phi_n, \hat{B} \Phi_n \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}') \rangle \right).$$

- Теперь вновь заменим одну из одноэлектронных функций φ_{k_q} в Φ_n на $\varphi_{k'_q} \neq \varphi_{k_q}$, получив $\Phi_m \neq \Phi_n$.

- Функциям φ_{k_q} и $\varphi_{k'_q}$, очевидно, нельзя вылезать за пределы координат номер l и l' , на которые действует оператор $\hat{b}_{ll'}$. Возможны 4 варианта расположений этих функций в соответствующем двухэлектронном интеграле: $\langle \bullet | \hat{b} | \bullet \rangle$, $\langle \bullet | \hat{b} | \bullet \rangle$, $\langle \bullet | \hat{b} | \bullet \rangle$, $\langle \bullet | \hat{b} | \bullet \rangle$ где \bullet обозначает функции φ_{k_q} и $\varphi_{k'_q}$,³⁴ а “.” вторую функцию из совпадающего набора для Φ_n и Φ_m . Пара верхних и пара нижних интегралов объединяются в слагаемое, сходное со стоящим в выражении 3.15, и обе пары эквивалентны из-за перестановочности электронов l и l' в интеграле (его значение от этого не меняется). Результатом этого

³⁴В бра и кет частях интеграла, соответственно.

великого объединения становится множитель 2, который сокращается с $1/2$ из определения оператора \hat{B} . Из-за аналогом выражения 3.15 будет:

$$\sum_{\mathbf{k}_n} \left(\langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} - \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}'_l), \hat{b}_{ll'} \varphi_{k_{nl'}}(\boldsymbol{\xi}_l) \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}'_l) \rangle_{ll'} \right). \quad (3.17)$$

- Учитывая все варианты перестановок \mathbf{k}_n , удовлетворяющие нас, и одинаковость интегрирования по всем l и l' , что позволяет заменить интегрирование по этим координатам на произвольные $\boldsymbol{\xi}$ и $\boldsymbol{\xi}'$, мы получим аналогичный 3.16 результат, за исключением того, что теперь у нас остаётся только вторая сумма, по функциям, не совпадающим с номером q :

$$\sum_{j=1, j \neq q}^{N_e} \left(\langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b} \varphi_{k_i}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b} \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}') \rangle \right). \quad (3.18)$$

Собственно, выражение 3.18 и есть наш ответ. Если Φ_n и Φ_m отличаются только на одну (q -ю) функцию, соответствующий интеграл будет:

$$\langle \Phi_n, \hat{B} \Phi_m \rangle = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k_j}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}') \rangle \right).$$

- Поскольку двухэлектронный интеграл защищает 2 координаты, мы можем вконец обнаглеть, и заменить в Φ_n целых две функции: φ_{k_q} на $\varphi_{k'_q}$ и φ_{k_p} на $\varphi_{k'_p}$. Повторяя все те же самые соображения, всё что изменится это то, что внутри интеграла будут заморожены все эти четыре функции. В результате мы потеряем ещё одну сумму, оставшись с выражением:

$$\langle \Phi_n, \hat{B} \Phi_m \rangle = \left(\langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_p}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k'_p}(\boldsymbol{\xi}') \rangle - \langle \varphi_{k_q}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k_p}(\boldsymbol{\xi}'), \hat{b}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}') \varphi_{k'_p}(\boldsymbol{\xi}) \varphi_{k'_q}(\boldsymbol{\xi}') \rangle \right).$$

- Если же мы попробуем заменить больше 2-х функций, двухэлектронный оператор не сможет больше защищать нас от условий ортогональности одноэлектронных функций, и мы получим закономерный ноль: $\langle \Phi_n, \hat{B} \Phi_m \rangle = 0$.

3.1.3.5. Финальные замечания

Выведенные нами соотношения носят названия правила Слейтера.³⁵ Они хоть и тяжело выводятся, на самом деле достаточно просты. Вплоть до одно-электронных операторов (включительно) они дают тот же результат, что дала бы просто функция независимых электронов $\Phi_n = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i)$. Для двух-электронного же оператора к сумме вида $\sum_i \sum_j \langle ij | \hat{b} | ij \rangle$, где $|ij\rangle$ соответствует $\varphi_{k_i}(\xi)\varphi_{k_j}(\xi')$, просто добавляется дополнительное слагаемое $-\sum_i \sum_j \langle ij | \hat{b} | ji \rangle$. И это весь максимум отличий, что мы смогли получить. Одним словом, определители Слейтера – это действительно конструкция, с помощью которых легко организовать удобное представление для решения многоэлектронной задачи. Значит, записав N_e -электронную функцию в виде суммы по детерминантам:

$$\Phi_e = \sum_n c_n \Phi_n, \quad (3.19)$$

мы получаем простое и удобное представление, удовлетворяющее антисимметричности волновой функции относительно перестановок, и одновременно дающий результат, схожий с обычным приближением независимых частиц. А значит, мы наконец можем попробовать решить электронную задачу. Этим и займёмся.

3.1.4. Метод Хартри-Фока

*I feel you
Your sun it shines
I feel you
Within my mind*

*Depeche Mode о действии усреднённого
поля электронов*

3.1.4.1. Краткая история создания метода Хартри-Фока

Вначале был метод. И метод был методом Хартри. И взял Дуглас Хартри N_e -частичную функцию простую, составленную из N_e независимых одно-электронных функций, отвечающих приближению независимости электронов

³⁵Или Слейтера-Кондона, но это юзается реже.

$\Phi = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_{k_i}(\xi_i)$, и подставил её в задачу об движениях электронных:

$$\hat{H}_e \Phi = E_e \Phi ,$$

и придумал процедуру особенную уравнения этого решения. И увидел он, что всё это есть хорошо. [Hartree \[1928\]](#) Да не очень. И пришёл тогда Фок Владимир Александрович и Слейтер Джон Кларк, ибо Хартри-Фок един, но в трёх лицах, и поняли все, что задача Хартри симметрии перестановочной не удовлетворяет. [Fock \[1930\]](#), [Slater \[1930a\]](#) И исправлено это недоразумение было Владимиром Александровичем, [Fock \[1930\]](#) и стало всё тогда замечательно, и засчитали люди квантово-химические расчёты правильные, у увидели все, что сие есть хорошо!

3.1.5. Уравнения Хартри-Фока

Теперь перейдём к выводу самого метода. Мы решаем электронную задачу (ур. 1.5):³⁶

$$\underbrace{\left(\underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{-Z_\alpha}{R_{i\alpha}}}_{\hat{V}_{en}} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \right)}_{\hat{H}_e} \Phi_e = E_e \Phi_e , \quad (3.20)$$

где $\sum_{i=1}^{N_e} \hat{h}_i$ – сумма одноэлектронных операторов

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} ,$$

описывающих кинетическую энергию i -го электрона и его кулоновское притяжение к ядрам, $\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$ – двухэлектронный оператор межэлектронного отталкивания, а \hat{V}_{nn} – межъядерное отталкивание. Поскольку мы работаем в приближении БО, то наши ядра для электронов заморожены и \hat{V}_{nn} , не действующий на электроны, просто аддитивная добавка, поэтому мы можем о ней забыть на время решения задачи, и добавить её постфактум.

Как мы поняли, мы можем представить многоэлектронную волновую функцию как сумму определителей Слейтера (ур. 3.19). Минимально простой же

³⁶ r и R – расстояния между частицами, указанными в нижнем индексе.

аппроксимацией будет, если среди всего ряда у нас останется только один доминирующий детерминант, т.е.

$$\Phi_e \approx \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

Мы можем применить вариационный принцип, чтобы получить некие уравнения на электронную волновую функцию. Но варьировать огромную N_e -частичную функцию, составленную из N_e одночастичных функций достаточно сложно. Поэтому попробуем потихонечку по очереди покрутить одну из функций, входящие в наш детерминант. Заранее оговоримся, что, как обычно, будем предполагать наши функции действительными ($\Phi, \varphi_i \in \mathbb{R}$). Для начала посчитаем электронную энергию на заданном определителе Φ_0 , используя правила Слейтера:

$$\begin{aligned} E_e[\Phi] = E_e[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}] &= \langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e} = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_i, \hat{h} \varphi_i \rangle}_{\langle i|\hat{h}|i \rangle} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\underbrace{\langle \varphi_i(\xi) \varphi_j(\xi'), \frac{1}{r} \varphi_i(\xi) \varphi_j(\xi') \rangle}_{\langle ij|\frac{1}{r}|ij \rangle_{\xi, \xi'}} - \underbrace{\langle \varphi_i(\xi) \varphi_j(\xi'), \frac{1}{r} \varphi_j(\xi) \varphi_i(\xi') \rangle}_{\langle ij|\frac{1}{r}|ji \rangle_{\xi, \xi'}} \right) = \\ &= \sum_{i=1}^{N_e} \langle i|\hat{h}|i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (\langle ij|\frac{1}{r}|ij \rangle_{\xi, \xi'} - \langle ij|\frac{1}{r}|ji \rangle_{\xi, \xi'}) . \quad (3.21) \end{aligned}$$

Эта функция представляет собой функционал от φ_i -х, поэтому для упрощения себе жизни проварьировуем только одну, k -ю, функцию, из определителя ($\varphi_k \rightarrow \varphi_k + \delta\varphi_k$). Тогда у нас появляется новая функция, чуть “смещённая” относительно референсной Φ_0 :

$$\Phi_0 + \delta_k \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \underbrace{\varphi_k + \delta\varphi_k}_{k\text{-я позиция}}, \varphi_{N_e}\}.$$

Значит, можно выписать 2-ю часть δ_k -й вариации функционала энергии (ур. 3.21):³⁷

$$\langle \Phi_0 + \delta_k \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e} =$$

³⁷Здесь пользуемся правилами Слейтера для диагональных элементов, поскольку $\delta\varphi_k$ предполагается малой поправкой + она в общем случае может делать i -ю функцию неортогональной к предыдущим.

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \overbrace{\langle k + \delta k | \hat{h} | k \rangle}_{\langle k | \hat{h} | k \rangle + \langle \delta k | \hat{h} | k \rangle} \xi + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i, j \neq k}^{N_e} \left(\langle ij | \frac{1}{r} | ij \rangle_{\xi, \xi'} - \langle ij | \frac{1}{r} | ji \rangle_{\xi, \xi'} \right) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \overbrace{\left(\langle (k + \delta k)j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle (k + \delta k)j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'} \right)}^{\langle kj | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle kj | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'} + \langle \delta k j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'}} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} \overbrace{\left(\langle i(k + \delta k) | \frac{1}{r} | ik \rangle_{\xi, \xi'} - \langle i(k + \delta k) | \frac{1}{r} | ki \rangle_{\xi, \xi'} \right)}^{\langle ik | \frac{1}{r} | ik \rangle_{\xi, \xi'} - \langle ik | \frac{1}{r} | ki \rangle_{\xi, \xi'} + \langle i \delta k | \frac{1}{r} | ik \rangle_{\xi, \xi'} - \langle i \delta k | \frac{1}{r} | ki \rangle_{\xi, \xi'}} = \\
&\underbrace{\sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\langle (k + \delta k)j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle (k + \delta k)j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'} \right)}_{\langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e}} + \\
&= \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle ij | \frac{1}{r} | ij \rangle_{\xi, \xi'} - \langle ij | \frac{1}{r} | ji \rangle_{\xi, \xi'} \right)}_{\langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e}} + \\
&+ \langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\langle \delta k j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'} \right) .
\end{aligned}$$

Здесь $|k + \delta k\rangle$ и $|\delta k\rangle$ обозначали $\varphi_k + \delta\varphi_k$ и $\delta\varphi_k$, соответственно.

Из этого мы можем получить вариацию электронной энергии при варьировании k -й функции:

$$\begin{aligned}
\delta E_e[\Phi_0] &= \langle \Phi_0 + \delta_k \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e} - \langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle_{1,2,\dots,N_e} = \\
&= \langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\langle \delta k j | \frac{1}{r} | kj \rangle_{\xi, \xi'} - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | jk \rangle_{\xi, \xi'} \right) .
\end{aligned}$$

Но одной вариации энергии нам не достаточно, т.к. мы забыли наложить некие дополнительные условия на наши функции, а именно требование ортогональности:

$$F_{\text{add}} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{ij} \cdot (\langle i | j \rangle - \delta_{ij}) ,$$

где ϵ_{ij} — лагранжевы неопределённые коэффициенты. Соответственно, если мы хотим найти минимум функционала энергии при условиях $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$, то

мы должны посчитать вариацию обобщённого функционала $F = E_e[\Phi] - F_{\text{add}}$, т.е. $\delta_k F = \delta_k E_e[\Phi] - \delta_k F_{\text{add}}$, и приравнять её к нулю ($\delta_k F = 0$). Вариация энергии нам уже известна, осталась $\delta_k F_{\text{add}}$, и она проста:

$$\delta_k F_{\text{add}} = \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \cdot \langle \delta k | j \rangle .$$

Всё. Теперь выписываем полное условие равенства нулю вариации k -й функции:

$$\langle \delta k | \hat{h} | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\langle \delta k j | \frac{1}{r} | k j \rangle_{\xi, \xi'} - \langle \delta k j | \frac{1}{r} | j k \rangle_{\xi, \xi'} \right) - \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \cdot \langle \delta k | j \rangle = 0 .$$

Используя же основную лемму вариационного исчисления,³⁸ всё, что не интеграл по ξ и не $|\delta k\rangle$, то и равно нулю, а значит:

$$\hat{h} \varphi_k(\xi) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} \left(\langle j | \frac{1}{r} | k j \rangle_{\xi'} - \langle j | \frac{1}{r} | j k \rangle_{\xi'} \right) = \sum_{j=i}^{N_e} \epsilon_{kj} \cdot \varphi_j(\xi) .$$

И таких уравнений у нас N_e штук. Та-даа: это т.н. уравнения Хартри-Фока в неканонической форме. Они очень напоминают стандартное одночастичное уравнение $\hat{H}_{\text{eff}} \psi = E \psi$, поэтому постараемся привести их к такому виду. Для начала возьмём и сопрём у математиков тот факт, что при помощи унитарного преобразования внутри набора функций $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$, мы можем диагонализировать матрицу, составленную из ϵ_{kj} , при этом не испортив левую часть уравнения. А значит в правой части будет стоять только $\epsilon_{kk} \varphi_k = \epsilon_k \varphi_k$. Во-вторых, мы можем попытаться представить правую часть, как действие некоего оператора на φ_k . С одноэлектронным оператором \hat{h} и так всё хорошо, осталось только разобраться с операторами электрон-электронного отталкивания. Первый интеграл преобразуется достаточно легко:

$$\langle j | \frac{1}{r} | k j \rangle_{\xi'} = \underbrace{\int \frac{|\varphi_j(\xi')|^2}{r(\xi, \xi')} d\xi'}_{\langle j | \frac{1}{r} | j \rangle_{\xi'}} \varphi_k \stackrel{\text{def}}{=} \hat{J}_j \varphi_k .$$

Получившийся оператор \hat{J}_j представляет собой усреднённое по j -му состоянию кулоновское взаимодействие между двумя электронами, и поэтому его

³⁸Если $\int g \cdot \delta f = 0$, то $g = 0$.

зовут кулоновским оператором. Если мы усредним ещё и по второму электрону, $\langle k | \hat{J}_j | k \rangle = \langle j | \hat{J}_k | j \rangle = J_{kj}$, то получим среднюю энергию кулоновского отталкивания между парой электронов в состояниях $|k\rangle$ и $|j\rangle$. Это значение называется кулоновским интегралом.

А вот со вторым выражением получается сложнее, поскольку φ_k тут зависит от переменных интегрирования ξ' , и не вылезает за скобки по-честному. Поэтому мы можем записать только некоторое формальное выражение:

$$\langle j | \frac{1}{r} | j k \rangle_{\xi'} = \underbrace{\langle j | \frac{1}{r} | j - \rangle_{\xi'}}_{\int d\xi' \frac{\varphi_j^*(\xi') \cdot \varphi_j(\xi)}{r(\xi, \xi')} \hat{P}_{\xi\xi'}} \varphi_k(\xi) \stackrel{def}{=} \hat{K}_j \varphi_k .$$

Здесь приходится извращаться, поскольку интеграл по ξ' у нас не пашет до того, как оператор подействует, и до тех пор, как сработает оператор перестановки координат $\hat{P}_{\xi\xi'}$, производящий замену $\xi \leftrightarrow \xi'$. Зато, если усреднить ещё по ξ , тогда такой интеграл записывается просто: $\langle k | \hat{K}_j | k \rangle = \langle j | \hat{K}_k | j \rangle = \langle k j | \frac{1}{r} | j k \rangle = K_{kj}$. Если описать эту математику своими словами, то это соответствует кулоновскому взаимодействию между первым электроном в состоянии $|j\rangle$ + вторым в состоянии $|k\rangle$ с парой первого электрона в $|k\rangle$ и второго в $|j\rangle$. Но это взаимодействие имеет обратный знак, поскольку перед интегралом стоит минус. Поэтому такую конструкцию называли обменным оператором и интегралом, соответственно, поскольку оно как бы показывает кулоновское притяжение между электронной парой и её двойником, в котором электроны переставили местами.

Используя эту магию мы легко можем переписать неканоническое уравнение Хартри-Фока в канонической форме:³⁹

$$\underbrace{\left(\hat{h} + \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right)}_{\hat{F}_k} \varphi_k = \hat{F}_k \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k . \quad (3.22)$$

По аналогии с гамильтонианом, эффективный одноэлектронный оператор \hat{F}_k называется оператором Фока, или фокианом. Вот теперь у нас есть одно из главных выражений квантовой химии.

³⁹Мы можем записать сумму кулоновских и обменных операторов как $\sum_{j=1}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$, т.к. при $j = k$ всё равно всё сократится ($\hat{J}_k \varphi_k = \hat{K}_k \varphi_k$).

3.1.6. Как решать уравнения HF

Признание проблемы Действительно, как? Система канонических уравнений Хартри-Фока (ур. 3.22) сопрягает между собой все функции $\{\varphi_i\}_{i=1}^{N_e}$ через кулоновский и обменный операторы (\hat{J}_i и \hat{K}_i), поэтому разделить уравнения не получается. Да и сами функции $\varphi_i = \varphi_i(\boldsymbol{\xi})$, непонятные, ведь зависят и от пространственных \mathbf{r} и от спиновой γ координаты ($\boldsymbol{\xi} = (\mathbf{r}, \gamma)$)... Сплошное разочарование.

Спин-орбитали и их представление Будем решать проблемы по мере поступления. Для начала разберёмся с одноэлектронными функциями. Как мы говорили выше (см. ур. 3.1), если гамильтониан в явном виде не зависит от спиновой переменной, спин-пространственную волновую функцию можно факторизовать как $\varphi(\boldsymbol{\xi}) = \varphi(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_r(\mathbf{r}) \cdot \varphi_s(\gamma)$. А вот возьмём, и в качестве спиновых функций будем брать чистые спиновые состояния электрона: т.е. спин \uparrow (функция α) и спин \downarrow (β). Получается, что если $\gamma = \alpha, \beta$, то тогда наши $\varphi(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_r(\mathbf{r}) \cdot \gamma$. Та-да, вот оно наше приближение.

Получается, мы “каждому электрону” жёстко приписали его спиновое состояние.⁴⁰ Поскольку эти пространственные функции φ_r несут смысл распределения одного единственного электрона в поле ядер молекулы, то по аналогии с атомом водорода, эти функции зовут **орбиталями**. В общем же, наши изначальные функции $\varphi(\boldsymbol{\xi})$ несут информацию и о пространственном распределении и о спиновом состоянии, поэтому они называются **спин-орбиталями**. В общем, наша задача теперь заключается “просто” в нахождении орбиталей, а это уже хотя бы осознаваемо.

3.1.6.1. Сведение задачи к “линейной” алгебре

Собственно, сводится всё к линейке по стандартной схеме.

1. Искать функции “в общем”, да тем более трёхмерные, мы не умеем. Зато, если мы примем предположение, что нам доступен некий базисный набор функций $\{\phi_q\}_{q=1}^{N_b}$ (N_b – размер набора), то

$$\varphi_r(\mathbf{r}) \approx \sum_{q=1}^{N_b} c_q \phi_q(\mathbf{r}) , \quad (3.23)$$

⁴⁰Из-за перестановочной симметрии, каждый электрон находится равновероятно во всех состояниях. Значит мы всем электронам в этом пространственном состоянии приписали определённое спиновое состояние.

причём нам абсолютно фиолетово, даже если функции в наборе $\{\phi_q\}_q$ неортогональны друг другу. При подобном фиксированном представлении задача поиска формы орбиталей сводится к поиску N_b коэффициентов представления c_q , а это уже не так страшно, хотя бы понятно что делать.

2. Дальше подставляем представление 3.23 в уравнения Хартри-Фока (3.22):

$$\underbrace{\hat{F}_k \sum_{q=1}^{N_b} c_{kq} \phi_q(\mathbf{r}) \cdot \gamma_k}_{\varphi_{r,k}(\mathbf{r})} = \varepsilon_k \sum_{q=1}^{N_b} c_{kq} \phi_q(\mathbf{r}) \cdot \gamma_k ,$$

после чего домножаем обе части слева на все возможные другие комплексно-сопряжённые базисные функции $\phi_p^* \cdot \gamma_k$ и интегрируем по координатам. Домножать на противоположную ориентацию спина не имеет смысла, поскольку тогда возникнет интеграл $\langle \alpha, \beta \rangle = 0$, что не особо интересно. Забавный факт: аналогичная ситуация со спиновыми функциями возникает и в кулоновском и обменном операторе. Когда мы производим интегрирование по переменным $\boldsymbol{\xi}$, в случае \hat{J}_i у нас возникает интеграл $\langle \gamma_i | \gamma_i \rangle = 1$ для любого i , а вот в $\hat{K}_i \varphi_j$ появляется интеграл $\langle \gamma_i | \gamma_j \rangle$, и получается, что обменный оператор ненулевой только для электронов с тем же самым спином, что и у рассматриваемого электрона. По-сути, это означает, что кулоновское отталкивание есть между всеми электронами. А вот стабилизирующее обменное взаимодействие возможно только между электронами с одинаковыми спинами. В итоге получается выражение вида:

$$\sum_{q=1}^{N_b} \underbrace{\langle \phi_p, \hat{F}_k \phi_q \rangle}_{F_{pq}} \cdot c_{kq} = \varepsilon_k \underbrace{\langle \phi_p, \phi_q \rangle}_{S_{pq}} \cdot c_{kq} .$$

А это ни что иное как матричная задача на обобщённая задача на поиск собственных векторов $\mathbf{c}_k = (c_{k1}, c_{k2}, \dots, c_{kN_b})^\dagger$ и собственных значений ε_k :⁴¹

$$\mathcal{F}_k \mathbf{c}_k = \varepsilon_k \mathcal{S} \mathbf{c}_k , \quad (3.24)$$

⁴¹На самом деле, если решить это уравнение для одного из k , мы уже решаем его для всех, т.к. в этом представлении каждое такое матричное уравнение эквивалентно другим. В итоге мы получаем N_b решений.

где матрицы⁴² фокиана \mathcal{F}_k и перекрывания базисных функций \mathcal{S} состоят из F_{pq} и S_{pq} . Подобная конструкция зовётся уравнениями Хартри-Фока-Рутана (ХФР).

И вроде всё просто и хорошо: свели к тому, что умеем хорошо решать. Но на самом деле мы ничего для решения ещё не сделали: внутри матрицы фокиана содержатся кулоновские и обменные интегралы, в которых стоят функции $\varphi_{rk'}(\mathbf{r})$, представляемые при помощи тех же самых коэффициентов. Поэтому уравнения нелинейны относительно c_{kq} , что есть кошмар.

3.1.6.2. Самосогласованное поле

Но не надо бояться, ведь Дуглас Хартри придумал процедуру, позволяющую решить уравнения ХФР. Она называется самосогласованным полем (ССП), или self-consistent field (SCF) по-английски. По-сути нам портит жизнь потенциал отталкивания/притяжения, создаваемый другими электронами. Мы не можем определить функции, когда они сами влияют же на себя. Поэтому можно представить себе некий итерационный процесс уравнивания подобной системы.

- Стартуем с некоего начального приближения, выбранного из неких соображений (или с бухты барахты). В нашем случае это набор коэффициентов $\{\mathbf{c}_k^{(0)}\}_{k=1}^{N_e}$ для всех орбиталей.
- Строим на основе этих орбиталей⁴³ приближённые версии операторов $\hat{J}_i^{(0)}$ и $\hat{K}_i^{(0)}$.
- Решаем получившуюся задачку из линейки (уравнение 3.24). Это соответствует поиску оптимального состояния, когда электроны распределены в соответствии с нулевым приближением. В результате получаем новый набор коэффициентов $\{\mathbf{c}_k^{(1)}\}_{k=1}^{N_e}$
- Ну и повторяем эту последовательность дальше:
 - на основе коэффициентов $\{\mathbf{c}_k^{(n)}\}_{k=1}^{N_e}$ строим операторы $\hat{J}_i^{(n)}$ и $\hat{K}_i^{(n)}$,
 - после чего решаем уравнения 3.24, получая новый набор коэффициентов $\{\mathbf{c}_k^{(n+1)}\}_{k=1}^{N_e}$.

⁴²обе размера $N_b \times N_b$.

⁴³Задание базисных функций + коэффициентов эквивалентно заданию орбиталей.

- В качестве условия остановки цикла, можно использовать какую-нибудь норму, основанную на коэффициентах $\{\mathbf{c}_k\}_{k=1}^{N_e}$, или же нечто физическое, типа разности энергии на последующих шагах итерации:

$$|\langle \Phi_0^{(n)}, \hat{H}_e \Phi_0^{(n)} \rangle - \langle \Phi_0^{(n+1)}, \hat{H}_e \Phi_0^{(n+1)} \rangle|.$$

Естественно, что условия остановки придётся нам выбирать самим, от этого никак не уйти.

Вот такая процедура учёта взаимовлияния электронов на себя и позволяет получать решения уравнений Хартри-Фока. Конечно, никто не гарантирует, что процедура сойдётся. Но если решение существует, и если приближение достаточно хорошее, то самосогласованное поле сдюжит и выдаст решение.

3.1.7. Вариации и сорта метода HF

На самом деле, когда говорят о численных реализациях метода HF, у нас обычно доступен выбор из двух – трёх вариантов, отличающихся реализацией и вычислительной сложностью.

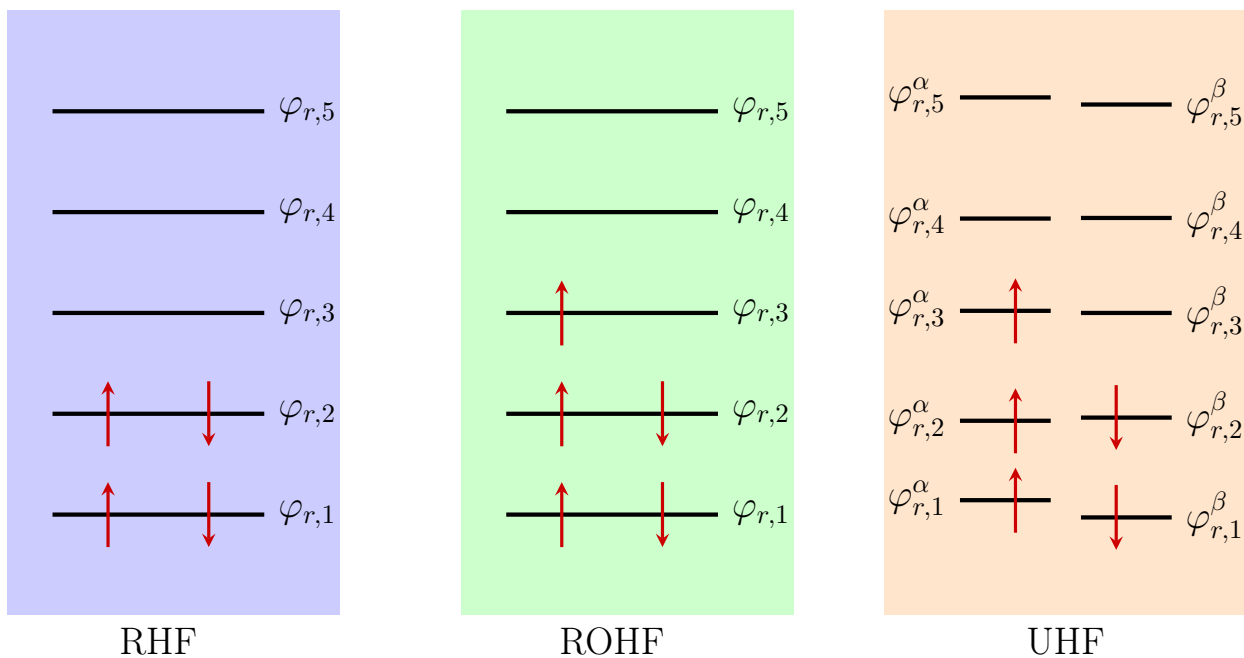


Рис. 3.2 Три варианта реализации метода Хартри-Фока. По вертикали отложена энергия орбиталей.

Прежде, чем мы к ним перейдём, обсудим один из самых известных видов изображений, ассоциируемых с теоретической химией: электрончики, сидящие на разных уровнях (см. рис. 3.2). В результате расчёта по уравнениям

ХФР, мы будем получать, на самом деле, не меньше, а в реальности скорее больше, орбиталей, чем необходимо для построения одного детерминанта Слейтера. Связано это с тем, что используемое число базисных функций N_b чаще всего существенно больше числа электронов в системе N_e . Поэтому, у нас будет возникать избыточный набор орбиталей φ_i с соответствующими им энергиями ε_i . Определитель, отвечающий наименьшей энергии, получится, если заполнять доступные нам орбитали в известном со школы порядке.⁴⁴ добавлять электроны в соответствии с возрастанием энергии орбитали $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \dots$. В результате у нас останутся незаполненные орбитали, которые зовут вакантными или виртуальными. И после такого, диаграммы типа рис. 3.2 становятся схематическим изображением конкретного определителя Слейтера, построенного на наборе орбиталей $\{\varphi_i\}_{i=1}^{N_b}$.

Вот теперь, когда мы понимаем картинку # 3.2, можно приступать к сортам метода Хартри-Фока.

- Пожалуй, самой часто используемой версией является т.н. ограниченный Хартри-Фок, или RHF (restricted HF). Он работает только для систем с замкнутой оболочкой, без неспаренных электронов (автоматически: N_e – чётно). В нём предполагается, что на каждой орбитали сидит парочка электронов с противоположными спинами.
- Расширением RHF на открытые оболочки, содержащие неспаренные электроны, является открытый метод Хартри-Фока, ROHF (restricted open-shell HF). В нём имеются два типа электронов: спаренные, что сидят пара электронов на одной орбитали, и неспаренные, у которого под себя целая орбиталька.
- И последним вариантом является неограниченный метод Хартри-Фока, UHF (unrestricted HF). В нём предполагается, что каждому электрону отвечает его собственная пространственная функция (орбиталь). Из-за того, что в определителя Слейтера стоят N_e разных пространственных функций, в отличие от того же RHF, где для построение определителя нужно $N_e/2$ функций, этот метод самый дорогой из всех трёх.⁴⁵

⁴⁴Вообще, для определителя этот факт надо строго доказывать, т.к. сумма энергий занятых орбиталей не равна электронной энергии. Правда, доказательство достаточно муторное (хоть и простое), а факт уж больно кажется очевидным, поэтому мозги мы парить себе лишний раз не будем.

⁴⁵Помимо этого, в UHF может возникать численный артефакт: спиновое загрязнение (см. ниже, в разделе 3.1.8.).

3.1.8. Мультиплетность

Мультиплетность: что это такое? Есть электрон, у электрона есть спин. А теперь давайте возьмём кучу (N_e штук) электронов. Каков будет суммарный спин системы? Для этого придётся определить оператор, отвечающий за подобное. Логично, если спин одного, i -го, электрона – это векторный оператор $\hat{\mathbf{s}}_i = (\hat{s}_{x,i}, \hat{s}_{y,i}, \hat{s}_{z,i})^\dagger$ (см. раздел 3.1.1.), то суммарный спин электронов должен быть суммой таких вот векторов. Иными словами:

$$\hat{\mathbf{s}} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbf{s}}_i . \quad (3.25)$$

Как мы помним, $\hat{s}_i^2 \gamma_i = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \gamma_i = (\gamma_i = \alpha_i, \beta_i)$, т.е. полный спин одного электрона равен $1/2$, а проекции на ось z равны $\pm 1/2$ ($\hat{s}_{i,z} \alpha_i = +\frac{1}{2} \alpha_i$ и $\hat{s}_{i,z} \beta_i = -\frac{1}{2} \beta_i$). Собственно, мультиплетностью называется количество состояний при заданном значении спина. Т.е. если спин системы равен s ($\hat{s}^2 \Phi = s(s+1) \Phi$), то число возможных различных проекций на ось z (а именно это и соответствует разным состояниям) равно $M = 2s + 1$. Вот это число и есть мультиплетность, и её задание эквивалентно заданию полного спина системы s , ведь они связаны линейно.

Остался вопрос: каким в принципе может быть спин/мультиплетность для N_e электронный системы? Ведь при задании расчёта методом HF, спин системы мы определяем заранее определяем сами (путём приписывания каждому электрону спина α/β). Поэтому логично было бы при расчётах не указывать каждому электрону его роль, а оперировать неким общим понятием, спином = мультиплетностью системы. Нас устраивает и сам спин s , но он может быть полуцелым. Поэтому в компьютерах предпочтительнее мультиплетность $M = 2s + 1$, т.к. это число всегда целое. Попробуем понять на пальцах, как меняется s с ростом числа электронов N_e .

- Если электронов у нас нет ($N_e = 0$), то, очевидно, спин системы нулевой $s = 0 \Rightarrow M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$.
- Случай с одним электроном $N_e = 1$ нам тоже известен: $s = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$.
- Теперь добавим к предыдущему случаю одного электрона, который пусть был α , т.е. \uparrow , ещё один электрон, получив $N_e = 2$. И тут у нас два варианта, кого мы можем добавить.⁴⁶

⁴⁶Сейчас мы будем делать неправильную вещь, приравнивая проекции полному спину. Например, про-

- ещё один α электрон, получая конфигурацию $\uparrow\uparrow$,
- или β электрон, результирующий в $\uparrow\downarrow$.

В первом случае спины электронов складываются, в результате чего новый спин равен $s = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2}| = 1 \Rightarrow M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$. Во втором же случае происходит вычитание и $s = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = 0 \Rightarrow M = 1$.

- В случае с $N_e = 3$ электронами число вариантов становится ещё больше. Стартуем с предыдущих конфигураций $\uparrow\uparrow$ и $\uparrow\downarrow$ и добавим к каждой из них один дополнительный электрон.

– $\uparrow\uparrow$.

* Если добавим ещё α , то получим $\uparrow\uparrow\uparrow$, что соответствует спину $s = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}| = \frac{3}{2} \Rightarrow M = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$.

* Если приправить β , то конфигурация станет $\uparrow\uparrow\downarrow$, а это $s = |\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2$.

– $\uparrow\downarrow$.

* Если прибавим α , то возникнет $\uparrow\downarrow\uparrow$, что соответствует спину $s = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}| = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2$. А эта ситуация уже была, когда стартовали с $\uparrow\uparrow$.

* Если приправить β , то конфигурация станет $\uparrow\downarrow\downarrow$, а это $s = |\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2} \Rightarrow M = 2$. И это уже тоже было.

Поэтому, мы понимаем, что при N_e у нас есть только 2 варианта: $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$.

- и т.д. и т.п.

Если присмотреться внимательнее, то появляется закономерность, которую можно записать в виде следующих правил:

- добавление электрона к предыдущей конфигурации приводит к тому, что спин меняется как $s(N_e) = s(N_e - 1) \pm \frac{1}{2}$,
- для чётных N_e s всегда целый неотрицательный, а для нечётных – положительный полуцелый,
- минимальным значением s будет 0 для чётного числа электронов⁴⁷ и $\frac{1}{2}$ для нечётного,

екция $\uparrow\uparrow$ может соответствовать и $s = 0$, если определителя Слейтера с ней вычесть определитель для $\downarrow\downarrow$. Но аналогия уж очень визуально понятная...

⁴⁷Это соответствует, например, случаю, когда все электроны спарены.

- максимальным возможным спином будет $s = \frac{1}{2} \cdot N_e$.

Эти правила даже можно графически изобразить, получив т.н. диаграмму ветвления для спинов многоэлектронных систем, см. рис. 3.3. Она строится от руки очень быстро, и позволяет легко понять, что может быть в случае s при заданном N_e , а чего не может.

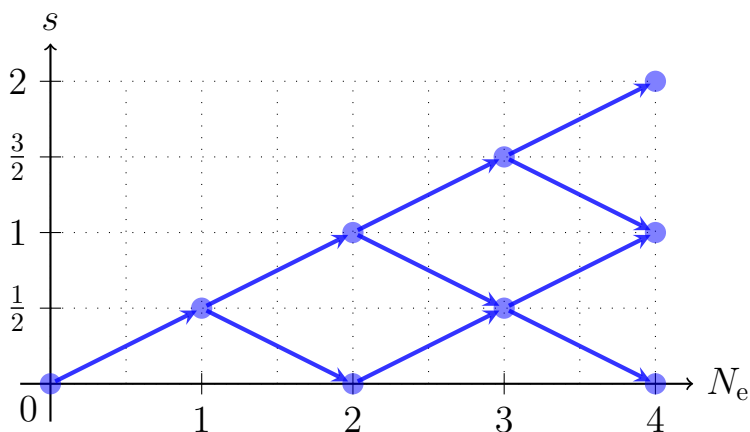


Рис. 3.3 *Диаграмма ветвления*

Последнее, что разберём – это сленговые названия нижних мультиплетностей, которые идут от латинских числительных.

- $s = 0$ ($M = 1$). Возможно только одно спиновое состояние, поэтому этот случай называют **синглет**. Чаще всего это просто замкнутая электронная оболочка (все электроны с парами).
- $s = \frac{1}{2}$ ($M = 2$). Возможно два состояния, поэтому этот случай называют **дублет**. Самый частый пример подобного – радикал с одним неспаренным электроном.
- $s = 1$ ($M = 3$). Возможно три состояния, поэтому этот случай называют **триплет**. Самый частый пример подобного – бирадикал с двумя неспаренными электронами.
- Дальше идут квартет ($s = \frac{3}{2} \rightarrow M = 4$),
- пентет ($s = 2 \rightarrow M = 5$),
- секстет ($s = \frac{5}{2} \rightarrow M = 6$),
- септет ($s = 3 \rightarrow M = 7$) и
- октет ($s = \frac{7}{2} \rightarrow M = 8$), которые встречаются очень редко.

3.1.8.1. Как UHF спин загрязнял. Двухэлектронный пример.

Чтобы понять суть мультиплетности, разберём пример двухэлектронной системы в методе неограниченного Хартри-Фока, UHF (см. раздел 3.1.7.). Допустим, что у нас есть система из двух электронов с противоположно направленными спинами. Волновая функция в UHF для такой системы имеет вид:

$$\Phi_{\text{UHF}} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha_1 & \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2)\alpha_2 \\ \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\beta_1 & \varphi_\beta(\mathbf{r}_2)\beta_2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_\alpha\alpha, \varphi_\beta\beta\}.$$

В случае 2-х электронов, судя по диаграмме на рис. 3.3 у нас возможно 2 спиновых состояния: $s = 0$ и $s = 1$, соответственно среднее значение квадрата оператора спина для них будет

$$\langle s^2 \rangle = s(s+1) = \begin{cases} 0, & s = 0, \\ 2, & s = 1 \end{cases}. \quad (3.26)$$

Ну а нам всего-то надо посчитать чему равно выражение $\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{s}^2 \Phi_{\text{UHF}} \rangle$ и сравнить его с ожиданием, данным выражением 3.26.⁴⁸

Спин многоэлектронной системы даётся выражением 3.25, что в нашем случае превратится в $\hat{\mathbf{s}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$. Заметим, что поскольку $\hat{\mathbf{s}}_1$ и $\hat{\mathbf{s}}_2$ действуют на разные переменные, то их компоненты коммутируют между собой ($[\hat{s}_{a,1}, \hat{s}_{b,2}] = 0, \forall a, b = x, y, z$). Оператор квадрата спина можно записать как:

$$\begin{aligned} \hat{s}^2 &= (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + 2\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{s}_2^2 = \\ &= \underbrace{\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2}_{\sum_{i=1}^2 \hat{s}_i^2 = \hat{A}} + \underbrace{2\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2}_{\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1, j \neq i}^2 \hat{s}_i\hat{s}_j = \hat{B}} = \hat{A} + \hat{B}, \end{aligned}$$

т.е. мы представили оператор \hat{s}^2 как сумму одноэлектронного (\hat{A}) и двухэлектронного (\hat{B}) операторов. И тут запахло правилами Слейтера, поскольку $\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{s}^2 \Phi_{\text{UHF}} \rangle = \langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{A} \Phi_{\text{UHF}} \rangle + \langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{B} \Phi_{\text{UHF}} \rangle$. С первым интегралом разобаться легко:⁴⁹

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{A} \Phi_{\text{UHF}} \rangle &= \underbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha_1, \hat{s}_1^2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1)\alpha_1 \rangle}_1 + \underbrace{\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\beta_1, \hat{s}_1 \varphi_\beta(\mathbf{r}_1)\beta_1 \rangle}_1 = \frac{3}{2}. \\ &\quad \underbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \rangle}_1 \cdot \underbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_1^2 | \alpha_1 \rangle}_{\frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}} \quad \underbrace{\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle}_1 \cdot \underbrace{\langle \beta_1 | \hat{s}_1^2 | \beta_1 \rangle}_{\frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2} + 1) = \frac{3}{4}} \end{aligned}$$

⁴⁸Проекция на ось z тут не особо интересна, поскольку её информация ограничена. Например, то же $s_z = 0$ может соответствовать разным спиновым состояниям, поскольку $s_z = -s, -s+1, \dots, s-1, s$, поэтому для всех целых спинов будет существовать состояние с такой проекцией.

⁴⁹Поскольку обозначение \hat{s}^2 у нас уже занято для общего спина системы, мы выберем произвольную координату из 2х, и используем её для обозначения “одноэлектронности” интегралов.

Распишем аналогично и второй интеграл:⁵⁰

$$\begin{aligned}
& \langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{B} \Phi_{\text{UHF}} \rangle = \\
& \quad \overbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \rangle}^1 \cdot \overbrace{\langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_2), \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \rangle}^1 \cdot \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 | \alpha_1 \beta_2 \rangle \\
& = \frac{\overbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha_1 \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \beta_2, \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha_1 \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \beta_2 \rangle}^{|\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle|^2}}{|\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle|^2} - \quad + \\
& \quad \overbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle \cdot \langle \varphi_\beta(\mathbf{r}_2), \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \rangle \cdot \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 | \beta_1 \alpha_2 \rangle}^{(*)} \\
& \quad \overbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha_1 \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \beta_2, \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \beta_1 \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha_2 \rangle}^{(*)} \\
& \quad + \underbrace{\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha_2 \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \beta_1, \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha_2 \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \beta_1 \rangle -}_{\text{При замене } 1 \leftrightarrow 2 \text{ превращается в } (*).} \\
& \quad - \langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_2) \alpha_2 \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \beta_1, \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \beta_2 \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \alpha_1 \rangle = \\
& = 2 \cdot \left(\langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 | \alpha_1 \beta_2 \rangle - |\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle|^2 \cdot \langle \alpha_1 \beta_2 | \hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 | \beta_1 \alpha_2 \rangle \right).
\end{aligned}$$

У нас здесь остался интеграл $\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle$, который почему-то мы не приравнивали к 0. Дело в том, что за счёт спиновых функций спин-орбитали $\varphi_\alpha \alpha$ и $\varphi_\beta \beta$ ортогональны друг другу, поэтому требования на пространственные орбитали у нас нет, а значит мы имеем произвольное значение интеграла в допустимом пределе $0 \leq |\langle \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1), \varphi_\beta(\mathbf{r}_1) \rangle| \leq 1$.⁵¹ Чуете отчётливый запах песка? Вот-вот, со вторым интегралом же будет существенно сложнее...

Для начала надо разобраться со скалярным произведением $\hat{\mathbf{s}}_1 \hat{\mathbf{s}}_2 = \hat{s}_{x,1} \hat{s}_{x,2} + \hat{s}_{y,1} \hat{s}_{y,2} + \hat{s}_{z,1} \hat{s}_{z,2}$: нас устраивает только кусок $\hat{s}_{z,1} \hat{s}_{z,2}$, который мы знаем как считать. А вот что делать с x -х и y -слагаемыми – ХЗ... Чтобы превратить эти операторы в нечто считаемое, обратимся к т.н. операторам повышения/понижения, которые определяются как

$$\hat{s}_{\pm,i} = \hat{s}_{x,i} \pm \hat{s}_{y,i} . \quad (3.27)$$

Чтобы понять как они действуют, перейдем к матричному представлению операторов и спинорному представлению спиновых волновых функций (см.

⁵⁰Внимание! В отличие от кулоновского оператора, у нас тут нет $1/2$ в определении суммы операторов.

⁵¹Верхняя граница (≤ 1) – это просто НКБШ $\langle f, g \rangle^2 \leq \langle f, f \rangle \cdot \langle g, g \rangle$. Мы считаем, что орбитали хотя бы нормированы на единицу.

раздел 3.1.1.):

$$\hat{s} = \left(\underbrace{\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{s}_x}, \underbrace{\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{s}_y}, \underbrace{\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}}_{\hat{s}_z} \right)^\dagger$$

Применяя наше определение 3.27 к новому представлению, мы получаем.⁵²

$$\hat{s}_+ = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x} + i \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\hat{s}_- = \frac{1}{2} \left(\underbrace{\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_x} - i \underbrace{\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}}_{\sigma_y} \right) = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix},$$

Ну а дальше просто подействуем этими операторами на спиноры $\alpha = (1, 0)^\dagger$, $\beta = (0, 1)^\dagger$, и посмотрим, что получится.

- \hat{s}_+ .

$$\begin{aligned} - \hat{s}_+ \alpha &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \\ - \hat{s}_+ \beta &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \alpha. \end{aligned}$$

Т.е. оператор повышения \hat{s}_+ превращает β (т.е. \downarrow электрон) в α (\uparrow), повышая проекцию s_z на 1 ($-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$). При действии же на α , который повышать некуда, он карает нас за попытку, обращая результат в ноль.

- \hat{s}_- .

$$\begin{aligned} - \hat{s}_- \alpha &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \beta. \\ - \hat{s}_- \beta &= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned}$$

⁵²на время забудем об определении $\hat{s} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \dots$

Оператор понижения \hat{s}_- действует аналогично, понижая проекцию s_z на ту же единичку.

Т.е. если выразить через эти операторы $\hat{s}_{x,i}$ и $\hat{s}_{y,i}$, то мы сможем вычислять этих негодников как:

$$\begin{cases} \hat{s}_{x,i} = \frac{\hat{s}_{+,i} + \hat{s}_{-,i}}{2} , \\ \hat{s}_{y,i} = \frac{\hat{s}_{+,i} - \hat{s}_{-,i}}{2i} \end{cases} .$$

Ну а дальше всё просто. Надо расписать и сложить два куска, что нам мешаются:

$$\oplus \begin{cases} \hat{s}_{x,1}\hat{s}_{x,2} = \frac{(\hat{s}_{+,1} + \hat{s}_{-,1})}{2} \cdot \frac{(\hat{s}_{+,2} + \hat{s}_{-,2})}{2} = \frac{1}{4} (\hat{s}_{+,1}\hat{s}_{+,2} + \hat{s}_{+,1}\hat{s}_{-,2} + \hat{s}_{-,1}\hat{s}_{+,2} + \hat{s}_{-,2}\hat{s}_{-,2}) , \\ \hat{s}_{y,i} = \frac{(\hat{s}_{+,1} - \hat{s}_{-,1})}{2i} \cdot \frac{(\hat{s}_{+,2} - \hat{s}_{-,2})}{2i} = -\frac{1}{4} (\hat{s}_{+,1}\hat{s}_{+,2} - \hat{s}_{+,1}\hat{s}_{-,2} - \hat{s}_{-,1}\hat{s}_{+,2} + \hat{s}_{-,2}\hat{s}_{-,2}) \end{cases} .$$

В итоге получаем :

$$\hat{s}_1\hat{s}_2 = \frac{1}{2} (\hat{s}_{+,1}\hat{s}_{-,2} + \hat{s}_{-,1}\hat{s}_{+,2}) + \hat{s}_{z,1}\hat{s}_{z,2} .$$

Ну а тут уже рукой подать до $\langle \Phi_{\text{УНФ}}, \hat{B}\Phi_{\text{УНФ}} \rangle$. Вычислим его составляющие.

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1\beta_2 | \hat{s}_1\hat{s}_2 | \alpha_1\beta_2 \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} (\overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{+,1} | \alpha_1 \rangle}^0 \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{-,2} | \beta_2 \rangle}^0 + \overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{-,1} | \alpha_1 \rangle}^{\langle \alpha | \beta \rangle = 0} \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{+,2} | \beta_2 \rangle}^{\langle \beta | \alpha \rangle = 0}) + \\ &\quad \overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{z,1} | \alpha_1 \rangle}^{+1/2} \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{z,2} | \beta_2 \rangle}^{-1/2} + \overbrace{\langle \alpha_1\beta_2 | \hat{s}_{z,1}\hat{s}_{z,2} | \alpha_1\beta_2 \rangle} = \\ &= \frac{1}{2} (0 + 0) - \frac{1}{4} = -\frac{1}{4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha_1\beta_2 | \hat{s}_1\hat{s}_2 | \beta_1\alpha_2 \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} (\overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{+,1} | \beta_1 \rangle}^{\langle \alpha | \alpha \rangle = 1} \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{-,2} | \alpha_2 \rangle}^{\langle \beta | \beta \rangle = 1} + \overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{-,1} | \beta_1 \rangle}^0 \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{+,2} | \alpha_2 \rangle}^0) + \\ &\quad \overbrace{\langle \alpha_1 | \hat{s}_{z,1} | \beta_1 \rangle}^0 \cdot \overbrace{\langle \beta_2 | \hat{s}_{z,2} | \alpha_2 \rangle}^0 + \overbrace{\langle \alpha_1\beta_2 | \hat{s}_{z,1}\hat{s}_{z,2} | \beta_1\alpha_2 \rangle} = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2}(1 + 0) - 0 = \frac{1}{2}$$


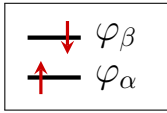
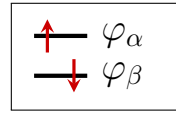
Из этого получается, что

$$\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{B} \Phi_{\text{UHF}} \rangle = 2 \left(-\frac{1}{4} - |\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2 \cdot \frac{1}{2} \right) = -\frac{1}{2} - |\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2.$$

В итоге, финальное выражение имеет вид:

$$\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{s}^2 \Phi_{\text{UHF}} \rangle = \frac{3}{2} - \frac{1}{2} - |\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2 = 1 - |\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2.$$

Как мы говорили выше, $|\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2$ может принимать значения в диапазоне от 0 до 1 (всё включительно). Проверим крайние случаи:

- $|\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2 = 1$, это, очевидно, означает, что $\varphi_{\alpha} = \varphi_{\beta}$, т.е. электроны сидят на одной орбитали.  В данном варианте $\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{s}^2 \Phi_{\text{UHF}} \rangle = 0$, как бы мы и ожидали, синглетное состояние.
- Другой случай – это ортогональные орбитали $|\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2 = 0$, соответствующие конфигурации  или  В этом случае мы получим $\langle \Phi_{\text{UHF}}, \hat{s}^2 \Phi_{\text{UHF}} \rangle = 1$, что вообще никак не соответствует ни нашим ожиданиям (ур. 3.26), ни одному нам известному спиновому состоянию. Это т.н. смешенное спиновое состояние, комбинация $s = 0$ и $s = 1$.

Про промежуточные варианты значений $|\langle \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}_1), \varphi_{\beta}(\mathbf{r}_1) \rangle|^2$ вообще промолчим. Вот эта возможность получения смешанных спиновых состояний (вместо чистых, с чётко определённым спином) и называется спиновым загрязнением. И это одна из опасностей использования метода UHF. Но не надо это особо бояться, это происходит не всегда.⁵³ Так что смело юзайте UHF, но не забывайте про такие аспекты.

3.1.9. Теорема Купманса

Последнее, что мы разберём в связи с методом Хартри-Фока, это теорема Купманса.⁵⁴ Мы озадачимся одним очень важным вопросом: в чём

⁵³ А когда происходит, это может быть индикацией того, что одного определителя для волновой функции недостаточно, и нужно использовать мультиреференсные расчёты, оптимизирующие орбитали в нескольких определителях Слейтера.

⁵⁴ Её создатель (внезапно Тьяллинг Чарлз Купманс) – лауреат Нобелевской премии... по экономике (совместно с Леонидом Канторовичем)!

смысл жизни канонических орбитальных энергий ε_i , получаемых при решении уравнений Хартри-Фока (ур. 3.22)? Домножая эти канонические уравнения Хартри-Фока $\hat{F}_k \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$ слева на φ_k^* и интегрируя по пространственным и спиновым координатам, мы получаем выражение для орбитальных энергий:

$$\varepsilon_k = \langle k | \hat{F}_k | k \rangle = \langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} (J_{ki} - K_{kj}) ,$$

где $J_{ki} = \langle k | \hat{J}_i | k \rangle$ и $K_{kj} = \langle k | \hat{K}_i | k \rangle$ – кулоновские и обменные интегралы (см. раздел 3.1.5. для более подробной инфы). Если мы возьмём и сложим все орбитальные энергии (т.е. $\sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i$), то получим результат, больше, чем Хартри-Фоковская энергия, даваемая выражением 3.21 на $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij})$. Дело в том, что орбитальная энергия ε_k – это энергия k -го электрона в поле ядер и других электронов, и в неё входит энергия взаимодействия (кулоновского отталкивания и обмена) этого k -го электрона со всеми остальными электронами. И когда мы складываем орбитальные энергии, получается, что все эти электрон-электронные взаимодействия мы учитываем дважды, что и даёт разницу с полной электронной энергией.

И что же, эти орбитальные энергии совсем бесполезны? Не совсем. Собственно, теорема Купманса, состоящая в современной трактовке из двух частей, устанавливает связь этих величин с т.н. потенциалом ионизации и сродством к электрону молекулы.

3.1.9.1. Вертикальный потенциал ионизации.

Давайте представим себе, что мы резко избавились от одного из электронов в системе (скажем, номер k), да так быстро, что электронная остаточная электронная структура не успела отрелаксировать, и все электроны так и остались (временно) сидеть на своих местах. Эта ситуация, называемая вертикальной ионизацией, вполне себе реализуется, скажем, при ионизации молекул жёстким ионизирующим излучением (УФ/рентгеновскими/ γ фотонами, или быстрыми электронами). Примером подобного может служить ионизация электронным ударом в масс-спектрометрах $M_{N_e}^0 + e^- \rightarrow M_{N_e-1}^{1+} + 2e^-$, где M – это молекула, а e^- – электрон.

Посчитаем энергию, которую нам необходимо затратить на подобный процесс, называемую потенциалом ионизации. Эту величину обозначим как IP (ionization potential). Она равна

$$\text{IP} = E_{\text{конечное состояние}} - E_{\text{начальное состояние}} = E(N_e - 1) - E(N_e) ,$$

т.е. энергия получившейся $N_e - 1$ -электронной системы минус энергия изначальной, N_e -электронной. Выражение для $E(N_e)$ мы и так знаем (ур. 3.21):

$$E(N_e) = \sum_{i=1}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) .$$

При удалении k -го электрона волновая функция остаточной $N_e - 1$ -электронной системы записывается как

$$\Phi_{N_e-1} = \frac{1}{\sqrt{(N_e - 1)!}} \det \{ \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{k-1}, \underbrace{}_{\text{тут раньше была } \varphi_k}, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_{N_e} \} .$$

Применяя вновь правила Слейтера, получаем выражение:

$$E(N_e - 1) = \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i, j \neq k}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}) .$$

Теперь мы можем посчитать потенциал ионизации для k -го электрона:

$$\begin{aligned} IP_k &= E(N_e - 1) - E(N_e) = \\ &= - \left(\langle k | \hat{h} | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} (J_{ik} - K_{ik}) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq k}^{N_e} (J_{kj} - K_{kj})}_{= \frac{1}{2} \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} (J_{ik} - K_{ik})} \right) = \\ &= - \left(\langle k | \hat{h} | k \rangle + \sum_{i=1, i \neq k}^{N_e} (J_{ik} - K_{ik}) \right) = -\varepsilon_k . \quad (3.28) \end{aligned}$$

Иными словами, потенциал ионизации k -го электрона – это его каноническая орбитальная энергия со знаком минус.

Проанализируем полученное выражение.

- Логично, что чтобы избавиться молекулу от электрона, мы должны совершить работу, равную IP . Значит, $IP > 0$, а значит ε_k должны быть отрицательными. Если это не так ($\varepsilon_k \geq 0$), то это физически означает, что электрону k некомфортно среди своих собратьев, и они от него избавятся сами, без нашей помощи, т.е. такая система нестабильна и сама скидывает излишки электронов.

- Если у нас все электроны крепко сидят в молекуле ($\varepsilon_k < 0 \forall k = 1, 2, \dots, N_e$), то среди них найдётся тот, от которого легче всего избавиться. Обычно орбитали сортируют по возрастанию их орбитальной энергии ($\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_{N_e}$), поэтому $\min(\text{IP}_k) = \varepsilon_{N_e}$ (см. рис. 3.4). Эту величину называют первым потенциалом ионизации молекулы, поскольку именно её минимально хватит, чтобы электрон смылся из системы. Наивысшую же по энергии занятую орбиталь, называют ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) = НОМО (highest occupied molecular orbital). И, следовательно $\text{IP} = -\varepsilon_{\text{НОМО}}$.

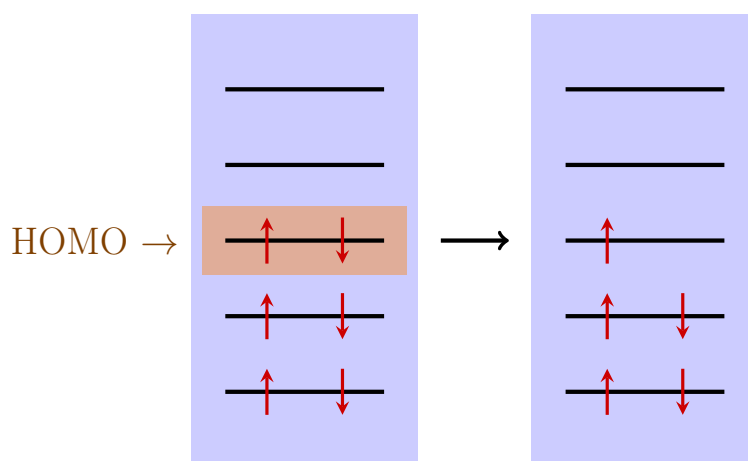


Рис. 3.4 Потенциал ионизации молекулы.

3.1.9.2. Вертикальное сродство к электрону.

Теперь представим себе обратный процесс, в котором мы быстро, пока молекула не опомнилась, впихиваем лишний электрон в N_e -электронную систему. Впихивание электронов может иметь место, скажем, при облучении молекул медленными электронами, с образованием анион-радикалов. К сожалению, дальнейший результат будет гораздо менее точным, чем для потенциала ионизации, по двум причинам:

- при выводе уравнений Хартри-Фока мы искали только N_e занятых орбиталей, и те лишние виртуальные орбитали, что мы получили, строго говоря не имеют физического смысла,
- в отличие от ионизации, где можно легко и быстро выдрать электрон, присоединение дополнительного электрона в вертикальном (быстром) формате организовать весьма сложно: обычно электронная оболочка успевает приспособиться к пополнению.

Но всё же для грубых оценок эта часть теоремы Купманса тоже неплоха.

Итак, попробуем посадить лишний электрон на l -ю вакантную⁵⁵ орбиталь ($l > N_e$). Волновая функция новообразованной $(N_e + 1)$ -электронной системы будет $\Phi_{N_e+1} = \frac{1}{\sqrt{(N_e+1)!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}, \varphi_l\}$. Посчитав тем же образом её энергию мы получим.⁵⁶

$$\begin{aligned} E(N_e + 1) &= E(N_e) + \langle l | \hat{h} | l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} (J_{il} - K_{il}) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{lj} - K_{lj})}_{=\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} (J_{il} - K_{il})} = \\ &= E(N_e) + \langle l | \hat{h} | l \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} (J_{il} - K_{il}) = E(N_e) + \varepsilon_l . \end{aligned}$$

Как и в прошлый раз, энергия присоединения электрона, или сродство к электрону, которое мы обозначим ЕА (electronic affinity) выражается как:

$$EA_l = E_{\text{конечное состояние}} - E_{\text{начальное состояние}} = E(N_e + 1) - E(N_e) = \varepsilon_l .$$

В отличие от IP, здесь процесс присоединения электрона системой должен быть добровольным, молекула должна “заплатить” нам за новое приобретение энергией, поэтому, если всё хорошо $EA < 0$. Следовательно, “добавить” электрон мы можем только на те вакантные орбитали, энергия которых $\varepsilon_l < 0$. Те же, что $\varepsilon_l \geq 0$ соответствуют случаю, что новый электрон в системе не приживётся, и будет исторгнут обратно. Среди же всех подходящих вакантных орбиталей φ_l (у которых $\varepsilon_l < 0$) будет одна, с самой низкой энергией ε_l , которая будет организовывать максимальную энергетическую прибыль при присоединении электрона ($\min(EA_l)$). Приняв конвенциональную нумерацию орбиталей $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_{N_e} \leq \varepsilon_{N_e+1} \leq \dots$, мы поймём, что это орбиталь номер $(N_e + 1)$. Её называют НСМО (низшая свободная MO) = LUMO (lowest unoccupied MO). И именно это сродство к электрону считают сродством к электрону молекулы $EA = \varepsilon_{\text{LUMO}}$ (см. рис. 3.5).

⁵⁵Хартри-Фоковскую.

⁵⁶Условия $i \neq l$ в суммах писать необязательно, поскольку $l > N_e$, а значит в суммирование по первым N_e орбиталям и так не входит

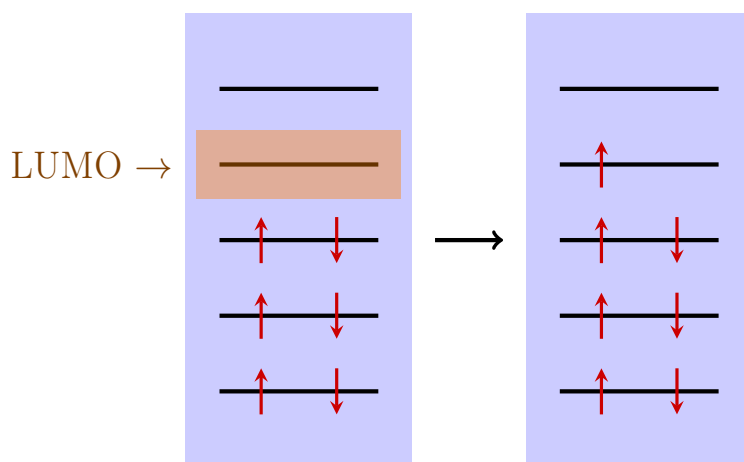


Рис. 3.5 Сродство к электрону молекулы.

3.2. За пределами Хартри-Фока

*There's a lady who's sure
All that glitters is gold
And she's buying a stairway to
heaven*

*Led Zeppelin об иерархии
пост-Хартри-Фоковских
методов*

3.2.1. Что такое электронная корреляция?

Метод Хартри-Фока, что мы рассмотрели в предыдущем разделе, относится к вариационным методам поиска основного электронного состояния молекулы с энергией E_0 . Из-за этого его результаты подчиняются вариационному принципу, гласящему, что энергия основного состояния, полученная из Хартри-Фока ($E_0^{\text{HF}} = \langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle$) не меньше, чем истинная энергия молекулы: $E_0 \leq E_0^{\text{HF}}$. Вот разницу между тем, что мы получаем в расчёте по методу Хартри-Фока, и истинной энергией молекулы называют энергией электронной корреляции.⁵⁷

$$E_{\text{corr}} \stackrel{\text{def}}{=} E_0 - E_0^{\text{HF}} .$$

⁵⁷В качестве вычитаемого достаточно часто конкретизируют, что метод должен быть RHF, т.е. под энергией электронной корреляции могут иметь в виду $E_{\text{corr}} \stackrel{\text{def}}{=} E_0 - E_0^{\text{RHF}}$.

Проще говоря, это величина, которая учитывает все эффекты, что мы не поймали в методе Хартри-Фока.

Но почему именно корреляция? Связано это с методом Хартри и приближением независимых электронов, откуда берётся метод Хартри-Фока. Сам термин “корреляция” берётся из теории вероятности, где пирсоновский коэффициент корреляции между двумя случайными величинами A и B даётся формулой

$$\text{corr}(A, B) = \frac{\langle (A - \langle A \rangle) \cdot (B - \langle B \rangle) \rangle}{\sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle \cdot \langle (B - \langle B \rangle)^2 \rangle}} = \frac{\text{cov}(A, B)}{\sigma_A \cdot \sigma_B},$$

где $\langle \dots \rangle$ подразумевает усреднение по всем возможным значениям A и B с заданным совместным распределением $f(A, B)$, $\sigma_X^2 = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$ – стандартное отклонение стандартной величины, а $\text{cov}(A, B) = \langle (A - \langle A \rangle) \cdot (B - \langle B \rangle) \rangle = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$ – ковариация величин A и B . В случае, если величины A и B независимы, то совместным распределением этих величин является $f(A, B) = f_A(A) \cdot f_B(B)$. В этом случае $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \cdot \langle B \rangle$ и получается, что $\text{cov}(A, B) = 0$, а следовательно $\text{corr}(A, B) = 0$, иными словами корреляция A и B нулевая, что можно переформулировать как “эти величины не коррелированы”.

В случае метода Хартри (предка Хартри-Фока) волновой функцией является $\Phi_0 = \varphi_1(\xi_1) \cdot \varphi_2(\xi_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{N_e}(\xi_{N_e}) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(\xi_i)$. А значит, распределением для любой пары 2-х электронов распределением будет

$$\begin{aligned} f(\xi_i, \xi_j) &= |\varphi_i(\xi_i)|^2 \cdot |\varphi_j(\xi_j)|^2 \prod_{k=1, k \neq i, j}^{N_e} \underbrace{\int |\varphi_k(\xi_k)|^2 d\xi_k}_1 = \\ &= \underbrace{|\varphi_i(\xi_i)|^2}_{f_i(\xi_i)} \cdot \underbrace{|\varphi_j(\xi_j)|^2}_{f_j(\xi_j)} = f_i(\xi_i) \cdot f_j(\xi_j). \end{aligned}$$

Соответственно, если мы посчитаем коэффициент корреляции для положений этих электронов $\text{corr}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, то получим ноль, т.е. движения любой пары электронов в пространстве происходит независимо друг от друга (т.е. нескоррелировано).

В случае Хартри-Фока такое, конечно, не получается. Это становится понятно из вывода правил Слейтера для двухэлектронных операторов, поскольку $\langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = \langle \Phi_0, \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \Phi_0 \rangle$ – это по-сути кусок интеграла для двухэлектронного оператора. Т.е. формально в методе Хартри-Фока электроны скоррелировано друг с другом. Но, поскольку 1 определитель Слейтера – это по-сути симметризованная версия функции независимых электронов из метода Хартри, то

полагают этот уровень корреляции некоторым “минимумом корреляции”, от которого начинают “отсчёт настоящей корреляции”.

3.2.2. Общая идея пост-Хартри-Фоковских методов

Рецепт учёта электронной корреляции. Собственно, как эту корреляцию учесть? А очень просто. Помните, общее представление волновой функции, которое мы собирались использовать (ур. 3.19):

$$\Phi_e = \sum_i c_i \Phi_i ,$$

т.е. волновая функция как сумма определителей Слейтера Φ_i , построенном на одном ортонормированном наборе одноэлектронных спин-орбиталей $\{\varphi_k\}_k$? И что в Хартри-Фоке мы обрубали этот ряд на одном определителе?

Ну так вот, решение уравнений Хартри-Фока в базисе, своим размером⁵⁸ (N_b) превосходящем число необходимых спин-орбиталей⁵⁹ ($N_e < N_b$) дало нам набор искоемых занятых спин-орбиталей $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}$, а также неискомый набор вакантных орбиталей $\{\varphi_{N_e+1}, \dots, \varphi_{N_b}\}$. **Внимание:** теперь мы всегда будем юзать конвенцию относительно орбитальных энергий $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots$ (при росте номера функции, растёт энергия).

А чем этот набор ортонормированных спин-орбиталей плох? Ну непонятные вакантные орбитали, ну и что? Наклепаем Построим на них ещё дополнительных Слейтеровских детерминантов, ну и аппроксимируем волновую функцию по выражению 3.19. А поскольку набор одноэлектронных функций у нас фиксирован, то нам надо будет только найти коэффициенты разложения по определителям (c_i), а эту задачу мы сможем решить разными методами, которые называют пост-Хартри-Фоковскими.

Ещё раз, что мы делаем:

- решаем уравнения Хартри-Фока, получая набор занятых и вакантных (спин-)орбиталей,
- из этих одноэлектронных функций строим дополнительных определителей Слейтера,
- находим коэффициенты разложения полной электронной волновой функции по детерминантам,

⁵⁸Т.е. числом входящих в него функций.

⁵⁹Т.е. число электронов

- ???,
- профит! в лице более качественной волновой функции, откуда можно посчитать все свойства системы.

3.2.2.1. Операторы возбуждения.

Но, чтобы облегчить себе чуть-чуть жизнь, попробуем ввести упрощающие обозначения. В методе Хартри-Фока мы получили определитель Слейтера, наиболее точно приближающий основное состояние системы:

$$\Phi^{(\text{HF})} = \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

И надо бы все остальные определители как-то привязать к этому, стартовому определителю. Для этого введём формальные операторы возбуждений \hat{A} . Эта конструкция будет действовать на произвольный определитель и заменять заданные спин-орбитали на другие, выбранные нами. Вот простейшие примеры.

- Операторы одноэлектронного возбуждения \hat{A}_i^p . При действии на некий определитель Φ как $\hat{A}_i^p \Phi$, этот оператор будет заменять i -ю спин-орбиталь φ_i на p -ю φ_p . А если изначальная орбиталь $\neq i$ в Φ не нашлась, то тупо занулять результат ($\hat{A}_i^p \Phi = 0$). Таким образом, любая новая конфигурация, отличающаяся от Φ_0 на одну спин-орбиталь заменой $\varphi_i \rightarrow \varphi_p$ может быть записана как:

$$\Phi_i^p = \hat{A}_i^p \Phi_0.$$

- Операторы двухэлектронного возбуждения \hat{A}_{ij}^{pq} . Действуют точно так же: в изначальном определителе Φ заменяют i -ю и j -ю спин-орбитали на p -ю и q -ю, соответственно. Если стартовые орбитали не нашлись в Φ , то результат вновь зануляется. Теперь детерминанты, отличные от Φ_0 на 2 функции могут быть записаны как:

$$\Phi_{ij}^{pq} = \hat{A}_{ij}^{pq} \Phi_0.$$

- Думается, что суть все поймали: будут и тройные операторы \hat{A}_{ijk}^{pqr} и четверные, и т.д., вплоть до N_e , потому что дальше уже функций для замены в определителе не найдётся.

Собственно, эти операторы можно комбинировать, получая те же результаты, например $\hat{A}_{ij}^{pq} = \hat{A}_i^p \hat{A}_j^q = \hat{A}_j^q \hat{A}_i^p$ ⁶⁰.

Почему же операторы возбуждения так зовутся? Вот что мы имеем.

- В случае RHF и ROHF – набор орбиталей, на которые мы можем сажать \uparrow или \downarrow электроны. Из этого набора мы формируем комплект спин-орбиталей, в котором, скажем, нечётные номера набора отвечают за орбиталь, на которой сидит \uparrow электрон, а чётные – \downarrow ($\{\varphi_1(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_{r,1}(\mathbf{r})\alpha, \varphi_2(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_{r,1}(\mathbf{r})\beta, \varphi_3(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_{r,2}(\mathbf{r})\alpha, \varphi_4(\mathbf{r}, \gamma) = \varphi_{r,2}(\mathbf{r})\beta, \dots\}$).⁶¹ В случае UHF же у нас пространственные орбитали, и следовательно энергии, у \uparrow и \downarrow электронов отличаются, поэтому порядок спин-орбиталей по спину электрона априорно не известен. Т.е. есть просто набор спин-орбиталей $\varphi_i = \varphi_{r,n}^\gamma \cdot \gamma$.
- На спин-орбиталях мы строим определители Слейтера, каждый из которых отвечает некой электронной конфигурации на заданном наборе орбиталей (в случае RHF и ROHF) или спин-орбиталей (в UHF).

Так что получается, что каждый оператор возбуждения переводит одну электронную конфигурацию в другую, путём перемещения электронов с орбитали на орбиталь и переворачивания спина.

Рассмотрим простейший пример: два электрона на двух орбиталях из RHF:

$\text{— } \varphi_{r,1}$
 $\uparrow\downarrow \varphi_{r,2}$

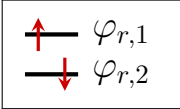
. Весь наш набор спин-орбиталей таков:

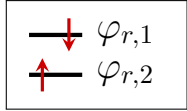
- $\varphi_1 = \varphi_{r,1}\alpha,$
- $\varphi_2 = \varphi_{r,1}\beta,$
- $\varphi_3 = \varphi_{r,2}\alpha,$
- $\varphi_4 = \varphi_{r,2}\beta.$

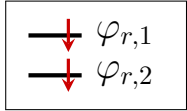
Определитель, приближающий основное состояние (изображенное ранее) – это $\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_1, \varphi_2\}.$

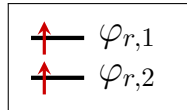
⁶⁰Естественно, не все операторы возбуждений будут коммутировать, например $\hat{A}_p^q \hat{A}_i^p$ при действии на Φ , содержащий i -ую функцию, но не содержащий p даст новый определитель, а $\hat{A}_i^p \hat{A}_p^q \Phi = 0$.

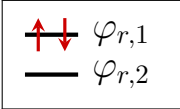
⁶¹Так получается потому что энергии спин-орбиталей равны энергии орбитали, т.к. первые не зависят от спина, а мы уже договорились нумеровать спин-орбитали по возрастанию энергии, поэтому мы всего лишь добавили правило заполнения по спинам: сначала \uparrow , потом \downarrow .

- Если мы подействуем на него оператором \hat{A}_1^3 , то получим конфигурацию , соответствующую определителю $\Phi_1^3 = \hat{A}_1^3 \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_3, \varphi_2\}$.

- Результат $\hat{A}_2^4 \Phi_0 = \Phi_2^4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_1, \varphi_4\}$ это: .

- $\hat{A}_1^4 \Phi_0 = \Phi_1^4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_4, \varphi_2\}$ это: .

- А $\hat{A}_2^3 \Phi_0 = \Phi_2^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_1, \varphi_3\}$ соответствует: .

- Также можно сделать двукратное возбуждение $\hat{A}_{12}^{34} \Phi_0 = \Phi_{12}^{34} = \frac{1}{\sqrt{2}} \det\{\varphi_3, \varphi_4\}$: , представимое в разных вариантах через возбуждения более низких порядков ($\Phi_{12}^{34} = \hat{A}_1^3 \hat{A}_2^4 \Phi_0 = -\hat{A}_1^4 \hat{A}_2^3 \Phi_0$).

Теперь можно перейти к рассмотрению основных версий пост-НФ методов.

3.2.3. Метод конфигурационного взаимодействия (CI)

3.2.3.1. Идея! Иде. Я. Нахожусь.

Самая банальная идея – это т.н. метод конфигурационного взаимодействия, или по-английски configuration interaction (CI). Каждый определитель Слейтера – это некая электронная конфигурация.⁶² Поэтому почему бы нам не записать электронное уравнение Шрёдингера $\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e$ с волновой функцией в представлении суммы по определителям (конфигурациям) $\Phi_e = \sum_j c_j \Phi_j$, ур. 3.19, и не решить его?

Итак, подстановка левой части уравнения даёт: $\hat{H}_e \Phi_e = \sum_j c_j \hat{H}_e \Phi_j$. В правой части всё аналогично $E_e \Phi_e = \sum_j c_j E_e \Phi_j$. Ну а дальше по классике, поочерёдно домножаем на все возможные Φ_i^* и интегрируем по всем электронным координатам, получая матричное уравнение $\mathcal{H}_e \mathbf{c} = E_e \mathcal{E} \mathbf{c}$, где $\mathbf{c} = (c_0, c_1, c_2, \dots)^\dagger$ матрица \mathcal{H}_e состоит из элементов $\mathcal{H}_{ij} = \langle \Phi_i, \hat{H}_e \Phi_j \rangle$, а справа

⁶²Распределение электронов на орбиталях в RHF/ROHF или спин-орбиталях в UHF.

матрица перекрывания состояния является единичной, поскольку по правилам Слейтера $\langle \Phi_i, \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Получается, что после расчёта матричных элементов матрицы гамильтониана \mathcal{H}_{ij} , мы получаем стандартную задачу из линейной алгебры на собственные вектора-собственные значения (\mathbf{c} , E_e , соответственно).⁶³ И собственно, это всё, мы описали всю суть метода CI.

На самом деле интегралы, входящие в матрицу гамильтониана $\mathcal{H}_{ij} = \langle \Phi_i, \hat{H}_e \Phi_j \rangle$, очевидно, вычисляются по правилам Слейтера. Они состоят из суммы одноэлектронной части $\langle \Phi_i, \sum_{k=1}^{N_e} \hat{h}_k \Phi_j \rangle$ и двухэлектронной $\langle \Phi_i, \hat{V}_{e-e} \Phi_j \rangle$. А значит, если мы посмотрим относительно Хартри-Фоковского детерминанта Φ_0 ненулевые интегралы $\mathcal{H}_{0j} = \mathcal{H}_{j0}$ ⁶⁴ с вкладом одноэлектронных интегралов будут возникать только если $\Phi' = \hat{A}_i^p \Phi_0$, а двухэлектронных ещё и в случае $\Phi' = \hat{A}_{ij}^{pq} \Phi_0$, т.е. если мы заменим одну и две спин-орбитали в изначальном определителе Φ_0 . Но с одной стороны, на этом наши возможности не заканчиваются, поэтому всё не так просто, но с другой, мы сейчас себе сииииильно упростим жизнь.

3.2.3.2. Теорема Бриллюэна.

Рассмотрим применение правил Слейтера для функций

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_{N_e}\}$$

и

$$\Phi' = \hat{A}_i^p \Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \det\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \underbrace{\varphi_p}_{i\text{-я позиция}}, \dots, \varphi_{N_e}\}.$$

Результат имеет вид

$$\langle \Phi', \hat{H} \Phi_0 \rangle = \langle p | \hat{h} | i \rangle + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \left(\langle p | \hat{J}_j | i \rangle - \langle p | \hat{K}_j | i \rangle \right).$$

Но, если мы приглядимся, то поймём, что получившийся оператор, зажатый между $\langle p |$ и $| i \rangle$ – это просто фокиан $\hat{F}_i = \hat{h} + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$, а поскольку все орбитали получены из метода HF, то из него следует $\hat{F}_i | i \rangle = \varepsilon_i | i \rangle$, что

⁶³Естественно, если мы получим не только состояние с наинизшей энергией E_e , но и остальные, с более высокой, то помимо основного состояния у нас будут и неплохие оценки для возбуждённых состояний системы.

⁶⁴Поскольку у нас функции действительные по построению, то и матрица гамильтониана – просто диагональная.

приводит нас к

$$\langle \Phi', \hat{H} \Phi_0 \rangle = \langle p | \overbrace{\hat{F}_i}^{\varepsilon_i | i} | i \rangle = \varepsilon_i \overbrace{\langle p | i \rangle}^0 = 0 . \quad (3.29)$$

Т.е. в случае определителей, построенных на Хартри-Фоковских орбиталях, выбранное состояние не взаимодействует со своим однократным возбуждением. Мало ему. Это утверждение носит название теоремы Бриллюена.⁶⁵

3.2.3.3. Модификация правил Слейтера под спиновые нужды.

Осталось у нас только двухэлектронное возбуждение $\Phi' = \hat{A}_{ij}^{pq} \Phi_0$. В этом случае

$$\langle \Phi', \hat{H} \Phi_0 \rangle = \langle pq | \frac{1}{r} | ij \rangle - \langle pq | \frac{1}{r} | ji \rangle .$$

Тут у нас ничего не сократилось. Но, на самом деле у нас спин-орбитали представлены как пространственная орбиталь на спиновую функцию $\varphi_i = \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \cdot \gamma_i$, $\varphi_p = \varphi_{r,p}(\mathbf{r}) \cdot \gamma_p$ и $\varphi_j = \varphi_{r,j}(\mathbf{r}) \cdot \gamma_j$. А все наши операторы, входящие в \hat{H}_e на спин не действуют, поэтому спиновые интегралы вынесутся в отдельный интеграл. И значит у нас получится следующее:

- $\langle pq | \frac{1}{r} | ij \rangle = \langle \varphi_{r,p}(\mathbf{r}) \varphi_{r,q}(\mathbf{r}'), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \varphi_{r,j}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \langle \gamma_p | \gamma_i \rangle \cdot \langle \gamma_q | \gamma_j \rangle$, отсюда вылезает требование $\gamma_p = \gamma_i$ и $\gamma_q = \gamma_j$.
- $\langle pq | \frac{1}{r} | ji \rangle = \langle \varphi_{r,p}(\mathbf{r}) \varphi_{r,q}(\mathbf{r}'), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} \varphi_{r,j}(\mathbf{r}) \varphi_{r,i}(\mathbf{r}') \rangle \cdot \langle \gamma_p | \gamma_j \rangle \cdot \langle \gamma_q | \gamma_i \rangle$, отсюда вылезает требование $\gamma_p = \gamma_j$ и $\gamma_q = \gamma_i$.

Иными словами, если $\gamma_p = \gamma_q$, значит оба интеграла сохраняются только, если $\gamma_i = \gamma_j = \gamma_p = \gamma_q$. Если же $\gamma_p \neq \gamma_q$, то один из двух интегралов сохранится при $\gamma_i \neq \gamma_j$. Во всех остальных случаях мы получим нули. Т.е. чтобы создать ненулевой матричный элемент, оператор двухэлектронного возбуждения должен сохранять комбинацию пары спинов возбуждаемых электронов, но ему дозволено менять их местами. Эти же дополнительные правила Слейтера, переносятся и на случай матричных элементов для возбуждённых определителей Слейтера.

3.2.3.4. Конкретные варианты обычного метода CI.

В реальной жизни black-box методов, у нас есть несколько вариантов, как мы можем провести расчёт по методу CI. Кратко их перечислим.

⁶⁵Brillouin's theorem, в честь Леона Бриллюена её создавшего. Вообще, в честь него много ещё чего названо.

- CIS, “S” обозначает “singles” (“одиночки”). В этом варианте у нас в учёт идут только Φ_0 из Хартри-Фока и его одноэлектронные возбуждения $\Phi' = \hat{A}_i^p \Phi_0$. Естественно, энергия основного состояния при этом не меняется, но однократно возбужденные его версии дают оценки для возбуждённых состояний, ведь друг относительно друга определители $\hat{A}_i^p \Phi_0$ могут быть многократно возбуждёнными.
- CID, добавленная “D” обозначает “doubles” (“двойные”). В этом варианте у используются двухэлектронные возбуждения $\Phi' = \hat{A}_{ij}^{pq} \Phi_0$, которые изменяют энергию основного состояния. Ну и дают некоторые возбуждённые в придачу.
- CISD. Дает как более точное основное состояние, так и возбуждённые.
- CISDT, где “T” – это “triples” (“тройные”). Теперь ещё в компанию к CISD придут тройные возбуждения $\Phi' = \hat{A}_{ijk}^{pqr} \Phi_0$. Если в этом месте Вы не крикнули *“Воу-воу, стопэ! У нас же правила Слейтера дают нули для всех возбуждений, выше двойных!”*, то Вы или умный/прошаренный в теме, или тупо невнимательно читаете.⁶⁶ Так вот, для Φ_0 с новыми функциями ненулевых интегралов не будет, но вот для S и D возбуждений – очень даже, ведь относительно них это всего то двукратные и однократные возбуждения, соответственно. И за счёт такой “сцепки” с более высокими возбуждениями будет изменяться и энергия основного состояния.
- Из буквенно называемых методов у нас доступен только CISDTQ, где “Q” = “quadruples” (“четверные”). Очевидно, что тут доступны уже и $\Phi' = \hat{A}_{ijkl}^{pqrs} \Phi_0$. Тут всё круто до невозможности, но стоит это удовольствие очень большого вычислительного времени.

Конечно, на самом деле методов CI куда больше, но это минимальный набор знаний для вычислительной химии.

3.2.4. Теория возмущений Мёллера-Плессета (MP)

3.2.4.1. О как же мы возмущены! А как именно мы возмущены?

Вторым подходом к учёту электронной корреляции, который мы рассмотрим, будет теория возмущений. Конкретный пост-HF метод носит название

⁶⁶ А я стараюсь для Вас! 😊

теория возмущения Мёллера-Плессета⁶⁷ (Møller-Plesset), или просто МР.

Если есть теория возмущений, то должен быть и оператор возмущения... а его нет! Дело в том, что проблема метода Хартри-Фока заключается не в неточном гамильтониане, а в фиговой (однодетерминантной) волновой функции. Поэтому нам бы ввести что-то, напоминающее оператор возмущения.

Давайте тогда сделаем один интересный шаг: у нас есть энергия из метода Хартри-Фока $E_{\text{HF}} = \langle \Phi_0, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle$. Перепишем наш электронный гамильтониан \hat{H}_e как.⁶⁸

$$\hat{H}_e = E_{\text{HF}} + \underbrace{\hat{H}_e - E_{\text{HF}}}_{\hat{W}}, \quad (3.30)$$

обозвав $\hat{W} = \hat{H}_e - E_{\text{HF}}$ оператором возмущения.

Очень странно, да? Но если задуматься над смыслом \hat{W} , то получается, что это ни что иное, как оператор электронной корреляции, ведь \hat{H}_e — это оператор истинной электронной энергии, а разность истинной энергии и E_{HF} это и есть (по определению) энергия электронной корреляции. Ну а дальше стандартная фраза: полагая \hat{W} малым по сравнению со стартовой энергией E_{HF} воспользуемся формулами теории возмущений.

Порядки теории возмущений в теории Мёллера-Плессета обозначаются как $\text{MP}n$, где $n = 1, 2, \dots$ — это порядок теории возмущений. Мы рассмотрим только два низших порядка.

3.2.4.2. Почему не существует метода МР1.

Как мы помним, выражение для поправки первого порядка имеет вид: $E_i^{(1)} = \langle \psi_i, \hat{W} \psi_i \rangle$, что в применении к основному состоянию нашей электронной системы даёт:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0, \underbrace{(\hat{H}_e - E_{\text{HF}})}_{\hat{W}} \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0, \underbrace{\hat{H}_e}_{E_{\text{HF}}} \Phi_0 \rangle - E_{\text{HF}} \underbrace{\langle \Phi_0, \Phi_0 \rangle}_1 = 0. \quad (3.31)$$

Поправка нулевая, значит считать нечего. Переходим к следующему порядку.

⁶⁷В этих наших Интернетах, в суровых баталиях победило именно это прочтение французской фамилии Плессе, поскольку Мильтон Спиноза Плессет был американцем, а мы все знаем как почтительно американцы относятся к прочтению чужестранных фамилий. Поэтому Плессет. 😊

⁶⁸В книгах обычно все формулы выводятся другим боком, но мне нравится так.

3.2.4.3. Этот знаменитый метод MP2.

Выражение для поправок 2-го порядка к теории возмущений имеет вид:
 $E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle \psi_j^{(0)}, \hat{W} \psi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$. В нашем случае для основного электронного состояния это переписывается как:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n>0} \frac{|\langle \Phi_n, \overbrace{(\hat{H}_e - E_{\text{HF}})}^{\hat{W}} \Phi_0 \rangle|^2}{E_{\text{HF}} - E_n} = \sum_{j>0} \frac{|\langle \Phi_n, \hat{H}_e \Phi_0 \rangle|^2}{E_{\text{HF}} - E_n},$$

где $E_n = \langle \Phi_n, \hat{H}_e \Phi_n \rangle$. Заметим сразу очевидную деталь: поскольку E_{HF} – это (по построению) низшая энергия на одном определителе Слейтера, то $E_n > E_{\text{HF}}$,⁶⁹ а значит⁷⁰ $E_0^{(2)} \leq 0$, т.е. поправка по методу MP2 всегда уменьшает энергию основного электронного состояния.

Теорема Бриллюэна (см. ур. 3.29) утверждает, что одноэлектронные возбуждения $\Phi_n = \hat{A}_i^p \Phi_0$ в этой сумме мы можем проигнорировать, значит остаются только двукратные⁷¹ $\Phi_n = \hat{A}_{ij}^{pq} \Phi_0$.

Остаётся только знаменатель, где E_{HF} мы уже знаем. Но надо ещё каждую E_n посчитать. Заметим, что поскольку все определители построены на одном и том же ортонормированном наборе орбиталей, то к ним в полной мере применима теорема Купманса (см. раздел 3.1.9.).

Представим себе действие оператора \hat{A}_{ij}^{pq} как последовательность реакций ионизации/присоединения электронов к молекуле M^{z+} с зарядом $z \in \mathbb{Z}$,⁷² находящейся в электронном состоянии Φ_0 с энергией E_{HF} :⁷³

- уберём электрон со спин-орбитали $\#i$ ($M^{z+} \rightarrow M_{-i}^{(z+1)+}$), в результате чего энергия системы повысилась на $\text{IP}_i = -\varepsilon_i$,
- уберём второй электрон со спин-орбитали $\#j$ ($M_{-i}^{(z+1)+} \rightarrow M_{-i-j}^{(z+2)+}$), в результате чего энергия системы ещё повысилась на $\text{IP}_j = -\varepsilon_j$,
- теперь добавим электрон на вакантную орбиталь $\#p$ ($M_{-i-j}^{(z+2)+} \rightarrow M_{-i-j+p}^{(z+1)+}$), получив прирост в $\text{EA}_p = \varepsilon_p$,

⁶⁹Очевидно, если $E_n = E_{\text{HF}}$, то знаменатель равен нулю, что говорит о неприменимости метода MP к данной системе. Это характерно для вырожденных или почти вырожденных состояний.

⁷⁰Числитель в каждом члене суммы положителен, а знаменатель отрицателен.

⁷¹Да и то не все, смотри предыдущий раздел, про CI.

⁷²Мы же не знаем, что именно за систему описываем. Для ионов это всё тоже работает.

⁷³Последовательность тут может быть любой, я просто выбрал один из вариантов.

- ну и добавкой электрона на орбиталь $\#q$ ($M_{-i-j+p}^{(z+1)+} \rightarrow M_{-i-j+p+q}^{z+}$) получаем ещё добавку в $EA_q = \varepsilon_q$.

Теперь сложим все этапы, получив финальную энергию системы в состоянии $\hat{A}_{ij}^{pq}\Phi_0$:

$$E_{ij}^{pq} = E_{\text{HF}} + IP_i + IP_j + EA_p + EA_q = E_{\text{HF}} - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_p + \varepsilon_q .$$

Это эквивалентно:

$$E_{\text{HF}} - \underbrace{E_{\text{n}}}_{E_{ij}^{pq}} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_p - \varepsilon_q .$$

Заодно расписав числитель по правилам Слейтера как $\langle \hat{A}_{ij}^{pq}\Phi_0, \hat{H}_e\Phi_0 \rangle = \langle pq|\frac{1}{r}|ij\rangle - \langle pq|\frac{1}{r}|ji\rangle$ получаем финальную поправку по методу MP2:

$$E_0^{\text{MP2}} = \sum_{i,j \in \text{occ}} \sum_{p,q \in \text{vac}} \frac{|\langle pq|\frac{1}{r}|ij\rangle - \langle pq|\frac{1}{r}|ji\rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_p - \varepsilon_q} , \quad (3.32)$$

где “occ” в сумме означает суммирование по всем занятым орбиталям, а “vac” — по всем вакантным.

3.2.4.4. Приближение замороженного остова (frozen core).

Если мы пристально втырмся в выражение 3.32, то поймём, чем больше разница между энергиями занятых орбиталей $\# i, j$ и вакантных $\# p, q$, тем меньше будет от них вклад в финальное выражение. А вычислять двухэлектронные интегралы — это достаточно дорого и сложно, поэтому хотелось бы выкинуть ожидаемо малые куски суммы по всем двукратным возбуждениям.⁷⁴ И тут приходит на помощь химия. Оказывается, что наше химическое деление на валетные и остовные электроны на самом деле имеет физический смысл, т.к. электроны внутренней заполненной оболочки имеют орбитальные энергии существенно меньше, чем те, что сидят на в валентной зоне. Если взять все нижние орбитали молекулы в количестве, равном числу остовных электронов, то все они окажутся реально ниже по энергии, поэтому чаще всего при расчётах возбуждения с этих занятых орбиталей игнорируют. Данное приближение называется замораживанием остова, или frozen core, и используется оно не только для MPn методов, но и для уже рассмотренного CI, и ещё не рассмотренного CC. Если же учитываются и возбуждения остовных электронов, то такая схема носит название полного (full) тренда MPn, CI, CC.

⁷⁴По спине мы это и так сделали, см. раздел про CI, но хочется ещё.

3.2.5. Метод связанных кластеров (СС)

Последний пост-HF метод – это связанные кластеры = coupled clusters (СС). В случае CI нам приходилось как-то себя ограничивать в плане учитываемых конфигураций, и от их числа зависила гибкость волновой функции \Rightarrow качество финального результата. А вот бы нам иметь возможность решать задачу на оптимизацию малого числа параметров, но учитывать все возможные возбуждения изначального детерминанта, должен же быть способ... И он есть! Для этого всего-то надо модифицировать наше представление о волновой функции. Нам нужно получить как можно большее число возбуждений основного детерминанта $\hat{A}_{i_1 i_2 \dots i_k}^{p_1 p_2 \dots p_k}$, но ведь подобный оператор можно представить как произведение операторов возбуждений более низкого порядка. Так вот, в методе СС в качестве волновой функции используется конструкция:

$$\Phi_e = \exp(\hat{T})\Phi_0 .$$

Внимание: это представление Φ_e не нормировано на единицу! Нормировка учитывается впоследствии задним числом. Все более высоколежащие конфигурации определяются при помощи оператора

$$\hat{T} = \underbrace{\sum_{i \in \text{occ}} \sum_{p \in \text{vac}} t_i^p \hat{A}_i^p}_{\hat{T}_1} + \underbrace{\sum_{i,j \in \text{occ}} \sum_{p,q \in \text{vac}} t_{ij}^{pq} \hat{A}_{ij}^{pq}}_{\hat{T}_2} + \underbrace{\sum_{i,j,k \in \text{occ}} \sum_{p,q,r \in \text{vac}} t_{ijk}^{pqr} \hat{A}_{ijk}^{pqr}}_{\hat{T}_3} + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{T}_n ,$$

где $t_{i\dots}^{p\dots}$ – это численные коэффициенты, которые и предстоит найти, они носят название т-амплитуд. Соответственно, когда мы возводим оператор \hat{T} в экспоненту, мы получаем новый оператор:

$$\begin{aligned} \exp(\hat{T}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \hat{T}^m = & \underbrace{1}_{\text{невозбуждённое HF-состояние}} + \\ & + \underbrace{\hat{T}_1}_{\text{однократно возбуждённый HF-определитель}} + \\ & + \underbrace{\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2}_{\text{двукратно возбуждённый HF-определитель}} + \\ & + \underbrace{\hat{T}_3 + \frac{1}{2}(\hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_2\hat{T}_1) + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3}_{\text{трёхкратно возбуждённый HF-определитель}} + \dots \end{aligned}$$

После чего нам всего-то надо минимизировать энергию

$$E_{\text{СС}} = \langle \exp(\hat{T})\Phi_0, \hat{H}_e \exp(\hat{T})\Phi_0 \rangle .$$

Получаемые уравнения на амплитуды, очевидно, сложные,⁷⁵ да ещё к тому же нелинейные относительно амплитуд $t_{i\dots}^p$! И, естественно, мы не можем определять бесконечное число амплитуд.⁷⁶ Поэтому как в салат-баре, мы будем использовать огрызок оператора \hat{T} , содержащий только избранные операторы возбуждений \hat{T}_n . Раз так, то у нас должно быть меню. Все методы СС обозначаются как ССХ, где Х – это набор букв, показывающих, что мы включили в \hat{T} . Эти обозначения аналогичны тем, что были в CI.

- “S”: добавили \hat{T}_1 .
- “D”: добавили \hat{T}_2 .
- “T”: добавили \hat{T}_3 .
- “Q”: добавили \hat{T}_4 .

Чем больше набрать, тем сложнее решать задачу. Для чисто основного состояния, например, можно использовать метод CCD, включающий только двукратные возбуждения предыдущих определителей. Как и CI, метод СС является вариационным, и поэтому мы уверены, что $E_{\text{СС}} \geq E_e$ (чего нельзя сказать о пертурберативном MP). И по-сути, СС и есть CI, просто с более хитрой аппроксимацией волновой функции.

Но “золотым стандартом квантовой химии”, т.е. методом, дающим офигенные результаты почти для всего, называют метод CCSD(T). И “T” в скобочке говорит о том, что это смешанный вариационно-пертурберативный метод. Сначала в нём проводятся чисто вариационные вычисления по CCSD, после чего амплитуды трёхкратных возбуждений (T) вычисляются по теории возмущений. На этом мы заканчиваем рассмотрение WFT методов и переходим к их альтернативе.

3.3. Литература к главе

- О спине электрона (раздел 3.1.1.) написано в:

⁷⁵Поэтому мы их не будем выписывать.

⁷⁶На самом деле конечное, электронов у нас конечное число, да и базисных функций не бесконечно много: орбитали кончатся.

- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии. М.: Едиториал УРСС, 2004а,
 - P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
 - Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,
 - А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
 - И.В. Абаренцов, Б.Ф Братцев, and А.В. Тулуб. Начала Квантовой Химии. М.: “Высшая школа”, 1989,
 - Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
- Про метод Хартри-Фока (раздел 3.1.4.), включая определители и правила Слейтера (разделы 3.1.2. и 3.1.3.):
 - Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
 - P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
 - F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
 - Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
 - И.В. Абаренцов, Б.Ф Братцев, and А.В. Тулуб. Начала Квантовой Химии. М.: “Высшая школа”, 1989,
 - В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008,
 - С. Фудзинага. Метод Молекулярных Орбиталей. М.: “Мир”, 1983,
 - A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., 1996,

- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsvier, 2007.
- Про пост-Хартри-Фоковские методы (раздел 3.2.):
 - Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
 - P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
 - F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
 - Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
 - И.В. Абаренцов, Б.Ф Братцев, and А.В. Тулуб. Начала Квантовой Химии. М.: “Высшая школа”, 1989,
 - A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., 1996,
 - C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
 - L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsvier, 2007.

Глава 4

Знакомьтесь, Теория Функционала Плотности, для друзей – DFT

4.1. Что такое электронная плотность?

Альтернативой методам, основанным на решении уравнении Шрёдингера (WFT) является метод функционала (электронной) плотности, density functional theory (DFT). Соответственно, чтобы в ней разобраться, надо понять, что из себя представляет центральное понятие названия: электронная плотность. Это просто, она является функцией трёх координат электрона в пространстве $\rho = \rho(\mathbf{r})$ и определяется формулой:

$$\rho(\mathbf{r}) = N_e \int |\Phi_e(\underbrace{\mathbf{r}_1}_{\xi_1}, \underbrace{\mathbf{r}_2}_{\xi_2}, \dots, \underbrace{\mathbf{r}_{N_e}}_{\xi_{N_e}}, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{N_e})|^2 d\gamma_1 d\xi_2 d\xi_3 \dots d\xi_{N_e}, \quad (4.1)$$

где ξ_i – координаты i -го электрона, состоящие из пространственных (\mathbf{r}_i) и спиновых (γ_i), а Φ_e – электронная волновая функция.¹ Нормирована эта штука на число электронов:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e.$$

Чем же эта конструкция примечательна? Во-первых, в отличие от волновой функции Φ_e электронная плотность является физической наблюдаемой.

¹Внимательный человек заметит, что это диагональный элемент матрицы плотности для выбранного электронного состояния. Поскольку электроны скоррелированы друг с другом, то описание их отдельного движения через матрицу плотности – очень логичный шаг.

Её даже получают и изучают экспериментально: рентгеновской дифракции или малоугловому рассеянию электронов она вполне доступна. Во-вторых, некоторые куски электронной энергии $E_e = \langle \Phi_e, \hat{H}_e \Phi_e \rangle$ мы можем в явном виде выразить через электронную плотность. Как мы помним (а для забывших ур. 1.5 или 3.20), электронный гамильтониан это:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} ,$$

где \hat{T}_e – оператор электронной энергии электронов, а \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{en} , \hat{V}_{nn} – кулоновские взаимодействия между электронами, электронами с ядрами и ядрами. Из получающихся интегралов $\langle \Phi_e, \hat{X} \Phi_e \rangle$, где \hat{X} – компоненты \hat{H}_e через плотность можно неизбежно выразить только два. Первый из них – это:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_e, \hat{V}_{en} \Phi_e \rangle &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \underbrace{\int d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e} \frac{Z_\alpha |\Phi_e(\xi_1, \dots, \xi_e)|}{R_{i\alpha}}}_{\langle \Phi_e, \frac{Z_\alpha}{R_{i\alpha}} \Phi_e \rangle} = \\ &= - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{1}{N_e} \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{R_{i\alpha}} = - \sum_{\alpha=1}^{N_n} \int d\mathbf{r} \frac{\rho(\mathbf{r})}{R_{i\alpha}} , \quad (4.2) \end{aligned}$$

где N_n – число ядер, Z_α – заряд α -го ядра, а $R_{i\alpha} = |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|$ – расстояния от α -го ядра, находящегося в точке \mathbf{R}_α до i -го электрона. Ещё проще выглядит второй:

$$V_{nn} = \langle \Phi_e, \hat{V}_{nn} \Phi_e \rangle = \hat{V}_{nn} \underbrace{\langle \Phi_e, \Phi_e \rangle}_{1 = \frac{1}{N_e} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})} = \frac{\hat{V}_{nn}}{N_e} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) , \quad (4.3)$$

поскольку кулоновское отталкивание ядер не действует на электроны, с точки зрения последних, это всего лишь константа.

К сожалению, как бы мы не старались, проделать аналогичное колдунство с \hat{T}_e и \hat{V}_{ee} нельзя, поскольку дифференцирование в первом и кулоновский оператор, действующий на две координаты электронов разом, во втором не даёт вытащить электронную плотность в явном виде.² Очевидно, что электронная плотность содержит гораздо меньше инфы, чем волновая функция, поэтому если есть ρ , то по ней Φ установить не удастся.

И вот теперь, получив представление об этой малоинформативной конструкции $\rho(\mathbf{r})$, мы можем задаться вопросом: а на кой чёрт она нам может пригодиться в вычислительной химии?

²Зато эти интегралы можно легко выразить через элементы матрицы двухэлектронной плотности, которую сложно искать.

4.2. Теоремы Хоэнберга-Кона

4.2.1. Введение

На самом деле физики электронной плотностью пользовались достаточно давно. Одна из крутых конструкций, изучаемых ими, это модель Томаса-Ферми, которая находит энергию многоэлектронного атома не обращаясь к волновой функции, а пользуясь только электронной плотностью. Эта модель настолько хороша,³ что даже позволяет давать очень приличные оценки для атомной электронной плотности (в частности, если сравнивать с экспериментальными). И вот почти через 40 лет после создания модели Томаса-Ферми (1927), Пьер Хоэнберг и Вальтер Кон⁴ вывели и доказали два чрезвычайно простых утверждения, показывающие, что для основного состояния любой многоэлектронной системы необходимо и достаточно знать только её электронную плотность.⁵ Это открыло эру вычислений в рамках концепции DFT.

4.2.2. Первая теорема Хоэнберга - Кона

Утверждение очень простое: для каждой конфигурации ядер электронной системе в основном электронном состоянии соответствует своя **единственная** электронная плотность.

Иными словами, есть точное биективное соответствие между гамильтонианом электронной системы \hat{H}_e и электронной плотностью основного электронного состояния $\rho(\mathbf{r})$ ($\hat{H}_e \leftrightarrow \rho(\mathbf{r})$). А поскольку гамильтониан определяет энергию основного состояния E_e , то получается, что электронная энергия зависит от электронной плотности системы (функции), и т.о. является функционалом электронной плотности $E_e = E_e[\rho(\mathbf{r})]$.⁶ Т.е. не важно сколько электронов в системе, для нахождения энергии основного электронного состояния при заданном положении всех ядер достаточно только знания электронной плотности: действительной функции трёх координат. Существенно проще, чем поиск $4N_e$ -мерной волновой функции, антисимметричной относительно перестановок координат, не правда ли?

³Естественно, если смотреть очень точно, то косяки находятся, но Карл: много электронов, а только электронная плотность!!!

⁴В 1964-м году в статье [Hohenberg and Kohn \[1964\]](#).

⁵Позже, естественно, эти утверждения были обобщены на кучу разных случаев: возбуждённые состояния, вырожденные состояния, внешние поля и т.д., но подобных тонкостей мы касаться не будем.

⁶Отсюда и далее мы всегда будем неявно полагать, что электронная плотность представима в виде выражения 4.1. Это важно, но обычно об этом всё равно забывают.

Перейдём к конкретике в формулировках и к доказательству. Что даёт нам конфигурация ядер? Она является важной частью электронного гамильтониана:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \underbrace{\hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn}}_{\hat{V}_{ext}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} , \quad (4.4)$$

а конкретно операторы кулоновского притяжения электронов к ядрам + отталкивания ядер. Эту, зависящую от одной или ни одной координат электронов функцию, но зато определяемую внешними (по отношению к электронам) электромагнитными полями в DFT обозначают как “оператор внешних полей” V_{ext} .⁷ И как по заказу, именно интегралы для этого оператора (см. ур. 4.2 и 4.3) явно выражаются через электронную плотность. Между гамильтонианом \hat{H}_e , энергией E_e есть явная связь через волновую функцию Φ_e , устанавливаемая уравнением Шрёдингера $\hat{H}_e \Phi_e = E_e \Phi_e$, т.о. есть биекция между этими тремя множествами величин

$$E_e \leftrightarrow \hat{H}_e \leftrightarrow \Phi_e .$$

Также у нас имеется односторонняя связь между волновой функцией и электронной плотностью ρ , даваемая выражением 4.1: $\Phi_e \rightarrow \rho$. Таким образом полная картина выглядит как

$$E_e \leftrightarrow \hat{H}_e \leftrightarrow \Phi_e \rightarrow \rho ,$$

т.е. как бы электронная плотность ничего сама не определяет. Поэтому, чтобы доказать теорему, утверждающую, что ρ равноправный игрок, предположим обратное.

Пусть электронная плотность может быть не уникальна для заданной конфигурации ядер, иными словами мы можем представить себе две разные конфигурации ядер “ a ” и “ b ”, которые дают нам разные электронные гамильтонианы/энергии/волновые функции $\hat{H}_a \Phi_a = E_a \Phi_a$ и $\hat{H}_b \Phi_b = E_b \Phi_b$, такие, что $\hat{H}_a \neq \hat{H}_b$, $\Phi_a \neq \Phi_b$ ⁸ и $E_a \neq E_b$, но при этом электронные плотности, определяемые из Φ_a и Φ_b по выражению 4.1 равны:

$$E_a \leftrightarrow \hat{H}_a \leftrightarrow \Phi_a \rightarrow \rho_a = \rho = \rho_b \leftarrow \Phi_b \leftrightarrow \hat{H}_b \leftrightarrow E_b .$$

⁷На самом деле подобное “ковровое покрытие” внеэлектронных сил позволяет легко обобщать теорему на присутствие настоящих внешних электромагнитных полей, приходящих извне молекулы. Главное, чтобы они действовали только на один электрон за раз.

⁸Более точно это значит, что волновые функции не могут быть переведены друг в друга унитарным преобразованием (домножением на некий фазовый множитель $\Phi_a \neq \exp(i\phi)\Phi_b$, $\forall \phi$).

Очевидно, что если мы вычтем из \hat{H}_a другой гамильтониан \hat{H}_b , то исходя из формы 4.4 у нас останется только разность

$$\hat{H}_a - \hat{H}_b = \hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b} \neq 0 ,$$

которая не равна нулю по нашему предположению о системах “a” и “b”.

А теперь проверим, не испортило ли такое предположение нам всю малину. Для этого выполним параллельно два аналогичных вывода, отталкиваясь от того, что уравнение Шрёдингера можно переписать (домножив на Φ^* слева и проинтегрировав по всем координатам) как $\langle \Phi, \hat{H}\Phi \rangle = E$ и что у нас есть вариационный принцип, утверждающий, что для любой функции не удовлетворяющей уравнению Шрёдингера $\tilde{\Phi} \neq \Phi$ есть **строгое** неравенство $\langle \tilde{\Phi}, \hat{H}\tilde{\Phi} \rangle > E = \langle \Phi, \hat{H}\Phi \rangle$.⁹

<p>Подставим волновую функцию от системы “b” в интеграл с гамильтонианом \hat{H}_a:</p> $\langle \Phi_b, \hat{H}_a \Phi_b \rangle > E_a = \langle \Phi_a, \hat{H}_a \Phi_a \rangle .$ <p>Но $\hat{H}_a = \hat{H}_b + \hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}$, а значит $\langle \Phi_b, \hat{H}_a \Phi_b \rangle =$ $\underbrace{\langle \Phi_b, \hat{H}_b \Phi_b \rangle}_{E_b} + \underbrace{\langle \Phi_b, (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \Phi_b \rangle}_{\int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} .$ <p>В итоге изначальное неравенство переписывается как</p> $E_b + \int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > E_a . \quad (4.5)$ </p>	<p>Подставим волновую функцию от системы “a” в интеграл с гамильтонианом \hat{H}_b:</p> $\langle \Phi_a, \hat{H}_b \Phi_a \rangle > E_b = \langle \Phi_b, \hat{H}_b \Phi_b \rangle .$ <p>Но $\hat{H}_b = \hat{H}_a - \hat{V}_{\text{ext},a} + \hat{V}_{\text{ext},b}$, а значит $\langle \Phi_a, \hat{H}_b \Phi_a \rangle =$ $\underbrace{\langle \Phi_a, \hat{H}_a \Phi_a \rangle}_{E_a} - \underbrace{\langle \Phi_a, (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \Phi_a \rangle}_{\int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} .$ <p>В итоге изначальное неравенство переписывается как</p> $E_a - \int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > E_b . \quad (4.6)$ </p>
--	--

Сложив неравенства 4.5 и 4.6 мы получаем абсурд:

$$E_b + \int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_a - \int (\hat{V}_{\text{ext},a} - \hat{V}_{\text{ext},b}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \underbrace{E_b + E_a}_{\text{WTF?!}} > E_a + E_b .$$

А значит, что наше изначальное предположение вранье: или $\hat{H}_a = \hat{H}_b$ со всеми вытекающими, или же $\rho_a \neq \rho_b$, что по своей сути эквивалентно. Таким образом, электронная плотность ρ из-за специфического вида гамильтониана

⁹ До этого мы в вариационном принципе мы не конкретизировали функции, поэтому нам было доступно и решение уравнение Шрёдингера. Оно то и делало неравенство нестрогим.

является равным участником игры

$$E_e \leftrightarrow \hat{H}_e \leftrightarrow \Phi_e \leftrightarrow \rho ,$$

и энергия основного электронного состояния действительно зависит от ρ как функционал $E_e = E_e[\rho]$.

4.2.3. Вторая теорема Хоэнберга - Кона

Первая теорема Х-К установила связь электронной плотности с электронной энергией, причём энергия системы целиком определяется только оператором \hat{V}_{ext} . Вторая же теорема даёт принципиальный способ поиска пары электронная плотность основного состояния ρ + энергия основного электронного состояния E_e . И это всё тот же вариационный принцип: при заданной конфигурации ядер (заданном \hat{V}_{ext}), при электронной плотности основного состояния ρ , функционал энергии $E_e[\rho, \hat{V}_{\text{ext}}]$ достигает своего минимума. Для всех остальных же электронных плотностей $\tilde{\rho} \neq \rho$ ¹⁰ будет характерно неравенство:

$$E_e(\hat{V}_{\text{ext}}) = E_e[\rho, \hat{V}_{\text{ext}}] < E_e[\tilde{\rho}, \hat{V}_{\text{ext}}] .$$

Доказательство тут ещё проще, чем в первом случае: электронной плотности ρ соответствует волновая функция Φ , минимизирующая электронную энергию, а другой $\tilde{\rho}$ – какая-то левая $\tilde{\Phi} \neq \Phi$, а значит по вариационному принципу для волновых функций:

$$E_e[\rho, \hat{V}_{\text{ext}}] = \langle \Phi, \underbrace{(\hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}})}_{\hat{H}_e} \Phi \rangle < \langle \tilde{\Phi}, \hat{H}_e \tilde{\Phi} \rangle = E_e[\tilde{\rho}, \hat{V}_{\text{ext}}] .$$

Всё. Доказано. Иными словами, если мы найдём электронную плотность, минимизирующую функционал электронной энергии при фиксированном \hat{V}_{ext} , то мы найдём и основное электронное состояние. Звучит просто. За исключением одной маааааленькой, но важной детали: а как этот функционал $E_e[\rho]$ выглядит? Но пока проигнорируем этот очевидный вопрос.

4.3. Метод Кона-Шэма

Итак, мы игнорируем главный вопрос (как именно электронная энергия зависит от электронной плотности), и задаёмся вторым по насущности вопросом: а как проварьировать функционал энергии от электронной плотности,

¹⁰Оговорка: представимых в виде 4.1, но это мы и так явно используем при доказательстве.

чтобы найти истинную электронную плотность и энергию основного состояния.

И тут нам на помощь приходит метод Кона-Шэма,¹¹ который можно очень просто описать: а давайте-ка стырим всё, что можно, из метода Хартри-Фока, а что нельзя (или не хочется), тырить не будем.

Собственно, для начала посмотрим как выглядит электронная плотность в методе HF. Волновая функция в этом случае – определитель Слейтера, 1 шт. (Φ_0), а значит, чтобы получить выражение для ρ надо окатить на один шаг назад нормировку определителей Слейтера (ур. 3.10). Как мы помним, спин-орбитали – это $\varphi_i(\underbrace{\mathbf{r}, \gamma}_{\xi}) = \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \cdot \gamma$ (произведение орбитали на спиновую функцию). Соответственно в выражении 3.10

$$\langle \Phi_0, \Phi_0 \rangle = \frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_i(\mathbf{r}, \gamma), \varphi_i(\mathbf{r}, \gamma) \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \underbrace{\langle \varphi_{r,i}(\mathbf{r}), \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \rangle}_1 \cdot \underbrace{\langle \gamma | \gamma \rangle}_1 = 1$$

надо “снять” интеграл с пространственных функций $\varphi_{r,i}(\mathbf{r})$, откуда получаем выражение для электронной плотности:

$$\rho_{\text{HF}}(\mathbf{r}) = N_e \cdot \underbrace{\frac{1}{N_e} \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_{r,i}(\mathbf{r})|^2}_{\int d\gamma_1 d\xi_2 \dots d\xi_{N_e} |\Phi_0|^2} = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_{r,i}(\mathbf{r})|^2.$$

А теперь возьмём и постулируем это выражение в качестве нашей электронной плотности (орбитали $\varphi_{r,i}$, как обычно, будем считать действительными):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_{r,i}(\mathbf{r})|^2. \quad (4.7)$$

Весьма простое выражение – мы параметризовали электронную энергию N_e электронной системы через N_e одноэлектронных функций, имеющих смысл пространственных распределений (то бишь орбиталей). Замечание: Хартри-Фоковская аппроксимация волновой функции не единственный источник аналогичного выражения, он просто самый простой и очевидный.¹²

¹¹Опубликован в работе [Kohn and Sham \[1965\]](#).

¹²Например, аналогичное выражение получается, если мы приведём матрицу плотности многоэлектронной системы к диагональному виду, а это можно сделать всегда.

Теперь взглянем на выражение для электронной энергии. Вот у нас есть гамильтониан (ур. 4.4) $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}}$ ¹³, из него мы можем выразить энергию системы:

$$E_e[\rho] = \underbrace{\langle \Phi_e, \hat{T}_e \Phi_e \rangle}_{T_e[\rho]} + \underbrace{\langle \Phi_e, \hat{V}_{ee} \Phi_e \rangle}_{V_{ee}[\rho]} + \underbrace{\langle \Phi_e, \hat{V}_{\text{ext}} \Phi_e \rangle}_{V_{\text{ext}}[\rho]} = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] ,$$

а из неё нам известна явная зависимость от электронной плотности только в случае $V_{\text{ext}}[\rho] = \int \hat{V}_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, а про остальные куски энергии,¹⁴ т.е. кинетическую энергию электронов $T_e[\rho]$ и их кулоновское взаимодействие друг с другом $V_{ee}[\rho]$, нам не известно ни-че-го.

И тут из-за куста к нам подходит Идея, принёсшая Вальтеру Кону Нобеля по Химии 1999-го года: ну электроны описываются весьма неплохо в методе HF, а это приближение независимых электронов. А что бы нам не сделать это основной энергией, а все остальные эффекты, электронной корреляции должны дать нам некое дополнение к этой стартовой задаче? Для этого нам понадобятся два дополнительных ингредиента из метода HF:

- кинетическая энергия

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \varphi_{r,i}(\mathbf{r}), \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \rangle$$

из Хартри-Фока, которую зовут кинетической энергии независимых электронов,

- кулоновское отталкивание электронов

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \langle \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \varphi_{r,j}(\mathbf{r}'), \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \varphi_{r,j}(\mathbf{r}') \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} J_{ij} .$$

Первое выражение $T_s[\rho]$ вновь никак не выражается через электронную плотность явно. Второе же ($J[\rho]$) почти-почти выражается, ведь это практически $\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} J_{ij}$. Единственная разница, что в реальной сумме у нас не повторяются индексы суммирования ($i \neq j$), и поэтому ситуации $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ в первом случае вызывают только частичный дискомфорт,¹⁵ а

¹³Кстати, как и ранее мы можем проигнорировать кусок межъядерных отталкиваний \hat{V}_{nn} из внешнего потенциала \hat{V}_{ext} , и учесть его только в конце: это на электронную задачу никак не повлияет, зато сэкономит нам время и силы.

¹⁴Которые по первой теореме Х-К обязаны быть функционалами энергии.

¹⁵Физически осмысленные орбитали должны компенсировать возникающие особенности под знаком интеграла.

во втором случае мы будем иметь гарантированно неотрицательные вклады в интеграл от $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ + гарантированно неопределённость $\frac{1}{\infty}$ для всех $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$, что не есть хорошо. Но так или иначе, и $T_s[\rho]$ и $J[\rho]$ состоят из орбиталей, определяющих электронную плотность по уравнению 4.7, и таким образом всё равно являются явными функционалами от ρ .

Выделим же эти вклады в E_e в явном виде:

$$\begin{aligned} E_e[\rho] &= T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] = \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + \underbrace{(T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - J[\rho])}_{V_{\text{XC}}[\rho]} = \\ &= T_s[\rho] + J[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] + V_{\text{XC}}[\rho] . \end{aligned}$$

Ковёр полученная конструкция $V_{\text{XC}}[\rho]$ называется обменно-корреляционным функционалом.

- Почему обменный? В HF был ещё обменный оператор, а мы его не взяли, значит какой-то аналог этой конструкции должен быть и в V_{XC} .
- Почему корреляционный? Аналогично: мы взяли куски из Хартри-Фока, а их сумма отличается от истинной электронной энергии (по определению) на энергию корреляции. Значит эта пресловутая корреляция должна быть тоже запрятана в V_{XC} .

Но по-сути мы ничего не сделали: только сгруппировали определённые куски энергии стрёмным образом и обозвали их красивым названием. От этого зависимость электронной энергии от электронной плотности ясней не стала. Зато теперь мы можем попытаться поварьировать электронную плотность. Простейший способ это сделать: “подкрутить” орбитали, составляющие электронную плотность (ур. 4.7) по одной $(\varphi_{r,i}(\mathbf{r}) \rightarrow \varphi_{r,i}(\mathbf{r}) + \underbrace{\delta\varphi_{r,i}}_{\delta_i})$. Т.е. наш функционал, что мы минимизируем, это энергия, а добавленные условия – это нормировки на орбитали:

$$F[\rho] = E_e[\rho] - \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i (\langle \varphi_{r,i}, \varphi_{r,i} \rangle - 1) .$$

Дальше классика: $\delta_i F[\rho] = 0$ для всех $i = 1, 2, \dots, N_e$, поэтому найдём вариации для каждого вклада в $F[\rho]$.

- Для $T_s[\rho]$ нам это и так известно из вывода Хартри-Фока (см. раздел 3.1.5.): $\delta_i T_s[\rho] = \langle \delta\varphi_{r,i}, (\frac{1}{2} \nabla^2) \varphi_{r,i} \rangle$.

- Аналогично и для $J[\rho]$: $\delta_i J[\rho] = \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \langle \delta \varphi_{r,i}, \hat{J}_j \varphi_{r,i} \rangle$, где \hat{J}_j – старый добрый кулоновский оператор из метода Хартри-Фока.
- Для \hat{V}_{ext} всё проще пареной репы:¹⁶

$$\delta_i V_{\text{ext}}[\rho] = \delta_i \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{r,j}, \hat{V}_{\text{ext}} \varphi_{r,j} \rangle = \langle \delta \varphi_{r,i}, \hat{V}_{\text{ext}} \varphi_{r,i} \rangle .$$

- Самый сложный и непонятный кусок: обменно-корреляционный функционал $V_{\text{XC}}[\rho]$. По-сути, вариация – это аналог дифференциала, поэтому, если мы хотим проварьировать это выражение по i -й орбитали, мы можем попробовать расписать вариацию как производную сложной функции: $\delta_i V_{\text{XC}}[\rho] = \frac{\delta V_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \cdot \delta_i \rho$, где $\frac{\delta V_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}$ – это т.н. функциональная производная,¹⁷ которая бы была простой производной, знай мы явный вид $V_{\text{XC}}[\rho]$. А это выражение мы формально представим в том же виде, что и предыдущие: $\frac{\delta V_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \cdot \delta_i \rho = \delta_i \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{r,j}, \hat{v}_{\text{XC}} \varphi_{r,j} \rangle$, где $\hat{v}_{\text{XC}} = \frac{\delta V_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}$ – обменно-корреляционный оператор. Ну а теперь сделать вариацию очень легко (по аналогии с предыдущими):

$$\delta_i V_{\text{XC}}[\rho] = \delta_i \sum_{j=1}^{N_e} \langle \varphi_{r,j}, \hat{v}_{\text{XC}} \varphi_{r,j} \rangle = \langle \delta \varphi_{r,i}, \hat{v}_{\text{XC}} \varphi_{r,i} \rangle .$$

- Осталось самое простое: $\delta_i \sum_{j=1}^{N_e} \varepsilon_j (\langle \varphi_{r,j}, \varphi_{r,j} \rangle - 1) = \varepsilon_i \langle \delta \varphi_{r,i}, \varphi_{r,i} \rangle$.

И теперь собираем всё в одно выражение, применяя основную лемму вариационного исчисления:

$$\delta_i F[\rho] = \langle \delta \varphi_{r,i}, \overbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \hat{J}_j + \hat{V}_{\text{ext}} + \underbrace{\hat{v}_{\text{XC}}}_{\frac{\delta V_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}} - \varepsilon_i \right)}^0 \varphi_{r,i} \rangle = 0 ,$$

¹⁶На самом деле мы тут немного упрощаем, пользуясь действительностью орбиталей, ведь: $\delta \langle \psi, \hat{A} \psi \rangle = \langle \delta \psi, \hat{A} \psi \rangle + \langle \psi, \hat{A} \delta \psi \rangle = 2 \langle \delta \psi, \hat{A} \psi \rangle$. Просто везде эту 2-ку мы уже давно везде сократили, а с модулями и мнимыми/действительными частями интеграла нам возиться не нужно.

¹⁷Просто, чтобы отметить, что переменная, по которой мы дифференцируем – это какая-то сложная функция.

значит остальной кусок, кроме $\varphi_{r,j}$ должен быть нулём. В итоге мы получаем систему эффективных одночастичных уравнений:

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^{N_e} \hat{J}_j + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{v}_{\text{XC}} \right)}_{\hat{F}_i^{\text{KS}}} \varphi_{r,j} = \hat{F}_i^{\text{KS}} \varphi_{r,j} = \varepsilon_i \varphi_{r,j} .$$

Оператор \hat{F}_i^{KS} называют оператором Кона-Шэма, а орбитали, являющиеся решениями – кон-шэмовскими орбиталями. Подобный подход – ни что иное как переформулировка изначальной задачи в терминах, аналогичных уравнениям Хартри-Фока, но с поправкой на то, что если мы возьмём точное выражение для обменно-корреляционного оператора \hat{v}_{XC} , то на выходе получим точные электронные плотность+энергию системы. Конечно, люди становятся окончательно последовательными в аналогии с Хартри-Фоком, из этих уравнений (добавкой спина) получают аналоги RHF, UHF, ROHF (соотв. RKS, UKS и ROHF, где KS = Kohn-Sham).

4.4. Лестница Иакова функционалов DFT

*Наша лестница в небо оказа-
лась расшатанной стремян-
кой,
годной лишь на то, чтоб
достать с антресоли банку.*

Noize MC о лестнице Иакова

Короче, всё было бы хорошо, но при введении подхода Кона-Шэма наше незнание никуда не исчезло. Просто вместо первостепенного вопроса “как выглядит электронный функционал от электронной плотности E_e ?” мы получили вопрос “как выглядит обменно-корреляционный функционал/оператор $V_{\text{XC}}/\hat{v}_{\text{XC}}$?”. Ну а как выглядит хоть что-то из этого? Ответ, справедливый на 09 марта 2019 года, когда пишутся эти строки: мы (научное сообщество) не знаем.¹⁸

Но я бы не писал о DFT, если бы у нас вообще ничего не было. Люди очень долго работали над темой поиска обменно-корреляционного функционала, и

¹⁸И даже приглушённые мной 0.5 + 0.3 л икеевского сидра и пиваса ничего не позволяют мне написать ничего обнадеживающего об этом.

результатом стал огромный зоопарк различных выражений, аппроксимирующих его. Терминологическое занудство: когда говорят “функционал DFT”, имеют в виду именно конкретное выражение для аппроксимации обменно-корреляционного оператора/функционала!

Собственно рецепт построений новых приближений к $V_{\text{XC}}[\rho]$ (или эквивалентно \hat{v}_{XC}) выглядит в общем как-то так:

- берутся какие-то общие физические соображения/приближённые модели,
- делается куча хардкорного матана,
- вводятся какие-то приближения/априорные соображения, призванные упростить/удешевить модель,
- по потребности (которая встречается почти всегда) добавляются подгоночные параметры, которые подгоняются из каких-то теоретических соображений¹⁹ или тупо под какие-то экспериментальные/расчётные данные,
- по желанию работы предшественников в этой области также дописываются в модель, с какими-то весовыми коэффициентами, которые тоже подо что-то подгоняются,
- вуаля, новый функционал готов.

Все эти шаги можно миксовать по желанию клиента.

Сортов, классов, идей, которыми аппроксимируют обменно-корреляционную часть DFT очень много. Но одному из известнейших личностей квантово-химического сообщества, знатному дфтшнику, Джону Пердью, удалось в статье [Perdew and Schmidt \[2001\]](#) ввести некую классификацию всего созданного и обозримо создаваемого. Назвал он её весьма поэтично: лестница Иакова, в честь библейской лестницы, соединяющей Землю и Небеса.²⁰ Каждая следующая высокая ступень этой “лестницы” должна нас приближать к истинному значению энергии/плотности для молекулы.

Разберёмся как эта классификация работает, заодно узнавая некоторые популярные DFT-функционалы. Большая часть из них называется по фамилиям создателей, поэтому эти расшифровки будут даваться в виде “(by ...)”, цифры же обычно обозначают год выхода статьи.

¹⁹Например, требований правильной асимптотики.

²⁰Stairway to heaven. 😊

1. Первой ступенью являются т.н. функционалы локальной плотности, или LDA (local density approximation). Суть их заключается в том, что в каждой точке \mathbf{r} обменно-корреляционная энергия зависит только от электронной плотности в этой точке: $\hat{v}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \hat{v}_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}))$. Это не так даже для Хартри-Фоковского обменного интеграла, который берёт в учёт значения других орбиталей во всех других точках пространства. Поэтому подобные функционалы считаются самыми простыми и наименее точными. Но зато они очень быстрые в вычислительном плане. **Примеры:** собственно сам LDA, LSDA (local spin density approximation, LDA с учётом спинов электронов), VWN (by Vosko–Wilk–Nusair [Vosko et al. \[1980\]](#)), PW92 (by Perdew²¹–Wang [Perdew and Wang \[1992\]](#)).
2. Вторая ступень должна учитывать уже не только значение плотности в заданной точке, но и её изменение в некой окрестности. Простейшей величиной, что это показывает, очевидно, является производная, т.е. \hat{v}_{XC} должен учитываться градиент электронной плотности $\nabla\rho(\mathbf{r})$ (т.е. $\hat{v}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \hat{v}_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$). Поэтому вторая ступень называется обобщённым градиентным приближением, или GGA (generalized gradient approximation). Естественно, поскольку энергия и плотность – величины скалярные, то вектор $\nabla\rho(\mathbf{r})$ в выражения не входит, поэтому там присутствует чаще всего или $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$ или $(\nabla\rho(\mathbf{r}))^2$. **Примеры:** BP86 (by Becke [Becke \[1988\]](#) – Perdew [Perdew \[1986\]](#)), BLYP (by Becke [Becke \[1988\]](#) – Lee–Young–Parr [Lee et al. \[1988\]](#)), OLYP (“optimal” exchange + by Lee–Young–Parr [Lee et al. \[1988\]](#)), PW91 (by Perdew–Wang [Perdew et al. \[1996b\]](#)), PBE (by Perdew–Burke–Erzerhoff [Perdew et al. \[1996a\]](#)).
3. Учесть большую нелокальность можно при помощи производных более высокого порядка. Добавление зависимости \hat{v}_{XC} от лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ($\hat{v}_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \hat{v}_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r}))$) приводит нас к третьей ступени, т.н. градиентному приближению высокого порядка, или meta-GGA. **Примеры:** TPSS (by Tao–Perdew–Staroverov–Scuseria [Tao et al. \[2003\]](#)), M06 (“M” означает Миннесота, в университете этого штата и были созданы функционалы этой серии [Zhao and Truhlar \[2006\]](#)).
4. На первой ступени мы обсуждали, что Хартри-Фоковский обменный кусок – очень нелокальная конструкция. Соответственно, люди додумались брать функционалы первых трёх ступеней²² и присобачивать к

²¹Кстати, тот самый Пердью, что создал эту классификацию.

²²Чаще всего второй, GGA-шной.

ним HF кусок $-\sum_{i=1, i \neq j}^{N_e} \hat{K}_j$ из обменных операторов с некоторым дополнительным весом.²³ Полученных монстров Франкенштейна обозвали гибридными функционалами (как смесь HF и DFT). **Примеры:** пожалуй самые известные и самые популярные DFT-функционалы B3LYP²⁴ Becke [1993] и PBE0²⁵ Adamo and Barone [1999] как раз отсюда.

5. Последней и наивысшей стадией развития DFT-функционалов считаются те, что учитывают ещё и виртуальные орбитали, получающиеся при решении уравнений Кона-Шэма. Это настолько оргазмично, что у этой ступени даже нет своего названия. На момент создания статьи был только один пример: RPA, random phase approximation. Но в итоге люди сделали проще: добавив к энергии поправку из метода MP2 с определённым весом, люди получили то, что зовётся двойными гибридами (double hybrid functionals). Подобных методов не очень много, просто из-за того, что по стоимости они сопоставимы с MP2. **Примеры:** B2PLYP Grimme and Neese [2007] (B3LYP + MP2) и PBE0-DH Brémont and Adamo [2011] (PBE0 + double hybrid).

Есть ещё разные более тонкие различия между функционалами,²⁶ но лестница Иакова – Пердью даёт хотя бы базовый ориентир.

Но не стоит слишком очаровываться красотой классификации: к реальному качеству расчётов она имеет не всегда имеет прямое отношение, иногда функционалы низших ступеней на разных системах могут вполне работать даже лучше более высоких. Вобщем, проблема выбора DFT функционала под конкретную молекулярную систему настолько сложна и непонятна, что это порождает вал статей по банальному тестированию разных функционалов.²⁷

Но не надо расстраиваться, даже подобное незнание всё равно не отменяет крутости DFT: хоть прикинуть, когда, что и где сломается – сложно и требует много опыта, расчёты по DFT позволяют получить за разумное время (порядка HF и меньше) результаты, сопоставимые по качеству с продвинутыми пост-HF методами. Поэтому не надо отчаиваться! И в любой непонятной ситуации используйте B3LYP/PBE0!

²³Этот кусок в DFT-коммьюнити зовут “точным обменным функционалом”/“exact exchange”.

²⁴На самом деле этот функционал существует в двух основных ипостасях, отличающихся не очень сильно.

²⁵Его иногда называют PBE1PBE.

²⁶Например, с проблемами переноса заряда и дисперсионными взаимодействиями помогают бороться т.н. range-separated functionals (функционалы с поделёнными областями влияния). Akinaga and Ten-no [2008]

²⁷И даже тупо опросники! <http://www.marcelswart.eu/dft-poll/>

4.5. Литература к главе

- W. Koch and M.C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001,
- E. Engel and R.M. Dreizler. Density Functional Theory. An Advanced Course. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011,
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsvier, 2007,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002.

Глава 5

Базисные наборы

5.1. Зачем нужны базисы?

Даже сам термин “базис” намекает нам на то, что это что-то фундаментальное. Так оно и есть, базис даёт нам осязаемое представление для волновой функции. Вкратце напомним, что это такое. Допустим, что у нас есть искомая волновая функция ψ в функциональном пространстве. С абстрактными функциями мы можем работать только такими же абстрактными методами, соответственно, и результат такой работы будет таким же абстрактным. Поэтому, чтобы перейти к осязаемой реальности, мы можем взять некий набор функций $\{\varphi_k\}_k$, каждая из которых, по-сути, тоже является некоторым возможным состоянием системы, и представим нашу волновую функцию в виде суммы

$$\psi \approx \sum_k c_k \varphi_k .$$

Нам даже не важно, чтобы набор этот был ортогональным, т.е. для базисных функций вполне допустимо, чтобы $\langle \varphi_k, \varphi_l \rangle \neq 0$ при $k \neq l$.¹ В квантовой химии есть два основных подхода к построению базисов.

1. Первый из них – это т.н. подход **молекулярные орбитали, как линейная комбинация атомных орбиталей**, или сокращённо **МО ЛКАО**. Его идея лежит в следующем. Молекула – это просто собрание атомов. До великого объединения в молекулу, каждый атом имел свою электронную оболочку, в которой электроны мирно жили себе на

¹Впрочем, из вычислительных соображений, стоит избегать сильных линейных зависимостей в базисе, т.е. того, чтобы в нём встречались пары функций, или их комбинации, очень сильно повторяющие друг друга. Математического кримнала в подобных вещах нет, но вычисления будут иметь завышенную вычислительную цену, а сам расчёт – менее стабильным.

его личных (атомных) орбиталях (АО). А потом пришли другие атомы, и пришлось электронам распределиться как-то по-новому. Но, другие атомы – это по-сути возмущения, а значит новые состояния могут быть похожи на старые, и значит в качестве базиса имеет смысл взять состояния электронов, которые у них были до великого объединения атомов в молекулу. Очевидно, что этот ход мыслей больше черпает идеи из образа сферической молекулы в вакууме, поэтому он является основным именно для таких систем. Атомные орбитали в подходе МО ЛКАО представляют в одном из двух типов функций: т.н. слейтеровских орбиталей или гауссовых² орбиталей. У каждого из этих типов (Слейтера и Гаусса) есть свои преимущества и недостатки, и мы их разберём.

2. Второй подход используется в основном для кристаллических тел. В нём предполагается, что электроны передвигаются в бесконечной периодической решётке (читаем: потенциале), а атомы, к которым электрон притягивается, это всего-лишь возмущения в его вечном странствии по кристаллу. Поэтому в качестве базисных функций там используются состояния свободного электрона (синусы/косинусы), называемые плоскими волнами (PW, plane waves).

На самом деле подходов существенно больше,³ но некоторые из них достаточно новые, некоторые недостаточно ещё распространены, а некоторые совершенно далеки от black-box применения, поэтому МО ЛКАО и плоские волны являются вполне репрезентативной выборкой подходов квантовой химии.

5.2. Вычислительная стоимость квантово-химических методов

Важным аспектом квантовой химии является то, как много времени требуется, чтобы посчитать одну или другую систему конкретным вычислительным методом. Все рассмотренные нами выше модели (HF, пост-HF методы и DFT) являются лишь пустой оболочкой, конкретное же время, требуемое на решение задачи будет задаваться размером базисного набора. А этот размер зависит в первую очередь от изучаемой системы, и во вторую очередь от наших хотелок, предъявляемых к качеству расчёта.

²Или гауссовских, кому как нравится.

³Например, сеточные методы, и даже описанные в этом разделе подходы соединяют в единого монстра Франкенштейна под названием GPW (gaussian plane waves).

Допустим, что у нас в базисе N_b штук функций. Давайте узнаем, каковы будут вычислительные затраты в разных квантово-химических методах. Это мы будем делать через призму т.н. формального масштабирования метода, которое записывается через нотацию о-большого. Допустим, мы говорим, что масштабирование происходит как $O(N_b^q)$, это означает, что в пределе достаточно больших N_b , время, требующееся компьютеру для решения задачи с заданным базисом t , будет вести себя примерно как $t \approx c \cdot N_b^q$, где c – некоторая постоянная размерности времени. Вычисляется эта формальная стоимость через число и длину вложенных for-циклов из N_b шагов,⁴ необходимых для вычисления всех необходимых матриц/чисел (например, поправки к энергии в случае MP2), или проведения необходимых операций (например, диагонализации матриц⁵). Число вложенных циклов и есть степень q .

В случае метода HF и DFT-функционалов, вплоть до четвёртой ступени лестницы Иакова включительно, самой дорогой операцией является вычисление матриц двухэлектронных интегралов (кулоновских $J_{ij} = \langle ij | r^{-1} | ij \rangle$ и обменных $K_{ij} = \langle ij | r^{-1} | ji \rangle$). Каждая из функций $|i\rangle$ раскладывается по базису $\{\phi_k\}_{k=1}^{N_b}$ в ряд $|i\rangle = \sum_{k=1}^{N_b} c_k \phi_k$, поэтому каждый элемент J_{ij} и K_{ij} будет параметризоваться четырьмя индексами, отвечающими базисным функциям. Значит для вычисления подобного потребуется (в наивной реализации) четыре вложенных цикла, следовательно, формальное масштабирование этих методов будет $O(N_b^4)$.⁶

В случае MP2 всё ещё удорожается на один порядок, поскольку нужно навывчислять поправку, поэтому стоимость его $O(N_b^5)$. На момент написания этой книги единственными массово доступными методами DFT пятой ступени являются двойные гибридные функционалы, представляющие собой гибридные функционалы с прилепленной к ним поправкой из MP2, поэтому их масштабирование стоимости будет таким же.

В общем, для этих и других методов, краткую сводку по формальным вычислительным затратам можно найти в таблице 5.1. Из неё видно, что чем выше уровень расчёта по формальному качеству, тем дороже он обходится.

⁴Типа `for(i=0; i<Nb; i+=1)`.

⁵Для не очень больших матриц $n \times n$ алгоритмы полной диагонализации матрицы целиком масштабируются как $O(n^2) - O(n^3)$, а для чересчур больших, типа тех, что фигурируют в методах CI, используют итерационные алгоритмы, извлекающие заранее заданное число определённых (например, минимальных) собственных значений + векторов.

⁶Впрочем, с использованием техник под общим названием “density fitting”, в частности метода RI (“resolution of identity”), одним из вариантов которого является GPW-метод (gaussian-plane wave), в котором гауссовы функции (см. раздел 5.3.2.) при вычислении двухэлектронных интегралов раскладываются через плоские волны (раздел 5.4.), удастся снизить формальное масштабирование HF и DFT до $O(N_b^3)$. Аналогично и с пост-HF методами, там эти техники тоже применимы.

Таблица 5.1 Формальная вычислительная стоимость некоторых квантово-химических методов в зависимости от размера базиса (N_b). Взято из *Jensen [1999]*.

HF, DFT(1-4 ступени)	$O(N_b^4)$
MP2, DFT(5я ступень), CCD	$O(N_b^5)$
MP3, MP4(SDQ), CISD, CCSD	$O(N_b^6)$
MP4, CCSD(T), CC3	$O(N_b^7)$
MP5, CISDT, CCSDT	$O(N_b^8)$
MP6	$O(N_b^9)$
MP7, CISDTQ, CCSDTQ	$O(N_b^{10})$

Но не всё так облачно, поскольку за счёт эффективных алгоритмов реализации квантово-химических методов⁷ и различных технических ухищрений, эти формальные размерности можно обыграть, в частности, достичь линейного масштабирования HF и DFT (как $O(N_b^1)$). Ну и конечно, не стоит забывать о развитии техники, ведь именно благодаря ей каждый студент может посчитать каким-нибудь MP2 приличного размера молекулу на неприлично дешёвом ноутбуке, попивая ниваенк кофеёк за просмотром любимого сериала... на этом же ноутбуке. В 50-е годы о таком и мечтать не могли! В общем, выбрав квантовую химию, Товарищ, Ты сделал правильный выбор!

5.3. Приближение МО ЛКАО

5.3.1. Орбитали слейтеровского типа

5.3.1.1. Праобраз всего: 1s орбиталь атома водорода. Радиальная зависимость волновой функции.

Почти вся квантовая химия, в частности приближение МО ЛКАО, вытекает из самой базовой задачи квантовой механики: орбиталей атома водорода. Полное решение этой задачи описано почти везде, и оно достаточно объёмно и сложно. Поэтому, чтобы освежить воспоминания о ней, мы решим более простую версию этой задачи, найдя основное состояние атома водорода, 1s-орбиталь.

Для этого нам понадобится уравнение Шрёдингера для атома водорода.

⁷А не в лоб, как мы полагали при составлении таблицы.

Оно имеет вид:⁸

$$\overbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - k\frac{q_e^2}{r}\right)}^{\hat{H}_e} \psi = E\psi .$$

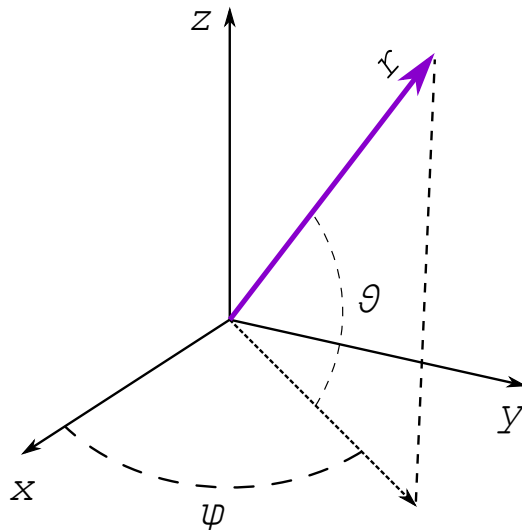


Рис. 5.1 Связь между декартовой (x, y, z) и сферической (r, φ, θ) системами координат.

Логичной системой координат в этом случае выглядит сферическая система координат (r, φ, θ) для описания положения электрона (см. рис. 5.1). В центре координат сидит протон, значит r – это расстояние от протона до электрона, а (φ, θ) – это т.н. сферические углы, первый – это полярный угол в плоскости xOy , а θ – угол выхода вектора из xOy . С декартовыми координатами (x, y, z) эти координаты связаны стандартными соотношениями:

$$\begin{cases} x = r \cos(\varphi) \sin(\theta), \\ y = r \sin(\varphi) \sin(\theta), \\ z = r \cos(\theta). \end{cases}$$

Единственное, что становится сложным после данного перехода, это вид лапласиана, который в декартовых координатах выглядит очень просто $\Delta =$

⁸На самом деле вместо массы электрона m_e там должна стоять приведённая масса электрона и протона $\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$, но мы принимаем приближение, что протон настолько тяжёлый, что не реагирует на движение электрона. Это и есть то самое приближение Борна-Оппенгеймера. 😊

$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, а в сферических приобретает монстрический вид:

$$\Delta\psi = \Delta\psi = \underbrace{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}}_{\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r}} \left(r^2 \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\psi}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} .$$

Но мы можем принять упрощающее предположение, что в основном состоянии волновая функция электрона должна быть сферически симметричной (в соответствии с симметрией системы), поэтому она будет зависеть только от расстояния до ядра, но не от сферических углов, т.е. $\psi = \psi(r)$ и $\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = \frac{\partial\psi}{\partial\theta} = 0$. Тогда уравнение Шрёдингера у нас упрощается до одномерного диффура:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + 2\frac{1}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} \right) - k \frac{q_e^2}{r} \psi = E\psi , \quad (5.1)$$

который, впрочем, тоже не понятно, как решать...

Поэтому мы воспользуемся хитрым трюком из рода асимптотических методов. Посмотрим на это уравнение вблизи протона (при $r \rightarrow 0$). И волновая функция ψ , и её первая и вторая производные, по нашему требованию физичности, должны быть конечными величинами, чтобы не испортить условие $|\langle\psi, \psi\rangle| < \infty$, но член $1/r$ никто не удержит от стремления к бесконечности. В итоге члены уравнения $\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}$ и $E\psi$ останутся маленькими, а до размеров Вселенной разрастётся уравнение:

$$-\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} - k \frac{q_e^2}{r} \psi = 0 .$$

И оно то уже легко решается (после избавления от $1/r$, которое ни на что не влияет):

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dr} &= -k \frac{m_e q_e^2}{\hbar^2} \psi \Rightarrow \\ \Rightarrow \int_{\psi_{1s}(0)}^{\psi_{1s}} \frac{d\psi}{dr} &= -k \frac{m_e q_e^2}{\hbar^2} \int_0^r d\tilde{r} \Rightarrow \\ \ln \left(\frac{\psi_{1s}}{\psi_{1s}(0)} \right) &= -k \frac{m_e q_e^2}{\hbar^2} r , \end{aligned}$$

где $\psi_{1s}(0)$ играет роль нормировки, что эквивалентно виду волновой функции

$$\psi_{1s}(r) = \psi_{1s}(0) \cdot \exp \left(-k \frac{m_e q_e^2}{\hbar^2} r \right) , \quad (5.2)$$

известной как 1s-функция атома водорода.

То, что эта функция всегда удовлетворяет уравнению Шрёдингера, проверяется элементарной её подстановкой в изначальное уравнение 5.1:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \underbrace{\frac{\partial^2 \psi_{1s}}{\partial r^2}}_{\left(k \frac{m_e q_e^2}{\hbar^2}\right)^2 \psi_{1s}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} 2 \frac{1}{r} \frac{\partial \psi_{1s}}{\partial r} - k \frac{q_e^2}{r} \psi_{1s}}_0 = E_{1s} \psi_{1s} ,$$

откуда извлекается энергия основного состояния атома водорода $E_{1s} = -\frac{k^2 q_e^4 m_e}{2\hbar^2} = 1/2$ Хартри. Но самое главное здесь, это вид радиальной зависимости: электронная волновая функция при удалении от ядра ведёт себя как $\exp(-\zeta r)$, где ζ – некоторая постоянная, пропорциональная заряду ядра.

5.3.1.2. Квантовые числа атома водорода. Виды орбиталей.

Общее решение для водородоподобного атома имеет более сложный вид, состоящий из произведения радиальной и угловой компонент волновой функции. Поскольку полное решение достаточно муторное,⁹ мы только вспомним эту часть задачи на полукачественном школьном уровне.

Уровни водородоподобного атома параметризуются тремя целыми числами (n, l, m) , называемыми квантовыми числами.

- $n = 1, 2, 3, \dots$ называется главным квантовым числом. Оно определяет энергию орбитали в соответствии с формулой, полученной Нильсом Бором: $E_n = -\frac{k^2 q_e^4 m_e}{2\hbar^2 n^2}$, или $E_n = -\frac{1}{2n^2}$ в атомных единицах.¹⁰
- Следующее квантовое число $l = 0, \dots, n-2, n-1$ – это т.н. орбитальное квантовое число, определяющее угловой момент движения электрона вокруг ядра. На школьном же языке оно определяет общий вид угловой зависимости орбитали. У этого квантового числа есть известные химические аналоги. Орбитали с $l = 0$ называются *s*-орбиталями, и они являются сферически симметричными относительно центра отсчёта. $l = 1$ – это *p*-орбитали. Они выглядят как будто состоят из двух лепестков, в которых функция имеет разные знаки. $l = 2$ – это *d*-орбитали, $l = 3$ – *f*, $l = 4$ – *g*, начатый алфавитный порядок продолжается и далее.¹¹

⁹И доступно в любой книге по квантовой механике.

¹⁰Из этой формулы следуют все известные спектроскопические серии атома водорода (Бальмера, Лаймана, Пашена и т.д.).

¹¹На самом деле, “химические” орбитали – это решения, сделанные действительными через сумму/разность решений с $\pm m$.

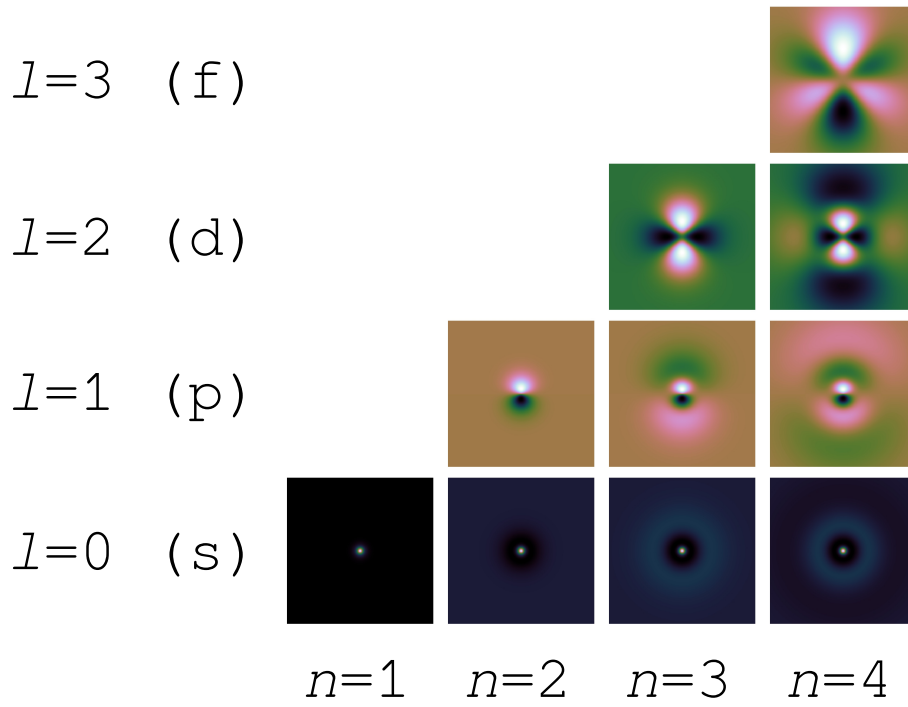


Рис. 5.2 Действительные части сечения водородных орбиталей в плоскости xz при $y = 0$. Для $l > 0$ приведены только одни из примеров орбиталей, для $m = 0$, всего же их по $2l + 1$ штук.

- Последнее квантовое число – это магнитное, $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Оно характеризует проекцию момента импульса электрона на ось z (относительно которой определена сферическая система координат).

В общем виде зависимость орбиталей от квантовых чисел показана на рис. 5.2. На языке математики же, (nml) определяют общий вид полиномов от координаты r и синусов/косинусов от сферических углов (φ, θ) , которые стоят в решении для атома водорода:

$$\psi_{nlm}(r, \varphi, \theta) \propto e^{-r/n} r^l L_{n-l-1}^{2l+1}(r/n) Y_{lm}(\varphi, \theta), \quad (5.3)$$

где L_{n-l-1}^{2l+1} – это т.н. обобщённые полиномы Лаггера, а Y_{lm} – сферические гармоники¹² (полиномы из синусов-косинусов от (φ, θ)), а всё уравнение дано в атомных единицах.

Как определяются орбитали Слейтеровского типа. По аналогии с решением атома водорода (ур. 5.3), Джоном Слейтером в 30-е годы XX века¹³

¹²Функции обобщающие синусы-косинусы для полярных координат на сферические координаты.

¹³В работе Slater [1930b].

было предложено, что для атомов в целом можно пробовать аппроксимировать атомные орбитали выражениями вида “экспонента $\exp(-\zeta r)$ от расстояния до ядра r ” на “некий полином от того же расстояния” на угловую часть, даваемую сферической гармоникой Y_{lm} . Простым выражением такого вида является

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) \propto r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta) \cdot \exp(-\zeta_{nlm}r) , \quad (5.4)$$

степень $n - 1$ в первом множителе берётся как самый старший по степени член из произведения обобщённого полинома Лаггера на r^l в выражении 5.3. Такие орбитали зовутся STO (Slater Type Orbitals). Чтобы получить набор атомных орбиталей с разными nlm нужно подогнать константы ζ_{nlm} , которые по своей сути представляют собой некий эффективный заряд ядра, который экранирован другими электронами атома.

Таким образом, если мы подберём константы ζ_{nlm} для всех квантовых чисел (n, l, m) , в зависимости от распределения электронов на орбиталях, правила заполнения которых изучаются на школьных курсах химии, мы получим набор базисных функций, которые мы сможем использовать в расчётах произвольных молекул.

Т.е. мы можем просто взять молекулу, на место каждого из ядер вешаем по соответствующему набору функций, центрированных на этом ядре (с правильными ζ), и потом считаем на них электронные состояния. В случае если орбиталей ровно столько же, сколько и электронов,¹⁴ и каждая из них представляет АО, на которой находится орбиталь, получаемый базисный набор называется **минимальным базисом**. Включение же “вакантных” АО, позволяет быть более гибко, и следовательно, корректно описывать МО.

Правда, в даже этом подходе есть несколько косяков.

- Наборы таких функций неортогональны даже для одного атома. Проблема на самом деле не проблема, т.к. решается просто. Сначала считаются интегралы перекрывания базисных функций $S_{ij} = \langle \psi_i, \psi_j \rangle$, складывающиеся в матрицу \mathcal{S} . Задача же на собственные значения принимает вид $\mathcal{H}\mathbf{c} = E\mathcal{S}\mathbf{c}$, и через домножение этого уравнения слева на \mathcal{S}^{-1} мы получаем задачу $\tilde{\mathcal{H}}\mathbf{c} = \underbrace{\mathcal{S}^{-1}\mathcal{H}\mathcal{S}}_{\tilde{\mathcal{H}}}\mathbf{c} = E \cdot \mathcal{E}\mathbf{c}$, т.е. обычную задачу на собственные вектора/значения (\mathbf{c}, E) .
- Интегралы (кинетической энергии, двухэлектронные интегралы) считаются достаточно сложно. И тут ничего не поделаешь...

¹⁴Или меньше, например, можно оставить только валентную оболочку, а остовные электроны моделировать упрощёнными эффективными моделями.

- Ну и последнее, набор функций типа “для каждого набора (n, l, m) – только одна ζ_{nlm} ” недостаточно гибкий и не всегда адекватно его хватает для точного описания электронного состояния.

И вот с последней проблемой можно бороться. Чтобы повысить гибкость, можно для из каждой функции при заданной (n, l, m) сделать несколько, с разными ζ , т.е.:

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(\mathbf{r}) &\propto r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta) \cdot \exp(-\zeta r) \rightarrow \\ &\rightarrow \propto r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta) \cdot \left(\sum_{i=1}^N c_i \exp(-\zeta_{nlm,i} r) \right) = \\ &= \sum_{i=1}^N c_i r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta) \cdot \exp(-\zeta_{nlm,i} r), \quad (5.5)\end{aligned}$$

учтя таким образом неоднородность экранирования заряда. Соответственно, количество этих функций, представляющих **одну** атомную орбиталь с квантовыми числами (n, l, m) , мы увеличиваем, и число это равно N . Данный шаг называется расщепление орбиталей, применяется он чаще всего к атомным орбиталям валентной оболочки, наборы где в валентной части каждая атомная орбиталь представлена несколькими орбиталями с разными ζ ¹⁵ называются N -кратно валентно-расщеплёнными.

5.3.2. Гауссовы орбитали

Чтобы исправить проблему со сложно считаемыми интегралами от слейтеровских орбиталей (STO, Slater-type-orbital), Бойзом и Эгертоном¹⁶ было предложено заменить экспоненту $\exp(-\zeta r)$ на что-то более простое, а конкретно на гауссовы функции $\exp(-\zeta r^2)$. В результате этой замены образуются т.н. GTO (gaussian-type orbitals). Вместо модулей, с которыми приходится возиться при расчёте интегралов между двумя функциями, центрированных на разных атомах, гауссовы орбитали, со своей квадратичной зависимостью, позволяют это делать более просто, в результате все одноэлектронные и двухэлектронные интегралы из HF и пост-HF методов вычисляются аналитически.¹⁷

¹⁵По-русски “дзета”, а по-английски – “zeta”, поэтому они обозначаются как DZ, TZ, QZ, 5Z, 6Z: double, triple, quadruple, 5, 6 zeta.

¹⁶В статье [Boys and Egerton \[1950\]](#).

¹⁷Но очень сложно.

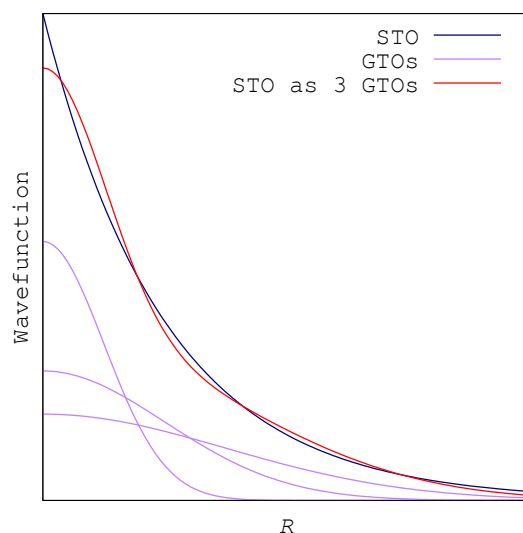


Рис. 5.3 Орбиталь слейтеровского типа (STO), гауссовы орбитали (GTO) и аппроксимация STO суммой трёх GTO.

К сожалению, поведение GTO не очень похоже на истинное поведение АО, которое диктуется асимптотикой кулоновского взаимодействия (см. рис. 5.3).¹⁸ К правильному же поведению близки STO.¹⁹ Но, к счастью, если мы возьмём достаточное количество гауссовых орбиталей, мы можем аппроксимировать всё, что душе угодно, в частности STO (см. рис. 5.3).

Соответственно, подобрав для каждого из ядер приличный набор из GTO вида

$$\psi_{nlm,\zeta}(\mathbf{r}) \propto r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta) \cdot \exp(-\zeta r^2), \quad (5.6)$$

где всё аналогично случаю STO (уравнение 5.4) мы получим то, что зовётся гауссовым базисным набором. Функций $\psi_{nlm,\zeta}$ в уравнении 5.6 называется примитивной гауссовой функцией, или примитивой, и таких функций нужно существенно больше, чем STO, но это с лихвой компенсируется аналитическими выражениями для интегралов. Впрочем, есть ещё несколько фокусов, упрощающих работу с GTO.

Первый из фокусов связан с заменой координат. Сферические координаты, стоящие в выражении 5.6 центрированы на разных ядрах, соответственно, интегрирование усложняется. Но, кусок $r^{n-1} \cdot Y_{lm}(\varphi, \theta)$ можно заменить полиномом $x^{l_x} \cdot y^{l_y} \cdot z^{l_z}$, если $l_x, l_y, l_z \geq 0$, $l_x + l_y + l_z = l$ и начало координат вновь лежит на ядре. После этой замены можно записать всё в декартовых

¹⁸На больших расстояниях от атома, электрон видит точечный заряд, составленный из ядра и остальных электронов, а вблизи электрон к ядру электрон чувствует только его, а остальные электроны – это малые поправки.

¹⁹Они и берутся из правильной задачи о водородоподобном атоме, в то время, как GTO берутся от балды, из соображений вычислительной простоты.

координатах:

$$\psi_{nlm,\zeta}(\mathbf{r}|\mathbf{R}) \propto (x - X)^{l_x} \cdot (y - Y)^{l_y} \cdot (z - Z)^{l_z} \cdot \exp \left(-\zeta \underbrace{((x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2)}_{r^2} \right),$$

где $\mathbf{r} = (x, y, z)^\dagger$ и $\mathbf{R} = (X, Y, Z)^\dagger$ – декартовы координаты электрона и ядра, на котором центрирована GTO, в произвольной системе координат, и, очевидно, в таком представлении интегралы между функциями, центрированными на разных ядрах, считаются существенно проще. Но за простоту надо платить. В то время, как представление, юзающее сферические гармоники Y_{lm} давало ровно столько орбиталей, сколько необходимо для каждого из типов, т.е. $(2l + 1)$ штуку, декартово представление даёт их в избытке для $l > 1$, поэтому или приходится иметь больше примитивов, чем необходимо, или же дополнительно подчищать базисный набор, избавляясь от личнейно зависимых функций. Но так или иначе, оплата упрощения всегда Природой взимается.

Второй фокус – это построение из примитивов новых базисных функций в виде линейных комбинаций GTO, причём новых функций оказывается меньше, чем изначально. Такой подход называется сжатием базисного набора.²⁰ Примером такого может служить аппроксимация STO суммой GTO, приведённая на рис. 5.3, но бывают и более сложные извращения. Сжатие, очевидно, не уменьшает числа от примитивов, зато уменьшает, например, размер матриц в методе HF, а это очень полезно.

Полная эквивалентность GTO базисам STO, совмещённая с вычислительной эффективностью, и обусловила огромную популярность гауссовых базисов в среде квантовых химиков.²¹ На данный момент существует огромное количество семейств наборов базисов GTO: все они отличаются разным числом примитивов, схемой выбора разных ζ , типов орбиталей, способов сжатия. Мало того, процесс разработки новых базисов продолжается, поэтому я не вижу смысла описывать в книге то, что в ходу именно сейчас.²² Вместо этого, надеюсь, что читатель при работе с квантово-химическими пакетами будет

²⁰По английскому – contraction.

²¹Даже самый известный и старый квантово-химический пакет ~~для домохозяек~~ зовётся Gaussian. Frisch et al. [2016]

²²В частности, я виню учебники и старые учебные программы в том, что старинные поповские базисы наподобие семейства 6-31G всё ещё достаточно часто юзаются молодыми расчётчиками, вместо более новых ss-pVnZ или def2-nVP, несмотря на то, что вторые построены более разумно, работают лучше и имеют всякие плюшки типа прямой иерархии, необходимой для экстраполяции к CBS (см. следующий раздел, 5.3.3.).

следовать совету RTFM,²³ разбираясь в конкретных базисах, встроенных в используемом софте, или же искать рекомендованные базисы для конкретной задачи, изучая **современную** ему научную литературу.

5.3.3. Экстраполяция к полному базисному набору (CBS)

Вариационный принцип представляет собой неравенство $\langle \tilde{\psi}, \hat{H} \tilde{\psi} \rangle \geq E$, где $\tilde{\psi}$ можно считать некоторой аппроксимацией истинной волновой функции ψ , удовлетворяющей уравнению Шрёдингера $\hat{H}\psi = E\psi$. Из этого следует, что в любом вариационном методе, использующем конечное разложение волновой функции ψ по конечному набору базисных функций $\{\varphi_i\}_{i=1}^{N_b}$ ($\psi = \sum_{i=1}^{N_b} c_i \varphi_i$), при увеличении размера базисного набора²⁴ мы будем всё ближе и ближе подходить к истинному значению энергии сверху. Иными словами, $E(N_b) > E$ (энергия в представлении волновой функции через N_b базисных функций больше истинной энергии системы E), и $\lim_{N_b \rightarrow +\infty} E(N_b) = E$. Значит мы можем попробовать проэкстраполировать результаты расчёта в конечных базисах к пределу истинной энергии, когда у нас будет бесконечный базисный набор, CBS (complete basis set).

Для этого можно использовать семейства базисных наборов с прямой иерархией. Примерами могут быть наборы (aug-)cc-pVnZ, cc-pCVnZ ($n=D, T, Q, 5, 6$), cc-pwCVnZ ($n=D, T, Q, 5$), def2-nVP ($n=S, TZ, QZ$). В качестве меры размера базиса в них берутся не количества базисных функций, а валентное расщепление, т.е. сколькими STO (представленными сжатыми GTO) представляются АО для электронов валентной оболочки (двумя, тремя и т.д., см. обсуждение к уравнению 5.5). Соответственно, мерой размера базиса объявляется n .²⁵ Используя эту величину мы можем использовать разные аппроксимации, удовлетворяющие нашим требованиям. Наиболее ходовые из них имеют вид или $E(n) = E_{CBS} + \frac{B}{n^\alpha}$, или $E(n) = E_{CBS} + B \exp(-\alpha \cdot n)$, где E_{CBS} и есть то самое предельное значение энергии. На деле эта аппроксимация при выбранном квантово-химическом приближении работает и для невариационных методов, например для MPn и CCSD(T).²⁶ В качестве примера можно взглянуть на рис.

²³READ THE FUCKING MANUAL!

²⁴Естественно, не имеется в виду добавка новых функций, полностью представимых в виде комбинаций старых, в набор надо добавлять функции хотя бы частично линейно независимые от старых (т.е. новые).

²⁵Только буквы D (или S), T (или TZ), и Q (QZ) заменяются на 2, 3 и 4, соответственно. Так уж повелось, что малые валентные расщепления зовутся буквами от double, triple и quadruple.

²⁶Мало того, подобными формулами неплохо аппроксимируются и другие свойства молекул (потенциалы ионизации, длины связей, дипольные моменты, да вообще всё, что угодно).

5.4, из него видно, что для всех трёх выбранных методов энергия атома гелия быстро стремится к какому-то определённом значению. Но это значение не одинаково, и оно отличается от точной энергии (данной горизонтальной линией). Иными словами, значение энергии в CBS даёт базисно-независимую величину, получаемую при помощи какого-то конкретного квантово-химического метода. Соответствие же этой величины реальности определяется качеством самого метода.

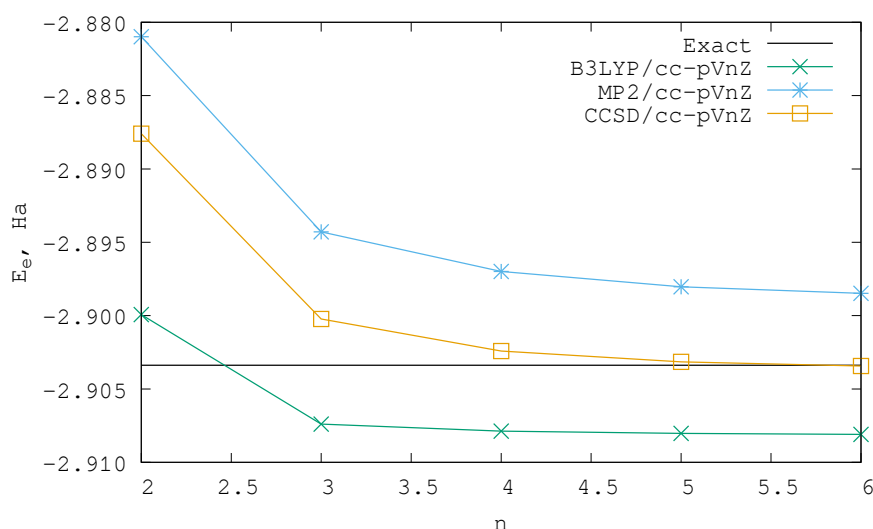


Рис. 5.4 Энергия атома гелия в разных квантово-химических методах (DFT с функционалом B3LYP, MP2 и CCSD) при увеличении расщепления в базисном наборе семейства cc-pVnZ. Точная энергия атома гелия, равная $-2.90338583(13)$ Хартри (см. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>), приведена для сравнения в виде горизонтальной чёрной линии.

5.3.4. Ошибка суперпозиции базиса (BSSE)

Помните, что базисы ГТО у нас неортогональные? Вот эта ерунда нам бывает аукается, и весьма нехило. Самой лучшей иллюстрацией этого является так называемая ошибка суперпозиции базиса, BSSE (basis set superposition error). Проявляется она в слабосвязанных системах – комплексах из нескольких незаряженных молекул, держащихся вместе на слабых Ван-дер-Ваальсовых силах (димерах, тримерах, тетрамерах и т.д.), а конкретно энергии связи этих комплексов становятся неадекватно большими, или даже появляются ложные минимумы на ППЭ системы, не соответствующие реальности. И с этим надо как-то бороться.

Для исправления подобного Бойсом и Бернарди в 1970-м году²⁷ была предложена т.н. уравнивающая поправка, counterpoise (CP) correction. Идея её очень проста. Представим себе, что у нас есть димер АВ, составленный из молекулы А и молекулы В. Мы хотим посчитать энергию связи в этом комплексе: $\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B$, т.е. разность энергии комплекса E_{AB} и энергий чистых компонент его составляющих E_A и E_B . Но, при расчёте энергии этого димера с использованием ГТО-базиса, энергия комплекса АВ считается в соответствующем базисе, составленном из ГТО навешанных на ядра молекулы А и рядом лежащей молекулы В. Обозначим эту энергию как $E_{AB}(AB)$, где нижний индекс показывает систему, а в скобках указан базис. А энергии мономеров считаются в чистом базисе, отвечающем только тем атомам, что есть в этом компоненте, и им отвечают энергии $E_A(A)$ и $E_A(B)$. Иными словами, энергия связи комплекса, посчитанная в лоб $\Delta E_{\text{неправильная}} = E_{AB}(AB) - E_A(A) - E_B(B)$ составлена из трёх энергий посчитанных в полностью различных базисах.

Логичнее было бы, если бы базис для всего был один. Из димера мы базисных функций выкинуть не можем, зато добавить к мономерам дополнительных базисных функций – это всегда пожалуйста. Т.е. при расчёте мономера А мы можем добавить на место ядер мономера В базисных функций от молекулы В, но никаких реальных ядер²⁸ в этих местах не вставляя, после чего получим энергию $E_A(AB)$. Аналогично получаем и энергию $E_B(AB)$. И тогда правильной формулой для энергии связи будет $\Delta E_{\text{правильная}} = E_{AB}(AB) - E_A(AB) - E_B(AB)$. Вычисляя разницу между правильной и неправильной формулами мы и получаем то, что называется уравнивающей поправкой:

$$\Delta E_{\text{CP}} = \Delta E_{\text{неправильная}} - \Delta E_{\text{правильная}} = (E_A(AB) - E_A(A)) + (E_B(AB) - E_B(B)).$$

Вычитая эту величину из неправильной энергии системы E_{AB} мы получим исправленную величину $E_{AB}^{\text{исправленная}} = E_{AB} - \Delta E_{\text{CP}}$.

Для иллюстрации её работы можно взять канонический пример: димер гелия в методе Хартри-Фока (см. рис. 5.5). Притяжение между атомами инертных газов возникает за счёт дисперсионных сил, для вычисления которых необходимо несколько детерминантов Слейтера, а значит это одно из проявлений электронной корреляции, которой нет в HF. Соответственно, никакого притяжения между атомами гелия в хартри-фоковском приближении быть

²⁷В работе [Boys and Bernardi \[1970\]](#).

²⁸Ядра = точечные заряды, создающие кулоновский потенциал.

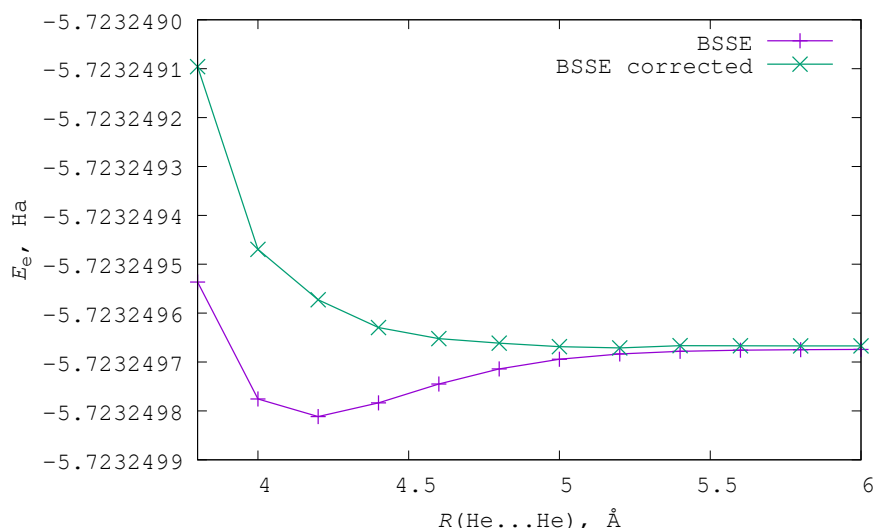


Рис. 5.5 Иллюстрация эффекта BSSE на примере димера гелия (He_2) в методе HF/def2-QZVP. Ложный минимум на неисправленной ППЭ, содержащей BSSE, находится примерно при 4.2 Å. В настоящем же димере гелия, минимум (после правильного учёта дисперсионного взаимодействия) находится на расстоянии 3.0 Å. *Cencek and Szalewicz, Hättig et al. [1999]*

не должно, ППЭ, получаемая этим методом, должна быть всегда отталкивающей.

Но это не так, из расчёта с конечным ГТО-шным базисом мы получим кривую с минимумом,²⁹ как будто там есть взаимодействие. Но, при изменении базиса этот минимум будет нефизично прыгать туды-сюды, что является плохим знаком, указывающим на артефакт расчёта. После включения поправки ΔE_{CP} минимум ВНЕЗАПНО исчезает, и ППЭ принимает должный ей вид отталкивающей кривой.

5.4. Пара слов о плосковолновых базисах

Представим себе свободный электрон. Он летит... один... никто ему не мешает... вдоль координаты x ... и описывается это одномерным уравнением Шрёдингера для свободной частицы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi = E\psi .$$

²⁹В пределе CBS, конечно же, всё будет вновь хорошо, минимум исчезнет.

Решается оно элементарно через подстановку $\psi = \exp(\lambda x)$, тогда характеристическое уравнение $-\frac{\hbar^2}{2m_e}\lambda^2 = E$ имеет два решения $\lambda = \pm i\frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}$.³⁰ Волновые функции, которые соответствуют ему: $\exp(\pm i\frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}x)$, или что эквивалентно³¹ $\cos(\frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}x)$ и $\sin(\frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}x)$. Все эти функции зовутся в простонародье плоскими волнами.

Теперь предположим, что электрон движется свободно не абы где, а внутри периодической структуры,³² где всё вдоль оси “ x ” повторятся с периодом L . Значит и волновая функция должна быть периодична с тем же периодом, а поскольку она имеет плосковолновый вид, то условием периодичности будет $\lambda \cdot L = 2\pi \cdot n$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ – некоторое натуральное число. Из этого равенства получаем, что у нас возможны только определённые значения энергии $E_n = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e L^2}n^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e L^2}n^2$, при каждом из которых всё так же имеются два решения. Вот эти функции и используются в качестве базисов электронов в кристаллических структурах.

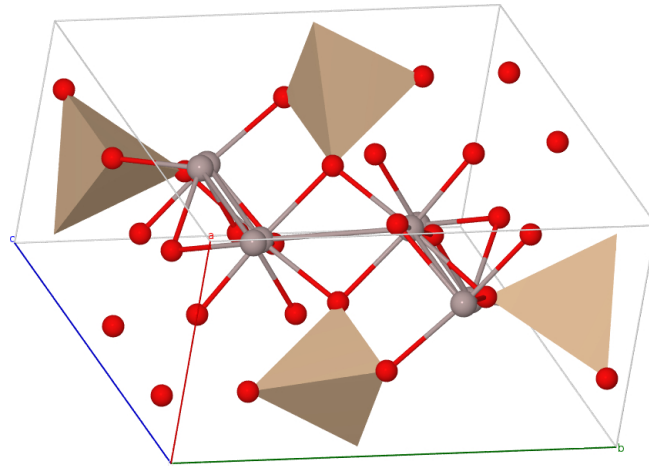


Рис. 5.6 Пример прямоугольной (орторомбической) ячейки, $\text{AlSiO}_4(\text{OH})_2$, аналог топаза. *Wunder et al. [1993]*

Допустим, у нас есть прямоугольная решётка. Мерой периодичности в ней служит элементарная ячейка – прямоугольник с параметрами $L_x \times L_y \times L_z$, перемещением которого можно восстановить весь кристалл, например, как на рис. 5.6. Вот эти то периоды и будут у нас определять размер базиса, которым будет произведение функций вдоль трёх направлений $\psi_{x,n_x}(x) \cdot \psi_{y,n_y}(y) \cdot \psi_{z,n_z}(z)$, и каждому такому базису будет соответствовать энергия $E_{n_x,n_y,n_z} =$

³⁰Взяв классическое выражение для энергии $E = p^2/2m_e$, получаем, что $\lambda = \pm i|p|/\hbar$, где p – импульс частицы.

³¹По формуле Эйлера $\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i\sin(\phi)$.

³²Читаем: кристаллической решётки.

$\frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$. Задавая некоторую ограничивающую энергию E_{cutoff} мы получаем базисный набор из всех комбинаций (n_x, n_y, n_z) , удовлетворяющих условию $E_{n_x, n_y, n_z} < E_{\text{cutoff}}$. Т.е. для задания плосковолнового базиса нам нужно всего две вещи: параметры ячейки (L) и максимальная энергия базиса E_{cutoff} . Эти базисы образуют ортогональный набор (следовательно не подвержены фирме типа BSSE), они просты в вычислении интегралов, но легко применимы только для периодических систем, т.е. кристаллов.

5.5. Литература к главе

- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
- W. Koch and M.C. Holthausen. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001,
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsvier, 2007,
- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
- A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., 1996.

Глава 6

Симметрия и молекулы

Рекомендация от аффтара:

этот раздел рекомендуется читать под альбом MUSE “Origin of Symmetry”.

6.1. Теория групп: язык симметрии

*Everything about you is so easy to love
They're watching you from above*

*Give me
All the peace and joy in your mind*

Символ Веры Церкви Св. Симметрии

6.1.1. Введение: можем ли мы чувствовать симметрию?

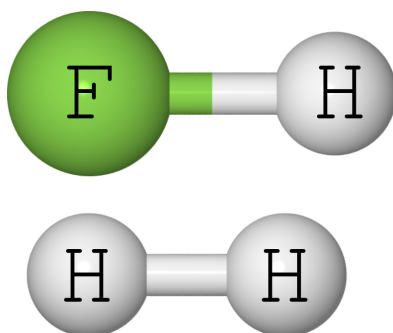


Рис. 6.1 Молекулы водорода (H_2) и плавиковой кислоты (HF).

Посмотрите изображения молекул водорода, H_2 , и фтороводорода, HF (рис. 6.1). Что Вы видите? Что можете об этом сказать? Если бы я задал вопрос: “Какая из этих молекул симметричнее?”, каков бы был Ваш ответ?

1, 2, ... ?

Я тоже думаю, что H_2 .¹ Главное для этого совершенно не обязательно привлекать какие-то дополнительные знания, соображения, чувство симметрии “встроено” в нас по дефолту.² Но если мы попытаемся формализовать то, что мы чувствуем, то после некоторых размышлений мы в итоге придём к объяснению своего решения: в молекуле водорода можно переставить атомы местами, а в молекуле фтороводорода – нельзя. Когда мы поменяем два атома местами, то мы как будто из системы “атом водорода 1 *слева* и атом водорода 2 *справа*” перейдём к системе “атом водорода 1 *справа* и атом водорода 2 *слева*”, но никакой разницы при этом не увидим: это будет та же самая система. Пока мы, например, не покрасим один из атомов в чёрный,³ мы никакой разницы не заметим. Посмотрев на кучу аналогичных примеров мы придём к выводу, что симметрия – это свойство системы сохранять себя той же самой, даже после каких-то преобразований. Чем больше таких сохраняющих систему преобразований мы можем найти, тем эта система симметричнее. Осталось как-то эти соображения “на пальцах” формализовать...⁴

6.1.2. Введение в теорию групп

Удобным языком для описания симметрии оказались алгебраические объекты под названием “группы”.⁵ Группа \mathfrak{G} – это в первую очередь просто множество элементов $g \in \mathfrak{G}$. На этом множестве должна быть определена операция умножения “.”: $\forall g_1, g_2 \in \mathfrak{G} \Rightarrow g_1 \cdot g_2 = g_3 \in \mathfrak{G}$ с кучей свойств, данных

¹Для тех, кто подумал, что HF симметричнее H_2 , у меня есть вопрос: что с Вами не так? Надеюсь, что Вы пьяны или под кайфом, а то у меня для Вас плохие новости...

²Disclaimer: это бездоказательное утверждение дано просто для усиления восприятия.

³Перекраска испортит симметрию системы.

⁴Я тут пошёл по стандартной дорожке “ввести понятие группы” \rightarrow “навесить физического мяса на математический скелет”. Если кто хочет в обратную сторону идти, можно попробовать прочитать два следующих раздела в обратном порядке.

⁵Созданы эти объекты были Эваристом Галуа, который при помощи них доказал, что для алгебраических уравнений степени выше 4-х не может существовать общей формулы решений, выраженных через коэффициенты полинома (подобно $x = -\frac{b}{a}$ в случае уравнения 1-й степени $ax + b = 0$, формулам дискриминанта в случае квадратных уравнений, формулам Кардано в случае кубических и формулам Феррари в случае уравнений 4-й степени). После этого он погиб на дуэли в возрасте 20(!) лет.

ниже.⁶ Для краткости, знак умножения “ \cdot ” можно опускать, впрочем мы к этому привычны ещё из школьной математики. При этом умножение совершенно не обязательно должно быть коммутативным, т.е. вполне возможна ситуация, когда $g_1 \cdot g_2 \neq g_2 \cdot g_1$. Если же для группы \mathfrak{G} произведение всё же оказывается коммутативным, т.е. $\forall g_1, g_2 \in \mathfrak{G} \Rightarrow g_1 g_2 = g_2 g_1$, то такие группы зовутся абелевскими. Запись же вида $\underbrace{g \cdot g \cdot \dots \cdot g}_{n \text{ раз}} = g^n$ мы будем называть степенью n числа g .

Естественно, если есть умножение, то хотелось бы иметь два важных типа элементов.

- Единичный элемент e , такой что $\forall g \in \mathfrak{G} : eg = ge = g$. Иными словами, e – это то, что не изменяет элементы. У группы такой элемент может быть только один. Группа, состоящая только из единичного элемента, т.е. $\mathfrak{G} = \{e\}$ называется тривиальной группой.
- У каждого из элементов $g \in \mathfrak{G}$ должен быть обратный ему элемент, злобный брат-близнец, g^{-1} . Определяется он как $gg^{-1} = g^{-1}g = e$. И у каждого из элементов g бывает только один обратный к нему элемент. Причём обратным элементом элемент может быть сам себе, т.е. возможна ситуация $g = g^{-1} \Rightarrow g \cdot g = g^2 = e$. Простейшим примером такого является единичный элемент $e = e^{-1}$.

У каждой группы есть важное число – количество элементов, из которых состоит группа $\mathfrak{G} = \underbrace{\{e}_{g_0}, g_1, g_2, \dots, g_{N-1}\}$. Это число N называется порядком группы, и обозначается как $N = |\mathfrak{G}|$. При этом в группе может быть бесконечное число элементов, тогда порядок группы будет обозначаться как $|\mathfrak{G}| = \infty$, а такие группы называться группами бесконечного порядка. У конечных же групп, которые нас будут интересовать в первую очередь, $|\mathfrak{G}| = N < \infty$, а порядок – натуральное число ($N \in \mathbb{N}$).⁷

⁶Иными словами, операция умножения замкнута на этой группе, как бы мы не старались, выйти умножением элементов за пределы группы не удастся. Заодно заметим, что операция умножения всегда даёт единственный результат на выходе – один и только один элемент из той же группы.

⁷У каждого из элементов тоже есть похожее важное число: степень, в которую нужно возвести число, чтобы получился единичный элемент (n , такое что $g^n = e$). Это число n называется порядком элемента в группе. Порядок элемента тоже может быть бесконечным (т.е. сколько бы мы не умножали его самого на себя, всё равно e не получим), и если в группе имеется такой элемент, то группа будет бесконечной. Как ни странно, обратное – не верно, т.е. если в группе все элементы имеют конечный порядок, совершенно не обязательно, что эта группа – конечного порядка. Но у математиков построение такого примера заняло достаточно много времени.

Группы – как матрёшки: у них внутри можно найти внутри другие группы, называемые “подгруппами”. Подобное записывается как $\mathfrak{A} \subseteq \mathfrak{B}$, т.е. группа \mathfrak{A} является подгруппой группы \mathfrak{B} . Очевидно, что группа всегда является своей подгруппой $\mathfrak{B} \subseteq \mathfrak{B}$, и у любой группы всегда есть тривиальная группа в качестве подгруппы ($\{e\} \subseteq \mathfrak{B}$).

Всё, понятие группы мы ввели, теперь перейдём к соотнесению этой математической абстракции с реальностью.

6.1.3. Точечные группы симметрии

6.1.3.1. Элементы симметрии

Как мы уже сказали, симметрия – это преобразования, оставляющие систему такой, какая она и была до них. Различных издевательств над системой можно придумать очень и очень много, но мы будем рассматривать только геометрические преобразования симметрии, составленные из поворотов и отражений в трёхмерном пространстве.⁸ Эти преобразования будут являться элементами группы, а группы, построенные из них будут называться группами симметрии, и именно они нас и интересуют.

При поворотах и отражениях всегда остаётся неподвижной⁹ хотя бы одна из его точек. Поэтому такие преобразования, и группы из них построенные называются точечным.¹⁰

В выбранной нами парадигме "повороты + отражения" можно составить следующие виды преобразований пространства.

- Поворот вокруг некоторой оси в пространстве (см. рис. 6.2), т.н. поворотные оси. Их обозначают буквой “C”. Обычно подразумевается поворот на конкретный угол $\varphi = \frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$. В этом случае ось, обеспечивающую такую операцию обозначают как C_n . Если взять ось C_1 , то она обозначает поворот на $2\pi = 360^\circ$, который равен отсутствию поворота. Очевидно,

⁸Все возможные подобные преобразования 3D-пространства образуют группу $O(3)$ – группу собственных (оставляющих взаимные ориентации осей координат, т.е. вращения) и несобственных (меняющих ориентацию, например, инверсии, отражения) преобразований этого пространства. На самом деле эта (и подобные ей группы) является более сложной конструкцией: помимо того, что она бесконечного порядка, элементов в ней больше, чем целых чисел, т.е. это – непрерывная группа. А такие называются группами Ли², по имени норвежского математика Софуса Ли, эти группы изучавшего.

⁹Не меняет своего положения до и после преобразований.

¹⁰Бывают ещё геометрические преобразования пространства, не оставляющие на месте ни одной точки. К таким, например, относится сдвиг вдоль одной из осей координат – преобразование трансляции, откуда следует закон сохранения импульса. Это непрерывное преобразование симметрии, а значит оно описывается группой Ли.

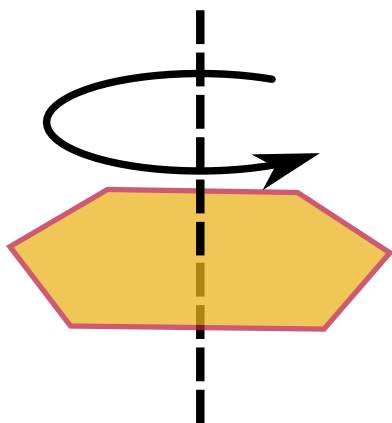


Рис. 6.2 Элемент симметрии C , а.к.а. поворотная ось.

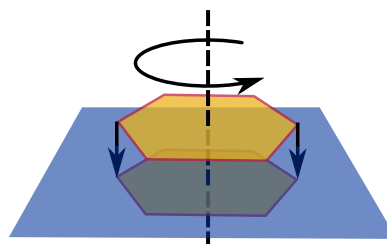


Рис. 6.3 Элемент симметрии S , а.к.а. зеркально-поворотная ось.

что такую операцию симметрии можно проделать с системой, в которой симметрии отродясь и не было. Значит, эта операция, C_1 и является нашим единичным элементом для точечных групп симметрии!

- Поворот вокруг некоторой оси в пространстве, после чего отражение всей системы в плоскости, проходящей перпендикулярно оси поворота (см. рис. 6.3, с ним понятнее, правда).¹¹ Подобная операция называется зеркально-поворотной осью симметрии и обозначается буквой S . Аналогично C_n , при повороте на угол $\frac{2\pi}{n} = \frac{360^\circ}{n}$ ось обозначается как S_n . Как и в случае с C_n , тут тоже есть особо выдающиеся элементы.

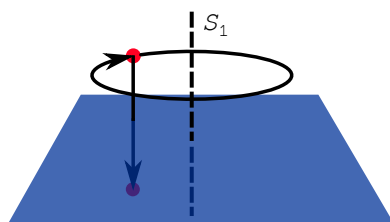


Рис. 6.4 Зеркально-поворотная ось S_1 (поворот на $360^\circ = 2\pi$ + отражение), которая на самом деле – это зеркальная плоскость σ .

- Элемент S_1 , который, очевидно, является просто плоскостью симметрии (см. рис. 6.4). Для такого элемента обозначение “ S_1 ” почти не используется, вместо него пишут σ .
- Элемент S_2 тоже выделяется, хотя по названию понять это сложно. Но простейшее геометрическое построение, следующее опреде-

¹¹Хотя можно мыслить и в обратную сторону: отражение с последующим поворотом. Эти действия перестановочны = коммутативны.

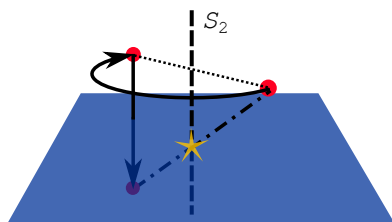


Рис. 6.5 Зеркально-поворотная ось S_2 (поворот на $180^\circ = \pi$ + отражение), которая на самом деле – это центр инверсии i .

лению этого элемента (см. рис. 6.5), моментально показывает, что это просто центр инверсии – точка, относительно которой каждый вектор \mathbf{r} пространства заменяется на $-\mathbf{r}$, вектор той же длины, но направленный в противоположную сторону. Обозначают такой элемент как i , хоть это и может путаться с мнимой единицей.

Подобная типизация элементарных операций + соответствующие обозначения + последующее обозначение групп называется **символикой Шёнфлиса**. Эта систематизация геометрической симметрии – не единственно возможная, но именно она используется во всех методах исследования молекулярных систем.¹²

Раз эти элементы симметрии являются элементами групп симметрии, то значит должна быть операция умножения. Если два элемента симметрии g_1 и g_2 перемножаются, то результирующий элемент $g_1 \cdot g_2$ – это просто последовательное применение одной операции симметрии относительно другой. **Важно!!!**: порядок применения операций при этом такой же, как и в случае обычных операторов и матриц, т.е. сначала действуем на систему элементом g_2 , а потом g_1 !!!

Есть несколько полезных утверждений, которые позволят нам немного упростить себе жизнь.¹³

- Если ось C_n пересекается с осью C_2 , идущей перпендикулярно, то в плоскости перпендикулярной C_n на самом деле находятся n осей C_2 (включая и изначальную).¹⁴ Доказательство простое (см. рис. 6.6): надо

¹²Не-молекулярные системы – это кристаллы. Кристаллографами используется т.н. международная классификация симметрии, или символика Германа-Могена. В ней зеркально-поворотные оси заменяются на поворотно-инверсионные (вместо зеркальной плоскости как базовая операция используется центр инверсии, лежащий на соответствующей оси).

¹³В кристаллохимии их обычно называют теоремами.

¹⁴На самом деле справедливо и обратное утверждение: перпендикулярно пересечению n -осей C_2 , лежащих в одной плоскости, находится ось C_n .

просто подействовать осью C_n на данную свыше (по условию) ось C_2 , и таким образом восстановить оставшиеся $n - 1$ осей C_2 . Простейшим

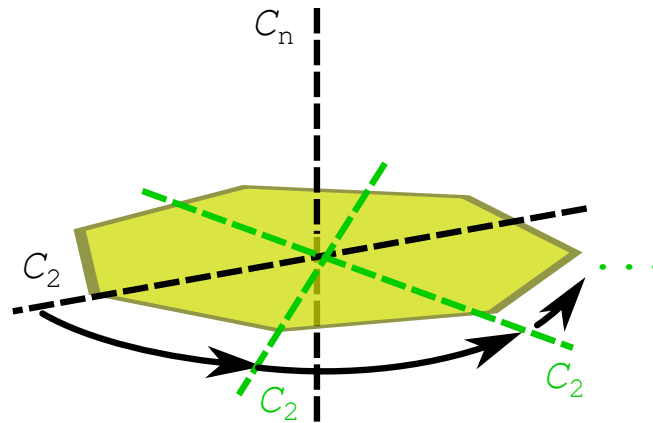


Рис. 6.6 Результат пересечения оси C_n и C_2 под углом в $90^\circ = \frac{\pi}{2}$.

следствием из этого является утверждение о том, что если две оси C_2 пересекаются под углом $90^\circ = \frac{\pi}{2}$, то перпендикулярно им обеим через общую точку пересечения проходит ещё одна ось C_2 .

- Если через плоскость симметрии σ проходит ось C_n , то на самом деле через ось C_n проходят n плоскостей симметрии σ .¹⁵ Доказательство аналогично предыдущему случаю (см. рис. 6.7): действие C_n на плоскость σ “размножает” последнюю, восстанавливая $n - 1$ плоскостей. Простейшим случаем этого утверждения является то, что если в плос-

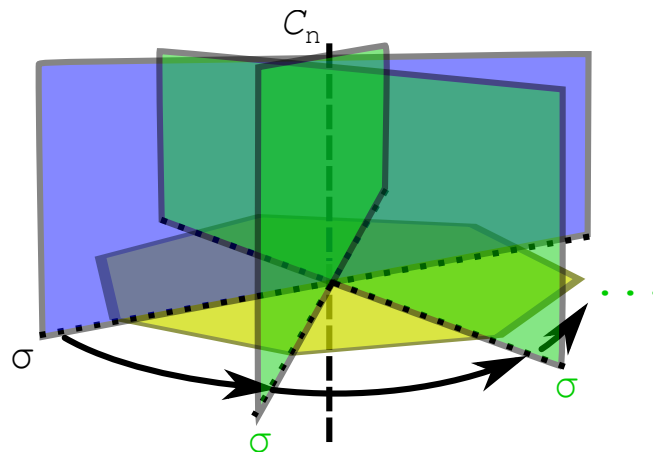


Рис. 6.7 Результат пересечения оси C_n и σ .

кости σ лежит ось C_2 , то перпендикулярно плоскости σ проходит ещё

¹⁵Тут тоже справедливо обратное утверждение: через прямую, в которой пересекаются n плоскостей симметрии, проходит ось C_n .

одна плоскость симметрии σ , или наизнанку: на пересечении 2-х перпендикулярных плоскостей σ находится ось симметрии C_2 .

Приведённые утверждения на основе ограниченного числа каких-то данных (или обнаруженных) элементов позволяют восстановить (= **сгенерировать**) оставшиеся, недостающие, не найденные элементы и этим они полезны. Зачем они нужны, мы поймём в следующем параграфе.

6.1.3.2. Группы симметрии в нотации Шёнфлиса

Ну раз уж мы кое-как разобрались с интересующими нас элементами симметрии, самое время приступить к изучению самих точечных групп симметрии, из этих элементов составленных. Чтобы понять, что перед нами за группа симметрии, надо в ней найти все элементы симметрии. Но, к счастью, чтобы определить группу не обязательно нужно называть все элементы, а необходимо только определить некоторый стартовый набор элементов. И из этого набора, пользуясь операцией группового умножения, легко можно восстановить все недостающие элементы. Такой стартовый набор называется генератором группы. В случае точечной симметрии заново каждый раз определять операции умножения нам не придётся: мы это уже сделали один раз в предыдущем параграфе, и уже сам факт изучения геометрической симметрии предполагает то, как эти операции выглядят.

В качестве “идентификатора”, или названия группы симметрии логично было бы использовать информацию о генераторах. Самым коротким было бы использовать название на основе минимального генератора группы.¹⁶ К сожалению, такой подход является весьма сложным¹⁷ и запутанным¹⁸, поэтому вместо минимального генератора Шёнфлис предложил использовать более унифицированную, но не всегда минимальную версию генераторов.

В символике Шёнфлиса каждая группа обозначается тремя символами, как $X_{n(q)}$.

- X и n – главные символы. Они обозначают т.н. главную ось симметрии (ось C_n с максимальным n) и расположение т.н. побочных осей, осей C_2 , пересекающихся с главной осью, и идущих перпендикулярно ей. Тут все оси равны, но некоторые равнее прочих: зеркально-поворотная ось может считаться главной осью **только** если нет других элементов симметрии. Символ X может принимать 3 вида значений:

¹⁶Генератора из минимального набора элементов.

¹⁷Не всегда можно быстро сообразить, что за минимальный набор генераторов.

¹⁸Не всегда из минимального набора генератора удобно понять, что это за группа.

- $X = C$, если главная ось – это ось C_n и если побочные оси C_2 отсутствуют,
 - $X = D$, если главная ось – это C_n , и в системе имеются побочные оси C_2 ,¹⁹
 - $X = S$, если в системе есть только ось S_n , и её порядок выше, чем у включённой в неё $C_{n'}$.
- q – это не обязательный символ, поэтому мы его и обозначили в скобках. Если этот символ есть, то он обозначает присутствие и тип зеркальных плоскостей σ . q также может иметь несколько типов значений, которые ранжируются по старшинству в том порядке, что мы приводим: от старшего к младшему.
 - “ h ” – горизонтальная плоскость σ_h . Главная ось как бы задаёт верх и низ системы, а значит всё, что перпендикулярно этой оси является как бы горизонтальным. И да, значит горизонтальная плоскость ортогональна главной оси. В случае наличия побочных осей C_2 , они все валяются в этой самой плоскости,
 - “ v ” – вертикальная плоскость σ_v . В ней находится главная ось.²⁰ Если же имеются ещё и побочные оси, то каждой побочной оси соответствует одна своя σ_v , в которой побочная ось C_2 и лежит.
 - “ d ” – “диагональные” плоскости σ_d . Они тоже идут вертикально и их тоже n штук, но они идут между побочными осями, т.о. ни одна из побочных осей ни лежит в σ_d .²¹

Мы особо не вдавались почему это так, но все точечные группы симметрии можно так вот обозвать.

Концепция главной оси симметрии, которую мы ввели для обозначения, оказывается полезна для классификации групп симметрии на три категории.

- Группы низшей категории. Порядок n главной оси C_n или S_n не превышает 2 ($n \leq 2$).
- Группы средней категории. У них имеется ровно одна ось C_n или S_n с $n \geq 3$, а все остальные оси в молекуле не превышают второго порядка.

¹⁹В соответствии с “теоремой” из предыдущего параграфа – побочных осей n штук.

²⁰Вертикальных плоскостей, если они есть, в соответствии с “теоремой” оказывается n штук.

²¹Хотя, конечно, побочные оси и диагональные плоскости пересекаются в одной точке – в точке пересечения с главной осью.

- Группы высшей категории. Эти группы реально круты и офигительно симметричны. В них имеются две и более оси с порядком выше третьего.

Так уж оказывается, что групп низшей и высшей категории – конечное число штук, а вот групп средней категории – бесконечно много.

Для групп высшей категории и для самых простейших групп низшей категории используют свои, особые обозначения. Начнём с простого, с низшей категории. Группу C_1 (группу симметрии несимметричных систем) никак не обзывают заново, что странно. А вот группу S_1 (т.е. $S_2 = \{C_1, \sigma\}$) называют, как ни странно, C_s . Аналогично с ней, группу $S_2 = \{C_1, S_2 = i\}$ называют C_i . Это надо просто запомнить.

А вот группы высшей категории удобно разделить на три типа.²²

- Тип икосаэдра (группы, содержащие оси пятого порядка): I , I_h . Очевидно, что всё идёт от икосаэдра, имеющего симметрию I_h . Молекулы с такой симметрией долго считали не существующими, но всё же нашли. Самый известный пример – это бакминстерфуллерен (buckyball) C_{60} (см. рисунок 6.8), имеющий симметрию I_h .

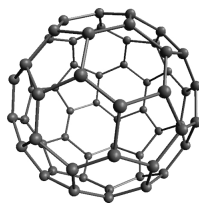


Рис. 6.8 Фуллерен C_{60} (buckyball), пример молекулы симметрии I_h .

- Тип октаэдра (группы, содержащие оси четвёртого порядка): O , O_h . Из названия понятно, что октаэдр имеет какую-то такую симметрию (конкретно – O_h). Молекулы такого типа весьма стандартны: каноническим примером является гексафторид серы (SF_6 , см. рис. 6.9)
- Тип тетраэдра (группы, содержащие оси не выше третьего порядка): T , T_h , T_d . Примером геометрической фигуры с такой симметрией, конечно же, является тетраэдр (конкретно – T_d). Молекулярный тетраэдр также очевиден – молекула белого фосфора (P_4 , см. рис. 6.10)

²²Тут мы не будем сопоставлять обозначение $X_n(q)$ с новым обозначением. Всё равно в детали устройства групп высшей категории мы не вдаёмся: уж больно жёсткая тема.

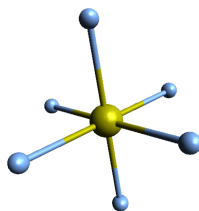


Рис. 6.9 Гексафторид серы SF_6 , пример молекулы симметрии O_h .

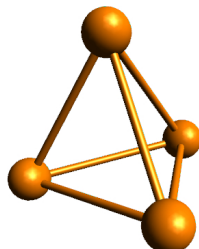


Рис. 6.10 Молекула белого фосфора P_4 , пример молекулы симметрии T_d .

6.1.3.3. Пару слов о линейных молекулах

С ними вроде всё хорошо, да есть один нюанс. Очевидно, что главной осью для них является линия, вдоль которой лежат все ядра. Но вот ведь мы можем сделать поворот на абсолютно любой угол $\varphi_n = \frac{360^\circ}{n} = \frac{2\pi}{n}$ вокруг этой оси, и ничего не поменяется! Что же это за ось? Фокус в том, что мы тут выходим из рамок конечных и дискретных групп симметрии и упираемся в бесконечные, и мало того, непрерывные группы, группы Ли. Тот факт, что повернуть мы можем на абсолютно любой угол, в т.ч. и бесконечно малый, привязывают к пределу $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n = 0$, и обозначают эту ось как C_∞ .

Для линейных молекул возможно реализовать всего лишь две группы симметрии, см. рис. 6.1). Очевидно, что кроме оси C_∞ всегда будут присутствовать бесконечное число плоскостей симметрии σ_v , в которых лежит ось C_∞ . Поэтому минимальной симметрией линейных молекул (типа двухатомных гетероядерных, как HF) является группа $C_{\infty v}$. Но, например в случае гомоядерных молекул, у нас появляются три дополнительных типа элементов симметрии (см. на картинку H_2):

- плоскость σ_h , идущая перпендикулярно C_∞ ,
- бесконечно много побочных осей C_2 , проходящих через центр масс и лежащих в σ_h ,
- центр инверсии i .

В связи с этим, эта группа будет называться $D_{\infty h}$.

6.1.3.4. Алгоритм определения обозначения по Шёнфлису группы симметрии

Всё сказанное выше о том, по каким правилам надо называть группы симметрии в соответствии с номенклатурой Шёнфлиса, можно свести к простому алгоритму. Это не единственный подобный алгоритм, но для знакомства с теорией симметрии вполне хватит. Он приведён на рис. 6.11.

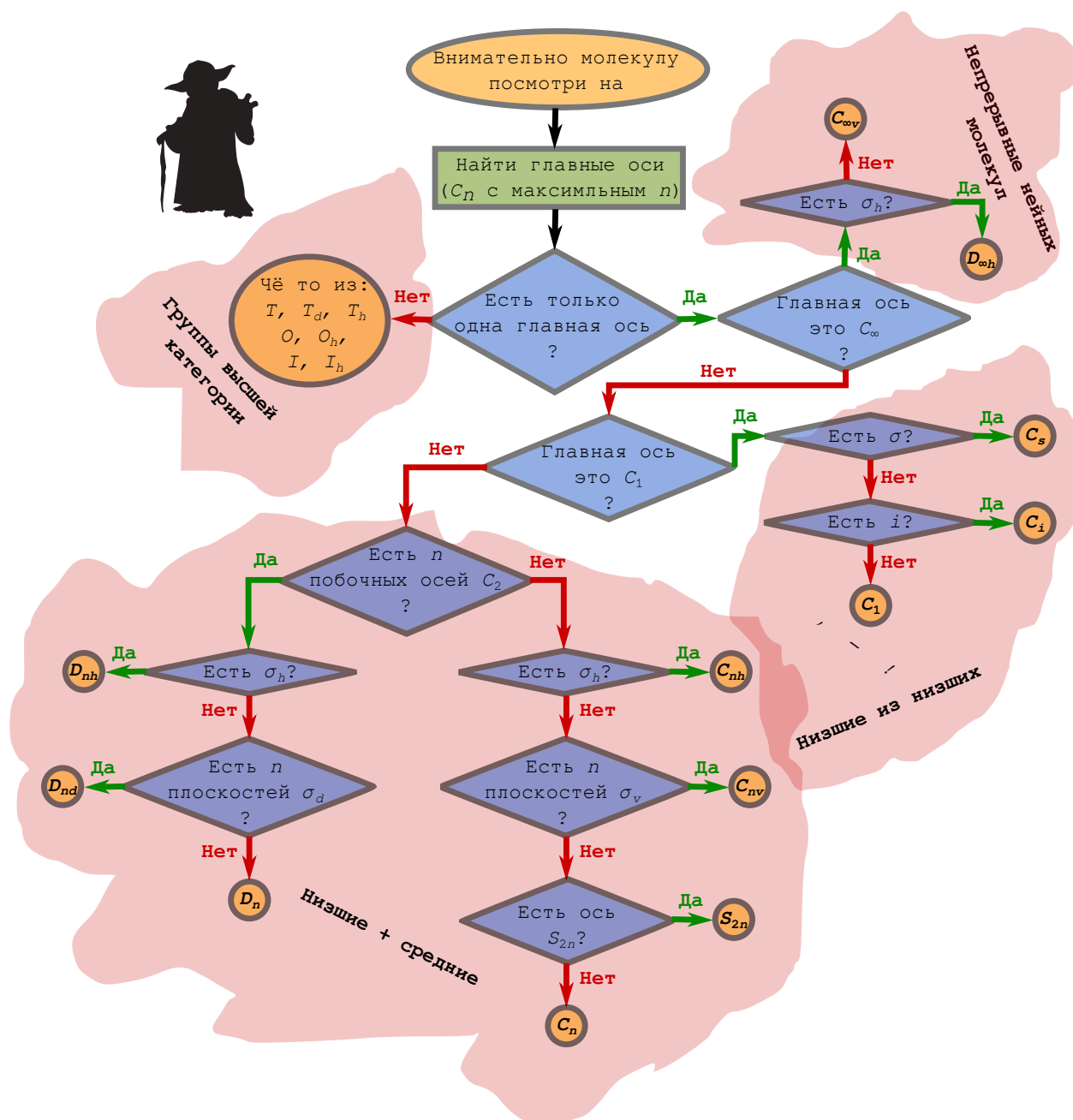


Рис. 6.11 Алгоритм определения названия группы симметрии по Шёнфлису.

6.2. Немного о теории представлений групп

Link it to the world

Link it to yourself

*Завет Церкви Св. Симметрии о
применении Теории Групп ко Всему
сущему*

6.2.1. Что такое представление группы?

Мы немножечко погрузились в теорию групп и в теорию симметрии. Теперь бы извлечь из этого пользу. Теория групп – это (в некотором смысле) сферический конь в вакууме. Можно строить абстрактные группы, таблицы умножения, находить интересные у них свойства и т.д. и т.п. Но эти группы могут иметь различные конкретные реализации. Например, группу трансляционных сдвигов в кристалле можно представлять как реализацию симметрии конкретной физической системы, а можно о ней думать как о множестве целых чисел \mathbb{Z} , где операция умножения – это сложение, а групповая единица – это ноль. Или группу циклических перестановок трех чисел можно воспринимать как группу вращений треугольника в плоскости.²³

Подобная свободное отношение к тому, как именно реализуется конкретная группа можно выразить математически понятием “изоморфизм”. Изоморфизм – это взаимнооднозначное отображение группы \mathfrak{G} в группу \mathfrak{H} и наоборот ($\mathfrak{G} \leftrightarrow \mathfrak{H}$)²⁴ так, что между элементами сохраняется операция умножения: если $g_1 \rightarrow h_1$ и $g_2 \rightarrow h_2$, то $g_1 g_2 \rightarrow h_1 h_2$, и наоборот.²⁵ Если две группы изоморфны, то у них вся групповая алгебра та же самая, а значит не имеет значения где её изучать. А значит две изоморфные группы – это одна и та же группа, просто под разными масками.

Но от того, что мы поняли, что групп существует существенно меньше, чем нам казалось²⁶ нашего счастья не прибавилось.

²³Этот пример – отсылка к теореме Кэли, которая говорит, что любую конечную группу можно рассматривать как подгруппу группы перестановок чисел.

²⁴Каждому элементу $g \in \mathfrak{G}$ сопоставляется элемент $h \in \mathfrak{H}$, и тоже самое в обратную сторону.

²⁵Иными словами, мы переименовали каждый элемент в соответствии с тем, что мы изучаем, а потом требуем, чтобы таблица умножения (т.е. отношения между всеми элементами) оставалась той же самой, вне зависимости от того, какими именно обозначениями элементов мы пользуемся.

²⁶Многие группы симметрии под разными названиями являются на деле одной и той же группой. Пару изоморфных групп, например, составляют C_{2v} и C_{2h} . К сожалению, задача об установлении изоморфизма групп является NP-полной. Т.е. с чистого листа узнать изоморфны ли две группы одинакового размера друг другу можно или по Божественному откровению, или по своей гениальности, или полным перебором

И тут нам на помощь приходит **представление группы**. Большинство интересующих нас физических наблюдаемых, параметров и т.д. существуют или как вектора в линейном пространстве, или как матрицы, которые как-то преобразуют одни вектора физических величин в другие. А почему бы не попробовать мыслить группы симметрии, которые описывают всякие инварианты системы, в терминах линейной алгебры? Поскольку группы требуют операции умножения, то вектора не подходят для того, чтобы являться тем, куда отображают группы. А вот квадратные невырожденные матрицы²⁷ (со всей своей некоммутативностью) очень хорошо для этого подходят. По своей сути, операции симметрии – это операции издевательства над пространством, которое у нас тоже линейное, и составлено из функций/чисел из \mathbb{R} или \mathbb{C} . А это делают унитарные матрицы²⁸. Поэтому под представлением понимают отображение группы в квадратные матрицы размером $N \times N$. Но тут не всё так просто, это изображение совершенно не обязательно должно быть изоморфизмом. Мы вольны выбирать себе размер матриц, и можем взять, например, $N = 1$. Унитарные матрицы размера 1×1 – это просто скаляр, а требование $|\det(\mathcal{A})| = 1$ даёт только два варианта возможных матриц – $\mathcal{A} = \pm 1$. Т.е. если взять группу, состоящую из более, чем двух элементов, то изоморфизма не построить. И что тогда выкидывать симметрию на помойку, если для групп симметрии из более, чем 2х элементов мы ничего не можем сказать полезного для скаляров?

К счастью нет, нам всего лишь нужно ослабить конструкцию изоморфизма до т.н. гомоморфизма. Это тоже отображение одной группы \mathfrak{G} в другую группу \mathfrak{H} , при котором сохраняются результаты операции умножения ($g_1, g_2 \in \mathfrak{G}$, $h_1, h_2 \in \mathfrak{H} : g_i \rightarrow h_i (i = 1, 2) \Rightarrow g_1 g_2 \rightarrow h_1 h_2$). Но тут мы упустили требование взаимной однозначности: в обратную сторону развернуть эту конструкцию не всегда можно. Это приводит к тому, что некоторые из элементов $g \in \mathfrak{G}$ могут отображаться в один и тот же элемент $h \in \mathfrak{H}$, поэтому обратное восстановление группы \mathfrak{G} из \mathfrak{H} может оказаться невозможным из-за потерянной информации о структуре группы: мы могли слишком сильно “за-

всех возможных отображений одной группы в другую, более эффективного алгоритма нет (см. например [Бокуть and Кукин \[1987\]](#)).

²⁷Матрицы, у которых все вектора-строки/вектора-столбцы линейно независимы, или, что эквивалентно, те матрицы, чей определитель не равен нулю.

²⁸Матрицы \mathcal{A} , составленные из действительных/комплексных чисел, с $|\det(\mathcal{A})| = 1$. Это обобщение ортогональных матриц, т.е. матриц поворотов/отражений на комплексный случай. Характеризуются они свойством $\mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U}^{-1}$.

архивировать” группу \mathfrak{G} .²⁹ Т.е. при построении представления группы³⁰ мы хотим, чтобы это отображение оказалось гомоморфизмом.

Конкретный вид матриц зависит от вида линейного пространства. Если мы произведём поворот этого базиса при помощи некоторого унитарного преобразования \mathcal{U} , то получим матрицы нового вида, но связанные со старыми преобразованием $\mathcal{A}' = \mathcal{U}\mathcal{A}\mathcal{U}^\dagger$. Все алгебраические свойства при этом останутся теми же.³¹ Несмотря на то, что мы и так сократили варианты матриц, в которые можем отображать группу, до унитарных матриц, так теперь у нас всё равно есть некоторая степень неопределённости: получающиеся представления определены с точностью до унитарного преобразования. Поэтому чтобы работать с представлениями в общем смысле, стоит поискать некоторую характеристику матриц, не зависящую от унитарных преобразований линейного пространства. Подобной, например, является след матрицы:

$$\mathrm{tr}(\mathcal{A}) = \mathrm{tr} \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{NN} \end{pmatrix} = \sum_{n=1}^N A_{nn} ,$$

т.е. сумма всех диагональных элементов.³² Для следа матрицы выполняется свойство $\mathrm{tr}(\mathcal{U}\mathcal{A}\mathcal{U}^\dagger) = \mathrm{tr}(\mathcal{A})$.

Поскольку вариантов унитарных матриц не так уж и много, для некоторых из матриц нашего представления³³ будут совпадать следы. Вся группа разбивается на не пересекающиеся классы таких вот элементов, и называются эти классы элементов группы **классами сопряжённых элементов**. Например, единичный элемент группы всегда формирует класс, состоящий только из себя любимого.³⁴ След матрицы, представляющий из себя её характеристику, в теории представлений групп называют **характером** элемента/класса сопряжённых элементов. И обозначать мы его будем как χ :

²⁹А могли и не сделать такого, тогда у нас будет изоморфизм, который, очевидно, частный случай гомоморфизма.

³⁰Ещё раз проговорим: отображения группы \mathfrak{G} в унитарные матрицы $N \times N$, являющиеся преобразованиями линейного N -мерного пространства.

³¹Доказать это элементарно просто: $\mathcal{A}'\mathcal{B}' = \mathcal{U}\mathcal{A} \overbrace{\mathcal{U}^\dagger \mathcal{U}}^{\mathcal{E}} \mathcal{B}\mathcal{U}^\dagger = \mathcal{U}(\mathcal{A}\mathcal{B})\mathcal{U}^\dagger$, т.е. результат $\mathcal{A}\mathcal{B}$ отображается в произведение $\mathcal{A}'\mathcal{B}'$ тем же самым способом, что и его составные куски.

³² tr от англ. “trace”, в русской традиции существует и альтернативное, немецкое обозначение следа: “sp” ($\mathrm{tr}(\mathcal{A}) = \mathrm{sp}(\mathcal{A})$), от немецкого слова “spur” (шпур), тоже обозначающего след.

³³Для всех пар $a, b \in \mathfrak{G}$ у которых выполняется свойство $ac = cb$, где $c \in \mathfrak{G}$. Такие пары называются парами сопряжённых элементов.

³⁴Очевидно из определения сопряжённого элемента, т.к. $eg = ge = g$.

$g \in \mathfrak{G}$, $g \rightarrow \mathbf{A} : \chi(g) = \text{tr}(\mathcal{A})$. Вот, вроде немного с базовыми определениями разобрались, можем идти дальше.

6.2.2. Неприводимые представления

Вот мы и подошли к одному из центральных понятий прикладной теории симметрии. Оказывается, что представления можно “подробить” на маленькие (или не очень маленькие), но элементарные составные кирпичики, называемые неприводимыми представлениями.³⁵ Представим себе: мы построили представление нашей группы, т.е. каждому элементу $g \in \mathfrak{G}$ сопоставили свою матрицу

$$\mathcal{A}(g) = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ \cdots & A_{ij}(g) & \cdots \\ & \vdots & \end{pmatrix}_{N \times N}.$$

Размер этих матриц $N \times N$, что то же самое, что и $\dim(\Gamma) = N$ (размерность линейного пространства³⁶ Γ , над которым определены эти матрицы) – это т.н. размерность представления. И да, несмотря на то, что представление – это матрицы, к ним обращаются как к линейным пространствам, над которыми эти матрицы определены.

Если мы ко всем матрицам представления³⁷ применим одно и то же унитарное преобразование, то мы получим с виду другое, но на самом деле то же самое представление. Просто его матрицы будут состоять из других чисел, но таблица умножения матриц останется неизменной. Так вот, замечательный факт заключается в том, что всегда существует такое преобразование, которое приводит все матрицы представления к блочно-диагональному виду:

$$\mathcal{A}(g) \xrightarrow{\mathcal{U}} \mathcal{A}'(g) = \mathcal{U} \mathcal{A} \mathcal{U}^\dagger = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 & \mathcal{O} & \mathcal{O} & \cdots & \mathcal{O} \\ \mathcal{O} & \mathcal{A}_2 & \mathcal{O} & \cdots & \mathcal{O} \\ \mathcal{O} & \mathcal{O} & \mathcal{A}_3 & \cdots & \mathcal{O} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \mathcal{O} & \mathcal{O} & \mathcal{O} & \cdots & \mathcal{A}_K \end{pmatrix},$$

т.е. где на диагонали будут стоять квадратные матрицы \mathcal{A}_k разного размера,

³⁵Про “элементарные кирпичики” не просто так пошла речь. Все истинно элементарные частицы на самом деле отождествляются с неприводимыми представлениями групп симметрии (правда, групп Ли, но не суть).

³⁶Количество элементов в базисе.

³⁷Или что эквивалентно, к базису линейного пространства, над которым определены эти матрицы.

вне этих блоков всё остальное будет нулями.³⁸ Это представление всех интересующих нас матриц в таком виде эквивалентно тому, что наше изначальное линейное пространство Γ , над которым и орудовали наши матрицы, мы разбили на сумму линейных подпространств³⁹ Γ_k ($\Gamma = \bigoplus_{k=1}^K \Gamma_k$), над каждым из которых теперь орудуют свои собственные “осколочки” \mathcal{A}_k изначальных матриц \mathcal{A} . Но, фишка в том, что если мы попытаемся тем же образом одновременно “подробить” все кусочки $\mathcal{A}_k(g)$ для каждого из элементов группы $g \in \mathfrak{G}$ до ещё меньшего размера блоков, то не факт, что у нас это получится. Если такое сделать окажется в принципе невозможно, то это означает, что мы наткнулись на одно из **неприводимых представлений**. Эти представления очень крутые и особенные: они являются строительными блоками для всех остальных представлений группы. Различных неприводимых представлений⁴⁰ у конечных групп – конечное число.⁴¹ Они могут иметь разные размерности, иметь разный вид, но набор неприводимых представлений – уникальная штука для каждой группы. Т.е. какое бы представление мы не взяли, его можно рассматривать как сумму неприводимых представлений. В этой терминологии подразумевается, что представления – это линейное пространство на котором определены матрицы + конкретные матрицы.⁴²

Поскольку матрицы внутри неприводимых представлений можно крутить туды-сюды, обратимся к характеристам⁴³ представлений. Очевидно, что суммарный след нашего большого, приводимого представления $g \rightarrow \mathcal{A} : \chi(g) = \sum_i A_{ii}$ будет являться суммой характеров неприводимых представлений:

$$\chi(g) = \sum_i A_{ii} = \sum_{k=1}^K \sum_{i_k} A_{i_k i_k} \chi_k(g) = \sum_{k=1}^K \chi_k(g) .$$

И вот характеры представлений становятся существенно более важными игроками, чем сами матрицы эти представления реализующие, ибо матрицы изменчивы, а характер – он твёрд, и поэтому постоянен.

³⁸Естественно, сюда включается случай, когда наша матрица $\mathcal{A} = \mathcal{A}_1$, т.е. она сама и есть неделимый кусок. Тогда нас устроит любое унитарное преобразование.

³⁹Такая сумма – это очень простая конструкция. В каждом из пространств у нас есть вектор $\mathbf{r}_k \in \Gamma_k$. А вектор же суммы подпространств – это просто монстр Франкенштейна, $\Gamma \ni \mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_k)^+$. То, как выглядят в этом случае операторы, мы уже поняли (блочно-диагонально).

⁴⁰Т.е. не переводящиеся друг в друга каким-то унитарным преобразованием.

⁴¹Конкретно, для группы \mathfrak{G} размером $|\mathfrak{G}| < \infty$ сумма квадратов всех размерностей неприводимых представлений $\sum_{i=1}^N (\dim(\Gamma_i))^2 = |\mathfrak{G}|$. Очевидно, что бесконечно много неприводимых представлений данная формула запрещает.

⁴²Пространствам – суммы, матрицам – блочно-диагональный вид. Вперёд, Товарищи!

⁴³Как мы помним, это – следы матриц.

Теперь ещё раз вернёмся к изначальной задаче: у нас есть некоторые физические величины, которые по совместительству являются, например, линейными пространствами, на которых можно построить представления группы симметрии (приводимые, если нам не повезло). И вот, нам бы найти комбинации, которые бы как можно лучше отражали симметрию системы. Возможно, такие комбинации будут иметь какой-то глубокий сакральный смысл.

И они будут, если мы разложим наше приводимое представление по неприводимым представлениям группы симметрии. А как это сделать? Для подобного придумали конструкцию, являющуюся скалярным произведением представлений:⁴⁴

$$(\Gamma_a, \Gamma_b) = \frac{1}{|\mathfrak{G}|} \sum_{g \in \mathfrak{G}} \chi_{\Gamma_a}^*(g) \cdot \chi_{\Gamma_b}(g) . \quad (6.1)$$

Т.е. каждый элемент является как бы ортом (базисным вектором), а характер этого элемента $\chi_{\Gamma}(g)$ в представлении Γ – как бы проекцией общего вектора на этот орт. Таким образом мы можем проецировать два⁴⁵ представления друг на друга. От обычного скалярного произведения данная конструкция отличается тем, что результат в случае (не)приводимого и неприводимого представлений может принимать только целые неотрицательные значения.⁴⁶ И теперь, если мы хотим узнать из каких элементарных блоков (неприводимых представлений) построено то, с чем мы имеем дело, то надо всего-то посчитать скалярное произведение нашего нечто с неприводимыми представлениями. Полученные значения и будут говорить, сколько кирпичиков каждого рода содержится в конечном приводимом представлении.

6.2.3. Проекторы на представления

Раз теперь мы хоть как-то разобрались с тем, как узнать из каких неприводимых представлений состоят интересующие нас физические объекты, мы можем попытаться преобразовать их к чему-то хорошо согласованному со свойствами симметрии. Тут нам на помощь придёт конструкция под названием “проектор”. Он действует так: из линейного пространства, в котором существует приводимое представление, он откусывает направления, соответствующие нужному представлению. Если подействовать на все вектора про-

⁴⁴Очевидно, поскольку у каждого класса сопряжённых элементов $\in \mathfrak{G}_i \subseteq \mathfrak{G}$ характеры одинаковы, то эту сумму можно переписать как сумму по классам сопряжённых элементов: $(\Gamma_a, \Gamma_b) = \frac{1}{|\mathfrak{G}|} \sum_i N_i \sum_{g_i \in \mathfrak{G}_i} \chi_{\Gamma_a}^*(g_i) \cdot \chi_{\Gamma_b}(g_i)$, где N_i – число элементов в i -м классе сопряжённых элементов.

⁴⁵Не важно приводимых или неприводимых.

⁴⁶Т.к. это количество пространств-строительных кирпичиков, из которых складывается другое пространство. Из кусочков пространств ничего дельного здесь не строится.

странства, в котором находится изначальное представление, на выходе у нас останется только подпространство, соответствующее тому представлению, на которое всё проецируется. Сам проектор на представление Γ группы \mathfrak{G} даётся следующей формулой:

$$\text{Pr}_\Gamma = \frac{\dim(\Gamma)}{|\mathfrak{G}|} \sum_{g \in \mathfrak{G}} \chi_\Gamma(g) \hat{g}, \quad (6.2)$$

где \hat{g} обозначает результат применения элемента симметрии g нашу систему.

6.3. Правило обращения интегралов в ноль

*You know that I don't want you
And I never did
I don't want you
And I never will*

*Послание Церкви Св. Симметрии к
~~неверным~~ неполносимметричным
представлениям*

Расписывать абстракцию, подобной описанной выше, ещё подробнее, имхо, особо смысла не имеет. Поэтому перейдём к более насущным вопросам: а что это собственно означает для молекулярных систем?

Для этого обратимся к важной проблеме. Пусть у нас есть интеграл вида $\langle f, f' \rangle$, где функция f преобразуется по представлению Γ_f , а f' – по $\Gamma_{f'}$.⁴⁷ Вопрос: можно ли исходя из этих данных что-то сказать о значении этого интеграла? Оказывается, что можно! Тут, правда, мы не будем вдаваться сильно в вопрос как именно это работает (впрочем, и в предыдущих разделах мы тоже не сильно вдавались). Поэтому получится, как в Гарри Поттере: что такое магия, как и почему она работает – мы не узнаем, зато выучим заклинания, которые помогут нам делать крутые штуки при помощи магии. В данном случае **теория симметрии = магия**.

В подынтегральном выражении $\langle f, f' \rangle = \int f^* \cdot f' d\mathbf{x}$ стоит новая функция – произведение $f^* f'$. Очевидно, что она тоже будет преобразовываться

⁴⁷ Даже если функции f и f' – несимметризованные (т.е. представляют из себя жуткую мешанину функций разной симметрии), то действуя проекторами на интересующие представления можно представить их как линейные комбинации симметризованных функций $f = \sum_k c_k f_k$ и $f' = \sum_{k'} c_{k'} f'_{k'}$, а изначальный интеграл тогда переписется как сумма $\langle f, f' \rangle = \sum_k \sum_{k'} c_k^* c_{k'} \langle f_k, f'_{k'} \rangle$. И вот уже $\langle f_k, f'_{k'} \rangle$ будут удовлетворять поставленному условию.

по какому-то представлению. Это будет не обязательно Γ_f или $\Gamma_{f'}$, но какое же? Ответ покажется очевидным, но не менее непонятным: $f^* \cdot f'$ будет преобразовываться по представлению $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$, т.н. прямому произведению представлений Γ_f и $\Gamma_{f'}$. Рассматривать эту конструкцию подробнее мы не станем, ответим только на насущный вопрос: как привести⁴⁸ $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$? Исходя из наших формул для скалярных произведений и проекторов, нам нужно знать характер $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$. А он оказывается очень просто вычисляется:

$$\chi_{\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}}(g) = \chi_{\Gamma_f}^*(g) \cdot \chi_{\Gamma_{f'}}^*(g), \quad (6.3)$$

поэтому зная $\chi_{\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}}$, мы легко применим формулу скалярного произведения 6.1 и получим разложение $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'} = \bigoplus_{i=0}^N n_i \Gamma_i$, где Γ_i – это неприводимые представления нашей группы симметрии, а $n_i = (\Gamma_i, \Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}) = 0, 1, 2, \dots$. Среди всех неприводимых представлений у абсолютно любой группы симметрии всегда найдётся т.н. полносимметричное неприводимое представление (назовём его Γ_0). Каждый элемент $g \rightarrow 1$ (в матрицу 1×1 , равную 1). Поэтому $\chi_{\Gamma_0}(g) = 1 \ \forall g \in \mathfrak{G}$. Все остальные представления всех размерностей называются ~~нененененными~~ неполносимметричными.

Так вот, весёлый факт состоит в следующем: если в представлении $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$ не содержится полносимметричного представления (обозначается как $\Gamma_0 \notin \Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$),⁴⁹ то интеграл $\langle f, g \rangle = 0$. Это утверждение называется правилом обращения интеграла в ноль, и оно является важным следствием теоремы Вигнера-Эккарта, которую мы не будем трогать. Но попробуем продемонстрировать почему это так. Дело в том, что разложение $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$ по неприводимым представлениям, является эквивалентным разложению функции $f^* f'$ в сумму функций различной симметрии.⁵⁰ Тогда наш интеграл как бы разбивается на интегралы от функций разной симметрии. И вот фишка в том, что от неполносимметричных функций (преобразующихся не по полносимметричному представлению) остаётся только дырка от бублика: значения функций в разных областях “гасят” друг друга (см. для иллюстрации рис. 6.12), а в полносимметричном случае такого не происходит.

Заметим, что в случае $\Gamma_0 \in \Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$ про этот интеграл ничего определённого сказать нельзя, но нулём ему быть никто не запрещает. Т.е. рассмотренное правило является только **достаточным** условием для $\langle f, g \rangle = 0$.

Это правило, само собой, распространяется и на другие случаи. Например,

⁴⁸Т.е. разложить прямую сумму неприводимых представлений

⁴⁹это означает, что в разложении $\Gamma_f \otimes \Gamma_{f'} = \bigoplus_{i=0}^N n_i \Gamma_i$ значение $n_0 = (\Gamma_0, \Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}) = 0$.

⁵⁰Например, при помощи проекторов.

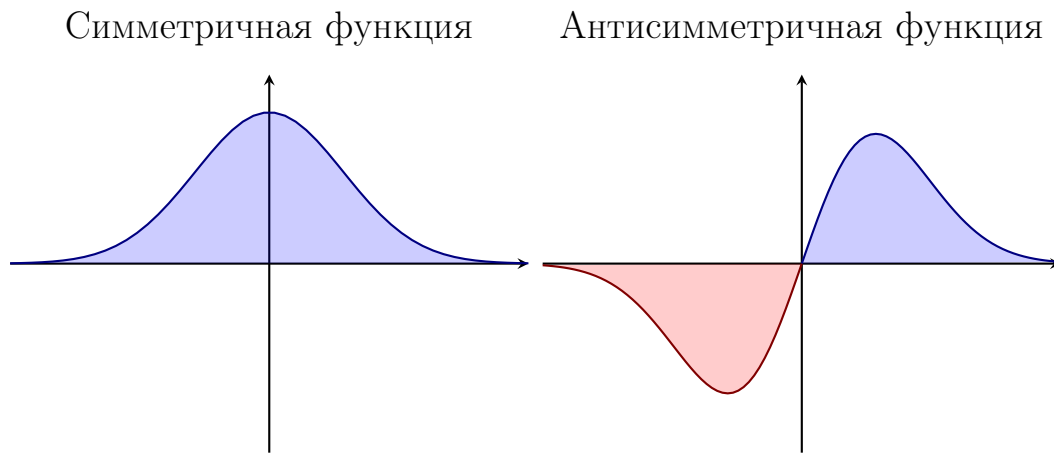


Рис. 6.12 Иллюстрация к правилу обращения интеграла в ноль. Симметричная vs. антисимметричные 1D-функции (относительно инверсии/отражения/поворота вокруг $x = 0$). При интегрировании второй, значения функции в областях $x < 0$ и $x > 0$ погасят друг друга.

в случае интеграла вида $\langle f, \hat{O}f' \rangle$,⁵¹ где \hat{O} преобразуется по представлению $\Gamma_{\mathcal{O}}$ для $\langle f, \hat{O}f' \rangle = 0$ достаточно, чтобы $\Gamma_0 \notin \Gamma_f \otimes \Gamma_{\mathcal{O}} \otimes \Gamma_{f'}$.⁵²

Частным случаем этого интеграла является $\hat{O} = \hat{H}$, т.е. $\langle f, \hat{H}f' \rangle$. И вот здесь есть ооочень важное замечание: гамильтониан системы \hat{H} **всегда преобразуется по полносимметричному неприводимому представлению симметрии системы!**⁵³ А дальше просто: поскольку $\Gamma_0 \otimes \Gamma = \Gamma$ для $\forall \Gamma$, то $\Gamma_f \otimes \Gamma_0 \otimes \Gamma_{f'} = \Gamma_f \otimes \Gamma_{f'}$, и задача сводится к рассмотренной выше.

Удивительно, но и для производных это правило тоже работает. Например, мы можем точно сказать, что

$$\frac{\partial A}{\partial b} = 0, \text{ если } \Gamma_0 \notin \Gamma_A \otimes \Gamma_b, \text{ , } A \in \Gamma_A, b \in \Gamma_b, .$$

Короче, правило крутое, и оно нам очень пригодится.

⁵¹Из этого интеграла, например, растут ноги у правил отбора в спектроскопии.

⁵²Соответствующий характер высчитывается последовательным применением уравнения 6.3.

⁵³Если это не выполняется, то это автоматически означает наличие косяка в постановке задачи.

6.4. Ядерные движения как представления групп симметрии

*Take off your disguise
I know that underneath
It's me*

*Послание Церкви Св. Теории
Симметрии к движениям ядер*

Рассмотрим молекулу в неподвижной системе отсчёта, связанной с внешним наблюдателем. Разместим молекулу так, чтобы начало отсчёта совпадало с центром масс молекулы. Как ни странно, центр масс молекулы всегда совпадает с той точкой, которую оставляет неподвижной точечная группа симметрии молекулы. Это точка, через которую проходит каждый элемент симметрии.

Молекула в тот самый непосредственный момент, когда мы произвели это совмещение, имеет некоторую симметрию. И вот

- $3N$ -мерное⁵⁴ пространство смещений всех атомов,
- 3-мерное пространство смещений центра масс молекулы,
- 3-мерное⁵⁵ пространство вращений молекулы как целого,
- $3N - 6$ -мерное⁵⁶ пространство колебательных смещений ядер внутри молекулы,

всё это можно рассматривать как пространства, реализующие конкретные и физически осмысленные представления группы симметрии молекулы.⁵⁷ На самом деле как представления можно рассматривать и само $3N$ -мерное пространство, в котором даны координаты всех атомов, но это особо не интересно.⁵⁸ Сами координаты при этом представлением ни в коем случае не являются.

⁵⁴ N здесь – это число атомов

⁵⁵2-мерное для линейных молекул

⁵⁶ $3N - 5$ -мерное для линейных молекул

⁵⁷Это те самые смещения, к которым мы зывали в разделе 1.2..

⁵⁸Хотя, конечно же, это тоже используется для разных приложений, например на основе этого представления можно собрать, например, компактное представление больших, но очень симметричных систем, например, высших фуллеренов. Например, фуллерен C_{560} из (КЭП) 560 атомов, имеющий симметрию I_h , может быть компактно записан через координаты только шести уникальных атомов. Не говоря уже о кристаллографии, но там, правда, уже не точечные группы симметрии.

ся, поскольку это не пространства, а фиксированные вектора в $3N$ пространстве всевозможных координат.

Эти представления в общем случае должны быть приводимыми, и, наверное, раскладывая их по неприводимым, мы сможем получить какие-то нинтяки содержательные выводы. Поэтому решим важную задачу о поиске характеров для представлений, реализуемых как смещения ядер в молекуле.

6.4.1. Симметрия поступательного движения центра масс

Начнём с самого простого: трансляционных смещений центра масс. Очевидно, это 3D вектор $\delta\mathbf{R}_{\text{tr}}$ ⁵⁹. В случае точечных групп симметрии в один класс сопряжённых элементов попадают только однотипные элементы симметрии. Поэтому, нам достаточно найти представления и их характеры для самых основных преобразований симметрии (C_n , S_n , в частности $E = C_1$, $\sigma = S_1$, $i = S_2$) и всё будет зашибись. Начнём, пожалуй.

- Единичный элемент $E = C_1$. Мы ничего не сделали с системой, значит вектор должен остаться тем же. Т.е. $\delta\mathbf{R}'_{\text{tr}} = \overset{(\text{tr})}{1}\delta\mathbf{R}_{\text{tr}} = \delta\mathbf{R}_{\text{tr}}$. Очевидно, что такой фокус позволяет организовать единичная матрица 3×3 ($\overset{(\text{tr})}{1} = \mathcal{E}$). Характер единичного элемента в трансляционном представлении тогда:

$$\chi_{\text{tr}}(E) = \text{tr } \mathcal{E} = \text{tr} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 3 .$$

В абсолютно всех Вселенных, Мёрти, случаях единичный элемент группы представляется как единичная матрица размерности представления, и значит, что характер единичного элемента – это тупо размерность соответствующего представления. Всегда. И точка!

- Следующим по сложности для рассмотрения элемент симметрии – это инверсия ($i = S_2$). При инверсии всё “выворачивается” в противоположную сторону, т.е. $\delta\mathbf{R}'_{\text{tr}} = -\delta\mathbf{R}_{\text{tr}} = \underbrace{-\mathcal{E}}_{\mathcal{S}_2^{(\text{tr})}} \delta\mathbf{R}_{\text{tr}}$, иными словами матрица, представляющая инверсию в трансляционном представлении – это $\mathcal{S}_2^{(\text{tr})} = -\mathcal{E}$. Характер в этом случае:

$$\chi_{\text{tr}}(i) = \text{tr } \mathcal{S}_2^{(\text{tr})} = -\text{tr } \mathcal{E} = -3 .$$

⁵⁹В старых обозначениях раздела 1.2. – это $\delta\mathbf{R}_0$.

- Плоскость симметрии $\sigma = S_1$ (для удобства можно подглядывать на рис. 6.4). Тут нам от ориентации этой плоскости в пространстве уже не отвертеться. К счастью, характер элементов = след матриц не меняется при ортогональных преобразованиях, так что мы можем посчитать его в любой удобной для нас ориентации. Поэтому совместим эту плоскость с плоскостью xOy . Что тогда будет делать она с произвольным вектором $\delta \mathbf{R}_{\text{tr}} = \begin{pmatrix} \delta x_{\text{tr}} \\ \delta y_{\text{tr}} \\ \delta z_{\text{tr}} \end{pmatrix}$? А очень просто: она его превратит в $\delta \mathbf{R}'_{\text{tr}} = \begin{pmatrix} \delta x_{\text{tr}} \\ \delta y_{\text{tr}} \\ -\delta z_{\text{tr}} \end{pmatrix} = \mathcal{S}_1^{(\text{tr})} \delta \mathbf{R}_{\text{tr}}$. Очевидно, что такое под силу матрице

$$\mathcal{S}_1^{(\text{tr})} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

Тогда искомый характер для плоскости симметрии:

$$\chi_{\text{tr}}(\sigma) = \text{tr } \mathcal{S}_1^{(\text{tr})} = \text{tr } \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = 1 .$$

- Поворотная ось n -го порядка (C_n). Итак, если мы совместим ось вращения n -го порядка с осью z , то в итоге матричное представление этого элемента будет:⁶⁰

$$\mathcal{C}_n^{(\text{tr})} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

В этом случае характер элемента C_n в трансляционном представлении – это:

$$\chi_{\text{tr}}(C_n) = \text{tr } \mathcal{C}_n^{(\text{tr})} = \text{tr } \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + 1 .$$

- Зеркально-поворотная ось n -го порядка (S_n). Тут мы ~~еще~~терим смухлюем. Как мы помним, представление – это гомоморфизм. А значит, что если $S_n = C_n \sigma_h$, то то же должно выполняться $\mathcal{S}_n^{(\text{tr})} = \mathcal{C}_n^{(\text{tr})} \mathcal{S}_1^{(\text{tr})}$. А поскольку матрицы представлений элементов $C_n \rightarrow \mathcal{C}_n^{(\text{tr})}$ и $\sigma \rightarrow \mathcal{S}_1^{(\text{tr})}$, то

⁶⁰Это было в первой книге.

посчитать $\mathcal{S}_n^{(\text{tr})} \leftarrow S_n$ труда не составит:

$$\mathcal{S}_n^{(\text{tr})} = \overbrace{\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}^{(\mathcal{C}_n^{(\text{tr})})^\dagger} \cdot \overbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}}^{\mathcal{S}_1^{(\text{tr})}} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

И характер этого элемента будет:

$$\chi_{\text{tr}}(S_n) = \text{tr } \mathcal{S}_n^{(\text{tr})} = \text{tr} \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) - 1$$

Таблица 6.1 *Характеры трансляционного представления (всех возможных сдвигов центра масс молекулы).*

	E	i	σ	C_n	S_n
Γ_{tr}	3	-3	1	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + 1$	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) - 1$

Вот мы и получили характеры всех возможных элементов симметрии. Оформим полученный результат в виде таблицы характеров (табл. 6.1). Они устроены следующим образом. В левом верхнем углу пишется наименование группы. Поскольку тут мы не привязывались к конкретной группе, то у нас там пусто. После него в верхней строчке перечисляются все классы сопряжённых элементов рассматриваемой группы симметрии (конечно же, начиная с единичного элемента). В качестве обозначения класса приводится число элементов в нём, единица пишется опционально, и один из элементов этого класса. А в следующих строчках содержатся характеры представлений: первый столбец – наименование представления, а после него – значения характеров для каждого класса сопряжённых элементов.

6.4.2. Симметрия вращения молекулы как целого

Теперь бы нам надо проделать аналогичную процедуру с вращательным сдвигом молекулы $\delta \mathbf{R}_{\text{rot}}$, который, как мы помним из раздела 1.2., мы можем параметризовать через моментальную ось вращения как

$$\delta \mathbf{R}_{\text{rot}} = [\delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{R}] ,$$

где \mathbf{R} – координаты рассматриваемого атома. Т.е. для каждого атома вращательный сдвиг будет свой, но преобразования симметрии у них будут общими. Этот сдвиг, как и всё пространство образуемое им и ему подобными, является не настоящим вектором, а т.н. аксиальным вектором = псевдовектором, из-за того, что у него другие свойства симметрии. Сейчас мы это покажем в явном виде. Полученный результат нам будет достаточно сравнить с результатом для поступательного представления Γ_{tr} , поскольку там мы имели дело с пространством обычных векторов такой же размерности ($\dim(\Gamma_{\text{tr}}) = \dim(\Gamma_{\text{rot}}) = 3$).

Раз уж вид преобразований аксиального вектора нам не известен, мы в любом случае должны будем привязаться к преобразованиям обычных векторов. Есть два пути как это осуществить.

1. $\delta\varphi$ и \mathbf{R} – это обычные векторы, поэтому мы можем преобразовать их при помощи уже известных нам матриц преобразований симметрии \mathcal{U} к векторам $\delta\varphi' = \mathcal{U}\delta\varphi$ и $\mathbf{R}' = \mathcal{U}\mathbf{R}$, после чего посчитать новый псевдовектор $\delta\mathbf{R}'_{\text{rot}} = [\delta\varphi' \times \mathbf{R}']$, а уже из него восстановить матрицу преобразования псевдовектора \mathcal{B} (т.е. $\delta\mathbf{R}'_{\text{rot}} = \mathcal{B}\delta\mathbf{R}_{\text{rot}}$).
2. Векторное произведение можно представить в виде $\delta\mathbf{R}_{\text{rot}} = [\delta\varphi \times \mathbf{R}] = \delta\varphi^\dagger \epsilon \mathbf{R}$, где ϵ – это псевдотензор Леви-Чивиты, который можно представить себе как вектор $\epsilon = (\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z)^\dagger$, составленный из матриц $\epsilon_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$, $\epsilon_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ и $\epsilon_z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$. Поскольку $\delta\mathbf{R}'_{\text{rot}} = [\delta\varphi' \times \mathbf{R}'] = [\mathcal{U}\delta\varphi \times \mathcal{U}\mathbf{R}] = \delta\varphi^\dagger \mathcal{U}^\dagger \epsilon \mathcal{U} \mathbf{R}$, то можно попробовать выразить преобразованный псевдотензор $\epsilon' = \mathcal{U}^\dagger \epsilon \mathcal{U} = (\mathcal{U}^\dagger \epsilon_x \mathcal{U}, \mathcal{U}^\dagger \epsilon_y \mathcal{U}, \mathcal{U}^\dagger \epsilon_z \mathcal{U})^\dagger$ как $\epsilon' = \mathcal{B}\epsilon$.

Поскольку второй путь требует больше абстракции и НЁХ, то пожалуй пойдёмка мы по первому пути. Хотя и более сложному, зато прямому и дуболомному. Все выражения для конкретных матриц мы выписывать не будем, поэтому при необходимости подсматриваем их в предыдущем разделе.

- Единичный элемент ($E = C_1$). Ну тут всё просто:

$$\delta\mathbf{R}'_{\text{rot}} = [\overbrace{C_1^{(\text{tr})}}^{\mathcal{E}} \delta\varphi \times \overbrace{C_1^{(\text{tr})}}^{\mathcal{E}} \mathbf{R}] = [\delta\varphi \times \mathbf{R}] = \delta\mathbf{R}_{\text{rot}} ,$$

значит матрица $C_1^{(\text{rot})} = \mathcal{E}$. Единичный элемент как был единичной

матрицей, так ей остался. И характер его, как и в случае трансляций, $\chi_{\text{rot}}(E) = 3$.

- Инверсия ($i = S_2$). Тут тоже не очень сложно:

$$\delta \mathbf{R}'_{\text{rot}} = [\overbrace{\mathcal{S}_2}^{-\mathcal{E}} \delta \boldsymbol{\varphi} \times \overbrace{\mathcal{S}_2}^{-\mathcal{E}} \mathbf{R}] = [-\delta \boldsymbol{\varphi} \times -\mathbf{R}] = [\delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{R}] = \delta \mathbf{R}_{\text{rot}} ,$$

и сразу же становится интересно. Оказывается, что под действием инверсии аксиальные вектора не меняются! Вот уже и разница появилась. Иными словами, искомая матрица преобразований – единичная ($\mathcal{S}_2^{(\text{rot})} = \mathcal{E}$), а характер $\chi_{\text{rot}}(i) = 3$.

- Зеркальная плоскость ($\sigma = S_1$). Тут уж нам не избежать расписывания всего в явном виде. Поэтому для начала узнаем, как выглядят компоненты псевдовектора $\delta \mathbf{R}_{\text{rot}}$.⁶¹

$$\delta \mathbf{R}_{\text{rot}} = [\delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{R}] = \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ \delta \varphi_x & \delta \varphi_y & \delta \varphi_z \\ X & Y & Z \end{pmatrix} =$$

(6.4)

$$= \mathbf{n}_x \cdot (\delta \varphi_y Z - \delta \varphi_z Y) + \mathbf{n}_y \cdot (\delta \varphi_z X - \delta \varphi_x Z) + \mathbf{n}_z \cdot (\delta \varphi_x Y - \delta \varphi_y X) =$$

(6.5)

$$= \begin{pmatrix} \delta \varphi_y Z - \delta \varphi_z Y \\ \delta \varphi_z X - \delta \varphi_x Z \\ \delta \varphi_x Y - \delta \varphi_y X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta X_{\text{rot}} \\ \delta Y_{\text{rot}} \\ \delta Z_{\text{rot}} \end{pmatrix} .$$

(6.6)

Теперь найдём то, во что этот псевдовектор превратится под действием плоскости симметрии:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{R}'_{\text{rot}} &= [\delta \boldsymbol{\varphi}' \times \mathbf{R}'] = [\mathcal{S}_1 \delta \boldsymbol{\varphi} \times \mathcal{S}_1 \mathbf{R}] = \\ &= \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ \delta \varphi_x & \delta \varphi_y & -\delta \varphi_z \\ X & Y & -Z \end{pmatrix} = \\ &= \mathbf{n}_x \cdot (\delta \varphi_y (-Z) - (-\delta \varphi_z) Y) + \mathbf{n}_y \cdot ((-\delta \varphi_z) X - \delta \varphi_x (-Z)) + \mathbf{n}_z \cdot (\delta \varphi_x Y - \delta \varphi_y X) = \\ &= -\mathbf{n}_x \cdot (\delta \varphi_y Z - \delta \varphi_z Y) - \mathbf{n}_y \cdot (\delta \varphi_z X - \delta \varphi_x Z) + \mathbf{n}_z \cdot (\delta \varphi_x Y - \delta \varphi_y X) = \end{aligned}$$

⁶¹ $\delta \boldsymbol{\varphi} = (\delta \varphi_x, \delta \varphi_y, \delta \varphi_z)^\dagger$, $\mathbf{R} = (X, Y, Z)^\dagger$

$$= \begin{pmatrix} -(\delta\varphi_y Z - \delta\varphi_z Y) \\ -(\delta\varphi_z X - \delta\varphi_x Z) \\ \delta\varphi_x Y - \delta\varphi_y X \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\delta X_{\text{rot}} \\ -\delta Y_{\text{rot}} \\ \delta Z_{\text{rot}} \end{pmatrix} . \quad (6.7)$$

А превращение

$$\delta\mathbf{R}_{\text{rot}} = (\delta X_{\text{rot}}, \delta Y_{\text{rot}}, \delta Z_{\text{rot}})^\dagger \rightarrow \delta\mathbf{R}'_{\text{rot}} = (-\delta X_{\text{rot}}, -\delta Y_{\text{rot}}, \delta Z_{\text{rot}})^\dagger$$

осуществляет матрица

$$\mathcal{S}_1^{(\text{rot})} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ,$$

и получающийся характер элемента σ во вращательном представлении — это

$$\chi_{\text{rot}}(\sigma) = \text{tr } \mathcal{S}_1^{(\text{rot})} = \text{tr} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = -1 .$$

- Поворотная ось n -го порядка (C_n).⁶² Для начала надо понять с какими векторами $\delta\varphi'$ и \mathbf{R}' мы имеем дело.

$$\begin{aligned} \delta\varphi' = C_n \delta\varphi &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\varphi_x \\ \delta\varphi_y \\ \delta\varphi_z \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta\varphi_x - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta\varphi_y \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta\varphi_x + \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta\varphi_y \\ \delta\varphi_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta\varphi'_x \\ \delta\varphi'_y \\ \delta\varphi'_z \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} \mathbf{R}' = C_n \mathbf{R} &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) X - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) X + \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} . \end{aligned}$$

А теперь приступим к векторному перемножению этих векторов:

⁶²Этот вывод будет самым гемморойным и самым разочаровывающим.

$$\begin{aligned}
\delta \mathbf{R}'_{\text{rot}} &= [\delta \boldsymbol{\varphi}' \times \mathbf{R}'] = \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ \delta \varphi'_x & \delta \varphi'_y & \delta \varphi'_z \\ X' & Y' & Z' \end{pmatrix} = \\
&= \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x & \delta \varphi_z \\ \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) X - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) X & Z \end{pmatrix} = \\
&= \mathbf{n}_x \cdot \left(\left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x \right) Z - \delta \varphi_z \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) X \right) \right) \\
&+ \mathbf{n}_y \cdot \left(\delta \varphi_z \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) X - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y \right) - \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y \right) Z \right) + \\
&+ \mathbf{n}_x \cdot \left(\left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y \right) \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) X \right) - \right. \\
&\quad \left. - \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y + \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x \right) \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) X - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) Y \right) \right) = \\
&= \mathbf{n}_x \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \cdot \overbrace{(\delta \varphi_y Z - \delta \varphi_z Y)}^{\delta \varphi_x} - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \cdot \overbrace{(\delta \varphi_z X - \delta \varphi_x Z)}^{\delta \varphi_y} \right) + \\
&+ \mathbf{n}_y \cdot \left(\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \cdot \overbrace{(\delta \varphi_y Z - \delta \varphi_z Y)}^{\delta \varphi_x} + \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \cdot \overbrace{(\delta \varphi_z X - \delta \varphi_x Z)}^{\delta \varphi_y} \right) + \\
&\quad + \mathbf{n}_z \cdot \underbrace{\left(\left(\cos^2\left(\frac{2\pi}{n}\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{n}\right) \right) \cdot \overbrace{(\delta \varphi_x Y - \delta \varphi_y X)}^{\delta \varphi_z} \right)}_1 + \\
&\quad + \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \cdot \underbrace{(\delta \varphi_x X - \delta \varphi_y Y + \delta \varphi_y Y - \delta \varphi_x X)}_0 = \\
&= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x - \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_x + \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) \delta \varphi_y \\ \delta \varphi_z \end{pmatrix} .
\end{aligned}$$

А подобное преобразование ($\delta \mathbf{R}_{\text{rot}} \rightarrow \delta \mathbf{R}'_{\text{rot}}$) осуществляется при помощи той же самой матрицы $\mathcal{C}_n^{(\text{tr})}$, т.е. $\mathcal{C}_n^{(\text{rot})} = \mathcal{C}_n^{(\text{tr})}$, и, как следствие,

$$\chi_{\text{rot}}(C_n) = \chi_{\text{tr}}(C_n) = 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + 1 .$$

- Зеркально поворотная ось S_n , с которой мы опять схлестнем:

$$\mathcal{S}_n = \mathcal{S}_{1h}^{(\text{rot})} \cdot \mathcal{C}_n^{(\text{rot})} =$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},
\end{aligned}$$

что приводит нас к значению характера:

$$\chi_{(\text{rot})}(\sigma) = \text{tr } \mathcal{S}_n = \text{tr} \begin{pmatrix} -\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 1 - 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right).$$

Всё сказанное и выведенное выше, как и в случае трансляционного представления, собирается в виде красивой таблички (см. табл. 6.2).

Таблица 6.2 *Характеры вращательного представления (всех возможных сдвигов атомов в результате вращения молекулы как целого вокруг некоторой моментальной оси).*

	E	i	σ	C_n	S_n
Γ_{rot}	3	3	-1	$2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) + 1$	$1 - 2 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right)$

6.4.3. Полная симметрия всех движений ядер

Здесь начинается очень интересное: мы рассмотрим представление сдвигов всех ядер, чтобы получить полное молекулярное представление нашей группы симметрии. Пусть наша молекула из N ядер. Все ядра разные (по типу, по положению, по симметрии) и **сдвиг** каждого из них описывается трёхмерным вектором $\mathbf{r}_i = (\delta x_i, \delta y_i, \delta z_i)^\dagger$. И вот огромный $3N$ -мерный вектор $\delta \mathbf{R}_{3N} = (\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta x_2, \delta y_2, \delta z_2, \dots, \delta x_N, \delta y_N, \delta z_N)^\dagger$ и являет собой пространство, на котором “живёт” полное представление группы симметрии молекулы. Естественно, никакими поворотами/отражениями не доступна (см. рис. 6.13):

- алхимия (например, превратить азот в ЗОЛОТО!!! водород),
- химия (в частности четвертичный углерод во вторичный мы не переведём),

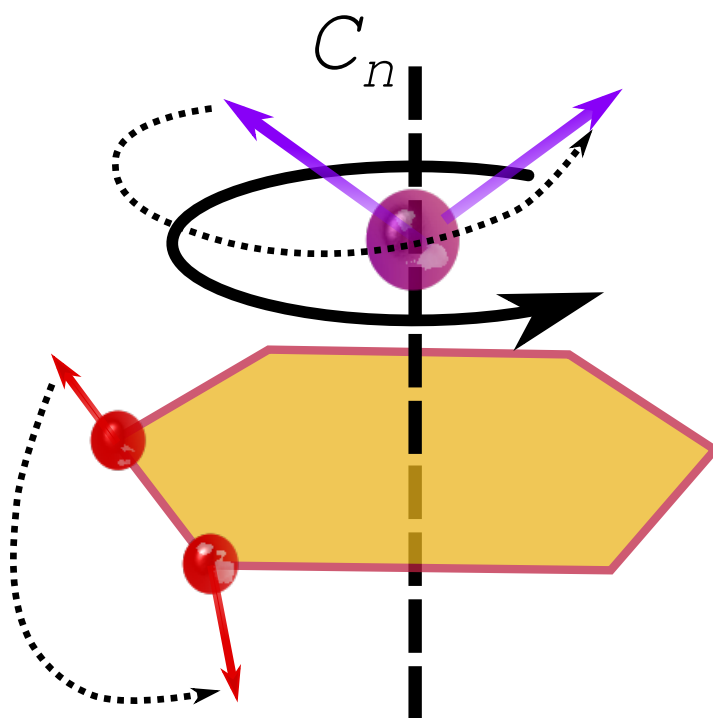


Рис. 6.13 То, как должно действовать полное молекулярное представление на различные сдвиги атомов, на примере поворотной оси.

- да даже обмен двух ядер, если они имеют неэквивалентную симметрию.

поэтому представление, которое мы строим, не должно смешивать/менять сдвиги разных атомов между собой: такое допустимо только с симметрически эквивалентными наборами атомов, причём определяется эта эквивалентность координатами атомов.⁶³ В связи с подобным, удобно думать о матрице представления, которую мы будем строить, в виде блоков матриц \mathcal{A}_{ij} , размером 3×3 :

$$\delta \mathbf{R}'_{\text{full}} = \begin{pmatrix} \delta \mathbf{r}'_1 \\ \delta \mathbf{r}'_2 \\ \vdots \\ \delta \mathbf{r}'_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{A}_{11} & \mathcal{A}_{12} & \dots & \mathcal{A}_{1N} \\ \mathcal{A}_{21} & \mathcal{A}_{22} & \dots & \mathcal{A}_{2N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mathcal{A}_{N1} & \mathcal{A}_{N2} & \dots & \mathcal{A}_{NN} \end{pmatrix} \overbrace{\begin{pmatrix} \delta \mathbf{r}_1 \\ \delta \mathbf{r}_2 \\ \vdots \\ \delta \mathbf{r}_N \end{pmatrix}}^{\delta \mathbf{R}_{\text{full}}}.$$

Естественно, вклад в интересующий нас характер представления будут вносить только диагональные блоки \mathcal{A}_{ii} .

А теперь (вглядываясь в рис. 6.13) осознаем важную вещь. Если у нас есть атомы, не лежащие на элементе симметрии, то нам не нужно заморачиваться со всякими поворотами и пр. для осей 3D-пространства сдвигов атома

⁶³про такие говорят, что они лежат на одной орбите группы симметрии.

данного элемента. Нам всего-то достаточно поменять его сдвиги (точнее, пространство сдвигов) со сдвигами того атома, который переходит в него. Т.е. под действием элементов симметрии, для каждого атома, лежащего вне элемента симметрии будет иметься серия эквивалентных ему атомов.⁶⁴ И вот между этими атомами произойдёт “обмен” их сдвигами $\delta \mathbf{r}_i$! А вот с элементами, которые лежат на элементе симметрии, такая халтура не прокатит: придётся крутить оси для $\delta \mathbf{r}_i$ по-старинке (если быть точным, в соответствии с тем, что мы вывели для трансляционного представления, ведь у нас – обычные, а не псевдо- вектора).

Остаётся понять, как можно подобным воспользоваться. Для этого придётся разобраться в том, как переставлять между собой компоненты векторов. Попробуем это сделать на примере вектора $(a, b)^\dagger$. Переставив его элементы местами мы получим вектор $(b, a)^\dagger$. Найти матрицу, выполняющую этот фокус, не составляет труда:

$$\begin{pmatrix} b \\ a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}a + A_{12}b \\ A_{21}a + A_{22}b \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} .$$

Это матрица, очевидно, ортогональная, но на диагонали у неё стоят нули. Если мы будем проделывать такие фокусы с большим количеством элементов, то на диагонали всё равно будут стоять нули. Иными словами, те координаты, которые участвуют в перестановке, не будут давать диагональных элементов в соответствующих матрицах преобразования. Что это означает для нас? Сдвиги тех атомов, что не лежат на рассматриваемом элементе симметрии, будут переставляться, значит их диагональные блоки $\mathcal{A}_{ii} = \mathcal{O}_{3 \times 3}$ и вклад в след матрицы (и, следовательно, характер представления для этого элемента симметрии) они не вносят.⁶⁵ Ненулевые же диагональные блоки⁶⁶ будут соответствовать только атомам, лежащим на соответствующем элементе симметрии. А поскольку их сдвиги будут преобразовываться по тем же матрицам, с теми же следами, что и в случае Γ_{tr} , то результирующий характер каждого элемента в $3N$ -мерном общем молекулярном представлении Γ_{3N} будет иметь вид:

$$\chi_{3N}(g) = N_g \cdot \chi_{\text{tr}}(g) , \quad (6.8)$$

⁶⁴они образуют орбиту

⁶⁵А по аналогии с перестановкой элементов, на блоках, отвечающих за перестановку сдвига атома i в сдвиг атома j будет стоять единичная матрица ($\mathcal{A}_{ij} = \mathcal{E}_{3 \times 3}$). Но, поскольку нам это ничего не даёт, то эта инфа и вынесена сюда, в сноску.

⁶⁶и нулевые недиагональные

где N_g – число элементов, лежащих на элементе симметрии g .

Разберём возможные значения N_g для каждого типа элемента симметрии.

- $E = C_1$. Эту ось неповорачивания системы мы можем провести как угодно в пространстве, и это всё равно будет правильно. Значит, что каждый атом системы лежит на этой оси, т.е. $N_E = N$ и $\chi_{3N}(E) = 3N$.⁶⁷
- $i = S_2$. Центр инверсии – это точка. А в точке может поместиться только один атом, т.е. или $N_i = 0$ (и атома в центре инверсии⁶⁸ нету), или $N_i = 1$ (и на этом элементе всё же сидит один атом).
- $\sigma = S_1$. На плоскость влезет сколько угодно атомов (это же плоскость), но может быть и ни одного.⁶⁹ Так что $N_\sigma = 0, 1, 2, \dots$
- C_n . Тут история аналогично плоскости симметрии. Сколько есть – столько и есть, т.е. $N_{C_n} = 0, 1, 2, \dots$
- S_n при $n > 2$. А тут интереснее: этот элемент состоит из комбинации C_n и σ_h . Какой из этих элементов считается правильным, ведь атомы лежащие на C_n или σ_h далеко от пересечения этих элементов заведомо точно не лежат на втором (они же перпендикулярны друг другу). Вот тут и кроется ответ: атом должен лежать одновременно на обоих элементах, т.е. находиться в точке пересечения C_n и σ_h ⁷⁰. Иными словами, $N_{S_n} = 0, 1$.

Комбинируя формулу 6.8 с таблицей 6.1 получаем таблицу характеров для $3N$ -мерного общего молекулярного представления Γ_{3N} (см. табл. 6.3).

Таблица 6.3 *Характеры $3N$ -мерного общего молекулярного представления Γ_{3N} (сдвигов всех атомов).*

	E	i	σ	C_n	S_n
Γ_{3N}	$3N$	$-3N_i$	N_σ	$N_{C_n} \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) + 1 \right)$	$N_{S_n} \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) - 1 \right)$

⁶⁷Впрочем, мы и так знаем, что единичный элемент всегда отображается в единичную матрицу размерности представления $\mathcal{E}_{M \times M}$, и характер это $\chi(E) = M$, размерность представления. Так что можно было не думать.

⁶⁸Что также является местом положения центра масс.

⁶⁹Причём никто не запрещает им быть атомами разного сорта (типа углеродов и водородов в плоскости бензола), всё сваливаем в одну кучу.

⁷⁰Которая опять же совпадает с центром масс молекулы.

6.4.4. Колебательное представление молекулы

Следуя логике предыдущих разделов, нам необходимо найти явную (и общую!) параметризацию колебательных сдвигов всех атомов в произвольной молекуле. А потом как-то найти матрицы представлений, а потом посчитать их характеры... Короче, жуть, меня аж передёрнуло. Но, этот раздел будет самым коротким и самым халтурным. Ведь надо всего-лишь посмотреть на проблему с несколько другой стороны.

У нас есть молекула из N ядер, и всего у неё есть $3N$ степеней свободы (в $3N$ -мерном пространстве). Хитрыми и не очень линейными преобразованиями мы можем выделить из них три поступательные степени свободы, и три вращательные (то, чем мы вещали в разделе 1.2.). Т.е. наше изначальное пространство мы разбили на прямую сумму трёх подпространств:⁷¹ $\mathfrak{G}_{3N} = \mathfrak{G}_{\text{tr}} \oplus \mathfrak{G}_{\text{rot}} \oplus \mathfrak{G}_{\text{vib}}$, где первые два – 3-х мерные, а $\dim(\mathfrak{G}_{\text{vib}}) = 3N - 6$.⁷² А матрицы при таком разложении принимают диагональный вид, следовательно след $\text{tr } \mathcal{A}_{3N} = \text{tr } \mathcal{A}_{\text{tr}} + \text{tr } \mathcal{A}_{\text{rot}} + \text{tr } \mathcal{A}_{\text{vib}}$, и то же будет верно для характеров элементов матриц представлений элементов симметрии $\chi_{3N}(g) = \chi_{\text{tr}}(g) + \chi_{\text{rot}}(g) + \chi_{\text{vib}}(g)$. А три из четырёх слагаемых последнего уравнения нам уже известны, кроме искомого характера колебательного представления $\chi_{\text{vib}}(g)$! Значит, его мы просто посчитаем как:

$$\chi_{\text{vib}}(g) = \chi_{3N}(g) - \chi_{\text{tr}}(g) - \chi_{\text{rot}}(g) ,$$

и всё! Поскольку это всё элементарно, результат (включающий предыдущие таблицы) приведён в таблице 6.4.

Таблица 6.4 *Характеры представлений Γ_{3N} , Γ_{tr} , Γ_{rot} и Γ_{vib} .*

	E	i	σ	C_n	S_n
Γ_{3N}	$3N$	$-3N_i$	N_σ	$N_{C_n} \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) + 1 \right)$	$N_{S_n} \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) - 1 \right)$
Γ_{tr}	3	-3	1	$2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) + 1$	$2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) - 1$
Γ_{rot}	3	3	-1	$2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) + 1$	$1 - 2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right)$
Γ_{vib}	$3N - 6$	$-3N_i$	N_σ	$(N_{C_n} - 2) \cdot \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) + 1 \right)$	$N_{S_n} \left(2 \cos \left(\frac{2\pi}{n} \right) - 1 \right)$

⁷¹ Любое смещение всех ядер можно представить как линейную комбинацию этих векторов поступательного и колебательного движения и псевдовектора вращения.

⁷² Тут мы намеренно не говорим про линейные молекулы. Там есть свои тонкости, связанные с тем, что группы симметрии в них непрерывные (группы Ли), а у таких групп бесконечное число неприводимых представлений.

6.5. Пример пользы от симметрии: тайная жизнь иона H_3^+

*My plug in baby
Crucifies my enemies*

*О победах Церкви Св. Симметрии над
Демоном Незнания Состояний Молекул*

6.5.1. Вступление + оффтоп об использовании симметрии в теоретической химии

Sex, symmetry and rock'n'roll!

*Неполный список вещей, которые
лучше один раз попробовать, чем сто
раз услышать.*

Так уж получилось, что (имхо) симметрия и её применение – это один из немногих примеров того, как “лучше один раз попробовать, чем сто раз услышать”. Мало того, применять симметрию удобнее всего при помощи комплекта руки+голова, т.к. компьютерные алгоритмы, использующие симметрию – очень нетривиальная вещь. Особенно очевидно это на примере квантово-химических пакетов: в них сплошь и рядом отсутствует имплементация симметрии, а если симметрия всё же заимплеменчена, то не для всех видов точечных групп, а если даже и для всех, то что-то да обязательно не работает.

В былые времена, когда изучались в основном малые и симметричные системы, без симметрии в теоретической химии и в спектроскопии было никуда не ступить: расчёты без её учёта занимали вечность, а интерпретация экспериментальных данных превращалась дико сложные в танцы с бубнами.⁷³ Но стоило применить соображения симметрии, как всё сложное становилось простым, непонятное – понятным, а несвязанное мычание о результатах – в статьи и признание.

Сейчас же, когда развитие вычислительной техники изменило мир, и нам стали доступны для исследования более сложные объекты, в основном с симметрией C_1 , симметрия перестала играть ключевую роль для теоретических

⁷³Впрочем, последнее и сейчас особо не поменялось (используй симметрию, или не используй): интерпретация экспериментальных данных – вещь специфическая.

химиков. В итоге тут и там появляются химики-теоретики/расчётчики, не знающие о существовании представлений. А знание симметрии одним из них превращает подобного индивида в полу-ЛММ в глазах остальных. True-story.⁷⁴



Поэтому, чтобы прикоснуться к Знаниям Предков, а также для понимания разных важных фундаментальных вещей и эффектов применим на простейшем примере те концепции, что мы рассмотрели выше. Примером будет ион H_3^+ : три протона + два электрона. Его равновесная конфигурация⁷⁵ – это равносторонний треугольник, по углам которого находятся протоны. Вооружившись этим знанием разберём две самые важные с точки зрения симметрии задачи.

- Что можно сказать о симметрии электронной волновой функции, можно ли найти пользуясь только симметрией найти МО?
- Что можно сказать о симметрии колебаний этой молекулы?

Естественно, перед этим нам придётся понять, что же за группа симметрии у нас перед глазами.

6.5.2. Определение группы симметрии

6.5.2.1. Назови мне своё имя!

Для определения группы симметрии воспользуемся алгоритмом определения типа симметрии (см. рис. 6.11).

1. В соответствии с началом алгоритма, внимательно взираем на молекулу (рис. 6.14).
2. Находим главную ось, которой оказывается C_3 (см. 6.14), в ней же валется и ось S_3 , но она нас сейчас не интересует.
 - (a) Главная ось всего одна \Rightarrow это не группа высшей категории.
 - (b) $C_3 \neq C_\infty$, поэтому у нас, очевидно, не линейная молекула.
 - (c) $C_3 \neq C_1$, поэтому отделаться одной из низших групп C_1 , C_s , C_i у нас тоже не получится.

В связи с этим, переходим в область “низшие+средние”.

⁷⁴Реальная история, которую мне сидя в Мюнстере за банкой пива рассказывал мой одноклассник.

⁷⁵Минимум на ППЭ

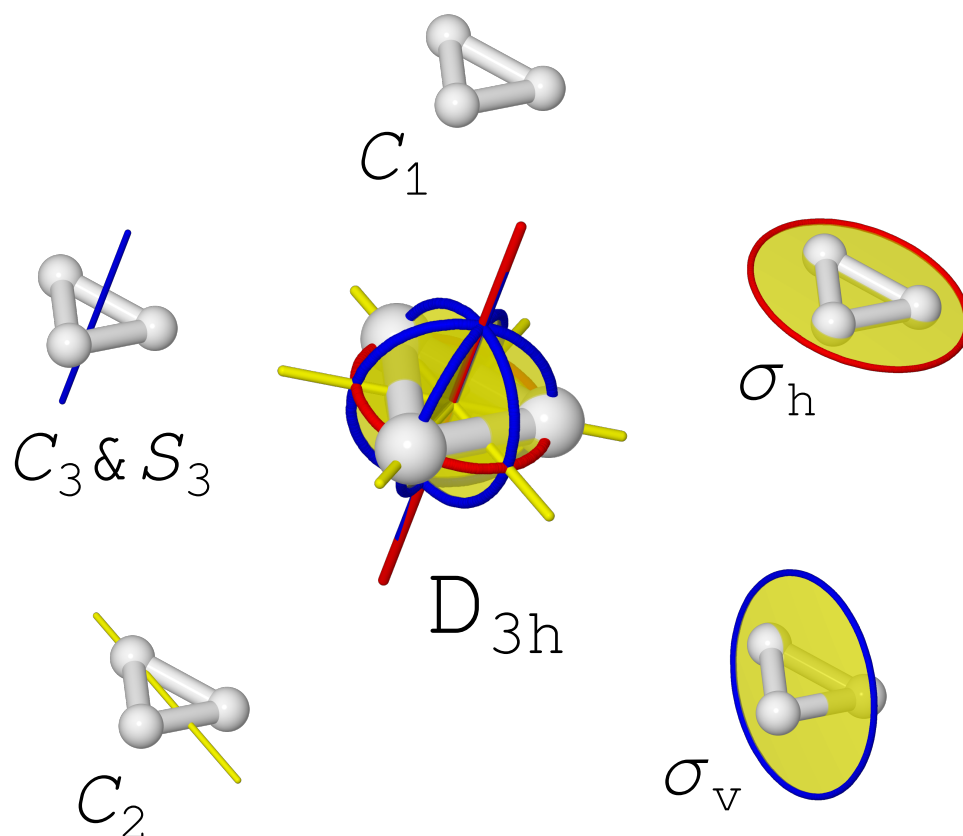


Рис. 6.14 Элементы симметрии молекулы H_3^{2+} .

3. Побочные оси C_2 , перпендикулярные главной оси C_3 , у нас есть (рис. 6.14), значит группа имеет обозначение “ $D_{n(q)}$ ”.
4. Плоскость σ_h , ортогональная главной оси C_3 тоже имеется в наличии (рис. 6.14). Значит наша группа – это D_{3h} !
5. Для отчётности скажем, что у нас также имеются ещё и три плоскости σ_v (рис. 6.14), которые, впрочем, к искомым генераторам не относятся. Их наличие восстанавливается из действия C_2 на σ_h .

Разобравшись с тем, что мы имеем дело с группой D_{3h} , можно приступить к использованию этого знания.

6.5.2.2. Характеры неприводимых представлений нашей группы

Для этой группы нам дана выше⁷⁶ таблица характеров неприводимых представлений (табл. 6.5). И прежде, чем ей воспользоваться, уделим внима-

⁷⁶Из главного офиса Церкви Св. Симметрии.

Таблица 6.5 Таблица характеров неприводимых представлений группы D_{3h} (ссылка с сайта <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-d3h.html>).

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A'_1	1	1	1	1	1	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1
E'	2	-1	0	2	-1	0
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1
E''	2	-1	0	-2	1	0

ние на обозначения неприводимых представлений, т.к. они имеют свой тайный смысл.

- Буква, которой обозначено неприводимое представление, обозначает в первую очередь его размерность.
 - A и B обозначают одномерные представления,
 - E – двумерные,
 - T^{77} – трёхмерные,
 - G – четырёхмерные,
 - H – пятимерные.
- Модификаторы (верхние и нижние индексы) тоже несут смысл, какой характер неприводимого представления по отношению к действию конкретных элементов симметрии. Подразумевается следующее: если характер элемента – положительное число, то представление называют “симметричным” по отношению к данному элементу, а если – отрицательное, то “антисимметричным”.
 - Верхние штрихи ' vs. '' обозначает симметричность/антисимметричность относительно отражения в плоскости σ_h .
 - Нижний индекс g vs. u обозначает симметричность/антисимметричность относительно центра инверсии i .

⁷⁷Тут есть разночтение, т.к. во многих источниках 3D-представления обозначают буквой F .

- Нижний индекс 1 vs. 2 обозначает симметричность/антисимметричность относительно отражения в плоскости σ_v или побочной оси C_2 , в зависимости от того, кто из этих элементов является генератором группы, определяющим её название.

Ещё к модификаторам (актуальным только для 1D представлений) относится выбор A vs. B для буквы, обозначающей представление. Они обозначают симметричность/антисимметричность относительно поворота вокруг главной оси C_n .

В случае D_{3h} мы имеем шесть неприводимых представлений: четыре одномерных $A'_{1/2}/A''_{1/2}$ (все симметричны относительно главной оси C_3 , в соответствующей колонке “ $2C_3$ ” стоят “+1”) и два двумерных E'/E'' . Симметричность/антисимметричность относительно σ_h видна по соответствующей колонке: у $A'_{1/2}$ и E' там “+1” и “+2”, а у $A''_{1/2}$ и E'' там “-1” и “-2”. Аналогично и с симметричностью относительно осей C_2 (колонка $3C_2'$): у A'_1 и A'_1 там “+1”, а у A'_2 и A''_2 – “-1”.

6.5.3. Симметрия в задаче о состояниях электронов

6.5.3.1. Электронная задача и приближение МО ЛКАО

Мы хотим решить задачу о состоянии двух электронов в поле трёх протонов, стоящих по углам равностороннего треугольника. Для её решения понадобилось возиться с уравнениями HF и процедурой SCF. Поэтому, чтобы упростить себе жизнь, мы рассмотрим упрощённую задачу, где нет межэлектронного взаимодействия: один электрон в поле трёх протонов, иными словами заменим H_3^+ на H_3^{2+} . В итоге для электрона нам нужно решать обычное уравнение Шрёдингера, но свойства симметрии и, следовательно, результат будет тем же, что и в случае уравнений HF.

Пространственная симметрия H_3^+ и H_3^{2+} , как мы уже выяснили в предыдущем разделе – это D_{3h} . Если есть задача о H_3^{2+} , то должен быть гамильтониан, и он есть (для простоты, в атомных единицах):

$$\hat{H}_{H_3^{2+}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \underbrace{\frac{1}{R_1}}_{V_1} - \underbrace{\frac{1}{R_2}}_{V_2} - \underbrace{\frac{1}{R_3}}_{V_3}, \quad (6.9)$$

где R_i – расстояние от электрона до i -го ядра, а V_i , следовательно, кулоновский потенциал взаимодействия с соответствующим ядром. Эту задачу можно пытаться решить “в лоб”, а можно решить в каком-нибудь приближении.

Мы знаем два основных метода решения задачи в квантмехе:⁷⁸

- вариационный метод,
- теория возмущений.

Для второй нам не хватает нормального стартового приближения, а вот вариационным методом можно заткнуть почти любую дырку. Будем использовать т.н. вариационный метод Ритца в приближении МО ЛКАО.

1. Выберем какой-то базис для представления волновой функции: $\{\phi_k\}_k$. Попробуем для прикола применить логику теории возмущений: у нас есть водород, где электрон находится в основном состоянии $1s$ ($|1s\rangle$ соответствует функция $\phi(R)$). Мы помещаем его в поле-возмущение от других протонов, поэтому по логике, мы получим всего-лишь некую поправку к исходному состоянию. И эта логика применима к каждому из трёх водородов. Поэтому можно попробовать взять в качестве базиса атомные $1s$ -орбитали каждого из атомов.⁷⁹
2. Искомые состояния электрона в поле ядер представим как $\psi = \sum_k c_k \phi_k$. Конкретно, $\psi = c_1 \phi_1(R_1) + c_2 \phi_2(R_2) + c_3 \phi_3(R_3)$.⁸⁰ Волновая функция ψ – это тоже в некотором смысле орбиталь, только не в атоме, а в поле трёх атомов, молекуле. Собственно, так мы вновь получили приближение МО ЛКАО.
3. И теперь нам нужно решить уравнение Шрёдингера в этой парадигме:

$$\hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} \psi = E \psi .$$

Подставляя в него представление волновой функции из предыдущего пункта получаем:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} \overbrace{(c_1 \phi_1(R_1) + c_2 \phi_2(R_2) + c_3 \phi_3(R_3))}^{\psi} &= \sum_{k=1}^3 c_k \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} \phi_k(R_k) = \\ &= E \underbrace{(c_1 \phi_1(R_1) + c_2 \phi_2(R_2) + c_3 \phi_3(R_3))}_{\psi} = \sum_{k=1}^3 c_k E \phi_k(R_k) . \end{aligned}$$

⁷⁸см. раздел ??

⁷⁹ $\phi(R_i) \propto \exp(-\alpha R_i)$, см. раздел 5.3.1..

⁸⁰Тут подразумевается, что $R_k = R_k(\mathbf{r})$, т.е. расстояния от электрона до k -го атома, от которых зависят $1s$ -функции, сами являются функциями от трёх координат электрона.

Домножая по очереди слева это уравнение на комплексно-сопряжённые функции ϕ_k^* и интегрируя по координатам электрона, получаем матричное уравнение на собственные значения $\mathcal{H}\mathbf{c} = E\mathcal{S}\mathbf{c}$:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \langle 1s_1 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_1 \rangle & \langle 1s_1 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_2 \rangle & \langle 1s_1 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_3 \rangle \\ \langle 1s_2 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_1 \rangle & \langle 1s_2 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_2 \rangle & \langle 1s_2 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_3 \rangle \\ \langle 1s_3 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_1 \rangle & \langle 1s_3 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_2 \rangle & \langle 1s_3 | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_3 \rangle \end{pmatrix}}_{\mathcal{H}} \underbrace{\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}}_{\mathbf{c}} =$$

$$= E \underbrace{\begin{pmatrix} \langle 1s_1 | 1s_1 \rangle & \langle 1s_1 | 1s_2 \rangle & \langle 1s_1 | 1s_3 \rangle \\ \langle 1s_2 | 1s_1 \rangle & \langle 1s_2 | 1s_2 \rangle & \langle 1s_2 | 1s_3 \rangle \\ \langle 1s_3 | 1s_1 \rangle & \langle 1s_3 | 1s_2 \rangle & \langle 1s_3 | 1s_3 \rangle \end{pmatrix}}_{\mathcal{S}} \mathbf{c}, \quad (6.10)$$

где \mathcal{H} – матрица гамильтониана, а \mathcal{S} – матрица перекрывания, элементами которой являются интегралы т.н. перекрывания. Полученные решения должны давать аппроксимацию каких-то из нижних уровней нашей системы.

Ну вроде всё легко и просто: найти энергии – это уравнение третьей степени $\det(\mathcal{H} - E\mathcal{S}) = 0$, а коэффициенты \mathbf{c} для каждого из трёх состояний – тремя системами линейных уравнений. Делов то! Но вот посчитать эти матрицы (т.е. элементы $\langle 1s_i | \hat{H}_{\text{H}_3^+} | 1s_j \rangle$ и $\langle 1s_i | 1s_j \rangle$) достаточно сложно. Поэтому попробуем-ка извлечь пользу из соображений симметрии, а точнее применим правила обращения интегралов в 0 (см. раздел 6.3.).

6.5.3.2. Симметризация базиса атомных орбиталей

В разделе 6.3. было оговорено, что гамильтониан системы всегда принадлежит к полносимметричному представлению. В случае группы D_{3h} – это представление A'_1 . Проверим почему это так: гамильтониан системы (ур. 6.9) состоит из кинетической энергии $\hat{T} = \frac{1}{2}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$ и потенциальной $V = V_1 + V_2 + V_3$. Для потенциала действие симметрии не отражается на расстояниях от электрона до ядер, а перестановка ядер просто приводит к перестановке индексов 1, 2 и 3. В случае же кинетической энергии в классическом аналоге $2T = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ симметрия относительно любых поворотов и инверсий очевидна, т.к. это – тупо уравнение для сферы с радиусом $\sqrt{2T}$, а как сферу ни крути и не отражай, всё равно её же и получишь.⁸¹ Поэтому при

⁸¹С лапласианом $\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ возиться не будем, но там всё то же самое.

Таблица 6.6 Таблица характеров неприводимых представлений группы C_{3v} (стырена с сайта <http://www.webqc.org/symmetrypointgroup-c3v.html>).

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

действию любым элементом симметрии получаем тот же самый гамильтониан, а значит только проектор полносимметричного неприводимого представления даст ненулевой результат.⁸²

С гамильтонианом разобрались, теперь почти можно приступить к АО. Но тут мы постараемся упростить себе жизнь. Посмотрим внимательно на картинку $1s$ -орбиталей (см. рис. 6.15). Все они одновременно симметричны относительно плоскости симметрии σ_h (рис. 6.14). Это значит, что никакими доступными нам преобразованиями симметрии мы их не сможем сделать антисимметричными относительно этой плоскости (чтобы при действии элемента симметрии σ_h функция ϕ_i переходила в $-\phi_i$, и то же самое про их любую комбинацию). Иными словами, об антисимметричных представлениях относительно σ_h ($A''_{1/2}$ и E'') можно забыть.

А группа D_{3h} очень специфична относительно этой конкретной операции симметрии: она состоит из 12 элементов, 6 из которых можно представить как группу $C_{3v} = \{E, C_3, C_3^2, 3 \times \sigma_v\}$ из шести элементов и как произведение C_{3v} на σ_h ⁸³: $\{E \cdot \sigma_h = \sigma_h, C_3 \cdot \sigma_h = S_3, C_3^2 \cdot \sigma_h = S_3^2, 3(\sigma_v \cdot \sigma_h = C_2)\} = C_{3v} \cdot \sigma_h$.⁸⁴ В частности, если мы посмотрим на таблицу неприводимых представлений группы C_{3v} (таблица 6.6), то мы увидим, что неприводимые представления с одним и двумя штрихами – это размноженные представления группы C_{3v} по соответствующим двум частям группы.

Так что в случае $1s$ -орбиталей мы можем ограничиться только рассмотрением их под действием группы C_{3v} без затрагиваний элемента σ_h и всего ей порождённого: всё равно вторая половина даст тот же результат! Поэтому ограничим себя только группой C_{3v} , сократив таким образом количество

⁸²См. таблицу 6.5: там сумма для характеров неполносимметричных представлений домноженных на число элементов в классе всегда нулевая, значит при суммировании по формуле проектора (ур. 6.2) разные элементы симметрии друг друга загасят.

⁸³Причём в любом порядке, т.к. σ_h перестановочна с любым из этих элементов.

⁸⁴Подобное в мире групп называется $D_{3h} = C_{3v} \otimes C_s$, или “группа D_{3h} – это прямое произведение групп C_{3v} и $C_s = \{E, \sigma_h\}$ ”.

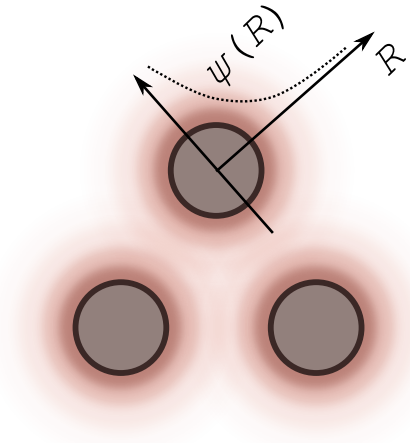


Рис. 6.15 Схематическое изображение атомных $1s$ орбиталей в частице H_3^{2+} . Радиус кружков пропорционален вкладу АО соответствующего атома в МО, синий цвет означает, что вклад положительный, а красный, что отрицательный.

необходимых действий.⁸⁵

Приступим к симметризации базиса АО с учётом группы C_{3v} .

- Полносимметричное представление A_1 . Проектор на него, согласно формуле 6.2 имеет вид:

$$\text{Pr}_{A_1} = \frac{\overbrace{\dim(A_1)}^1}{\underbrace{|C_{3v}|}_6} \left(\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 + \hat{\sigma}_{v,1} + \hat{\sigma}_{v,2} + \hat{\sigma}_{v,3} \right) .$$

Распишем действия элементов симметрии на АО.

- При действии E ничего не изменится ($\hat{E}\phi_i = \phi_i$).
- В результате поворота на 120° (C_3) произойдёт циклическая перестановка всех 3-х орбиталей, т.е.

$$\hat{C}_3 : \begin{cases} \phi_1 \rightarrow \phi_2 \\ \phi_2 \rightarrow \phi_3 \\ \phi_3 \rightarrow \phi_1 \end{cases} .$$

⁸⁵А если же захотим восстановить, что бы было в случае D_{3h} , к полученным представлениям в C_{3v} надо будет подставить одинарный штрих.

– Поворот на 240° (C_2^2) произведёт ещё одну перестановку:

$$\hat{C}_3^2 : \begin{cases} \phi_1(\rightarrow \phi_2) \rightarrow \phi_3 \\ \phi_2(\rightarrow \phi_3) \rightarrow \phi_1 \\ \phi_3(\rightarrow \phi_1) \rightarrow \phi_2 \end{cases} .$$

– А вертикальные плоскости σ_v будут оставлять тот атом, через который они проходят ($\hat{\sigma}_{v,i}\phi_i = \phi_i$), и менять местами два оставшихся (например, $\hat{\sigma}_{v,1}\phi_2 = \phi_3$ и $\hat{\sigma}_{v,1}\phi_3 = \phi_2$).

Применим теперь проектор к одной из АО, например, ϕ_1 .

$$\begin{aligned} \text{Pr}_{A_1} \phi_1 &= \frac{1}{6} \cdot (\overbrace{\hat{E}\phi_1}^{\phi_1} + \overbrace{\hat{C}_2\phi_1}^{\phi_2} + \overbrace{\hat{C}_2^2\phi_1}^{\phi_3} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,1}\phi_1}^{\phi_1} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,2}\phi_1}^{\phi_3} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,3}\phi_1}^{\phi_2}) = \\ &= \frac{1}{3}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) . \end{aligned}$$

На самом деле, коэффициент $1/3$ тут ничего не значит (нормировка всё равно будет другая), но важен результат: полносимметричная комбинация АО просто пропорциональна их сумме. Если мы применим эту же операцию к ϕ_2 или ϕ_3 , то получим этот же результат. Т.е. мы можем построить только одну полносимметричную комбинацию из этих АО. Не так уж и плохо.

- Представление A_2 . Проектор тут выглядит как:

$$\begin{aligned} \text{Pr}_{A_2} &= \frac{\overbrace{\dim(A_2)}^1}{\underbrace{|C_{3v}|}_6} \left(\overbrace{\chi_{A_2}(E)}^1 \hat{E} + \overbrace{\chi_{A_2}(C_3)}^1 \cdot (\hat{C}_3 + \hat{C}_3^2) + \overbrace{\chi_{A_2}(\sigma_v)}^{-1} \cdot (\hat{\sigma}_{v,1} + \hat{\sigma}_{v,2} + \hat{\sigma}_{v,3}) \right) = \\ &= \frac{1}{6}(\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 - \hat{\sigma}_{v,1} - \hat{\sigma}_{v,2} - \hat{\sigma}_{v,3}) . \end{aligned}$$

Применим его опять к ϕ_1 :

$$\begin{aligned} \text{Pr}_{A_2} \phi_1 &= \frac{1}{6} \cdot (\overbrace{\hat{E}\phi_1}^{\phi_1} + \overbrace{\hat{C}_2\phi_1}^{\phi_2} + \overbrace{\hat{C}_2^2\phi_1}^{\phi_3} - \overbrace{\hat{\sigma}_{v,1}\phi_1}^{\phi_1} - \overbrace{\hat{\sigma}_{v,2}\phi_1}^{\phi_3} - \overbrace{\hat{\sigma}_{v,3}\phi_1}^{\phi_2}) = \\ &= \frac{1}{3}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_1 - \phi_3 - \phi_2) = 0 . \end{aligned}$$

На выходе мы получили шиш с маслом, и ещё два таких же результата получим, если попробуем подействовать на ϕ_2 и ϕ_3 . Это всего лишь означает, что из кирпичиков $1s$ -АО мы не можем **в принципе** построить что-то симметрии A_2 .

- Двумерное представление E . Проектор тут выглядит как:

$$\begin{aligned} \text{Pr}_E &= \frac{\overbrace{\dim(E)}^2}{\underbrace{|C_{3v}|}_6} \cdot \left(\overbrace{\chi_E(E)}^2 \hat{E} + \overbrace{\chi_E(C_3)}^{-1} \cdot (\hat{C}_3 + \hat{C}_3^2) + \overbrace{\chi_E(\sigma_v)}^0 \cdot (\hat{\sigma}_{v,1} + \hat{\sigma}_{v,2} + \hat{\sigma}_{v,3}) \right) = \\ &= \frac{1}{3}(\hat{E} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^2) . \end{aligned}$$

Действуем (на ϕ_1):

$$\begin{aligned} \text{Pr}_E \phi_1 &= \frac{1}{3} \cdot (2 \overbrace{\hat{E}\phi_1}^{\phi_1} - \overbrace{\hat{C}_2\phi_1}^{\phi_2} - \overbrace{\hat{C}_2^2\phi_1}^{\phi_3} + 0) = \\ &= \frac{1}{3}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) . \end{aligned}$$

И тут нас ожидает разница с 1D-представлениями, рассмотренными выше. Если мы подействуем этим проектором на другие функции, то получим другие результаты: $\text{Pr}_E \phi_2 = \frac{1}{3}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1)$ и $\text{Pr}_E \phi_3 = \frac{1}{3}(2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2)$. Из этого зоопарка надо выбрать только линейно независимые друг от друга. Их оказывается всего две, например

$$\begin{cases} \psi_1^{(E)} \propto 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \\ \psi_2^{(E)} \propto \phi_2 - \phi_3 \end{cases} . \quad (6.11)$$

Вроде всё логично: дав на вход 3D-линейное пространство из трёх функций $\{\phi_i\}_{i=1}^3$, мы получили на выходе пространство тоже из трёх функций, но уже симметризованных:

- одна симметрии A_1 :

$$\psi^{(A_1)} \propto \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 ,$$

- и две симметрии E (ур. 6.11).

6.5.3.3. Структура уровней энергии в H_3^+ (H_3^{2+})

И вот наконец теперь перейдём к заветному вопросу: так что же нам даёт симметрия в поставленной электронной задаче? Матрицы гамильтониана и перекрываний АО (\mathcal{H} и \mathcal{S}) из изначального уравнения Шрёдингера 6.10 в базисе АО мы перепишем в базисе симметризованных функций $\{\psi^{(A_1)}, \psi_1^{(E)}, \psi_2^{(E)}\}$ (им соответствуют обозначения состояний $\{|s^{(A_1)}\rangle, |s_1^{(E)}\rangle, |s_2^{(E)}\rangle\}$):

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \langle s^{(A_1)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s^{(A_1)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s^{(A_1)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_2^{(E)} \rangle \\ \langle s_1^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s_1^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s_1^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_2^{(E)} \rangle \\ \langle s_2^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s_2^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s_2^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_2^{(E)} \rangle \end{pmatrix}}_{\mathcal{H}_{\text{sym}}} \underbrace{\begin{pmatrix} c^{(A_1)} \\ c_1^{(E)} \\ c_2^{(E)} \end{pmatrix}}_{\mathbf{c}_{\text{sym}}} =$$

$$= E \underbrace{\begin{pmatrix} \langle s^{(A_1)} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s^{(A_1)} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s^{(A_1)} | s_2^{(E)} \rangle \\ \langle s_1^{(E)} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s_1^{(E)} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s_1^{(E)} | s_2^{(E)} \rangle \\ \langle s_2^{(E)} | s^{(A_1)} \rangle & \langle s_2^{(E)} | s_1^{(E)} \rangle & \langle s_2^{(E)} | s_2^{(E)} \rangle \end{pmatrix}}_{\mathcal{S}_{\text{sym}}} \mathbf{c}_{\text{sym}} .$$

И применим правило обращения интегралов в ноль (см. раздел 6.3.) к элементам этих. В каждой из них, есть несколько видов интегралов.

- $\langle s^{(A_1)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s^{(A_1)} \rangle$ и $\langle s^{(A_1)} | s^{(A_1)} \rangle$. Подынтегральные функции преобразуются по представлению $A_1 \otimes A_1 = A_1$, значит, они могут быть ненулевыми по нашему правилу.
- $\langle s_i^{(E)} | \hat{H}_{\text{H}_3^{2+}} | s_j^{(E)} \rangle$ и $\langle s_i^{(E)} | s_j^{(E)} \rangle$. Здесь подынтегральное представление – это $E \otimes E$. Его характер будет (по формуле 6.3) следующий:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
$E \otimes E$	4	1	0

Мы хотим знать, есть ли в этом приводимом представлении A_1 , для этого надо посчитать скалярное произведение $(A_1, E \otimes E)$ по схеме:

G	...	M_{g_1} g_1	...	M_{g_2} g_2	...
\vdots			\vdots		
Γ_A	...	$\chi_{\Gamma_A}(g_1)$...	$\chi_{\Gamma_A}(g_2)$...
\vdots			\vdots		
Γ_B	...	$\chi_{\Gamma_B}(g_1)$...	$\chi_{\Gamma_B}(g_2)$...
\vdots			\vdots		
$(\Gamma_A, \Gamma_B) \cdot \mathfrak{G} =$...	$M_{g_1} \cdot \chi_{\Gamma_A}^*(g_1) \cdot \chi_{\Gamma_B}(g_1)$...	$M_{g_2} \cdot \chi_{\Gamma_A}^*(g_2) \cdot \chi_{\Gamma_B}(g_2)$...

Это даёт результат $(A_1, E \otimes E) = \frac{1}{6}(1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 0) = 1$, т.е. $A_1 \in E \otimes E$, и наши интегралы между функциями симметрии E могут быть ненулевыми.⁸⁶

На самом деле, для всех представлений Γ характерно то, что их квадрат всегда содержит полносимметричное представление Γ_0 ($\Gamma_0 \in \Gamma \otimes \Gamma$, $\forall \Gamma$). Для одномерных представлений – это очевидно из формулы для характеров 6.3, но это верно для представлений более высоких размерностей, просто помимо Γ_0 там может быть ещё что-то. Так что могли и не считать.

- $\langle s^{(A_1)} | \hat{H}_{\text{H}_3^2} | s_i^{(E)} \rangle$ и $\langle s^{(A_1)} | s_i^{(E)} \rangle$. Здесь подынтегральное представление $A_1 \otimes E = E$, а поскольку $A_1 \notin E$, то эти интегралы нулевые.⁸⁷

В итоге мы как бы разбили изначальную задачу на две: блок 1×1 для симметрии A_1 и блок 2×2 симметрии E . Первый блок по-сути уже решённая задача. А вот второй соответствует двумерному представлению, и из него получатся два уровня с одинаковой энергией (это называется вырождением). Т.е. вырожденность по энергии совпадает с вырожденностью представления, по которому преобразуются соответствующие состояния. Круто, да? А поскольку мы знаем, что основной уровень энергии всегда не вырожден, получается, что энергия уровня с симметрией A_1 ниже, чем дважды вырожденного уровня симметрии E (см. рис. 6.16).⁸⁸ Иными словами, мы, не посчитав ни одного интеграла, чисто из соображений симметрии восстановили структуру уровней

⁸⁶Этот параграф пишу, пролетая над ночной Ригой. Красотааа!

⁸⁷На самом деле этот результат и проистекает из теоремы Вигнера-Эккарта, говорящей, что блоки матрицы, соответствующие базисным векторам разной симметрии, всегда нулевые.

⁸⁸Это можно увидеть и через количество узловых поверхностей, исходя из правила: больше узлов – выше энергия. У состояния $|s^{(A_1)}\rangle$ узлов, в отличие от $|s_i^{(E)}\rangle$, нет.

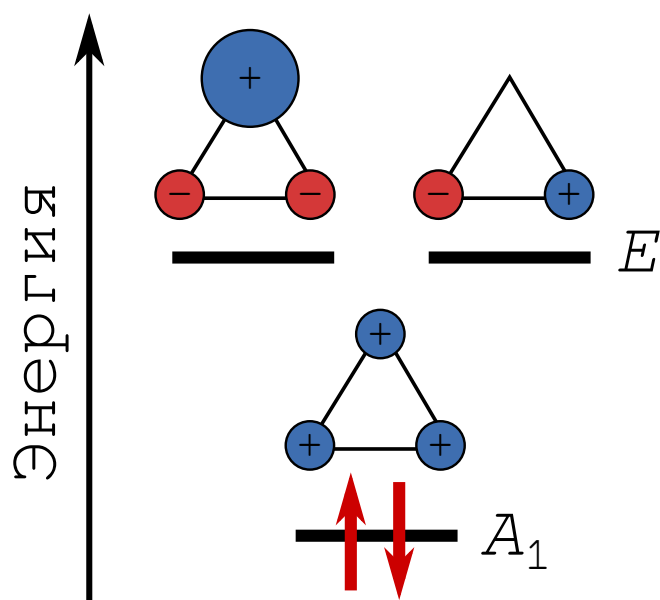


Рис. 6.16 Схематическое изображение МО и их энергии в частице H_3^+ . Размер/цвет кружков показывает вклад АО в МО.

энергии, да ещё и установили вид орбиталей в выбранном нами приближении МО ЛКАО. Ну не круто ли, а?

6.5.4. Симметрия в задаче о колебаниях ядер

Вот, теперь сделаем аналогичное действо в случае задачи о колебаниях молекул. Частица H_3^+ имеет в равновесном состоянии симметрию D_{3h} . Для произвольной конфигурации ядер с произвольной симметрией мы знаем каким представлением описывается симметрия колебательных смещений ядер (см. раздел 6.4.4.). И какой нам, спрашивается с этого прок, если чуть только сместить ядра, порушив симметрию, то у нас уже появляются новые представления, и всё надо начинать сначала. А если всё придёт в C_1 , то вообще никакой симметрии! Но, к счастью, если молекула является достаточно жёсткой, т.е.:

- отклонения ядер от равновесной геометрии очень малы,
- нет никаких близлежащих минимумов, куда бы молекула могла бы “смыться” из равновесной конфигурации,

то большую часть времени молекула будет находиться в равновесной геометрии, и наша симметризация будет применима в подавляющем количестве

конфигураций молекулы. Поэтому имеется смысл рассматривать симметрию колебаний для жёстких молекул, полагаясь на наш мат.аппарат.

Если мы хотим описать какое-то движение, то нам нужны какие-то координаты. Мы вольны выбирать их какими угодно,⁸⁹ но одни будут более, а другие – менее удобны. В случае нашего иона H_3^+ самыми удобными будут три внутренние координаты: расстояния между атомами ($r(\text{H}_1 - \text{H}_2) = r_{12}$, $r(\text{H}_1 - \text{H}_3) = r_{13}$, $r(\text{H}_2 - \text{H}_3) = r_{23}$, см. рис. 6.17).⁹⁰ И по-идее, дальше нам нужно работать со смещениями этих самых координат из равновесного положения (δr_{ij}). Но на самом деле (чтобы экономить чернила, избегая написания буквы “ δ ”) можно работать не со смещениями, а самими координатами, собрав из них новые симметризованные координаты в виде линейной комбинации старых. Принимая предположение, что $r_{ij} = r_{\text{eq},ij} + \delta r_{ij}$,⁹¹ где $r_{\text{eq},ij}$ – равновесное значение соответствующей длины связи, мы можем работать не со смещениями δr_{ij} , а с самими координатами r_{ij} , переходя от одних к другим когда нам только вздумается.

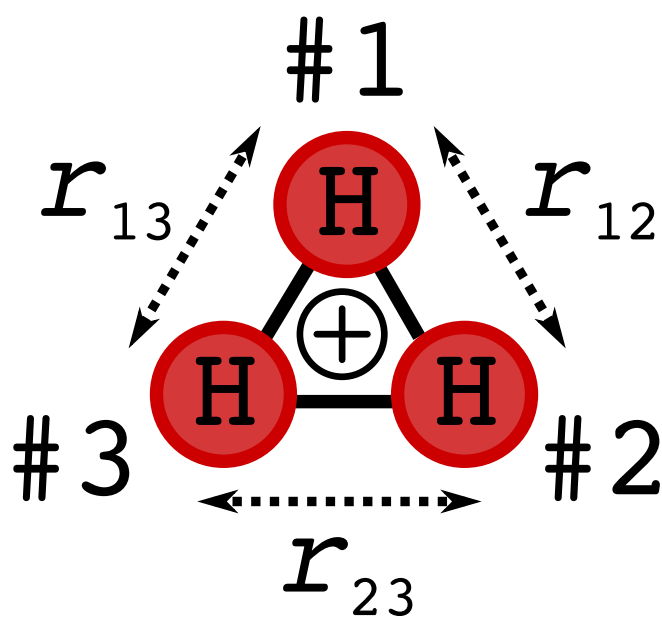


Рис. 6.17 Определение наиболее удобных внутренних координат для описания колебаний в H_3^+ .

⁸⁹Хоть в сферической системе отсчёта, связанной с Альфой Центаврой!

⁹⁰На самом деле с ними есть свои тонкости, в частности, из-за сильной нелинейности их связи с декартовыми координатами, при численном решении задачи будут возникать сложности, например, с переопределением гамильтониана в выбранных координатах (танцев с бубном не избежать), но для качественной оценки формы колебаний именно они наиболее удобны.

⁹¹Мы берём линейное приближение для нелинейных (относительно декартовых) координат r_{ij} , а это достаточно сильное приближение.

Для начала упростим себе жизнь, наподобие того, как мы сделали в случае 1s-АО. Очевидно, что как бы мы расстояния не меняли, вывести три атома из плоскости σ_h у нас не получится, эти три атома и определяют соответствующую плоскость, а значит мы вновь имеем дело только с одноштрихованными представлениями, симметричными относительно σ_h . Т.е. мы вновь не боясь последствий опускаемся до группы симметрии C_{3v} .

Колебательное представление нам известно (см. таблицу 6.4 в разделе 6.4.4.). Осталось понять, как оно конкретно выглядит в случае H_3^+ и симметрии C_{3v} . Для этого придётся рассмотреть все классы неприводимых представлений интересующей нас группы симметрии (см. табл. 6.6).

- E . Тут всё просто, на элементе симметрии лежат три атома ($N = 3$), а значит характер единичного элемента – это $\chi_{\text{vib}}^{(H_3^+)}(E) = 3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$.⁹²
- C_3 . Формула для характера данного класса сопряжённых элементов⁹³: $(N_{C_n} - 2) \cdot (2 \cos(2\pi/n) + 1)$, значит нужно посчитать N_{C_3} – число атомов, лежащих на оси C_3 . Как можно убедиться из её расположения (по центру треугольника, см. рис. 6.14), ни одного из протонов на ней не лежит, т.е. $N_{C_3} = 0$. Тогда:

$$\chi_{\text{vib}}^{(H_3^+)}(C_3) = \underbrace{(N_{C_n} - 2)}_{-2} \cdot \underbrace{(2 \cos(2\pi/3) + 1)}_0 = 0.$$

- σ_v . Искомое выражение для характера: N_{σ_v} . На каждой из трёх плоскостей σ_v лежит ровно по одному протону (см. рис. 6.14), значит $\chi_{\text{vib}}^{(H_3^+)}(\sigma_v) = N_{\sigma_v} = 1$.

И вот теперь, зная явный вид колебательного представления, мы можем его разложить (в соответствии с процедурой, описанной в предыдущем разделе) по неприводимым представлениям.⁹⁴ Для удобства перепишем всё в виде таблицы:

⁹²Что есть количество колебательных степеней свободы. А у нас как раз три координаты, чтобы их описать. Всё сходится.

⁹³ $\{C_3, C_3^2\}$

⁹⁴т.е. найти коэффициенты $n_i = (\Gamma_{\text{vib}}(H_3^{2+}), \Gamma_i)$ разложения $\Gamma_{\text{vib}}(H_3^+) = n_{A_1} A_1 \oplus n_E E$.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$\Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_3^+)$	3	0	1

- $n_{A_1} = (A_1, \Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_3^{2+})) = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1) = 1,$
- $n_{A_2} = (A_2, \Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_3^{2+})) = \frac{1}{6}(1 \cdot 1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 1) = 0,$
- и $n_E = (E, \Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_3^{2+})) = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1$

Иными словами $\Gamma_{\text{vib}}(\text{H}_3^+) = A_1 \oplus E$.

А теперь, когда мы знаем что искать,⁹⁵ то нам делать меньше работы.

- Представление A_1 . Проекторы на все представления группы C_{3v} мы уже выписали в предыдущем разделе. Осталось опять, как и в МО ЛКАО, посмотреть на действие C_{3v} на наши координаты (базис нашего представления).

- E ложит откуда взял ($\hat{E}r_{ij} = r_{ij}$).
- C_3 осуществляет циклическую перестановку координат (см. рис. 6.17):

$$\hat{C}_3 : \begin{cases} r_{12} \rightarrow r_{23} \\ r_{23} \rightarrow r_{13} \\ r_{13} \rightarrow r_{12} \end{cases}.$$

- Повторное применение этой операции (C_3^2) двигает нротреее перестановку “дальше”:

$$\hat{C}_3^2 : \begin{cases} r_{12}(\rightarrow r_{23}) \rightarrow r_{13} \\ r_{23}(\rightarrow r_{13}) \rightarrow r_{12} \\ r_{13}(\rightarrow r_{12}) \rightarrow r_{23} \end{cases}.$$

- Ну и оставшиеся отражения в плоскостях σ_v оставляют длину связи между атомами, которую они пересекают (противоположную атому, через которую проходит плоскость, т.е. $\hat{\sigma}_{v,k}r_{ij} = r_{ij}$, $k \neq i, j$), и меняют местами две другие длины связи (т.е. $\hat{\sigma}_{v,i}r_{ij} = r_{ik}$, $k \neq j$).⁹⁶

⁹⁵Естественно, можно было сразу лупить проекторами, но, в случае больших количеств представлений, зачастую проще вычислить скалярное произведение характеров, чем много раз подействовать проектором.

⁹⁶В частности, $\sigma_{v,1}r_{23} = r_{23}$, а $\sigma_{v,1}r_{12} = r_{13}$ и $\sigma_{v,1}r_{13} = r_{12}$.

Дальше действовать будем мы, скажем, на r_{12} :

$$\begin{aligned}\hat{\text{Pr}}_{A_1} r_{12} &= \frac{1}{6} \cdot (\overbrace{\hat{E}r_{12}}^{r_{12}} + \overbrace{\hat{C}_2 r_{12}}^{r_{23}} + \overbrace{\hat{C}_2^2 r_{12}}^{r_{13}} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,1} r_{12}}^{r_{13}} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,2} r_{12}}^{r_{23}} + \overbrace{\hat{\sigma}_{v,3} r_{12}}^{r_{12}}) = \\ &= \frac{1}{3}(r_{12} + r_{13} + r_{23}) .\end{aligned}$$

По построению конструкция один в один напоминает то, что было нашей МО основного состояния.

- Аналогичная ерунда и с E .⁹⁷

$$\begin{aligned}\hat{\text{Pr}}_E \phi_1 &= \frac{1}{3} \cdot (2 \overbrace{\hat{E}r_{12}}^{r_{12}} - \overbrace{\hat{C}_2 r_{12}}^{r_{23}} - \overbrace{\hat{C}_2^2 r_{12}}^{r_{13}} + 0) = \\ &= \frac{1}{3}(2r_{12} - r_{13} - r_{23}) .\end{aligned}$$

Аналогично, когда мы подействуем $\hat{\text{Pr}}_E$ и на r_{13} с r_{23} и выделим линейно-независимый базис, то получим симметризованные координаты, например,

$$\begin{cases} Q_1^{(E)} \propto 2r_{12} - r_{13} - r_{23} \\ Q_2^{(E)} \propto r_{13} - r_{23} \end{cases} . \quad (6.12)$$

Вот, в итоге мы получили три координаты, описывающие три колебания в молекуле H_3^+ :

- одно симметрии A_1 , описывающееся координатой $Q^{(A_1)} \propto r_{12} + r_{13} + r_{23}$,
- и два симметрии E , например, с координатами данными в выражении 6.12.

Эти колебания даже можно попробовать визуализовать (см. рис. 6.18). Оказывается, что полносимметричное колебание – это увеличение/уменьшение размера треугольника. При этом сам треугольник остаётся равносторонним, и симметрия D_{3h} (и $\Rightarrow C_{3v}$) не нарушается. Два колебания симметрии E соответствуют деформациям треугольника, и поскольку мы можем деформировать разные его стороны, комбинировать направления колебаний мы можем

⁹⁷Но умудрённые опытом с МО помним, что действовать надо несколько раз, а потом искать линейно-независимый базис.

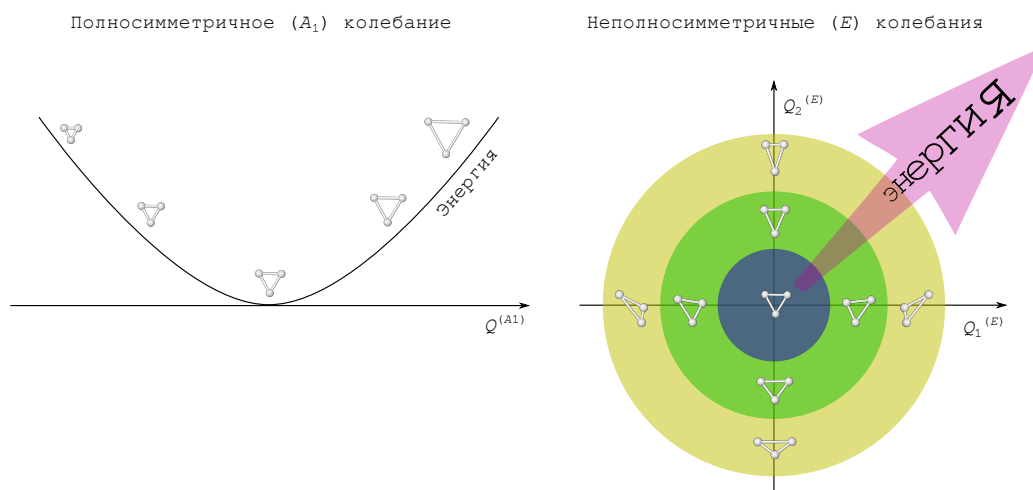


Рис. 6.18 Формы колебаний в частице H_3^+ . 1D и 2D графики энергий иллюстрируют зависимости потенциальной энергии частицы от колебательных координат разной симметрии.

по-разному. Тут изначальная высокая симметрия и правда падает, поэтому это представление⁹⁸ является неполносимметричным.

И вновь, ничего не считая, не имея конкретных цифр, мы уже много узнали о внутренней динамике системы просто из анализа её симметрии. Ай да мы! 😊

6.6. Литература к главе

- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии. М.: Едиториал УРСС, 2004а,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004b,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,

⁹⁸ А это же и есть колебательное представление.

- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
- Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. М.: “Мир”, 1968,
- Р. Фларри. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М.: “Мир”, 1983,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- но самый доступный уровень – это в И. Харгиттаи and М. Харгиттаи. Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989.

Заключение

В этой книге мы ответили на следующие вопросы.

- Что такое приближение Борна-Оппенгеймера? Откуда и почему оно берётся?
- Как посчитать основное электронное состояние молекул методами black-box квантовой химии?
- Что такое симметрия, и как её применять к атомно-молекулярным системам?

К сожалению, для многих людей, занимающихся квантово-химическими расчётами, насущной проблемой является расчёт возбуждённых состояний молекул. И наиболее мейнстримовый подход, который вполне вписывается в концепцию black-box методов, это TD-DFT (time dependent DFT). К сожалению, несмотря на всю свою простоту применения для обычного человека, данный метод эксплуатирует несколько более продвинутые теоретические концепции, чем всё представленное в этой книге, например, теорию линейного отклика. Желающие ознакомиться с теоретическими основами этого метода могут почитать [Jensen \[1999\]](#) или [Engel and Dreizler \[2011\]](#).

Второй способ расчёта возбуждённых состояний – это пост-Хартри-Фоковские методы, в частности, метод конфигурационного взаимодействия (CI), описанный в разделе 3.2.3.. Для более сложных случаев, например для вырожденных электронных состояний, требуются методы за пределом black-box подходов. Основой всего этого служит концепция MCSCF (**m**ulticonfigurational **SCF**), которая представляет собой обобщение метода Хартри-Фока на несколько определителей Слейтера. Из реальных расчётных методов это может быть (C/R)ASSCF (complete/restricted active space SCF). После этих методов, для улучшения волновой функции могут применяться теория возмущений или CI. Короче, тема достаточно тёмная, и для интересующихся рекомендую читать

Szabo and Ostlund [1996], Абаренцов et al. [1989], Cramer [2002], а для практических рекомендаций ЖЖ юзера photon190573 (<https://photon190573.livejournal.com/>).

Из “новых” методов расчёта возбуждённых состояний я могу отметить набирающие популярность ADC (algebraic diagrammatic construction) Dreuw and Wormit [2015] и DMRG (density matrix renormalization group) Baiardi and Reiher [2019]. Последнюю, в частности, пытаются (или уже используют) для превращения MCSCF расчётов из сложной задачи в black-box метод. Stein and Reiher [2019, 2016]

Но так или иначе, я надеюсь, что этой книги будет достаточно начинающим исследователям, чтобы отправиться в самостоятельное учебное/научное плавание по океанам серьёзной литературы, программных мануалов и докладов на научных конференциях. Желаю в этом удачи!

В следующей серии

В следующей книге (третьей части) мы поговорим об описании ядерных степеней свободы. Мы рассмотрим

- модель жёсткий ротатор – гармонический осциллятор, и поправки к ней,
- методы Монте-Карло и молекулярную динамику.

До встречи!

Извините, если что

Надеюсь, рассмотрение этих разделов никого не задело/напрягло. Если нашли какие-то ошибки, возникли какие-то вопросы, замечания, предложения, пишите пожалуйста на e-mail: theoretical.chemistry.book@yandex.ru.

Предметный указатель

- Борна – Оппенгеймера приближение, 21, 40
- Бриллюэна теорема, 102
- Эккарта условия, 33
- Хартри – Фока – Рутана уравнения, 80
- Хартри – Фока уравнения, 77
- Купманса теорема, 90
- МО ЛКАО, 125, 182
- НСМО, 94
- Паули матрицы, 54
- Паули принцип, 60
- ССП, 80
- Слейтера определитель, 60
- ВЗМО, 93
- адиабатическое представление, 19
- аксиальный вектор, 168
- активации энергия, 46
- атомная система единиц, 15
- атомные орбитали (АО), 25
- базис, 125
- боровский радиус, 15, 24
- числа квантовые, 131
- чётность перестановки, 61
- электронная корреляция, 95
- электронная плотность, 110
- электронный гамильтониан, 17, 40, 73
- электронное основное состояние, 41
- энергия активации, 46
- энергия электронной корреляции, 95
- фокиан, 77
- гамильтониан электронный, 17, 40, 73
- гамильтониан молекулярный, 14, 16
- генератор группы, 150
- геометрия равновесная, 32, 45
- главная ось симметрии, 150
- группы генератор, 150
- группы представление, 156
- характер, 157
- импульса момент, 52
- интеграл кулоновский, 77
- интеграл оператор, 77
- ионизации потенциал, 91
- изоморфизм групп, 155
- коническое пересечение, 45
- конверсия внутренняя, 47
- корреляция электронная, 95
- кулоновский интеграл, 77
- кулоновский оператор, 76, 77
- квантовые числа, 131
- лабораторная система координат (ЛСК), 29
- лестница Иакова функционалов DFT, 121
- матрицы Паули, 54
- метод функционала плотности, 42
- метод связанных кластеров, 107
- молекулы полужёсткие, 32
- молекулярная орбиталь (МО), 182
- молекулярная система координат (ЛСК),

- молекулярные орбитали (МО), 25
- молекулярные системы, 12
- молекулярный гамильтониан, 14, 16
- момент импульса/угловой, 52
- мультиплетность, 83
- неприводимое представление группы, 159
- обменный оператор, 77
- оператор Фока, 77
- оператор кулоновский, 76
- оператор обменный, 77
- определитель Слейтера, 60
- орбитали атомные, 25
- орбитали молекулярные, 25
- орбитали вакантные/виртуальные, 82
- орбиталь, 26, 78
- ось симметрии главная, 150
- ось симметрии побочная, 150
- переходное состояние, 45
- пересечение коническое, 45
- перестановка, 61
- плотность электронная, 110
- побочная ось симметрии, 150
- полносимметричное представление, 162
- полуэмпирические методы, 43
- полужёсткие молекулы, 32
- потенциал ионизации, 91
- поверхность потенциальной энергии (ППЭ), 21, 26
- представление адиабатическое, 19
- представление группы, 156
- представление группы (не)приводимое, 159
- представление полносимметричное, 162
- приближение Борна – Оппенгеймера, 21, 40
- примитива, 135
- принцип запрета Паули, 60
- проектор, 59
- псевдовектор, 168
- радиус Бора, 15, 24
- равновесная геометрия, 32
- равновесная геометрия/структура, 45
- самосогласованное поле, 80
- система единиц атомная, 15
- система координат лабораторная, 29
- система координат молекулярная, 29
- системы молекулярные, 12
- состояние электронное основное, 41
- состояние переходное, 45
- спин, 51
- спин-орбиталь, 78
- спинор, 53
- спиновое загрязнение, 90
- сродство к электрону, 94
- структура равновесная, 45
- связанные кластеры, 107
- теорема Купманса, 90
- теоремы Бриллюэна, 102
- теоремы Хоэнберга-Кона, 42
- теория функционала плотности (ТФП), 42
- угловой момент, 52
- уравнения Хартри – Фока, 77
- уравнения Хартри – Фока – Рутана, 80
- условия Эккарта, 33
- вакантные орбитали, 82
- вектор аксиальный, 168
- виртуальные орбитали, 82
- внутренняя конверсия, 47

замороженный остов, [106](#)

BSSE, [138](#)

CC, [107](#)

CI, [100](#)

counterpoise correction, [139](#)

density functional theory (DFT), [42](#)

frozen core, [106](#)

HOMO, [93](#)

LUMO, [94](#)

MP2, [105](#)

SCF, [80](#)

Список литературы

- Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. The Journal of Chemical Physics, 110(13):6158–6170, 1999. doi: 10.1063/1.478522. URL <https://doi.org/10.1063/1.478522>.
- Yoshinobu Akinaga and Seiichiro Ten-no. Range-separation by the yukawa potential in long-range corrected density functional theory with gaussian-type basis functions. Chemical Physics Letters, 462(4):348 – 351, 2008. ISSN 0009-2614. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.07.103>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261408010609>.
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.
- Alberto Baiardi and Markus Reiher. The density matrix renormalization group in chemistry and molecular physics: Recent developments and new challenges, 2019.
- A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Phys. Rev. A, 38:3098–3100, Sep 1988. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- Axel D. Becke. Density – functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, 98(7):5648–5652, 1993. doi: 10.1063/1.464913. URL <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 389(20):457–484, 1927. ISSN 1521-3889. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- S. F. Boys and Alfred Charles Egerton. Electronic wave functions - i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system.

Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 200(1063):542–554, 1950. doi: 10.1098/rspa.1950.0036.

S.F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. Molecular Physics, 19(4):553–566, 1970. doi: 10.1080/00268977000101561. URL <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>.

Eric Brémont and Carlo Adamo. Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The pbe0-dh model. The Journal of Chemical Physics, 135(2): 024106, 2011. doi: 10.1063/1.3604569. URL <https://doi.org/10.1063/1.3604569>.

Asbjörn M. Burow, Marek Sierka, and Fawzi Mohamed. Resolution of identity approximation for the coulomb term in molecular and periodic systems. The Journal of Chemical Physics, 131(21):214101, 2009. doi: 10.1063/1.3267858. URL <https://doi.org/10.1063/1.3267858>.

Wojciech Cencek and Krzysztof Szalewicz. Ultra-high accuracy calculations for hydrogen molecule and helium dimer. International Journal of Quantum Chemistry, 108(12):2191–2198. doi: 10.1002/qua.21740. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.21740>.

C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002.

Michael Dewar, Eve Zerbisch, Eamonn Healy, and James Stewart. Am1 a new general purpose quantum mechanical molecular model. Journal of the American Chemical Society, 107:3902–3909, 1985. doi: 10.1021/ja00299a024.

Michael J. S. Dewar and Walter Thiel. Ground states of molecules. 38. the mndo method. approximations and parameters. Journal of the American Chemical Society, 99(15):4899–4907, 1977. doi: 10.1021/ja00457a004. URL <https://doi.org/10.1021/ja00457a004>.

Andreas Dreuw and Michael Wormit. The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited states. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 5:82–95, 2015. doi: 10.1002/wcms.1206.

Carl Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. Phys. Rev., 47:552–558, Apr 1935. doi: 10.1103/PhysRev.47.552. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.47.552>.

M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. Phys. Rev. B, 58:7260–7268, Sep 1998. doi: 10.1103/PhysRevB.58.7260. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.7260>.

E. Engel and R.M. Dreizler. Density Functional Theory. An Advanced Course. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

V. Fock. „selfconsistent field“ mit austausch für natrium. Zeitschrift für Physik, 62(11):795–805, Nov 1930. ISSN 0044-3328. doi: 10.1007/BF01330439. URL <https://doi.org/10.1007/BF01330439>.

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. Gaussian~16 Revision C.01, 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.

Alex A. Granovsky. Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

Stefan Grimme and Frank Neese. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. The Journal of Chemical Physics, 127(15):154116, 2007. doi: 10.1063/1.2772854. URL <https://doi.org/10.1063/1.2772854>.

- D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1):111–132, 1928. doi: 10.1017/S0305004100011920.
- P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Christof Hättig, Helena Larsen, Jeppe Olsen, Poul Joergensen, Henrik Koch, Berta Fernández, and Antonio Rizzo. The effect of intermolecular interactions on the electric properties of helium and argon. i. ab initio calculation of the interaction induced polarizability and hyperpolarizability in he2 and ar2. The Journal of Chemical Physics, 111(22):10099–10107, 1999. doi: 10.1063/1.480361. URL <https://doi.org/10.1063/1.480361>.
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- W. Koch and M.C. Holthausen. A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.
- W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965. doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Werner Kutzelnigg. Density-cumulant functional theory. The Journal of Chemical Physics, 125(17):171101, 2006. doi: 10.1063/1.2387955. URL <https://doi.org/10.1063/1.2387955>.
- Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev. B, 37:785–789, Jan 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.785. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- John P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. B, 33:8822–8824, Jun 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>.

- John P. Perdew and Karla Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. AIP Conference Proceedings, 577(1):1–20, 2001. doi: 10.1063/1.1390175. URL <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1390175>.
- John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B, 45:13244–13249, Jun 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, Oct 1996a. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- John P. Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. Phys. Rev. B, 54:16533–16539, Dec 1996b. doi: 10.1103/PhysRevB.54.16533. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsevier, 2007.
- J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal. Approximate self-consistent molecular orbital theory. i. invariant procedures. The Journal of Chemical Physics, 43(10): S129–S135, 1965. doi: 10.1063/1.1701475. URL <https://doi.org/10.1063/1.1701475>.
- Christoph Riplinger, Barbara Sandhoefer, Andreas Hansen, and Frank Neese. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. The Journal of Chemical Physics, 139(13):134101, 2013. doi: 10.1063/1.4821834. URL <https://doi.org/10.1063/1.4821834>.
- J. C. Slater. The theory of complex spectra. Phys. Rev., 34:1293–1322, Nov 1929. doi: 10.1103/PhysRev.34.1293. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.1293>.
- J. C. Slater. Note on hartree's method. Phys. Rev., 35:210–211, Jan 1930a. doi: 10.1103/PhysRev.35.210.2. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.35.210.2>.

- J. C. Slater. Atomic shielding constants. Phys. Rev., 36:57–64, Jul 1930b. doi: 10.1103/PhysRev.36.57. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57>.
- J. S. Smith, O. Isayev, and A. E. Roitberg. Ani-1: an extensible neural network potential with dft accuracy at force field computational cost. Chem. Sci., 8: 3192–3203, 2017. doi: 10.1039/C6SC05720A. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C6SC05720A>.
- Alexander Yu. Sokolov, Andrew C. Simmonett, and Henry F. Schaefer. Density cumulant functional theory: The dc-12 method, an improved description of the one-particle density matrix. The Journal of Chemical Physics, 138(2):024107, 2013. doi: 10.1063/1.4773580. URL <https://doi.org/10.1063/1.4773580>.
- Christopher Stein and Markus Reiher. Journal of Computational Chemistry, volume = 40, number = 25, pages = 2216-2226, title = autoCAS: a program for fully automated multi-configurational calculations, 2019.
- Christopher J. Stein and Markus Reiher. Automated selection of active orbital spaces. Journal of Chemical Theory and Computation, 12(4):1760–1771, 2016. doi: 10.1021/acs.jctc.6b00156. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00156>. PMID: 26959891.
- James Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods i. method. Journal of Computational Chemistry, 10:209–220, 1989. doi: 10.1002/jcc.540100208.
- A. Szabo and N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., 1996.
- Jianmin Tao, John P. Perdew, Viktor N. Staroverov, and Gustavo E. Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev. Lett., 91:146401, Sep 2003. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.146401. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Canadian Journal of Physics, 58(8):1200–1211, 1980. doi: 10.1139/p80-159. URL <https://doi.org/10.1139/p80-159>.

- B. Wunder, D. C. Rubie, C. R. Ross, O. Medenbach, F. Seifert, and W. Schreyer. Synthesis, stability, and properties of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$: A fully hydrated analogue of topaz. American Mineralogist, 78(3-4):285–297, 04 1993. ISSN 0003-004X.
- Yan Zhao and Donald G. Truhlar. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. The Journal of Chemical Physics, 125(19):194101, 2006. doi: 10.1063/1.2370993. URL <https://doi.org/10.1063/1.2370993>.
- И.В. Абаренцов, Б.Ф. Братцев, and А.В. Тулуб. Начала Квантовой Химии. М.: “Высшая школа”, 1989.
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004.
- В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008.
- Л. А. Бокуть and Г. П. Кукин. Неразрешимые алгоритмические проблемы для полугрупп, групп и колец. Итоги науки и техн. Сер. Алгебра. Топол. Геом., 25:3–66, 1987. URL <http://mi.mathnet.ru/inta116>.
- П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983.
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989.
- Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева and Белорус. гос. ин-т метрологии. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины. СПб.: НПО “Профессионал”, 2010. ISBN 978-5-91259-057-3.
- В. И. Минкин, Симкин Б. Я., and Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: “Феникс”, 1997.

- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. I: Общие основы квантовой механики и теории симметрии. М.: Едиториал УРСС, 2004а.
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004б.
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991.
- Р. Фларри. Группы симметрии. Теория и химические приложения. М.: “Мир”, 1983.
- С. Фудзинага. Метод Молекулярных Орбиталей. М.: “Мир”, 1983.
- И. Харгиттаи and М. Харгиттаи. Симметрия глазами химика. М.: Мир, 1989.
- Р. Хохштрассер. Молекулярные аспекты симметрии. М.: “Мир”, 1968.