Ю. А. Кругляк КВАНТОВАЯ ХИМИЯ Киев: 1963 – 1991

Yu. A. Kruglyak QUANTUM CHEMISTRY Kiev: 1963 – 1991

В ІНСТИТУТІ ФІЗИЧНОІ ХІМІ АН УРСР З АНЯ ЙОГО ЗАСНУВАННЯ (1927-1969 PP) **ПРАЦЮВА** В И Д А Т Н И И 8 H E H KALEMIK ГЕРОЙ СОЦІАЛІСТИЧНОЇ ПРА ONEKCAHAP 5 P O A C 1895-190



Список сокращений

- АГП/АGР Антисимметризованные геминальные произведения (функции)
- АМО/АМО (Метод) альтернантных молекулярных орбиталей
- АО/АО Атомная орбиталь
- АПСГ/APSG (Метод) антисимметризованного произведения строго ортогональных геминалей
- АУ/АН Альтернантный углеводород
- ВЗМО/НОМО Высшая заполненная МО
- BC/VB (Метод) валентных схем
- КВ/СІ Конфигурационное взаимодействие
- КВОД/CISD КВ с учетом всех одно- и двухвозбужденных конфигураций
- КРТ/QЕТ Квазиравновесная теория
- ЛКАО/LCAО Линейная комбинация атомных орбиталей
- ЛКГО/LCGO Линейная комбинация гауссовых орбиталей
- ЛКОС/LCBO Линейная комбинация орбиталей связей
- МК ССП/MCSCF Многоконфигурационная (теория) ССП
- МО/МО Молекулярная орбиталь
- МП/DМ Матрица плотности
- МЧПДП/MINDO Модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием
- НДП/ZDO Нулевое дифференциальное перекрывание
- НПМО/LUMO Низшая пустая МО
- НХФ/UHF Неограниченный (метод) Хартри Фока
- НХФ-СП/UHF-SP НХФ со спиновым проектированием
- ОГ/ОЕН Одноэлектронный гамильтониан
- ОГТ/GTО Орбитали гауссова типа
- ОСТ/STO Орбитали слэтеровского типа

ОХФ/RHF – Ограниченный (метод) Хартри – Фока

ОХФО/ROHF – Ограниченный (метод) Хартри – Фока для открытых оболочек

ПАП ССП/CASSCF – (Метод) полного активного пространства ССП

ПКВ/FCI – (Метод) полного конфигурационного взаимодействия

- ППДП/INDO (Метод) промежуточного пренебрежения дифференциальным перекрыванием
- ППДП/2 / CNDO/2 (Метод) полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием
- ППЭ/PES Поверхность потенциальной энергии
- ППП/РРР (Метод) Паризера Парра Попла
- РМП/RDМ Редуцированная матрица плотности
- РМХ/ЕНМ Расширенный метод Хюккеля
- POPC/DODS Разные орбитали для разных спинов
- РХФ/ЕНГ Расширенный (метод) Хартри Фока
- ССП/SCF Самосогласованное поле
- СТС/HFS Сверхтонкая структура
- OBC/GVB (Метод) обобщенных валентных связей Годдарда
- ОМХФ/GHF Обобщенный метод Хартри Фока
- ОЭГ МКССП/ОЕН MCSCF (Метод) одноэлектронного гамильтониана в МК теории ССП
- $X\Phi/HF (Метод) Хартри Фока$
- ХФР/HFR (Метод) Хартри Фока Рутана
- ЧПДП/INDO Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием
- ЭВМ Электронная вычислительная машина
- ЭМО/ЕМО Эквивалентные МО
- ЭПР/ESR Электронный парамагнитный резонанс
- Karl K. Irikura. Glossary of Common Terms and Abbreviations in Quantum Chemistry: <u>www.cccbdb.nist.gov/glossaryx.asp</u>.

Содержание Contents

Предисловие / Preface	5
In Memoriam: Victor I. Danilov (1936 – 2014)	13
Список сокращений / List of abbreviations	15
I. Методы расчета электронной структуры молекул I. Methods of calculation of electronic structure of molecules	
Введение / Introduction Глава 1. Гамильтонианы и волновые функции Chapter 1. Hamiltonians and wave functions	27 28
 1.1. Приближение Борна – Оппенгеймера / Born – Oppenheimer approximation 1.2. Волновые функции / Wave functions 1.2.1. Спин-орбитали / Spin-orbitals 1.2.2. Многоэлектронные спиновые состояния / Many-electron spin states 1.2.3. Детерминанты Слэтера / Slater determinants 1.3. Матричные элементы между слэтеровскими детерминантами 	28 32 32 s35 35 39
 1.3.1. Матричные элементы одноэлектронного оператора Matrix elements for a one-electron operator 1.3.2. Матричные элементы двухэлектронного оператора Matrix elements for a two-electron operator 	43 46
Глава 2. Методы решения молекулярного уравнения Шредингера Chapter 2. Methods of solving the molecular Schrödinger equation	53
Введение / Introduction	53
2.1. Обобщенный метод самосогласованного поля Годдарда и его вариан Generalized Goddard self-consistent field method and its variants	ты 53
2.1.1. Своиства решении уравнении осоощенного метода ССП и примеры его применения Properties of solutions of the Generalized SCF method and examples of its application	65 ons
2.2. Метод Хартри – Фока и теорема Бриллюэна / Hartree – Fock method 2.2.1. Теорема Бриллюэна / Brillouin theorem	75 75
2.3. Неограниченные по спину уравнения Хартри – Фока Spin-unrestricted Hartree – Fock method	78
 2.3.1. Теорема Купманса / Koopmans theorem 2.4. Ограниченный метод Хартри – Фока и его развитие Restricted Hartree – Fock method and its development 	81 83
 2.5. Метод Хартри – Фока – Рутана / Hartree – Fock – Roothaan method 2.5.1. Матрица плотности / Density matrix 2.5.2. Матрица Фока и энергия / Fock matrix and energy 2.5.3. Метод ОХФО нид открытых оборонов / DOUE method for even their 	87 89 90
Литература / References	95 95

2.6. Koppe.	ляция электронов / Correlation of electrons	99
2.7. Метод Config	конфигурационного взаимодействия aration interaction method	101
2.7.1.	Теорема Несбета / Nesbet theorem	103
2.7.2.	О полном и усеченном KB / About full and truncated CI	105
2.7.3.	Configuration Interaction in the Second Quantization Representat Basics with Applications to Benzyl Radical up to Full CI	ion: 107
	2.7.3.1. Introduction	107
	2.7.3.2. The Second Quantization and CI Method	108
	2.7.3.3. Hole Formalism	111
	2.7.3.4. Expansion of the Physical Value Operators over the <i>N</i> -products	113
	2.7.3.5. General Approach to Calculation of the Matrix Elements	116
	 2.7.3.6. Matrix Elements of the Physical Value Operators for Molecules and Radicals with Account of Singly and Doul Excited Configurations as an Example of General Approa 2.7.3.6.1. Basis Vectors 2.7.3.6.2. Elements of the CI matrix 2.7.3.6.3. Brillouin Theorem and its Analog for Radicals 2.7.3.6.4. Calculation of Certain One-particle Properties 	120 bly ach 120 122 123 125
	2.7.3.7. Exact Solution for a Seven-electron System Using Full C	ĽI
	2.7.3.7.1. Configurations and Details of Computation	128
	2.7.3.7.2. Discussion of Results	132
	2.7.3.8. Determinantal Method to Derive the Electron Density – Bond Order Matrix and the Spin Density with an Accour All Doubly Excited Configurations for Molecular States	nt of 137
	2.7.3.8.1. The Wave Functions	137
	2.7.3.8.2. The Expectation Value of a One-electron Oper	ator
	2.7.3.8.3. The Electron Density – Bond Order Matrix and the Spin Density	1 140
	2.7.3.8.4. Some conclusions	143
References		144

2.8. Многоконфигурационная теория CCП / Multi-configurational SCF theory	147	
 2.8.1. О методах МК ССП / About MCSCF methods 2.8.2. Метод одноэлектронного гамильтониана в МК теории ССП The one-electron Hamiltonian method in MCSCF theory 	147 148	
2.8.2.1. Общая постановка задачи / General formulation		
2.8.2.1.1. Методы оптимизации орбиталей, основанни	ые	
на вариационных уравнениях Эйлера / Methods for orbi	tal	
optimization based on the variational Euler equations	151	
2.8.2.1.2. Градиентный метод оптимизации орбитале	й /	
The gradient method of orbital optimization	158	
2.8.2.2. Метод ОГ в МК теории ССП / ОЕН method in MCSCF th	eory	
2.8.2.2.1. Квадратичная аппроксимация энергетическ	ой	
поверхности в пространстве элементов унитарной	162	
Ouadratic approximation of the energy surface in the space of the	102	
elements of the unitary matrix of orbital transformation		
2.8.2.2.2. Построение ОГ первого приближения / Construction of the first approximation OEH	165	
2.8.2.2.3. Выбор параметров ОГ / Choice of OEH paramet	ers	
2.8.2.2.4. Построение ОГ второго приближения /	167	
Construction of the second approximation OEH	,	
2.8.2.2.5. Улучшенный метод ОГ первого приближен	ИЯ /	
Improved method of the first approximation OEH $2.8 + 2.2$ (Magnetic the first approximation of the	170 171	
2.8.2.2.6. Матричная формулировка метода ОГ и его	1/1	
and its computational scheme	nou	
2.8.2.2.7. Тестирование методов ОГ в рамках МК тео	рии	
$\rm CC\Pi$ / Testing of the OEH methods in MCSCF theory	176	
2.8.2.2.7.1. π-Сопряженные молекулы /	176	
π -Conjugated molecules 2.8.2.2.7.1.1. Vpaulum и полиен (7. /	
2.0.2.2.7.1.1.5 paquin in noninen C	176	
2.822712 Попиены Сс С.	170	
урацил и бензильный раликал /	185	
Polyenes C_6 , C_8 , C_{10} , uracyl and benzyl		
2.8.2.2.7.2. Молекула LiH ab initio /	195	
LiH molecule ab initio		
2.8.2.2.7.2.1. К постановке задач	и /	
Statement of the problem	195	
2.8.2.2./.2.2. Методика расчета	107	
Calculation procedure	19/ 	
2.8.2.2. / .2.3. Расчет потенциаль	нои 200	
кривои, спектроскопических	∠00 a /	
Calculation of potential curve,	ı /	

spectroscopic constants and dipole mor 2.8.2.2.7.2.4. Обсуждение	ment
энергетических результатов /	206
Discussion of the energy results	• • -
2.8.2.2.7.2.5. Корреляция во	207
внутренней оболочке / Correlatio	n
2 8 2 2 7 2 6. Обсужление	
орбитальной структуры	208
МК волновых функций / Discuss	sion
of the orbital structure of MC wave functions	
2.8.2.3. Метод ОГ в одноконфигурационной теории ССП / The OEH method in the single-configurational SCF theory	210
2.8.2.3.1. Построение одноэлектронных гамильтониа	нов
в одноконфигурационном приближении / Construction	of
the OEHs in the single-configurational approximation	211
2.8.2.3.2. Стандартные ОГ / The standard OEHs	213
2.8.2.3.3. Оптимизация орбиталей в	216
одноконфигурационной теории ССП / Orbital optimizat in the single-configurational SCF theory	ion
Литература / Referances	221
2.9. Фермионные редуцированные матрицы плотности в квантовой хим The fermion reduced density matrices in quantum chemistry	ии / 225
2.9.1. Введение / Introduction	225
2.9.2. Определения / Definitions	225
2.9.3. Редуцированная матрица плотности как интегральный опера The reduced density matrix as an integral operator	тор/ 230
2.9.4. Собственные значения редуцированных матриц плотности / The eigenvalues of reduced density matrices	231
2.9.5. Собственные функции редуцированных матриц плотности / The eigenfunctions of reduced density matrices	237
2.9.6. Носитель и ранг редуцированных матриц плотности / The support and the rank of reduced density matrices	239
2.9.7. Редуцированные матрицы плотности для однодетерминантни функций / Reduced density matrices for the single-determinantal function	ЫX 1S
2.9.8. Редуцированные матрицы перехода / Reduced transition matrices	245
Литература / References	247

II. Pacчет молекул <i>ab initio</i> на гауссовых функциях II. <i>Ab initio</i> calculation of molecules on gaussian functions	
Глава 3. Вычисление молекулярных интегралов / Chapter 3. Calculation of molecular integrals	249
3.1. О вычислении интегралов на экспоненциальных функциях / To calculation of integrals over exponential functions	249
3.2. Вычисление молекулярных интегралов с гауссовыми функциями / Calculation of molecular integrals with gaussian functions	253
3.3. Сравнение слэтеровских и гауссовых функций в качестве базисных Comparison of slater and gaussian functions as basis functions	: / 259
Глава 4. Расчет атомов методом разложения и выбор гауссовых базисных функций. Конфигурации 1s ² 2s ² 2p ⁿ	263
Chapter 4. Calculation of atoms by the expansion method and choice of gaussian functions. Configurations $1s^2 2s^2 2p^n$	200
Введение / Introduction 4.1. О выборе оптимальных параметров в разложении атомных функци	263 й по
Гауссовым / To choice of optimal parameters in the expansion of atomic function over gaussian ones 4.2. Расчет атомов в базисе гауссовых функций / Calculation of atoms in the	263 268
gaussian basis 4.3. Систематический способ получения гауссовых базисных функций, атомных и молекулярных расчетов / Systematic approach to obtain gaussian basis functions for atomic and molecular calculations	для 277
Глава 5. Расчет электронной структуры молекул в ограниченных базисах безузловых гауссовых функций Chapter 5. Calculation of electronic structure of molecules in the restricted spherical lobe gauss	283 sians
5.1. Аппроксимация функций, обладающих выделенными осями симметрии, посредством сферических гауссовых функций / Approximation of functions having a selected symmetry axes by spherical gaussians	283
5.2. О программе ФУГА, о точности вычисления интегралов, выборе значений сдвигов и об инвариантности расчетов при поворотах осей координат / About the FUGA program, the accuracy of integral calculations, the choic the shift values, and about the computational invariance relative to rotations of the coord axes	286 ce of inate
5.3. Базис $7s3p$ для атомов второго периода, способы его контрактации расчет молекул в таких ограниченных базисах / Basis $7s3p$ for atoms of the second period, the ways of its contraction and molecular calculations with such a restrict basis set	и 290 ed

5.4. Особенности расчетов в ограниченных базисах гауссовых функций /
Pecularities of the calculations with the restricted basis of gaussian functions298Литература / References307

III. Избранные результаты III. Selected topics

Глава 6. Chapter 6.	Электронная и спиновая структура бензильного радикала <i>ab initio Ab initio</i> electronic and spin structure of the benzyl radical	313
6.1.	Введение / Introduction	313
6.2.	Расчет электронных оболочек бензильного радикала неограниченны методом Хартри – Фока на гауссовом базисе / Calculation of electronic structure of the benzyl radical by UHF method with gaussian basis	ым 313
6.3.	Обсуждение результатов расчета / Discussion of calculation results	315
6.4.	Метод полного проектирования волновой функции $HX\Phi$ на состоян с определенной спиновой мультиплетностью / Full projection techniques of the UHF wave function onto the state with pure spin multiplicity	ие 318
6.5.	Орбитальный анализ электронной и спиновой заселенности атомов бензильного радикала без проектирования / Orbital analysis of electron and spin population of atoms in the benzyl radical without spin projection	322
6.6.	Электронное строение бензильного радикала в модели $HX\Phi$ с проектированием волновой функции на дублетное состояние / Electronic structure of the benzyl radical in the UHF model with the wave function projection onto the doublet state	327
Литерат	ypa / References	333
Глава 7. Chapter 7.	Анализ взаимодействия иона Li^+ с молекулой азота Analysis of interaction of Li+ ion with nitrogen molecule	335
7.1.	Введение / Introduction	335
7.2.	Орбитальные базисы / Orbital basis 7.2.1. Орбитальный базис иона Li ⁺ / Orbital basis for Li ⁺ ion 7.2.2. Орбитальный базис атома N / Orbital basis for atom N	337 337 337
7.3.	Результаты расчета иона Li^+ и молекулы N_2 / Calculation results for Li^+ ion and molecule N_2 7.3.1. Ион Li^+ / Ion Li^+ 7.3.2. Молекула N_2 / Molecule N_2	338338338
7.4.	Результаты расчета и анализ энергии взаимодействия иона Li^+ с молекулой N_2 / Results of calculations and analysis of energy of interaction between Li^+ ion and molecule N_2	341
Литерат	ypa / References	354

Глава 8.	Фрагментация, конформации и перегруппировка молекул в электрическом поле	359
Chapter 8.	Fragmentation, conformations, and decomposition of molecules in electric field	007
8.1.	Фрагментация электронным ударом / Fragmentation by the electron impact	359
8.2.	Фрагментация электрическим полем / Fragmentation by electric field	370
8.3.	Цикл киевских исследований по полевой фрагментации A series of Kiev studies on the field fragmentation	371
	8.3.1. Метод расчета / Method of calculation	372
	8.3.2. Фрагментация альдегидов: этаналь, пропаналь и бутаналь / Fragmentation of aldehydes: ethanal, propanal, and butanal	373
	8.3.3. Фрагментация молекул ацеталей / Fragmentation of acetal molecules	393
	8.3.4. Фрагментация и водородная перегруппировка метиламина / Fragmentation and hydrogen rearrangement in methylamine	402
	8.3.5. Конформационный анализ молекулы диоксана во внешнем однородном электрическом поле / Conformation analysis of dioxane molecule in external homogeneous electric field	416
Литерат	ypa / References	422
Chapter 9	9. Quantum-chemical Studies of Quasi-one-dimensional Electron System	S
9.1.	Introduction	427
9.2.	Review of Local Electronic States in Long Polyene Chains in the Tight-binding Model	427
	9.2.1. General Relations9.2.2. Single Substitution9.2.3. Double Substitution9.2.4. Perturbed bond	428 431 436 441
9.3.	The Generalized Hartree – Fock Method and Its Versions	446
	9.3.1. Properties of solutions of the generalized Hartree – Fock equations and their applications	s 458
9.4.	Electronic Structure of Long Neutral Polyene Alternant Radicals by the DODS Method	467
	9.4.1. The DODS method for alternant radicals9.4.2. Calculation of Properties of Long Neutral Polyene Radicals by the DODS Method	467
	9.4.3. Projection on Pure Spin State	476

9.5	5. The Influence of an Impurity Atom on π -electronic Structure of Long Polyenes using the UHF Approach	481
	9.5.1. The UHF Solution for Long Polyene Chains with an Impurity Atc9.5.2. Local States9.5.3. Appendix	om 487 490
9.0	5. Basics of π -Electron Model of Cumulenes	493
9.7	7. Electronic Structure of Long Cumulene Chains in the Extended Hartree – Fock Method Compared with its Unrestricted Version	500
	9.7.1. The UHF equations for long polyene chains9.7.2. Electronic Structure of Long Cumulene Chains9.7.3. EHF and UHF Methods when Applied to Large Electronic System9.7.4. Some Conclusions	501 504 ns 514
9.8	 Coexistence or Contradiction of the Peierls- and Mott-type Instabilities Quasi-one-dimensional Systems 	in 515
	9.8.1. Peierls and Mott Instabilities at $T = 0^{\circ} K$	517
	9.8.2. Finite Temperatures	524
9.9	9. Coexistence of Mott and Peierls Instabilities in Quasi-one-dimensional Systems	526
	9.9.1. The Method of Calculations and Qualitative Evaluations	527
9.1	10. Conclusions & Perspectives	533
Referen	nces	539
Chapter	10. Modeling of the Short-Range Order for Polymers by the Ideal Peak Method	549
10	.1. Introduction	549
10	.2. Experimental and computation methods	551
10	.3. Methods of conformational and modeling calculations	556
10	.4. Experimental data and results of calculations	558
10	.5. Results of conformational and modeling computations	560
10	.6. Discussion	564
10	.7. Conclusion	574
Referen	ices	575

Chapter 11. Excursus to chemical topology	579
11.1. Coding system for quasi-polycyclic structures	579
11.1. 1. Introduction to the coding system11.1. 2. Coding of substituted benzenoids	579 580
11.2. Analytical formulae for the enumeration of substitutional isomers of pla Molecules	inar 588
11.2. 1. Introduction 11.2. 2. The case when $G' = 0$ 11.2. 3. The case when $G' \neq 0$ 11.2. 4. Calculations 11.2. 5. Analytical dependences	588 589 590 591 592
References	595
Приложения: Appendices:	
П-1. Фундаментальные постоянные и энергетические эквиваленты физических величин / Fundamental constants and energy equivalents of physical quantities	597
П-2. Формализм дираковских векторов «бра» и «кет» / The formalism of the Dirac "bra" and "ket" vectors	598
П-3. Перестановки и их основные свойства / Permutations and their basic properties	605
П-4. Интерпретация электронных возбуждений в молекулах посредствочисел заполнения естественных орбиталей на примере возбуждения $1^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$ бензильного радикала / The interpretation of electronic excitations in molecules via occupation numbers of natural orbitals with an example of the excitation $1^2B_2 \rightarrow 2^2B_2$ in benzyl radical	м я 606
П-5. Сводка формул теории возмущения Рэлея – Шредингера вплоть до третьего порядка (невырожденный случай) / A summary of the Rayleigh – Schrödinger perturbation theory up to the third order (non-degenerate case)	611
П-6. Асимптотика волновой функции молекулы на больших расстояния Asymptotics of the molecular wave function at large distances	x / 612
П-7. Расчет равновесной конфигурации бензильного радикала в модели электронно-колебательного взаимодействия с дальнейшим учетом полного КВ в π-приближении / Calculation of equilibrium configuration of the benzyl radical according to electron vibrational interaction model with further accounting for the full CI	613 ic-

	7.1. Метод количественной оценки геометрической конфигурации бензильного радикала с учетом деформации σ -остова / Method of quantitative evaluation of geometrical configuration of the benzyl radical with an account of σ -core deformation	615
	7.2. Многоконфигурационные расчеты в π-приближении бензильно радикала в его равновесной геометрии вплоть до полного KB / Multiconfigurational calculations in π-approximation of the benzyl radical at equilibrium geometry up to the full CI	ого 624 its
	7.3. Расчет и интерпретация колебательного спектра бензильного радикала / Calculation and interpretation of vibrational spectra of the benzyl radical	631
J	Питература	636
Ι	П-8. Публикации по ион-молекулярным взаимодействиям / Publications on ion-molecular interactions	638
Ι	П-9. Новые инварианты взвешенных графов для расчета критических свойств фреонов / New invariants of weighted graphs for calculating the critical properties of freens.	640
	New invariants of weighted graphs for calculating the critical properties of freoris	
	11-9.1. Критические свойства фреонов как объект исследования / Critical properties of freons as objects of study	641
	П-9.2. Проблема выбора инвариантов и параметров / Choosing invariants and parameters	643
	П-9.3. Обоснование индекса парасочетаний / Substantiating the matching index	645
	П-9.4. Вычисление индекса парасочетаний / Calculating the matching index	647
	П-9.5. Параметризация и расчет T_c и P_c фреонов / Parameterizing and calculating the T_c and P_c of freens	650
	П-9.5.1. Этап 1: Неравенства / Stage 1: Inequalities	650
	П-9.5.2. Этап 2: Оптимизация / Stage 2: Optimization	653
	П-9.5.3. Этап 3: Расширение / Stage 3: Extension	653
	П-9.5.4. Этап 4: Усложнение / Stage 4: Complication	659
	П-9.6. Параметризация и расчет V_c фреонов / Parameterizing and calculating the V_c of freons	660
J	П-9.7. Выводы / Conclusions Питература / References	663 664

I. Методы расчета электронной структуры молекул

Введение

"The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws lead to equations much too complicated to be soluble." P. A. M. Dirac Proc. Royal Soc. (London), **123A**, 714 (1929)

В настоящее время ситуация с решением молекулярного уравнения Шредингера, в том числе релятивистского, резко изменилась в результате взрывного экспоненциального роста (закон Мура) вычислительной мощности компьютеров в ходе стремительного развития полупроводниковой кремниевой технологии, микро- и наноэлектроники и спинтроники. В самом начале 70-х годов прошлого века, когда в Киеве создавалась первая в СССР программа ФУГА неэмпирического расчета молекул [1 – 4], расчеты велись на самой скоростной в то время ЭВМ БЭСМ-6. Расчет одной молекулы H_2O в весьма ограниченных базисах гауссовых функций занимал 5 *мин*, а димера (H_2O)₂ – уже 45 *мин*, и это только для одной геометрической конфигурации атомных ядер. Сегодня время расчета молекул *ab initio* уменьшилось на много порядков. Квантовохимические расчеты в нано- и мезофизике, в химии, фармакологии и молекулярной биологии стали рутинными.

Предельное значение длины полевого транзистора в Si-нанотехнологии, когда транспорт электрона от истока к стоку протекает без туннелирования, определен в 13 *нм* [5], тогда как фундаментальный предел длины канала проводимости составляет 1.5 *нм* при T = 300 K [6]. Он следует из принципа неопределенности Гейзенберга и принципа Ландауэра стирания одного бита информации [7 – 9], согласно которому соответствующая энергия

 $E = kT \ln 2 = 0.017 \ \Im B \quad (T = 300 \ K)$

и который сравнительно недавно был подтвержден экспериментально [10]. Нет основания полагать, что этот фундаментальный предел длины канала проводимости будет достигнут в ближайшем будущем. Надежды в крупномасштабных квантовохимических расчетах возлагают в будущем на квантовые компьютеры [11, 12]. Методические вопросы квантово-химических вычислений отработаны при расчете основного хартри – фоковского состояния молекулы H₂ в ограниченном базисе с использованием оптического квантового компьютера [13, 14], а затем и основного состояния молекулы LiH [15].

27

Эта глава вводная и содержит такие общеизвестные результаты и понятия как приближение Борна – Оппенгеймера для молекулярного уравнения Шредингера, спин-орбитали и многоэлектронные спиновые состояния, детерминанты Слэтера и вычисление матричных элементов одно- и двухэлектронных операторов на слэтеровских детерминантах.

Для углубленного изучения квантовой химии рекомендуем учебники [16 – 20].

Далее повсеместно используется система атомных единиц как это обычно удобно в физике атомов и молекул (табл. 1).

Таблица 1

Атомные единицы	Величины	Значения в СИ
$1\hbar - \frac{h}{h}$	Редуцированная	$1.055 \times 10^{-36} Дж \cdot c$
$m^{-}2\pi$	постоянная Планка	
$1m_e$	Масса электрона	9.109×10 ⁻³¹ кг
1 <i>e</i>	Заряд протона	1.602×10 ⁻¹⁹ Кл
$1a_0$	Боровский радиус	$5.292 \times 10^{-11} M$
$1E_h$	Энергия Хартри	$4.360 \times 10^{-18} \square m$
$1k - \frac{1}{1}$	Коэффициент	$8.988 \times 10^9 H \cdot m^2 / K \pi^2$
$i\kappa = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$	пропорциональности в	
	законе Кулона для	
	вакуума	

Атомные единицы и их значения в системе СИ

Численные значения атомных единиц в системе СИ основаны на значениях фундаментальных констант, приведенных в Приложении П-1.

Глава 1. Гамильтонианы и волновые функции

1.1. Приближение Борна – Оппенгеймера

Поскольку электроны намного легче атомных ядер, они «ВИДЯТ» мгновенные положения ядер атомов и «движутся» быстрее чем ядра, тогда как ядра уже «чувствуют» только усредненный потенциал пространственно распределенного электронного облака. Электронная энергия будет разной при различных конфигурациях ядер. Эта электронная энергия, дополненная взаимного отталкивания энергией ядер, определяет гиперповерхность потенциальной энергии (ППЭ), управляющую движением ядер. Такой подход называют разделением электронных и ядерных движений по Борну и Оппенгеймеру, или иначе приближением Борна – Оппенгеймера [21]. На самом электронно-колебательное взаимодействие, леле имеет место так ЧТО уравнения, описывающие движения электронов и ядер, связаны между собой. В большинстве задач квантовой химии это взаимодействие мало и им обычно пренебрегают.

Запишем независящее от времени уравнение Шредингера:

$$\hat{H}(R,r)\Psi(R,r) = E\Psi(R,r), \qquad (1)$$

где {*R*} и {*r*} есть наборы координат ядер и электронов, соответственно, а полный молекулярный гамильтониан в нерелятивистском приближении

$$\hat{H}(R,r) = -\sum_{\alpha=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \left(-\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i\right) + V(R,r), \qquad (2)$$

где суммы есть операторы кинетической энергии ядер \hat{T}_{N} и электронов \hat{T}_{e} , соответственно, а потенциальная энергия в атомных единицах (табл. 1)

$$V \equiv V(R,r) = -\sum_{\alpha=1}^{N_N} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha \beta}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \equiv V_{eN} + V_{NN} + V_{ee}.$$
 (3)

Запишем решение уравнения (1) в виде произведения электронной волновой функции в поле закрепленных ядер ($\{R\} = Const$) и ядерной волновой функции

$$\Psi(R,r) \approx \Psi_e(r;R)\Psi_N(R), \qquad (4)$$

где смысл значка «≈» поясним позже, а параметрическая зависимость электронной волновой функции от координат ядер подчеркнута в (4) значком «;». Такая запись полной волновой функции в виде произведения чисто электронной и ядерной волновых функций позволяет свести решение (1) к решению двух отдельных уравнений – электронного и ядерного.

Электронное уравнение Шредингера имеет вид

$$\hat{H}_e \Psi_e(r; R) = E(R) \Psi_e(r; R), \qquad (5)$$

где электронный гамильтониан учитывает также энергию межъядерного отталкивания:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V(R, r) = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(R, r)$$

или в атомных единицах

$$\hat{H}_{e} = \hat{T}_{e} + V(R, r) = -\sum_{i=1}^{N_{e}} \frac{1}{2} \Delta_{i} + V(R, r) \,. \tag{6}$$

Электронное уравнение (5) имеет множество решений $\Psi_e(r;R)$, каждое из которых определяет ППЭ E(R) для основного и возбужденных состояний, каждая из которых может быть далее использована как потенциальная энергия для изучения движения ядер.

Ядерное уравнение имеет вид

$$\hat{H}_N \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R), \qquad (7)$$

в котором ядерный гамильтониан

$$\hat{H}_{N} = \hat{T}_{N} + E(R) = -\sum_{\alpha=1}^{N_{N}} \frac{\hbar^{2}}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + E(R), \qquad (8)$$

а волновая функция $\Psi_N(R)$ зависит только от ядерных координат.

Покажем почему выражение (4) не может быть точным равенством. Подставим (4) в полное уравнение Шредингера (1), а именно:

$$\hat{H}(R,r)\Psi(R,r) = \hat{H}(R,r)\Psi_e(r;R)\Psi_N(R).$$
(9)

При исследовании этого уравнения проблемы вызывает кинетическая энергия ядер

$$\hat{T}_N = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} , \qquad (10)$$

в записи которой, как и везде далее, опущены значения индекса суммирования, поскольку они очевидны, а оператор Лапласа

$$\Delta_{\alpha} = \frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_{\alpha}^2} \equiv \nabla_{\alpha}^2.$$
(11)

При раскрытии уравнения (9) встретятся вторые производные по декартовым координатам ядер. Например, производная по X_{α} -координатам имеет вид:

$$\frac{\partial^2}{\partial X_{\alpha}^2} [\Psi_e(r; R) \Psi_N(R)] = \Psi_N \frac{\partial^2 \Psi_e}{\partial X_{\alpha}^2} + 2 \frac{\partial \Psi_e}{\partial X_{\alpha}} \frac{\partial \Psi_N}{\partial X_{\alpha}} + \Psi_e \frac{\partial^2 \Psi_N}{\partial X_{\alpha}^2}, \qquad (12)$$

и аналогично по координатам Y_{α} и Z_{α} . Собирая все вместе, получаем:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} [\Psi_e(r; R) \Psi_N(R)] = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\Psi_N \Delta_{\alpha} \Psi_e + 2(\nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_N) + \Psi_e \Delta_{\alpha} \Psi_N],$$
(13)

где первые два слагаемых в квадратных скобках содержат производные электронной волновой функции по координатам ядер, а второе и третье слагаемые содержат производные ядерной волновой функции по координатам ядер. Подобные производные не входят ни в электронное уравнение (5), ни в ядерное (7). Это означает, что решая сначала уравнение (5), а потом (7), как мы сейчас увидим, невозможно получить точное решение полного уравнения Шредингера (1). Эти неувязки, возникающие за счет движения ядер, приводят к не всегда пренебрежимо малому зацеплению между различными электронными состояниями, рассчитанными в приближении Борна – Оппенгеймера.

Обозначим сумму всех таких зацепляющихся неувязок

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} [\Psi_N \Delta_{\alpha} \Psi_e + 2(\nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_N)] \equiv \Sigma, \qquad (14)$$

тогда опуская в записи очевидные переменные и параметры, получаем

$$\hat{H}\Psi_{e}\Psi_{N} = \sum +\Psi_{e} \left(-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^{2}}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha}\Psi_{N} \right) + \left(-\sum_{i} \frac{\hbar^{2}}{2m_{e}} \Delta_{i}\Psi_{e}\Psi_{N} \right) + V\Psi_{e}\Psi_{N} =$$

$$= \sum +\Psi_{e}\hat{T}_{N}\Psi_{N} + \Psi_{N}(\hat{T}_{e}\Psi_{e} + V\Psi_{e}) = \sum +\Psi_{e}\hat{T}_{N}\Psi_{N} + \Psi_{N}E(R)\Psi_{e} = (15)$$

$$= \sum +\Psi_{e}[\hat{T}_{N} + E(R)]\Psi_{N} = \sum +E_{N}\Psi_{e}\Psi_{N},$$

откуда следует, что произведение $\Psi_e(r; R) \Psi_N(R)$ не может быть точной собственной функцией полного уравнения Шредингера (1).

В рутинных расчетах обычно пренебрегают зацепляющимися неувязками (14). В них фигурируют производные электронной волновой функции, деленные на массы ядер, которые намного больше массы электрона. Поэтому неувязки малы. Они обычно намного меньше чем ошибки, которые всегда имеют место при решении самих уравнений, получающихся в приближении Борна – Оппенгеймера, особенно вблизи равновесных конфигураций молекул.

В случае проведения расчетов в т. наз. адиабатическом приближении (адиабатические процессы в термодинамике не имеют никакого отношения к этой не совсем удачной, но уже устоявшейся в квантовой химии терминологии) вычисляются средние значения неувязок по рассматриваемому электронному состоянию Ψ_e , а именно:

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \left(\left\langle \Psi_e \right| \Delta_{\alpha} \left| \Psi_e \right\rangle + 2 \left\langle \Psi_e \right| \nabla_{\alpha} \left| \Psi_e \right\rangle \nabla_{\alpha} \right), \tag{16}$$

где, удобства ради, используются дираковские обозначения для матричных элементов (см. Приложение П-2), в этом случае диагональных. Эти средние добавляют к ядерному гамильтониану (8). Второе слагаемое в (16) является

линейным дифференциальным оператором ∇_{α} , зависящим от {*R*} и действующим на ядерную волновую функцию $\Psi_{N}(R)$.

Полезно сравнить доступные точные результаты, полученные в разных приближениях для наиболее легкой молекулы – молекулы водорода. В табл. 2 сопоставлены энергии диссоциации H₂, HD и D₂, посчитанные в разных приближениях с учетом нулевой энергии колебаний.

Таблица 2 Энергии диссоциации молекул H₂, HD и D₂ из наинизшего колебательного и наинизшего вращательного состояний, *см*⁻¹ [22].

Метод	H ₂	HD	D_2
Эксперимент	36113.6	36400.5	36744.2
Приближение Борна – Оппенгеймера	36112.2	36401.5	36745.6
Адиабатическое приближение	36118.0	36405.7	36748.3
Неадиабатические расчеты	36114.7	36402.4	36746.2

Это сопоставление показывает, что приближение Борна – Оппенгеймера дает блестящие результаты, по-видимому, за счет случайной компенсации ошибок вычислений. Неожиданно худшие результаты, полученные в неадиабатических расчетах связывают с тем, что в расчетах не был достигнут абсолютный минимум. Можно ожидать, что для молекул с более тяжелыми ядрами приближение Борна – Оппенгеймера будет работать еще точнее.

Большинство термических химических реакций протекают адиабатически в том смысле, что система участвующих в реакции атомов остается на ППЭ, отвечающей обычно основному электронному состоянию. Под неадиабатическими реакциями обычно подразумевают реакции с переходом с одной ППЭ на другую. Это имеет место при таких конфигурациях ядер, когда две ППЭ подходят достаточно близко друг к другу. Подробное обсуждение приближения Борна – Оппенгеймера можно найти в [18].

1.2. Волновые функции

1.2.1. Спин-орбитали

Спин-орбиталью принято называть одноэлектронную волновую функцию, зависящую от пространственных координат электрона x, y, z (радиус-вектора \vec{r}), так и от спиновой переменной σ :

$$\psi = \psi(\vec{r}, \sigma) \equiv \psi(x, y, z, \sigma).$$
(17)

Собственный момент импульса электрона, иначе спин, может принимать только два значения проекции спина на выделенную ось $z: \pm \hbar/2$. В атомных единицах переменная σ принимает два значения: $\pm 1/2$. Одноэлектронную волновую функцию рассматривают как вектор-столбец

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) \\ \psi_2(\vec{r}) \end{pmatrix},\tag{18}$$

в котором первая строка соответствует спину $\sigma = +1/2$, а вторая строка – спину $\sigma = -1/2$:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, +\frac{1}{2}) \\ \psi_2(\vec{r}) = \psi(\vec{r}, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}.$$
 (19)

Зависимость от спина выражают с помощью спиновых функций α и β :

$$\alpha \equiv \alpha(\sigma) = \begin{pmatrix} 1\\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta \equiv \beta(\sigma) = \begin{pmatrix} 0\\ 1 \end{pmatrix}, \tag{20}$$

или иначе, $\alpha\left(+\frac{1}{2}\right)=1$, $\alpha\left(-\frac{1}{2}\right)=0$, а $\beta\left(+\frac{1}{2}\right)=0$, $\beta\left(-\frac{1}{2}\right)=1$. Тогда спин-орбиталь общего вида

$$\psi(\vec{r},\sigma) = \psi_1(\vec{r})\,\alpha(\sigma) + \psi_2(\vec{r})\,\beta(\sigma)\,. \tag{21}$$

На практике обычно используют спин-орбитали, соответствующие чистым одноэлектронным спиновым состояниям со спином «вверх» и «вниз»: $\psi(\vec{r})\alpha(\sigma)$ и $\psi(\vec{r})\beta(\sigma)$.

Спиновые операторы действуют в двухмерном пространстве спиновых функций α и β и представляются матрицами размера 2×2:

$$\hat{s}_x = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_x, \quad \hat{s}_y = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_y, \quad \hat{s}_z = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma}_z, \quad (22)$$

где они записаны в атомных единицах через матрицы Паули:

$$\boldsymbol{\sigma}_{x} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{y} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_{z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$
(23)

Заметим, что матрицы Паули в стандартных учебниках квантовой механики вводятся постулативно; вывод выражений для матриц Паули можно найти в [9].