

6. Детерминанты Слетера для различных состояний двухэлектронной системы

Рассмотрим представленные ниже определители Слетера для электронных конфигураций двухэлектронной системы, примером которой могут служить атом гелия и молекула водорода в основном и возбужденном состояниях

$\varphi(r_2)$	—	—↑	—↓	—↓	—↑	—↑↓
$\varphi(r_1)$	—↑↓	—↑	—↓	—↑	—↓	—
	a	b	c	d	e	f

Для этих состояний (a-f) слетеровские детерминанты будут иметь вид

$$\begin{aligned}
 {}^1\Psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_1(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(r_1)\varphi_1(r_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (6.1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^3\Psi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha(1)\alpha(2) [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \quad (6.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 {}^3\Psi_c &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_1(r_2)\beta(2) \\ \varphi_2(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \beta(1)\beta(2) [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\varphi_2(r_1)] \quad (6.3)
 \end{aligned}$$

$$\Psi_d = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_1(r_2)\beta(2) \\ \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (6.4)$$

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_2(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_f &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_2(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_2) \begin{vmatrix} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_2(r_1)\varphi_2(r_2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned} \quad (6.6)$$

Здесь функции $\varphi_1(r_1)$ и $\varphi_2(r_2)$ - координатные волновые функции электрона с координатами r_1 и электрона с координатами r_2 в молекуле водорода (атоме гелия). Собственные функции Ψ_b , Ψ_c , Ψ_f оператора Гамильтона являются также собственными функциями операторов S^2 и S_z :

$$S^2 {}^1\Psi_a = S^2 {}^1\Psi_f = 0; \quad S^2 {}^3\Psi_b = 2\hbar^2 {}^3\Psi_b, \quad S^2 {}^3\Psi_c = 2\hbar^2 {}^3\Psi_c$$

$$S_z {}^1\Psi_a = S_z {}^1\Psi_f = S_z \Psi_e = S_z \Psi_d = 0, \quad S_z {}^3\Psi_b = \hbar {}^3\Psi_b, \quad S_z {}^3\Psi_c = -\hbar {}^3\Psi_c$$

Однако Ψ_d , Ψ_e не являются собственными функциями оператора S^2 и, следовательно, не являются решениями уравнения Шредингера. Можно построить их линейные комбинации, которые являются собственными функциями операторов S^2 и S_z .

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_{d-e} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_d - \Psi_e) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \cdot \\ &[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(1)\beta(2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^3\Psi_{d+e} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_d + \Psi_e) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) - \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2)] \cdot \\ &[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{aligned}$$

Для этих функций выполняются соотношения

$${}^3\Psi_{d+e} = \hbar^2 {}^3\Psi_{d+e}, \quad \mathbf{S}_z {}^3\Psi_e \mathbf{S}^2=0 \quad \mathbf{S}^2 {}^1\Psi_{d-e} = \mathbf{S}_z {}^1\Psi_{d-e} = 0,$$

которые показывают, что ${}^3\Psi_{d+e}$ является функцией триплетного, а ${}^1\Psi_{d-e}$ - синглетного возбужденного состояния.

7. Различные приближения метода Хартри-Фока

7.1. Уравнения для спин-орбиталей общего вида

В методе Хартри-Фока полная волновая функция системы ищется не в виде простого произведения одноэлектронных функций, как в методе Хартри, а в форме слейтеровского детерминанта, образованного из спин-орбитальных функций общего вида

$$\phi_i(\xi) = \varphi_i^\alpha(r)\alpha(\sigma) + \varphi_i^\beta(r)\beta(\sigma) \quad (7.1)$$

Запишем гамильтониан многоэлектронной системы в виде

$$H = \sum_{\mu=1}^n h(\mu) + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (7.2)$$

где

$$h(\mu) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\mu^2 - \frac{Ze^2}{r_\mu} \right] \quad (7.3)$$

Тогда выражение для среднего значения энергии такой системы будет иметь вид

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^n H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{j}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.4)$$

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) h(1) \phi_i(1) d\tau_1 \quad (7.5)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7.6)$$

$$K_{ij} = e^2 \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (7.7)$$

Ввиду условия $(J_{ii} - K_{jj}) = 0$ сумма в формуле (7.4) не содержит членов с $i = j$.

Как и прежде, экстремум функционала (7.4) находят методом неопределенных множителей Лагранжа с добавочными условиями ортогональности и нормировки

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} h(1)\phi_i(1) + \sum_j^n \int \phi_j^*(2)\phi_j(2)(1/r_{12})d\tau_2 \cdot \phi_i(1) - \\ - \sum_j^n \int \phi_j^*(2)\phi_i(2)(1/r_{12})d\tau_2 \cdot \phi_j(1) = \sum_j^n \phi_j(1)\varepsilon_{ji} \end{aligned} \quad (7.9)$$

(Подобное уравнение получим и для $\phi_i^*(1)$).

Введя интегральные операторы вида

$$J_j(1)\phi(1) = \int \phi_j^*(2)\phi_j(2)(1/r_{12})d\tau_2 \cdot \phi(1) \quad (7.10)$$

$$K_j(1)\phi(1) = \int \phi_j^*(2)\phi(2)(1/r_{12})d\tau_2 \cdot \phi_j(1) \quad (7.11)$$

Уравнения типа (7.9) можно записать более кратко

$$\left[h + \sum_j^n (J_j - K_j) \right] \phi_i = \sum_j^n \phi_j \varepsilon_{ji} \quad (7.12)$$

$$\left[h^* + \sum_j^n (J_j^* - K_j^*) \right] \phi_i^* = \sum_j^n \phi_j^* \varepsilon_{ij} \quad (7.13)$$

Если ввести эрмитов оператор вида

$$F = h + \sum_j^n (J_j - K_j) \quad (7.14)$$

уравнение (7.9) можно переписать в более компактной форме

$$F\phi_i = \sum_j^n \phi_j \varepsilon_{ji} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (7.15)$$

Уравнения (7.9) полностью определяют совокупность функций $[\phi_i]$. Их называют уравнениями Хартри-Фока, соответствующими выбору полной волновой функции системы n электронов в виде слетеровского детерминанта. Эти уравнения записывались для спин-орбиталей общего вида (7.1).

7.2. Уравнения Хартри-Фока для пространственных орбиталей.

Неограниченный метод Хартри-Фока

Современные варианты приближения Хартри-Фока основаны на допущении, согласно которому спин-орбитали $\phi_i(\xi)$ являются собственными функциями оператора S_z , то есть имеют вид

$$\phi_i(\xi) = \varphi_i^\alpha(r)\alpha(\sigma) \quad (i=1, 2, 3, \dots, p) \quad (7.16)$$

$$\text{или } \phi_{p+i}(\xi) = \varphi_i^\beta(r)\beta(\sigma) \quad (i=1, 2, \dots, q; p+q=n) \quad (7.17)$$

В этом случае мы имеем дело с разными координатными функциями для разных спинов. Детерминант Слетера в этом случае принимает вид

$$\Psi = \left\| \varphi_1^\alpha(1)\alpha(1)\varphi_2^\alpha(2)\alpha(2)\dots\varphi_p^\alpha(p)\alpha(p)\varphi_1^\beta(p+1)\beta(p+1)\dots\varphi_q^\beta(n)\beta(n) \right\| \quad (7.18)$$

Среднее значение полной энергии системы в состоянии с волновой функцией (7.18) равно

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^p H_i + \sum_{i=p+1}^n H_i + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=p+1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i=p+1}^n \sum_{j=1}^p (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i=p+1}^n \sum_{j=p+1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (7.19)$$

В результате варьирования этого функционала можно получить следующие канонические уравнения для пространственных орбиталей

$$F^\alpha \varphi_i^\alpha = \varepsilon_i^\alpha \varphi_i^\alpha \quad (i=1, 2, \dots, p) \quad (7.20)$$

$$F^\beta \varphi_i^\beta = \varepsilon_i^\beta \varphi_i^\beta \quad (i=1, 2, \dots, q) \quad (7.21)$$

$$F^\alpha = h + \sum_{j=1}^p (J_j^\alpha - K_j^\alpha) + \sum_{j=1}^q J_j^\beta \quad (7.22)$$

$$F^\beta = h + \sum_{j=1}^q (J_j^\beta - K_j^\beta) + \sum_{j=1}^p J_j^\alpha \quad (7.23)$$

Здесь операторы J_j^γ и K_j^γ имеют форму (7.10) и (7.11).

Хотя в данном случае на спин-орбитали накладываются ограничения (в отличие от общей формы (7.1))

$$\phi_i(\xi) = \varphi_i^\alpha(r)\alpha(\sigma) \quad \text{или} \quad \phi_i(\xi) = \varphi_i^\beta(r)\beta(\sigma)$$

данный метод называется *неограниченный метод Хартри-Фока (НХФ) или Unrestricted Hartree-Fock – (UHF)*.

7.3. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с замкнутыми оболочками

Для замкнутых оболочек $p=q=n/2$, на каждой пространственной орбитали находится по два электрона, уравнения (7.20), (7.21) полностью симметричны.

$$\varphi_i^\alpha(r) = \varphi_i^\beta(r) = \varphi_i(r) \quad (i=1, 2, \dots, n/2) \quad (7.24)$$

Детерминант в этом случае имеет следующий вид

$$\Psi = \left\| \varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\varphi_{n/2}(n-1)\alpha(n-1)\varphi_{n/2}(n)\beta(n) \right\| \quad (7.25)$$

Соответствующие формулы для среднего значения энергии и уравнений для пространственных орбиталей будут следующими

$$\langle E \rangle = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (7.26)$$

$$F \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (7.27)$$

$$F = h + \sum_{j=1}^n (2J_j - K_j) \quad (7.28)$$

$$J_j(1)\varphi(1) = \int \varphi_j^*(2)\varphi_j(2)(1/r_{12})dr_2 \cdot \varphi(1) \quad (7.29)$$

$$K_j(1)\varphi(1) = \int \varphi_j^*(2)\varphi(2)(1/r_{12})dr_2 \cdot \varphi_j(1) \quad (7.30)$$

7.4. Ограниченный метод Хартри-Фока для состояний с незамкнутыми оболочками

В этом методе предполагается, что все занятые орбитали, за исключением верхних с неспаренными электронами, заняты двумя электронами с антипараллельными спинами.

Рассмотрим основное состояние n -электронной системы, электронная конфигурация которых состоит из *остова* с замкнутой оболочкой (содержащей $2n$ электронов) и незамкнутой оболочки. Остов описывается орбиталями φ_s , незамкнутая оболочка - набором орбиталей $\{\varphi_m\}$. Условимся обозначать орбитали остова индексами \mathbf{r} и \mathbf{s} , а внешние орбитали - индексами \mathbf{m} и \mathbf{n} . Индексы i и j будут относиться к обоим наборам орбиталей.

В общем случае системы с открытой оболочкой должны описываться многодетерминантной волновой функцией. Такое описание приводит к существенному усложнению расчетной процедуры. Положение облегчается тем, что для некоторых типов систем с открытой оболочкой возможно достаточно корректное однодетерминантное представление волновой функции.

Для систем с открытой оболочкой выражение для энергии имеет вид

$$E^{(O)} = 2\sum_s h_s + \sum_s \sum_r (2J_{sr} - K_{sr}) + \quad (7.31)$$

$$+ f \left[2\sum_m h_m + f \sum_m \sum_n (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \right] + 2\sum_s \sum_m (2J_{sm} - K_{sm})$$

Здесь первая строка - энергия замкнутой оболочки остова, вторая - энергия внешней незамкнутой оболочки и третья - энергия взаимодействия внешней оболочки с остовом, интегралы определены равенствами (7.5) – (7.7).

Парциальное число заполнения f незамкнутой оболочки равно отношению числа занятых спин-орбиталей к числу внешних спин-орбиталей ($0 < f < 1$), a и b - числовые параметры, значения которых зависят от электронной конфигурации и рассматриваемого состояния системы. Суммирование по m и n охватывает все внешние орбитали, частичное их заполнение учитывается при помощи параметра f . В общем случае процедура определения волновой функции состоит в нахождении связанного решения отдельных систем уравнений для закрытых и открытых оболочек. Трудности обусловлены выбором недиагональных множителей Лагранжа, которые связывают закрытую и открытую оболочки. Роль этих множителей заключается в том, что они делают орбитали открытых и закрытых оболочек взаимно ортогональными, но их наличие приводит к тому, что гамильтониан системы становится слишком сложным. Рутаном был сформулирован подход к решению этой задачи.

7.5. Волновая функция атома лития в приближении ограниченного и неограниченного метода Хартри-Фока

В качестве примера рассмотрим волновую функцию атома лития. Обычно электронную конфигурацию для основного состояния атома лития записывают в виде $1s^2 2s^1$, и для нее детерминантная волновая функция может быть представлена в форме

$$\Psi_R = \|\varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2)\varphi_{2s}(3)\alpha(3)\| \equiv$$

$$\equiv [6]^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(1)\beta(1)\varphi_{2s}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2)\varphi_{1s}(2)\beta(2)\varphi_{2s}(2)\alpha(2) \\ \varphi_{1s}(3)\alpha(3)\varphi_{1s}(3)\beta(3)\varphi_{2s}(3)\alpha(3)\dots \end{vmatrix} \quad (7.32)$$

Эта функция удовлетворяет принципу Паули и является общей собственной функцией операторов квадрата орбитального момента \mathbf{L}^2 , квадрата полного спинового момента \mathbf{S}^2 и проекции полного спинового момента \mathbf{S}_z .

В случае неограниченного метода Хартри-Фока волновая функция должна быть записана в форме, в которой пространственная часть волновых функций атома лития разная для состояний с α и β спинами.

$$\Psi_U = \|\varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s'}(2)\beta(2)\varphi_{2s}(3)\alpha(3)\| \quad (7.33)$$

В соответствии с формулами (7.20)- (7.23), получаем, что функции φ_{1s} , $\varphi_{1s'}$, φ_{2s} должны удовлетворять уравнениям

$$F^\alpha \varphi_{ns} = \varepsilon_{ns} \varphi_{ns} \quad (n=1, 2) \quad (7.34)$$

$$F^\beta \varphi_{1s'} = \varepsilon_{1s'} \varphi_{1s'} \quad (7.35)$$

$$F^\alpha = h + (J_{1s} - K_{1s}) + (J_{2s} - K_{2s}) + J_{1s'} \quad (7.36)$$

$$F^\beta = h + (J_{1s'} - K_{1s'}) + J_{1s} + J_{2s} \quad (7.37)$$

Перепишем уравнения для φ_{1s} и $\varphi_{1s'}$, сохранив в них только не равные нулю слагаемые

$$(h + J_{2s} - K_{2s} + J_{1s'})\varphi_{1s} = \varepsilon_{1s}\varphi_{1s} \quad (7.38)$$

$$(h + J_{1s} + J_{2s})\varphi_{1s}' = \varepsilon_{1s}'\varphi_{1s}' \quad (7.39)$$

Теперь видно, что требованию $\varphi_{1s} = \varphi_{1s}'$ можно удовлетворить, только, если отбросить не равный нулю член $(-K_{2s})$. С физической точки зрения естественнее считать, что $\varphi_{1s} \neq \varphi_{1s}'$, и в этом смысле говорят, что функция (7.33) соответствует **неограниченному** (НХФ, UHF), а функция (7.32) **ограниченному** (ОХФ, UHF) приближению Хартри-Фока.

7.6. Расширенный метод Хартри-Фока, или приближение НХФ с проекцией (НХФП)

Волновая функция, полученная при решении уравнений неограниченного метода Хартри-Фока (7.1), является собственной функцией спинового оператора S_z с собственным значением, равным $[1/2 (p-q)]$, где p и q - число электронов с α - и β -спинами. В то же время эта волновая функция описывает смесь различных мультиплетов и не соответствует какому-либо определенному значению полного спина электронной системы, то есть не является собственной функцией оператора S^2 . Для устранения этого недостатка Левдиным была предложена процедура, позволяющая выделить из волновой функции неограниченного метода Хартри-Фока Ψ^{UHF} компоненту нужной мультиплетности с помощью операторов проектирования O_l

$$\Psi_l = O_l \Psi^{UHF},$$

где

$$O_l = \prod_{k \neq l} \frac{S^2 - k(k+1)}{l(l+1) - k(k+1)}$$

Последующее варьирование орбиталей $\varphi_{i\alpha}$ и $\varphi_{i\beta}$, входящих в Ψ_l , с целью минимизации энергии приводит к **расширенному методу Хартри-Фока с проекцией**.

8. Молекулярные орбитали. Уравнения Хартри-Фока-Рутана в методе самосогласованного поля

В основе наиболее широко используемых в настоящее время квантовохимических расчетных методов лежит *метод молекулярных орбиталей* (МО). МО это волновая функция ψ от координат одного (i-го) электрона, который движется в некотором усредненном потенциальном поле, создаваемом всеми остальными электронами и всеми ядрами молекулы. МО удобно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) φ_μ

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (8.1)$$

Детерминант Слетера строится на спин-орбиталях

$$\phi_i = \psi_i(r)\alpha \quad \text{и} \quad \phi_i = \psi_i(r)\beta \quad (8.2)$$

В соответствии с вариационным принципом энергия E молекулы, рассчитанная с приближенной волновой функцией, будет всегда выше наименьшего собственного значения данного гамильтониана.

Применение вариационного принципа к функционалу энергии (7.26) при дополнительных условиях ортонормированности атомных орбиталей приводит к системе нелинейных относительно неизвестных коэффициентов $c_{i\mu}$ однородных уравнений вида

$$\sum_{\nu=1}^n c_{i\nu} (F_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}) = 0 \quad \mu=1, 2, \dots, n \quad (8.3)$$

Здесь введены следующие обозначения для матричных элементов фокиана

$F_{\mu\nu}$:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_\lambda \sum_\sigma c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (8.4)$$

где $H_{\mu\nu}$ - матричные элементы на атомных орбиталях от оператора остова вида

$$H_k^{остов} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \sum_{\alpha=1}^n \frac{Z_\alpha e^2}{r_{k\alpha}} \quad (8.5)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(1) H_1^{остов} \varphi_\nu(1) d\tau_1 \quad (8.6)$$

(по физическому смыслу этот интеграл представляет собой сумму кинетической энергии электрона **1** и потенциальной энергии его притяжения к ядру α)

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu(1) \varphi_\nu(1) d\tau_1 \quad (8.7)$$

-матрица интегралов перекрытия между атомными орбиталями μ и ν .

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_\mu(1) \varphi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda(2) \varphi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8.8)$$

-интегралы межэлектронного взаимодействия между электронами **1** и **2**

Вводя общепринятое обозначение для элементов *матрицы порядков связей* между атомными орбиталями φ_λ и φ_σ (мера прочности химической связи)

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{\text{занят.}} c_{j\lambda} c_{j\sigma}, \quad (8.9)$$

фокиан перепишем в виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \quad (8.10)$$

Вычисление молекулярных орбиталей сводится в этом случае к поиску линейных комбинаций атомных орбиталей, соответствующих симметрии молекулы и минимальному (наиболее отрицательному) значению электронной энергии E .

Нахождение корней векового уравнения (13) требует вычисления соответствующих элементов фокиана. Подчеркнем, что элементы матрицы $F_{\mu\nu}$ сами, в свою очередь, зависят от коэффициентов атомных орбиталей $c_{j\lambda}$, через матрицу порядков связей $P_{\lambda\sigma}$. Поэтому система уравнений (8.3) –

это система нелинейных относительно неизвестных коэффициентов однородных уравнений, в результате чего приходится вводить определенные предположения о начальной форме молекулярных орбиталей (приближение нулевого порядка). Систему уравнений (8.3) можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры *самосогласования*. На первой стадии расчета делается предположение о приближенном виде одноэлектронных функций и задаются начальные коэффициенты $c_{j\lambda}^{(0)}$, с помощью которых вычисляют $F_{\mu\nu}^{(0)}$. Считая, что на этом этапе $F_{\mu\nu}^{(0)}$ не зависит от $c_{j\lambda}$, получают систему уравнений

$$\sum_{\nu=1}^n c_{i\mu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - ES_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu=1, 2, \dots, n, \quad (8.11)$$

которая является линейной и однородной. Эта система имеет нетривиальные решения при условии равенства нулю ее детерминанта

$$\left| F_{\mu\nu}^{(0)} - E_i S_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (8.12)$$

Решая это *вековое* уравнение, находят корни $E_i^{(0)}$. Подставляя $E_i^{(0)}$ в систему уравнений (8.11), вычисляют коэффициенты $c_{j\lambda}^{(1)}$. Затем найденные коэффициенты снова подставляют в $F_{\mu\nu}$, вычисляют $E_i^{(1)}$ и $c_{j\lambda}^{(2)}$ и т.д. Эта итеративная процедура, называемая *самосогласованием*, повторяется до тех пор, пока не будет достигнут какой-то определенный вид волновой функции, который не будет изменяться при последующих итерациях. Практически это осуществляется контролем изменения электронной энергии системы. Процесс самосогласования продолжается, пока полная энергия (или матрица порядков связей) для двух последовательных итераций не будет совпадать с заданной точностью, то есть

$$(E_{эл}^{(q)} - E_{эл}^{(q-1)}) \leq \Delta_1 \quad (8.13)$$

где $E_{эл}^{(q)}$ и $E_{эл}^{(q-1)}$ - значения электронных энергий, полученные на q-ом и (q-1) шагах итерационной процедуры, Δ_1 - некая наперед заданная достаточно малая величина, называемая точностью самосогласования.

Количество собственных значений E_i (энергии МО) и соответствующих им собственных функций ψ_i (молекулярных орбиталей) равно порядку определителя (5.6) то есть числу базисных функций в разложении МО ЛКАО (8.1). Описанный метод называется методом самосогласованного поля (***Self-Consistent Field (SCF) Хартри-Фока-Рутана***).

Все электроны распределяют по МО с минимальным значением энергии по два электрона на каждую МО в соответствии с принципом Паули (один из электронов в состоянии со спином α , другой – в состоянии со спином β). Для систем с закрытыми оболочками (n электронов расположены попарно на n/2 спин-орбиталях) полная энергия молекулы будет иметь вид

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i>}^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{p>}^n \sum_q^n \frac{Z_p Z_q}{R_{pq}} \quad (8.14)$$

(R_{pq} –расстояние между ядрами p и q).

В этом выражении кулоновский интеграл J_{ij} представляет среднюю энергию электростатического отталкивания между двумя электронами, один из которых находится на молекулярной орбитали ψ_i , другой – на орбитали ψ_j

$$J_{ij} = e^2 \iint \psi_i^2(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8.15)$$

Обменный интеграл K_{ij} в формуле (8.14) имеет вид

$$K_{ij} = e^2 \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8.16)$$

K_{ij} также описывает электростатическое взаимодействие между электронами, однако его физическая интерпретация оказывается более сложной. Из-за ортогональности различных спиновых функций K_{ij} (по

своей природе он имеет положительное значение) будет отличен от нуля только в том случае, если две входящие в него спиновые функции совпадают (то есть в случае триплетного состояния). Таким образом, обменный интеграл K_{ij} обуславливает различие в энергии между синглетным и триплетным состояниями системы. Взаимодействие между электронами с параллельными спинами, находящимися на разных МО, понижено за счет обменной корреляции в движении электронов с одинаковыми спинами. В результате триплетные состояния характеризуются более низкой энергией, что согласуется с правилами Гунда. Отметим, что электронная корреляция, обусловленная взаимным кулоновским отталкиванием пар электронов с противоположными спинами в одноэлектронном методе Хартри-Фока остается неучтенной.

Согласно теореме Купманса, энергия ϵ молекулярной орбитали, получаемая в ходе решения уравнений Хартри-Фока-Рутана, дает приближенное значение потенциала ионизации I электрона (с обратным знаком) $I_k = -\epsilon_i$. Эта теорема находит практическое применение при интерпретации фотоэлектронных спектров.

9. Открытые оболочки в методе самосогласованного поля

Хартри-Фока-Рутана

В молекулах с нечетным числом электронов невозможно разместить попарно все электроны на соответствующих МО. В этом случае система будет содержать неспаренные электроны. Подобное состояние молекулярной системы называют состоянием с открытой оболочкой. Очевидно, что подобные состояния могут возникнуть и в системах с четным числом электронов при возбуждении одного или нескольких электронов на виртуальные МО.

В общем случае системы с открытой оболочкой должны описываться

многодетерминантной волновой функцией (см. далее). Однако для некоторых типов систем с открытой оболочкой возможно достаточно корректное однодетерминантное представление волновой функции. К таким системам относятся, в частности, дублетные свободные радикалы, а также низколежащие триплетные состояния. Подобные наиболее часто используемые подходы ССП подходы в общем случае можно разделить на два типа:

- 1) **ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock - RHF)**, в котором предполагается, что все заполненные МО, за исключением верхних с неспаренными электронами, заняты двумя электронами с антипараллельными спинами;
- 2) **неограниченный метод Хартри-Фока (UHF)**, в котором вариационная процедура проводится с отдельными спин-орбиталями, содержащими по одному электрону.

Метод RHF является прямым обобщением стандартной теории ССП, описанной выше, однако результирующие уравнения несколько сложнее обычных уравнений Хартри-Фока для закрытых оболочек. Волновые функции в этом методе, записанные в виде одного слейтеровского определителя, обладают существенным недостатком - спаренные электроны с разными спиновыми функциями α и β описываются одной и той же пространственной частью спин-орбитали (одной молекулярной орбиталью). Для пятиэлектронного дублетного состояния электронная конфигурация записывается в виде $(\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)(\psi_2\alpha)(\psi_2\beta)(\psi_3\alpha)$, и этот случай изображен ниже на Рис. 2

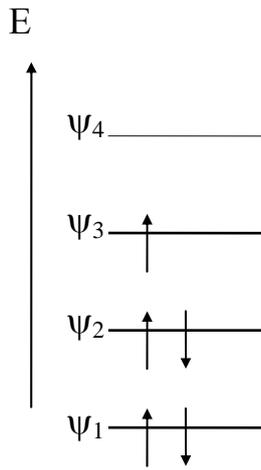


Рис. 2

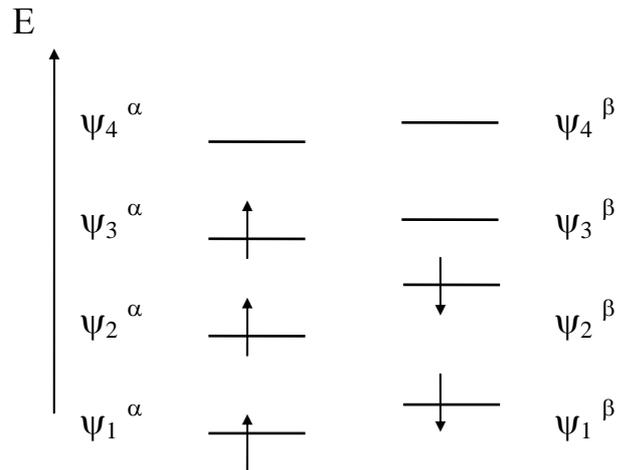


Рис. 3

Коэффициенты $C_{i\mu}$ находятся из уравнения (8.3), в деталях выражения чуть более сложные, поскольку получены для однократно и двукратно занятым орбиталей.

В приближении UHF для α и β спинов используются разные спин-орбитали (Рис.3). Электронная конфигурация для пятиэлектронной системы может быть представлена в виде $(\psi^{\alpha}_1\alpha)(\psi^{\beta}_1\beta)(\psi^{\alpha}_2\alpha)(\psi^{\beta}_2\beta)(\psi^{\alpha}_3\alpha)$. Таким образом имеется две различные системы молекулярных орбиталей ψ_i^{α} и ψ_i^{β} , которые идентифицируются двумя системами коэффициентов

$$\psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^{\alpha} \varphi_{\mu} \quad \text{и} \quad \psi_i^{\beta} = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i}^{\beta} \varphi_{\mu} \quad (9.1)$$

Эти коэффициенты изменяются независимо, и получаются путем решения уравнений

$$\sum_{v=1}^n c_{i\mu}^{\alpha} (F_{\mu v}^{\alpha} - E^{\alpha} S_{\mu v}) = 0, \quad \mu=1, 2, \dots, n, \quad (9.2)$$

$$\sum_{v=1}^n c_{i\mu}^{\beta} (F_{\mu v}^{\beta} - E^{\beta} S_{\mu v}) = 0, \quad \mu=1, 2, \dots, n, \quad (9.3)$$

Здесь элементы матрицы фокиана определяются следующим образом

$$F^{\alpha}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[(P^{\alpha}_{\lambda\sigma} + P^{\beta}_{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (9.4)$$

$$F^{\beta}_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left[(P^{\alpha}_{\lambda\sigma} + P^{\beta}_{\lambda\sigma})(\mu\nu|\lambda\sigma) - P^{\beta}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (9.5)$$

Теперь матрица плотности разделяется также на две части

$$P^{\alpha}_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{\text{занят.}} c^{\alpha*}_{j\lambda} c^{\alpha}_{j\sigma} \quad (9.6)$$

$$P^{\beta}_{\lambda\sigma} = \sum_{j=1}^{\text{занят.}} c^{\beta*}_{j\lambda} c^{\beta}_{j\sigma}, \quad (9.7)$$

Значения интегралов $S_{\mu\nu}$, $H_{\mu\nu}$ и $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ в уравнениях UHF те же самые, как процедуре Хартри-Фока для замкнутых оболочек.

Из выражений (31) и (32) можно найти спиновую матрицу плотности

$$P^{\text{spin}}_{\lambda\sigma} = P^{\alpha}_{\lambda\sigma} - P^{\beta}_{\lambda\sigma} \quad (9.8)$$

Отличие уравнений Хартри-Фока для открытых оболочек от уравнений для закрытых оболочек заключается в том, что системы (9.2) и (9.3) содержат в два раза больше уравнений ($2n$), чем система (8.11). Однако принципиально уравнения Хартри-Фока для открытых оболочек ничем не отличаются от уравнений (8.11), и их решение проводится одинаковым итеративным путем.

10. Проблема учета электронной корреляции

10.1. Метод конфигурационного взаимодействия

Одноэлектронное приближение и однодетерминантное представление волновой функции не позволяет полностью учесть все эффекты электрон-электронного взаимодействия. Однодетерминантная теория обычно дает неплохие результаты, поскольку основное электронное состояние может на 90% состоять из одной-единственной конфигурации, так что отсутствие

остальных конфигураций может быть не очень заметно. Однако в ряде случаев это может приводить к абсурдным результатам. Например, метод ССП МО ЛКАО в однодетерминантном приближении не может объяснить существование молекулы F_2 . Расчет неправильно предсказывает энергию состояний, в которые диссоциирует молекула H_2 .

В молекуле H_2 согласно методу Хартри-Фока оба электрона молекулы с противоположно направленными спинами занимают связывающую симметричную орбиталь σ_g типа. Молекулярная орбиталь, для такой электронной конфигурации, соответствующей равновесному расстоянию R_e между атомами водорода, имеет вид

$$\Psi_{(R_e)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g(1)\sigma_g(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.1)$$

Когда оба атома водорода удаляются друг от друга, такое описание продолжает трактовать движение электронов в молекулярной орбитали σ_g как некоррелированное. В рамках минимальной базисной системы форма этой молекулярной орбитали для случая, когда атомы в молекуле водорода удалены на бесконечно большое расстояние, становится

$$\Psi_\infty = \sigma_g = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi(1s_A) + \varphi(1s_B)] \quad (10.2)$$

где $1s_{A(B)}$ - атомные орбитали изолированных атомов водорода.

Соответственно, в этом случае координатная часть волновой функции (35) будет иметь вид

$$\psi = \sigma_g(1)\sigma_g(2) = \frac{1}{2} [\varphi_{1s_A}(1)\varphi_{1s_A}(2) + \varphi_{1s_A}(1)\varphi_{1s_B}(2) + \varphi_{1s_B}(1)\varphi_{1s_A}(2) + \varphi_{1s_B}(1)\varphi_{1s_B}(2)] \quad (10.3)$$

Соответственно с этой волновой функцией два электрона проводят половину времени у одного атома (А или В) (и тогда атом оказывается заряженным) и половину времени у разных атомов (один у атома А, другой у атома В) даже

в том случае, если атомы удалены на бесконечно большое расстояние друг от друга. Ясно, что такое описание некорректно, поскольку молекула должна диссоциировать на два *нейтральных* атома водорода. Фактически *правильная* волновая функция для синглетного состояния молекулы водорода в случае бесконечно большого расстояния между атомами водорода должна быть следующего вида

$$\psi = \frac{1}{2} \left[\varphi_{1s_A}(1)\varphi_{1s_B}(2) + \varphi_{1s_B}(1)\varphi_{1s_A}(2) \right] \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \right] \quad (10.4)$$

Такого вида волновая функция не может быть описана с помощью одного детерминанта.

Метод Хартри-Фока в однодетерминантном приближении не учитывает *корреляцию* в движении электронов, связанную с взаимным отталкиванием пар электронов с противоположно направленными спинами. Физический смысл *электронной корреляции* состоит в действительности в том, что если электрон А находится на одном конце молекулы, электрон В предпочитает находиться на другом. *Энергию корреляции* $E^{\text{КОРР}}$ принято определять как разницу между точной нерелятивистской энергией $E^{\text{ТОЧН}}$ и энергией, вычисленной по методу Хартри-Фока-Рутана в однодетерминантном приближении $E^{\text{ХФ}}$

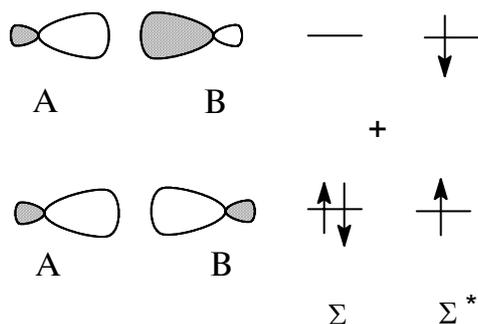
$$E^{\text{КОРР}} = E^{\text{ТОЧН}} - E^{\text{ХФ}} \quad (10.5)$$

Поскольку возможны различные варианты метода Хартри-Фока, которые могут приводить к различным величинам $E^{\text{ХФ}}$, под последней условились понимать то низшее значение энергии, которое может быть получено при помощи однодетерминантного аналитического метода ССП в варианте, предложенном Рутаном.

Наиболее последовательным методом учета корреляции является представление волновой функции в виде линейной комбинации конечного

числа слейтеровских детерминантов. Такое смешивание однодетерминантных состояний принято называть **конфигурационным взаимодействием (КВ) (Configuration Interaction - C.I.)**. Такое смешивание конфигураций позволяет электронам находиться в среднем на больших расстояниях друг от друга.

Ниже на диаграмме представлен эффект смешивания двух электронных конфигураций (σ и σ^* - орбиталей).



В основном состоянии Σ σ -орбиталь заполнена двумя электронами, которые отталкивают друг друга (метод ССП несколько завышает электронное отталкивание). Однако, если один из электронов переходит на σ^* - орбиталь, что соответствует синглетному возбужденному состоянию Σ^* , межэлектронное отталкивание уменьшается, поскольку происходит частичное распаривание электронов. В результате смешивание состояний Σ и Σ^* приводит к уменьшению отталкивания электронов. Подобное смешивание не приводит к возникновению статической спиновой поляризации, поскольку конфигурация Σ^* может быть одинаковым образом получена путем переноса на σ^* -орбиталь как альфа, так и бета электронов.

Многодетерминантная запись волновых функций систем с открытыми оболочками связана с необходимостью описания определенных свойств симметрии данного состояния. Подобное представление уже выходит за рамки одноэлектронного приближения. Возможны два случая такого построения. В первом случае волновая функция ищется в полном пространстве всевозможных возбужденных конфигураций

$$\Phi = A_0 \Psi_0 + \sum_S^M A_S \Psi_S \quad (10.6)$$

Здесь суммирование производится по всем возможным возбужденным конфигурациям, а Ψ_0 - функция Хартри-Фока для невозбужденной конфигурации. Такой метод называется методом **полного конфигурационного взаимодействия**.

Ясно, что число детерминантов в этом случае будет равно числу возбужденных конфигураций, то есть составлять огромную величину уже для небольшой молекулы. Поэтому ограничиваются каким-то определенным, иногда сравнительно небольшим, числом конфигураций. Получение достаточно точных значений энергии в этом случае требует проведения дополнительных процедур, которые позволяют компенсировать ограниченность рассматриваемого конфигурационного пространства. В своем общем виде такой подход получил название **многоконфигурационного метода самосогласованного поля (МК ССП)**. Выражение для электронной энергии в этом методе минимизируется не только относительно формы одноэлектронных орбиталей Ψ_k , из которых построены детерминанты, но и относительно величин коэффициентов A_k . Это требует решения двух связанных систем уравнений, одна из которых определяет коэффициенты A_S ,

$$\sum_s A_{is} (H_{st} - E_i \delta_{st}) = 0, \quad t = 0, 1, 2, \dots \quad (10.7)$$

Здесь H_{st} - матричный элемент между конфигурациями

$$H_{st} = \int \dots \int \Psi_s H \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \quad (10.8)$$

Наименьшее значение энергии E в (41) представляет собой энергию основного электронного состояния. Поскольку детерминантные волновые функции Ψ_s взаимно ортогональны, интеграл перекрывания заменен дельта-функцией.

Решение второй системы уравнений дает набор коэффициентов $C_{i\alpha}$ разложения МО как ЛКАО. Практически это приводит к необходимости

проведения двойного последовательного самосогласования : нахождение исходного набора $C_{i\mu}^0$, подстановки их в выражения для A_k , определение на основании последних новых $C_{i\mu}^1$ и т.д. до достижения самосогласования. Для такой процедуры характерна исключительно медленная сходимость итерационного процесса. Вместе с тем для ряда химически интересных случаев, к которым, в частности, относится исследование спектра электронных переходов молекул, возможно ограничиться лишь первым шагом метода МК ССП, без проведения дальнейшего самосогласования (*метод ограниченного конфигурационного взаимодействия*) (ОКВ). В этом методе решение двух упомянутых выше систем уравнений проводится независимо. Сначала решаются уравнения Рутана для молекулы с закрытой оболочкой ($2n$ спаренных электронов). При этом наряду с занятыми в основном состоянии МО получается и набор незанятых (виртуальных) орбиталей. Эти орбитали и используются для построения детерминантов, соответствующих возбужденным конфигурациям молекулы, которые формально получаются заменой одной или нескольких занятых в основном состоянии МО на такое же количество виртуальных. Поскольку количество возможных конфигураций может быть очень велико, в расчетах обычно ограничиваются их каким-то определенным набором. Например, при расчете электронного спектра молекулы обычно учитывают только конфигурации, соответствующие переходу одного электрона с дважды заполненной МО на вакантную. При расчете некоторых термодинамических характеристик уже необходимо учитывать как минимум дважды возбужденные конфигурации, количество которых значительно больше, поэтому стараются выбирать наиболее “важные” из них. Ситуация, в которой учет энергии корреляции становится существенным при рассмотрении энергетики химической реакции, - это случай, когда в процессе реакции изменяется число электронных пар, рвутся старые и образуются новые электронные пары.

10.2. Расчет конфигурационного взаимодействия для молекулы водорода

В разделе 6 были получены различные электронные конфигурации для основного $\Psi_a \equiv \Psi_0$ и возбужденных (синглетных и триплетных) состояний молекулы водорода H_2 . При вычислении матричных элементов H_{st} необходимо учитывать *теорему Бриллюэна*, согласно которой матричные элементы между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_s равны нулю, если Ψ_s описывает однократно возбужденную конфигурацию. Поэтому матричные элементы $H_{a1}, H_{a2}, H_{a3}, H_{a4}$ равны нулю. Учитывая различия в спиновой симметрии, все остальные недиагональные элементы, кроме H_{af} , также следует приравнять нулю.

В результате вековое уравнение будет иметь следующий вид

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{af} \\ 0 & H_{bb}-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{cc}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{dd}-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ee}-E & 0 & 0 \\ H_{af} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{ff}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.9)$$

Четыре решения этого уравнения очевидны: $E_i = H_{ii}$ ($i=b,c,d,e$). Два остальных можно найти путем решения векового уравнения

$$\begin{vmatrix} H_{aa}-E & H_{af} \\ H_{af} & H_{ff}-E \end{vmatrix} = 0$$

Здесь матричные элементы построены на детерминантных волновых функциях:

$$H_{aa} = \int {}^1\Psi_a H {}^1\Psi_a d\tau, \quad H_{ff} = \int {}^1\Psi_f H {}^1\Psi_f d\tau$$

$$H_{af} = \int {}^1\Psi_a H {}^1\Psi_f d\tau$$

$$E_{f,a} = \frac{H_{aa} - H_{ff}}{2} \pm \sqrt{\frac{(H_{aa} - H_{ff})^2}{4} + H_{af}^2}$$

Энергия E_a является энергией основного состояния молекулы водорода с учетом конфигурационного взаимодействия. В результате такого учета энергия диссоциации молекулы водорода понижается со значения 2.65 эВ до величины 3.23 эВ (экспериментальное значение равно 4.74 эВ). Кроме того расчет правильно предсказывает атомные состояния, в которые диссоциирует молекула H_2 при $R \rightarrow \infty$ ($H^* + H^*$).

10.3. Метод теории возмущений Меллера-Плессета

Основная идея теории Меллера-Плессета заключается в представлении решения многоэлектронной задачи в виде возмущения хартри-фоковского решения. Обобщенный гамильтониан H_λ (учитывающий энергию корреляции электронов), складывается из двух частей: хартри-фоковского гамильтониана H_0 и его возмущения λV

$$H_\lambda = H_0 + \lambda V \quad \lambda V = \lambda(H - H_0)$$

Здесь H – многочастичная часть истинного электронного гамильтониана (с учетом корреляционной энергии), а λ - параметр возмущения.

Оператор H_0 такой, что матричные элементы *между конфигурациями*

$$H_{st} = \int \dots \int \Psi_s H \Psi_t d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n$$

имеют диагональный вид.

Если λ равен нулю, то $H_\lambda = H_0$ и решением для гамильтониана H_λ является хартри-фоковская волновая функция. Если $\lambda = 1$, то обобщенный гамильтониан H_λ становится равным истинному гамильтониану H :

$$H_\lambda = H.$$

Искомая волновая функция и энергия разлагаются в ряд по степеням λ :

$$\Psi_\lambda = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots$$

$$E_\lambda = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots$$

Подставляя эти выражения в уравнение Шредингера, имеем

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \dots) =$$

$$= (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \dots)$$

Далее, как это принято в теории возмущений, приравнивая коэффициенты с каждой стороны уравнения при одинаковых степенях λ , получим соотношения, описывающие более высокие порядки возмущения:

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(0)} = 0$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(1)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(0)}$$

$$(H_0 - E^{(0)})\Psi^{(2)} = (E^{(1)} - V)\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)}$$

В теории Меллера-Плессета гамильтониан нулевого порядка H_0 представляет собой сумму одноэлектронных операторов Хартри-Фока.

В практических расчетах параметр λ принимается равным 1, а $\Psi^{(0)} = \Psi_0$, то есть $\Psi^{(0)}$ приравнивается хартри-фоковской волновой функции основного состояния. Считают также, что $E^{(0)} = \sum_i n_i \varepsilon_i$, где ε_i -

одноэлектронные уровни энергии, определяемые из соотношения

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})$$

n_i - числа заполнения электронами указанных уровней:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \int \Psi_0 H \Psi_0 dV$$

Таким образом, в методе теории возмущений Меллера-Плессета энергия в первом порядке по возмущению является хартри-фоковской энергией, вычисляемой согласно

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$$

Выражения $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, E^{(2)}$ можно получить через характеристики хартри-фоковских орбиталей. Они существенно усложняются с ростом порядка возмущения.

11. Полуэмпирические методы квантовой химии

11.1 Методы CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX

Характерными особенностями всех полуэмпирических методов являются следующие:

1. Не рассматриваются в явном виде некоторые группы электронов, в лучшем случае они учитываются по методу псевдопотенциала. Например, в методах CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1, PMX используется приближение валентных электронов, в простом методе Хюккеля учитываются только π -электроны.
2. Некоторые члены Гамильтониана не учитываются или выражаются через эмпирические параметры.
3. Ряд интегралов принимается равным нулю или выражается через другие известные интегралы или эмпирические параметры.

Вместе с тем приближения не могут быть произвольными и должны сохранять инвариантность результатов при ортогональных преобразованиях – при различных преобразованиях базисного набора и системы координат.

Полуэмпирические методы можно разделить на две большие группы:

- 1) Методы с учетом перекрывания (расширенный метод Хюккеля).
- 2) Методы *нулевого дифференциального перекрывания* (НДП) (Zero differential Overlap (ZDO)). К ним относятся методы CNDO/2, INDO, MINDO/3, INDO, PM3, AM1.

Под **дифференциальным перекрыванием** двух атомных функций φ_μ и φ_ν понимается вероятность нахождения электрона \mathbf{k} в элементе объема, общем для функций φ_μ и φ_ν , которая определяется выражением

$$\delta_{\mu\nu} = \varphi_\mu(\mathbf{k})\varphi_\nu(\mathbf{k}) \quad (11.1)$$

В приближении НДП предполагается, что $\varphi_\mu(\mathbf{k})\varphi_\nu(\mathbf{k})$ отличается от нуля только в том случае, если $\mu=\nu$. Это означает, что орбитали $\varphi_\mu(\mathbf{k})$ и $\varphi_\nu(\mathbf{k})$ практически не перекрываются в пространстве. В результате все интегралы, включающие произведения типа $\varphi_\mu(\mathbf{k})\varphi_\nu(\mathbf{k})$, пренебрегаются, если $\mu \neq \nu$, что существенно сокращает количество интегралов межэлектронного взаимодействия, подлежащих расчету. В итоге

приближение НДП уравнение $\left| F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu} \right| = 0$

приводит к виду

$$\left| F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu} \right| = 0 \quad (11.2)$$

Все известные варианты схемы НДП, предложенные для ССП МО ЛКАО расчетов в валентном приближении, в основном, укладываются в классификацию Попла с сотр., в соответствии с которой можно выделить три уровня приближений, сохраняющих инвариантность решений, по крайней мере, относительно вращения координатных осей.

1. **Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (Complete Neglect of Differential Overlap - CNDO)**, когда все произведения $\varphi_\mu(\mathbf{k})\varphi_\nu(\mathbf{k})$ полагаются равными нулю, в том числе и пары, принадлежащие одному атому. Предполагается, что отталкивание между электронами, находящимися на орбиталях одного атома, зависит только от природы этого атома, но не зависит от типа орбиталей.

Все двухцентровые двухэлектронные интегралы между парами атомов равны между собой, то есть

$$\langle \mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B \rangle = \gamma_{AB} \quad (11.3)$$

где γ_{AB} есть функция только атомов А и В и межатомного расстояния R_{AB} . Таким образом истинное кулоновское отталкивание между орбиталями заменяется усредненным отталкиванием между электронами атомов А и В и вычисляется со слейтеровскими s-функциями соответствующих атомов. При этом, чтобы удовлетворить условию пространственной инвариантности, все двухцентровые интегралы отталкивания между электронами рассматриваются таким образом, как будто они включают только сферически симметричные s - орбитали (p_x, p_y, p_z -орбитали заменяются сферически симметричными атомными орбиталями, у которых радиальная часть совпадает с радиальной частью p-орбиталей), в результате интеграл γ_{AB} вычисляется с использованием s- функций соответствующих атомов

$$\gamma_{AB} = \langle s_A^2 | s_B^2 \rangle \quad (11.4)$$

Все интегралы взаимодействия электронов с остовом для данной пары атомов полагаются равными между собой

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = \delta_{(\mu\nu)} V_{AB} \quad (11.5)$$

то есть считается, что взаимодействие любого валентного электрона атома А с остовом атома В одинаково. При этом оператор остова имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_B V_B, \quad (11.6)$$

здесь V_B - потенциал, созданный ядром и внутренними электронами атома В.

Диагональные элементы $H_{\mu\nu}$ представляются в виде

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= \langle \phi_{\mu A} | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A | \phi_{\mu A} \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \phi_{\mu A} | V_B | \phi_{\mu A} \rangle = \\ &= U_{\mu\mu}^A - \sum_{B \neq A} \langle \phi_{\mu A} | V_B | \phi_{\mu A} \rangle, \end{aligned} \quad (11.7)$$

Отличными от нуля оказываются интегралы типа

$$U_{\mu\mu} = \left\langle \phi_{\mu A} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - V_A \right| \phi_{\mu A} \right\rangle, \quad \left\langle \phi_{\mu A} \left| V_B \right| \phi_{\mu A} \right\rangle \quad (\text{где } V_A, V_B, -$$

потенциалы остовов атомов А и В, лишенных валентных электронов, $H_{\mu A \nu B}$),

$$(\mu A \mu A | \nu A \nu A) = \gamma_{AA} \text{ и } (\mu A \mu A | \nu B \nu B) = \gamma_{AB}$$

Принимается, что интегралы $H_{\mu A \nu B}$ пропорциональны интегралу перекрывания $S_{\mu\nu}$

$$H_{\mu A \nu B} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad (11.8)$$

(здесь, в нарушение последовательности теории, не применяется приближение НДП).

Интегралы $U_{\mu\mu}$ в выражении (11.7) являются характеристикой орбитали μ атома А и представляют собой энергию электрона, находящегося на орбитали μ свободного атома. Их можно, с одной стороны, найти из выражения, описывающего энергетiku потери электрона атомной орбиталью

$$I_{\mu} = E^{+} - E = -U_{\mu\mu}^A - (Z_A - 1)\gamma_{AA}, \quad (11.9)$$

где E^{+} - энергия катиона атома А, E - энергия нейтрального атома, Z_A - заряд остова атома А. В то же время в молекуле заведомо найдутся АО, которые обладают избыточной электронной плотностью по сравнению со свободным атомом. Поэтому для таких АО интеграл $U_{\mu\mu}$ можно оценить по формуле

$$-A_{\mu} = U_{\mu\mu}^A + Z_A \gamma_{AA}, \quad (11.10)$$

где A_{μ} - сродство к электрону орбитали μ . Чтобы иметь возможность одновременно удовлетворительно описывать как потерю, так и приобретение орбиталями электронов, естественно усреднить оценки с той и другой стороны, то есть

$$-\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu}^A + (Z_A - \frac{1}{2})\gamma_{AA} \quad (11.11)$$

2. *Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (Intermediate Neglect of Differential Overlap - INDO)*. Метод CNDO, пренебрегая различием в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами, не может описать различие в спиновых состояниях систем с открытыми оболочками. Метод - INDO отличается от схемы CNDO ненулевыми одноцентровыми обменными интегралами межэлектронного взаимодействия ($\mu A \nu A | \lambda A \sigma A$).

3. Метод MINDO/3 (Modified INDO)

Группой Дьюара параметры метода **INDO** модифицированы с тем, чтобы получить правильные значения теплоты образования и геометрии молекул. С этой целью энергия отталкивания остовов аппроксимируется в виде выражения

$$E^{ocn} = \sum \sum Z_A Z_B \left[\gamma_{AB} + \left(\frac{1}{R_{AB}} - \gamma_{AB} \right) \exp(-\alpha_{AB} R_{AB}) \right] \quad (11.12)$$

где α - эмпирический параметр, характеризующий типы рассматриваемых атомов.

Форма выражения (11.12) определена тем, что при малых расстояниях энергия отталкивания остовов хорошо аппроксимируется взаимодействием точечных зарядов

$$E^{oct} = \sum \sum_{A \langle B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (11.13)$$

а при больших расстояниях R_{AB} - выражением

$$E^{oct} = \sum \sum_{A \langle B} Z_A Z_B \gamma_{AB} \quad (11.14)$$

Двухэлектронные кулоновские интегралы вычисляются по формуле

$$\gamma_{AB} = 1 / \left[R_{AB}^2 + 0.25 \left(\frac{1}{\gamma_{AA}} + \frac{1}{\gamma_{BB}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (11.15)$$

Резонансный интеграл рассчитывают в приближении Малликена с добавлением эмпирического безразмерного множителя G_{AB} , характеризующего типы рассматриваемых атомов (связь AB)

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})G_{AB} \quad (11.16)$$

4. Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрытием (Neglect of Diatomic Differential Overlap - NDDO), когда произведения $\phi_{\mu}(k)\phi_{\nu}(k)$ равны нулю только для АО, относящихся к **разным** атомам.

В схеме NDDO сохраняются интегралы типа $U_{\mu A \nu A}$, $\langle \phi_{\mu A} | V_B | \phi_{\nu A} \rangle$ (A), $H_{\mu A \nu B}$, $(\mu A \nu A | \lambda A \sigma A)$ и $(\mu A \nu A | \lambda B \sigma B)$. В отличие от метода CNDO учитывается ориентация атомных p-орбиталей, кроме того учитываются трех- и четырехцентровые интегралы.

В рамках описанных выше приближений было предложено множество расчетных схем, отличающихся друг от друга только способом выбора параметров и, иногда, аппроксимацией интегралов типа (A), а также члена, учитывающего отталкивание остовов в выражении для полной энергии системы. Наиболее широко используемым в последнее время являются методы MNDO, AM1 и PM3.

На базе наиболее совершенного варианта НДП метода - метода NDDO был разработан метод **MNDO**.

5. Модифицированное пренебрежение двухатомным перекрытием (Modified Neglect of Diatomic Overlap - MNDO).

Почти все интегралы в выражении для энергии и в фокиане, в том числе орбитальные экспоненты и интегралы остова, трактуются как эмпирические параметры. Энергия отталкивания двух остовов V_{NN} аппроксимируется в виде функции от интеграла межэлектронного отталкивания

$$V_{NN} = \sum_{A < B} f(E_{AB}) \quad (11.17)$$

$$E_{AB} = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle \quad (11.18)$$

Эмпирическая подгонка интегралов - резонансного и отталкивания между остовами проводится на основе чисто атомных интегралов, а не из рассмотрения атомных пар.

Метод MNDO хорошо описывает большой набор характеристик молекул, особенно, органических. Различные части фокиана определяются либо из экспериментальных данных, либо из полуэмпирических выражений, содержащих численные параметры, которые могут быть подобраны так, что хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Метод хорошо воспроизводит геометрию, потенциалы ионизации, теплоты образования, дипольные моменты. Средняя ошибка теплоты образования не превышает 6.3 ккал/моль. Особенно хорошее согласие с экспериментом достигается для ароматических, азотсодержащих систем, молекул с тройными связями. Средняя абсолютная ошибка в длинах связи не превышает 0.014 А. Средняя абсолютная ошибка для первого потенциала ионизации не больше 0.48 эв, в дипольных моментах – 0.3 Д.

6. Метод AM1 (Austin Model 1, AM1).

В отличие от метода MNDO в методе AM1 с целью более корректного описания Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между удаленными атомами интеграл отталкивания между атомными остовами был модифицирован следующим образом

$$\begin{aligned}
 E_{AB} = & Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle + \\
 & + Z_A Z_B / R_{AB} \sum_{i=1}^4 \left\{ a_i(A) \exp[-b_i(A)(R_{AB} - c_i(A))^2] + \right. \\
 & \left. + a_i(B) \exp[-b_i(B)(R_{AB} - c_i(B))^2] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{11.19}$$

Здесь $a_i(A), b_i(A), c_i(A)$ - подгоночные параметры.

7. Параметрический метод PM3 (Parametric method Number 3 - PM3).

Метод PM3 это третья параметризация метода **MNDO** (вторая - это метод AM1). Методы AM1 и PM3 - это методы, в основе которых лежат приближения метода **NDDO**, только для интегралов отталкивания остова используется формула (ы). Все остальные параметры в фокиане такие же, как в методе **MNDO**. Метод PM3 отличается от метода AM1 тем, что метод AM1 рассматривает одноцентровые, двухэлектронные интегралы как чистые параметры, не взятые из атомной спектроскопии. В методе PM3 все величины, входящие в фокиан и выражение полной энергии трактуются как чистые параметры.

Успех полуэмпирических теорий в значительной степени определяется тем, что они правильно воспроизводят поведение одноцентровых компонент энергии с помощью таких значений одноцентровых параметров, которые определяются из атомных спектров и передают энергию спектроскопических или валентных состояний данного атома. Параметры выбираются так, чтобы, по возможности, наилучшим образом воспроизводились экспериментальные данные.

11.2. Детали вычисления конфигурационного взаимодействия

в программе MOPAC

В программе MOPAC вычисление многоконфигурационного взаимодействия задается ключевым словом MECI (Multi-electron Configuration Interaction).

Ключевые слова, сопутствующие операции MECI следующие:

SINGLET	DOUBLET	EXCITED
TRIPLET	QUARTET	BIRADICAL
QUINTET	SEXTET	ESR
OPEN(n1,n2)	C.I.=n	MECI
ROOT=n		

Каждое из ключевых слов может по смыслу сочетать в себе и другие, например, **TRIPLET** подразумевает систему с открытой оболочкой,

следовательно, это означает, что OPEN(2, 2) и C.I.=2 тоже подразумеваются, если только пользователь специально это не уточняет.

Режим МЕСІ ограничен приближением RHF, но при этом стартовая конфигурация может быть любой.

Примеры стартовых конфигураций

Система	Ключевое слово	Стартовая конфигурация
Methane	<none>	2.00 2.00 2.00 2.00 2.00
Methyl Radical	<none>	2.00 2.00 2.00 2.00 1.00
Twisted Ethylene	TRIPLET	2.00 2.00 2.00 1.00 1.00
Twisted Ethylene	OPEN(2,2)	2.00 2.00 2.00 1.00 1.00
Twisted Ethylene Cation	OPEN(1,2)	2.00 2.00 2.00 0.50 0.50
Methane Cation	CHARGE=1 OPEN(5,3)	2.00 2.00 1.67 1.67 1.67

Выбор стартовых конфигураций важен. Например, если этилен в твист конформации и триплетном основном состоянии не определяется ключевым словом TRIPLET или OPEN(2,2), тогда будет вычисляться структура в основном состоянии с закрытой оболочкой. Очевидно, такая конфигурация есть правильное (разумное) микросостояние, но исходя из симметрии системы лучшим выбором будет определить по одному электрону в каждой из двух формально вырожденных МО π типа. Начальное SCF вычисление не различает между OPEN(2,2) и TRIPLET, отсюда оба ключевых слова определяют одну и ту же стартовую конфигурацию.

Это можно проверить, если проследить сходимость, используя PL, для которого оба ключа дают одну и ту же SCF энергию.

Образование конфигураций отдельных микросостояний

Микросостояния представляют собой индивидуальные (отдельные) (специфические) электронные конфигурации. Если имеется пять электронов на пяти уровнях, тогда различные микросостояния могут следующими:

	Электронная конфигурация					M(s)	Электронная конфигурация								
	Альфа	Бета					Альфа	Бета				M(s)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	1,1,1,0,01	1,0,0,01/2				4	1,1,1,1,10	0,0,0,05/2							
2	1,1,0,0,01	1,1,0,0-1/2				5	1,1,0,1,01	1,0,0,01/2							
3	1,1,1,0,00	0,0,0,1,11/2				6	1,1,0,1,01	0,1,0,01/2							

Для пяти электронов на пяти МО имеется 252 микросостояния ($10!/(5!*5!)$), но поскольку состояния с различными спинами не смешиваются, мы можем использовать меньшее число конфигураций. Если нужны дублетные состояния, тогда необходимо 100 конфигураций учесть - $(5!/(2!*3!)*(5!/3!*2!)$. Если интересуют квартетные состояния, тогда необходимо рассмотреть 25 состояний $(5!/(1!*4!)*(5!/4!*1!)$. Если требуется секстетное состояние, тогда вычисляется только одно состояние.

В перечисленных выше микросостояниях состояние 1 - это конфигурация основного состояния, которую можно описать как (2,2,1,0,0). Эта запись означает, что М.О 1 и 2 заняты двумя электронами, третья М.О. занята одним электроном - альфа

а МО's 4 и 5 - пустые. Микросостояние 1 имеет компоненту спина

$1/2$, и является чисто дублетным. Вследствие Крамерсова вырождения второе микросостояние также является дублетным, принадлежит спину S и обладает компонентой спина $-1/2$. Микросостояние 3, хотя имеет компоненту спина равную $1/2$, не является чисто дублетным, а фактически является компонентой дублета, квартета и секстета. Например, секстетное

состояние входит с множителем $\frac{1}{\sqrt{5}}$.

Микросостояние 4 является чистым секстетом. Если все 100 микросостояний с компонентой спина, равной $1/2$, было использовано в конфигурационном взаимодействии (С.І.), то результирующие состояния должны иметь ту же самую энергию, что и состояние, полученное из микросостояния 4.

Микросостояние 5 это возбужденный дублет, а микросостояние 6 это возбужденное состояние системы, но не чисто спиновое состояние

По умолчанию, если n МО включены в вычисление МЕСІ, тогда будут использоваться все возможные микросостояния, которые дают вклад в компоненту спина, равную 0, для системы с четным числом электронов, или $1/2$ для системы с нечетным числом электронов

Размещение электронов по молекулярным орбиталям

(0,1) = 0	(2,4) = 1100	(3,5) = 11100	(2,5) = 11000
	1010	11010	10100
(1,1) = 1	1001	11001	10010
	0110	10110	10001
(0,2) = 0	0101	10101	01100
	0011	10011	01010
(1,2) = 10		01110	01001
01	(1,4) = 1000	01101	00110
	0100	01011	00101
(1,3) = 100	0010	00111	00011
010	0001		
001			
(2,3) = 110			
101			
011			

Наборы микросостояний для различных МЕСІ вычислений

Нечетное число электронов			Четное число электронов		
Альфа	Бета	№ конфиг.	Альфа	Бета	№ конфиг.
C.I.=1	(1,1) *	(0,1) = 1	(1,1) *	(1,1) = 1	
2	(1,2) *	(0,2) = 2	(1,2) *	(1,2) = 4	
3	(2,3) *	(1,3) = 9	(2,3) *	(2,3) = 9	
4	(2,4) *	(1,4) = 24	(2,4) *	(2,4) = 36	
5	(3,5) *	(2,5) = 100	(3,5) *	(3,5) = 100	

Выбор состояний, которые следует оптимизировать

МЕСІ позволяет вычислять большое число состояний с разным полным спином. Имеется две схемы, которые позволяют отбирать разрешенные состояния. Первая - $ROOT = n$, когда отбирается состояние n , безотносительно полного спина. По умолчанию, $n = 1$. Если $ROOT = n$ используется в сочетании с ключевыми словами SINGLET, DOUBLET, TRIPLET, QUARTET, QUINTET, или SEXTET, тогда будет использоваться n -ый root того спинового состояния. Например, $ROOT = 4$ и SINGLET будет отбирать 4-е синглетное состояние. Если имеется два триплетных состояния ниже четвертого синглетного состояния, тогда это будет означать, что будет отбираться шестое состояние.

Вычисление неспаренной спиновой плотности

Стартуя с функциями состояний, выбранных в виде линейной комбинации конфигураций, для первых нескольких состояний будет вычисляться неспаренная спиновая плотность в виде разности между альфа - спиновой плотностью и бета - спиновой плотностью. Это вычисление проводится для диагональных членов, которые только и используются.

11.3. Теплота образования молекулы

По определению, *теплота атомизации* это энергия, которая расходуется на превращение молекулы в изолированные атомы. Для определения *теплоты образования* молекулярной системы в квантовохимической программе (пакет MOPAC) рассчитывается энергия атомизации, исходя из энергии атомов, вычисленной конкретным квантовохимическим методом и с учетом экспериментальных данных теплоты атомизации элементов в стандартном состоянии при температуре 298.15 К и давлении 1 атм.

Для примера рассчитаем теплоту образования молекулы метилена CH_2 , исходя из результатов расчетов с применением метода MNDO. Значение полной (суммы электронной и ядерной энергии) энергии молекулы метилена, рассчитанное методом MNDO, составляет **-151.586368** эв. В приближении MNDO энергия атома углерода $E(\text{C}) = -120.500606$, а атома водорода $E(\text{H}) = -11.906276$ эв (полная и электронная энергия для атомов одинаковы). Таким образом энергия атомизации составляет:

$$\begin{aligned} E(\text{атомизации}) &= E(\text{C}) + 2 E(\text{H}) - E(\text{CH}_2) = \\ &= -120.500606 - 23.812552 + 151.586368 = \\ &= + 7\text{27321 (эв)} = + 167,72 \text{ (ккал/моль)} \end{aligned}$$

Далее для вычисления теплоты образования ΔH метилена используются экспериментальные значения теплот образования элементов в стандартном состоянии – для углерода (графит) 170.89 ккал/моль и водорода 52.102 ккал/моль. Таким образом,

$$\Delta H(\text{CH}_2) = \Delta H(\text{C}) + 2 \Delta H(\text{H}) - E(\text{атомизации}) =$$

$$=170.89 +104,20 - 167.72 = 107.37 \text{ (ккал/моль)}$$

11.4. Термохимия в программе MOPAC

Следует заметить, что МО параметры методов MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3 оптимизированы таким образом, чтобы воспроизводились экспериментальные значения теплот образования (то есть стандартные величины энтальпии образования или изменение энтальпии при образовании моля соединения при 25 ° С из элементов в их стандартном состоянии) , так же как и наблюдаемые геометрии (в основном при 25 ° С), а не воспроизводилась энергия E_{tot} и равновесная геометрия при 0 К.

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nucl}$$

Здесь E_{tot} - полная энергия изолированной (в вакууме) молекулы, которая является суммой электронной энергии E_{elec} и энергии отталкивания между ядрами E_{nucl} (без учета колебаний).

В этом смысле значения $E_{(scf)}$ (определенная как теплота образования), силовые константы, частоты нормальных колебаний и т.п. - связаны с величинами при 25 ° С, а не при 0 К !! Поэтому значения E (в нуле) , вычисленные в режиме FORCE не являются истинными E (в нуле).

Отсюда $E_{(scf)}$ есть стандартная энтальпия образования (при 25 ° С),

$$E_{(scf)} = [E_{tot} + E_{(в\ нуле)} + E_{vib}(0 \rightarrow 298.15) + E_{rot} + E_{tra} + pV] + [-\text{электронная энергия атома} + \Delta H].$$

$$\Delta H = E_{(scf)} + (HT - H_{298}).$$

Здесь $E_{(scf)}$ это теплота образования (при 25 ° С), получаемая на выходе, а HT и H298 это энтальпийные вклады за счет повышения температуры от 0 К до T и 298.15, соответственно. Другими словами, энтальпия образования, корректируется на разность температур от 298.15 К до T.