

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

В.Г. Соломоник

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРОЕНИЯ
И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

Учебно-методическое пособие

Иваново 2008

УДК 539.194

Квантово-химические расчеты строения и колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул: учебно-методическое пособие / В.Г.Соломоник; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. – 80 с. ISBN 978-5-9616-0273-9

Рассмотрено неэмпирическое решение стационарного уравнения Шредингера для молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера. Описаны основные методы решения электронного уравнения Шредингера: методы Хартри-Фока, конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационного самосогласованного поля, теория возмущений Меллера-Плессе второго порядка. Детально рассмотрен ход решения ядерного уравнения Шредингера для двухатомной молекулы с применением метода Данхэма. Сопоставлены альтернативные способы представления функции потенциальной энергии молекулы: степенными рядами Данхэма и Саймонса–Пара–Финлана, функцией Морзе. Дана характеристика прямой и обратной спектральных задач для двухатомной молекулы, рассмотрены основные способы их решения. Описаны варианты учебно-исследовательских работ по строению и спектрам двухатомных молекул с применением ЭВМ.

Предназначено для использования в лабораторных практикумах по предметам "Квантовая механика и квантовая химия" и "Строение молекул", а также в научно-исследовательской работе студентов и аспирантов.

Табл. 7. Ил. 8. Библ.: 53 назв.

Рецензенты

доктор физико-математических наук, профессор М.Ф. Бутман (Ивановский государственный химико-технологический университет); кафедра физики и нанотехнологий Ивановской государственной текстильной академии.

ISBN 978-5-9616-0273-9

© Соломоник В.Г., 2008

© Ивановский государственный
химико-технологический университет, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Современная квантовая химия позволяет с высокой точностью предсказывать важнейшие свойства молекул, их электронное и геометрическое строение, их спектры. Каким образом квантовые химики вычисляют с помощью ЭВМ параметры молекул – об этом студенты узнают и этому учатся при прохождении учебных курсов "Квантовая механика и квантовая химия" и "Строение молекул". В предлагаемом пособии рассмотрены основные методы решения уравнения Шредингера для молекулы в рамках приближения Борна–Оппенгеймера. Дана краткая характеристика важнейших понятий и приближений современной квантовой механики молекул и квантовой химии. Показано, как квантовая механика позволяет вычислить важнейшие структурные и спектроскопические характеристики двухатомной молекулы. Дано описание некоторых учебно-исследовательских работ, выполняемых студентами на лабораторных занятиях по этим предметам. Пособие призвано помочь студентам самостоятельно выполнить неэмпирические квантово-химические расчеты важнейших молекулярных параметров, научиться критически анализировать достоверность и численную точность результатов этих расчетов, понять физический смысл характеристик молекул, определяемых из опыта или путем неэмпирического решения уравнения Шредингера.

В конце пособия приведен список рекомендуемой литературы (монографической, учебной и справочной) по квантовой механике, квантовой химии и молекулярной спектроскопии, в которой более подробно изложены затронутые в пособии проблемы. Для удобства студентов указано, какими книгами из этого списка располагает библиотека ИГХТУ.

1. УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ

Согласно квантовой механике, стационарные состояния молекулы определяют при решении уравнении Шредингера

$$\hat{H} \Psi = E \Psi, \quad (1.1)$$

где \hat{H} – оператор Гамильтона, E – полная энергия молекулы в стационарном состоянии, описываемом волновой функцией Ψ . Функция Ψ зависит от координат ядер и электронов и называется полной волновой функцией молекулы.

Решение уравнения Шредингера, то есть отыскание функций Ψ и соответствующих значений энергии, которые удовлетворяют этому уравнению, представляет собой чрезвычайно трудную задачу даже для простейших систем и возможно только при использовании приближенных методов. Чтобы решить уравнение (1), обычно проводят его приближенное разделение на несколько более простых уравнений.

В *приближении Борна-Оппенгеймера* полная волновая функция молекулы, состоящей из N ядер и n электронов, может быть представлена в виде произведения двух функций:

$$\Psi = \Psi_{\text{эл}}(r, \sigma) \Psi_{\text{яд}}(R),$$

где $\Psi_{\text{эл}}$ – функция, зависящая только от координат электронов: пространственных r и спиновых σ , а $\Psi_{\text{яд}}$ – функция, зависящая только от координат ядер R . Здесь символами (r, σ) и R обозначены совокупности координат всех n электронов и всех N ядер молекулы.

Функция $\Psi_{\text{эл}}$ описывает движение электронов в силовом поле, создаваемом неподвижными ядрами и движущимися электронами ("электронным облаком"). Она является решением "электронного" уравнения Шредингера – уравнения, определяющего так называемые "электронные состояния" молекулы:

$$\hat{H}_{\text{эл}} \Psi_{\text{эл}} = E^{\text{эл}} \Psi_{\text{эл}} \quad (1.2)$$

Оператор $\hat{H}_{\text{эл}}$ имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{эл}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(R, r) \quad (1.3),$$

где m – масса электрона, ∇_i^2 – оператор Лапласа для i -го электрона, $V(R, r)$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов и неподвижных ядер; размещение ядер в пространстве (их "конфигурация") определено набором координат R . При учете только электростатического взаимодействия частиц (т.е. в *нерелятивистском приближении*) потенциальная энергия V состоит из трех частей: положительной энергии кулоновского отталкивания ядер, отрицательной энергии кулоновского притяжения электронов и ядер и положительной энергии кулоновского отталкивания электронов:

$$V(R, r) = \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ \alpha < \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\substack{i, j \\ i < j}} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.4)$$

Здесь $Z_\alpha e$ и $Z_\beta e$ – заряды ядер; e – абсолютная величина заряда электрона; $R_{\alpha\beta}$ – расстояние между ядрами с номерами α и β ; $r_{i\alpha}$ – расстояние между ядром с номером α и электроном с номером i ; r_{ij} – расстояние между электронами с номерами i и j .

Таким образом, оператор Гамильтона $\hat{H}_{\text{эл}}$ и, следовательно, волновая функция $\Psi_{\text{эл}}$, зависят от координат ядер R как от параметров. Поэтому энергия $E^{\text{эл}}$ также зависит от R :

$$E^{\text{эл}} = E^{\text{эл}}(R)$$

Уравнение (2) может быть решено при различных значениях R . Получаемую при этом функцию $E^{\text{эл}}(R)$ принято обозначать символом $U(R)$ и называть потенциальной функцией молекулы. Графическое изображение $U(R)$ для двухатомной молекулы называется потенциальной кривой. Для многоатомных молекул (для которых R включает в себя R_1, R_2, \dots, R_N , $N \geq 3$) функцию $U(R)$ называют поверхностью потенциальной энергии.

Функция $\Psi_{\text{яд}}$ является решением "ядерного" уравнения Шредингера:

$$\hat{H}_{\text{яд}} \Psi_{\text{яд}} = E \Psi_{\text{яд}} \quad (1.5)$$

Оператор $\hat{H}_{\text{яд}}$ имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{яд}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \nabla_k^2 / M_k + U(R),$$

где M_k – масса k -го ядра, ∇_k^2 – оператор Лапласа для k -го ядра. Борн и Оппенгеймер показали, что разделение полного уравнения Шредингера для молекулы (уравнение 1) на два более простых уравнения (2 и 5) эквивалентно пренебрежению членами в гамильтониане, имеющими порядок m_e/M , т.е. около 10^{-3} даже для самых легких ядер.

2. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

Для многих молекул потенциальная функция $U(\mathbf{R})$ может быть с достаточно высокой точностью найдена путем решения электронного уравнения Шредингера (1.2). Методами решения этого уравнения и их практической реализацией на ЭВМ занимается вычислительная квантовая химия. Наиболее надежные результаты дают не использующие каких-либо экспериментальных данных неэмпирические методы или методы расчета, исходящие из первых принципов, нередко называемые расчетами *ab initio* (в переводе с латинского языка “*ab initio*” – “с самого начала”).

Для систем с одним электроном ($n = 1$) уравнение (1.2) может быть решено точно. Если в такой системе имеется лишь одно ядро ($N = 1$), т.е. система представляет собой водородоподобный атом, или же имеются два ядра ($N = 2$), то решение может быть получено аналитически. Для одноэлектронных систем с числом ядер $N > 2$ точное решение может быть найдено численными методами. Для многоэлектронных систем ($n > 1$) решение получают приближенными методами, основанными на ряде упрощающих допущений (*приближений*).

2.1. Орбитальная модель

Одним из важнейших приближений современной квантовой химии является орбитальное приближение (орбитальная модель). В этом приближении электронная волновая функция строится, как дом из кирпичиков, из *орбиталей*. С понятием "орбиталь" мы уже встречались в курсе общей физики, когда рассматривали решение уравнения Шредингера для атома водорода. Уточним, что обозначает это слово. Первоначальным значением термина "орбиталь" было решение любого реального или модельного *одноэлектронного* уравнения Шредингера (т.е. собственная функция электронного оператора Гамильтона для любой системы, содержащей лишь один электрон). Например, орбиталями являются электронные волновые функции атома водорода, молекулярного иона водорода H_2^+ , гипотетического одноэлектронного иона CH_4^{9+} и т.п. Однако в современном словаре квантовой химии "орбиталь" означает *любую* непрерывную однозначную трехмерную функцию $\phi(\mathbf{r})$ (функцию трех пространственных координат x, y, z или r, θ, φ), квадрат модуля которой интегрируем. Очевидно, второе определение понятия "орбиталь" гораздо более широкое, чем первое; оно включает в себя первое определение как частный случай.

Наиболее общая (полная) формулировка орбитальной модели такова: волновая функция многоэлектронной системы может быть представлена в виде линейной комбинации функций Φ_k ($k = 1, 2, \dots, M$),

$$\Psi = \sum_{k=1}^M C_k \Phi_k \quad (2.1)$$

Каждая функция Φ_k особым образом построена из множества (из набора) *спин-орбиталей* $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$. Каждая из спин-орбиталей представляет собой произведение

$$\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \phi(\mathbf{r}) \cdot \eta(\sigma) \quad (2.2)$$

одной из орбиталей $\phi(\mathbf{r})$, входящих в исходный набор ортонормированных функций $\phi_i(\mathbf{r})$, $i = 1, 2, \dots, K$, и одной из двух ортонормированных *спиновых* функций $\eta_i(\sigma)$, $i = 1, 2$. Для каждой функции из этого полного набора спиновых функций принято особое обозначение: $\eta_1(\sigma) = \alpha(\sigma)$, $\eta_2(\sigma) = \beta(\sigma)$. При этом

считается, что $\alpha(+1/2) = 1$, $\alpha(-1/2) = 0$, $\beta(+1/2) = 0$, $\beta(-1/2) = 1$. То есть спин-орбиталь $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\sigma)$ может быть занята электроном со спином $+1/2$ (электроном со "спином вверх" \uparrow , или " α -электроном"), а на спин-орбитали $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \beta(\sigma)$ может быть размещен лишь электрон со спином $-1/2$ (электрон со "спином вниз" \downarrow , или " β -электрон"). Отметим, что из набора K пространственных орбиталей $\varphi(\mathbf{r})$ получается набор $2K$ спин-орбиталей $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$, поскольку каждой орбитали $\varphi(\mathbf{r})$ соответствуют две спин-орбитали: $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \alpha(\sigma)$ и $\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \beta(\sigma)$.

Любая из функций Φ_k уравнения (1) представляет собой антисимметризованное произведение n спин-орбиталей, занятых электронами молекулы. Наглядная запись такой функции – это спин-орбитальный определитель (детерминант Слэйттера):

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_i(\mathbf{x}_1) & \psi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_1) \\ \psi_i(\mathbf{x}_2) & \psi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_i(\mathbf{x}_n) & \psi_j(\mathbf{x}_n) & \dots & \psi_k(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.3)$$

Символом \mathbf{x}_i здесь и далее обозначена совокупность пространственных координат (\mathbf{r}_i) и спиновой координаты (σ_i) i -того электрона: $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$. Множитель $(n!)^{-1/2}$ является нормирующим множителем. Нередко используют более простую запись детерминанта (3):

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = | \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_2) \dots \psi_k(\mathbf{x}_n) \rangle \quad (2.4)$$

Если мы условимся размещать электроны всегда в одном и том же порядке $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n$, то выражение (4) можно еще более упростить:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = | \psi_i \psi_j \dots \psi_k \rangle \quad (2.5)$$

Представление волновой функции с помощью детерминантов Слэйттера обеспечивает выполнение условия (принципа) антисимметричности волновой функции системы, построенной из частиц, обладающих полуцелым спином. Действительно, перестановка координат любых двух электронов приводит к перестановке соответствующих строк детерминанта и, следовательно, к изменению знака каждой из функций Φ_k , а значит и волновой функции Ψ (ур.1):

$$| \dots \psi_m \dots \psi_n \dots \rangle = - | \dots \psi_n \dots \psi_m \dots \rangle$$

Если два электрона окажутся помещенными на одну и ту же спин-орбиталь, то в соответствующем этой гипотетической ситуации слэтеровском определителе окажутся одинаковыми два столбца, то есть такой определитель должен обратиться в ноль. Следовательно, на спин-орбитали может быть расположен не более чем один электрон (принцип исключения Паули).

Количество M детерминантов Φ_k в равенстве (1) равно числу сочетаний (комбинаций) из $2K$ исходных спин-орбиталей по n подлежащих заселению электронами спин-орбиталей, т.е. равно биномиальному коэффициенту C_{2K}^n :

$$C_{2K}^n = \left(\frac{2K}{n} \right) = \frac{(2K)!}{n!(2K-n)!} \quad (2.4)$$

Каждый из детерминантов Φ_k представляет собой математический образ одного из возможных вариантов размещения электронов на спин-орбиталях (одного из способов "заселения" электронами спин-орбиталей). Поэтому его называют конфигурацией электронов в рассматриваемой системе (или *электронной конфигурацией*). Использование для волновой функции выражения (1) можно тогда назвать учетом суперпозиции (наложения) электронных конфигураций или учетом "взаимодействия" конфигураций – *конфигурационного взаимодействия* (КВ), (*configuration interaction*, CI). Последнее название наиболее распространено, хотя нередко его подвергают справедливой критике*.

Равенство (1) является точным, если в линейную комбинацию (1) включены все $M = C_{2K}^n$ электронных конфигураций Φ_k , $k = 1, 2, \dots, M$, а набор функций $\varphi_i(\mathbf{r})$, $i = 1, 2, \dots, K$, используемый для построения конфигураций, является *полным*, бесконечным набором ($K = \infty$). При этом сумма (1) является бесконечной ($M = \infty$). Естественно, на практике приходится использовать не точное, а *приближенное* соотношение того же вида, что и (1). Строят его с использованием одноэлектронного базиса $\varphi_i(\mathbf{r})$ *конечной* длины K . В этой

* Термин "конфигурационное взаимодействие" действительно неудачен: ведь математические объекты не могут взаимодействовать, как, например, не взаимодействуют друг с другом слагаемые бинома Ньютона.

приближенной (*пробной*) волновой функции число конфигураций $M = \left(\frac{2K}{n} \right)$ является конечным. К сожалению, это число очень быстро растет с ростом количества электронов n в системе и количества исходных одноэлектронных функций $2K$ (заметим, что $2K > n$). Поэтому включение всех возможных конфигураций (*полное конфигурационное взаимодействие*, ПКВ; *full configuration interaction*, FCI) реализуемо на современных ЭВМ лишь для самых малых молекул (с числом электронов не более десяти – двадцати) при использовании не очень длинных базисных наборов одноэлектронных функций. В действительных расчетах на ЭВМ в разложение (1) обычно включают далеко не все конфигурации, возможные с данным набором спин-орбиталей, а лишь некоторые, выбираемые по тем или иным соображениям и критериям. Более того, для представления волновой функции нередко ограничиваются лишь одним слэйтеровским детерминантом Φ_1 , надеясь, что он преобладает в разложении (1), имея наибольший "вес" по сравнению с другими детерминантами: $C_1^2 \gg C_k^2, k = 2, 3, \dots, M$.

2.2. Метод Хартри-Фока

На предположении о том, что волновую функцию многоэлектронной системы можно представить лишь одним детерминантом (одной конфигурацией):

$$\Psi = \Phi_0 \quad (2.5),$$

основан один из ключевых методов современной квантовой химии – *метод Хартри-Фока* (ХФ, HF). Согласно традиции, в уравнении (5) главную электронную конфигурацию Φ мы поместили не номером "один", а индексом "ноль", таким образом подчеркнув, что функция Φ_0 дает самое грубое, начальное, *нулевое* приближение к точной функции Ψ . Метод ХФ позволяет на основе вариационного принципа определить набор орбиталей, которые дают, при их использовании для построения детерминанта Φ_0 , самую низкую величину полной энергии системы, описываемой волновой функцией (5).