

## Лекция 2. Молекула в расчетных методах

Приближение Борна-Опенгеймера. Уравнение Шредингера для молекулы:

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

**Нерелятивистское приближение :**

$$\begin{aligned} H &= T_{\text{я}}(\mathbf{R}) + T_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_a^K \sum_b^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - \sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \mathbf{H} &= \mathbf{T}_{\text{я}}(\mathbf{R}) + \mathbf{T}_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_a^K \sum_b^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}} - \sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} + \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}.
 \end{aligned}$$

Индексы  $i, j$  относятся к электронам;  $a, b$  – к ядрам;  
 $M$  и  $m$  – массы ядер и электронов;  $\hbar$  – постоянная Планка;  
 $e$  – заряд электрона;  $Z$ - атомный номер;  
 $R_{ab}$  – расстояние между ядрами;  
 $r_{ae}$  – расстояние между электроном и ядром;  
 $r_{ee}$  – расстояние между электронами.

Разделить действия гамильтониана  $\hat{H}$  на ядерную и электронную части точной  $\Psi(r,R)$  волновой функции нельзя. Это можно сделать **только приближенно**, если ввести электронную волновую функцию  $\Psi_{\text{э}}$  и сделать ее параметрически зависимой от расположения  $(R)$  ядер – это есть **приближение Борна-Оппенгеймера**.

Для этого фиксируется ядерная конфигурация  $(R)$  в предположении, что движение ядер происходит гораздо медленнее, чем движение электронов. В этом случае, молекулярная волновая функция  $\Psi(r,R)$  может быть записана как произведение электронной  $\Psi_{\text{э}}(\{r,R\})$  и ядерной  $\Psi_{\text{я}}(\{R\})$  компонент:

$$\Psi(\{r,R\}) = \Psi_{\text{э}}(\{r,R\}) \Psi_{\text{я}}(\{R\}),$$

**Обоснованность приближения Борна-Оппенгеймера:** отношение масс электрона и ядра не больше, чем  $1/1836$ , как это имеет место в случае самого легкого атома водорода.

$\Psi_{\varepsilon}(\{r, \mathbf{R}\})$  – удовлетворяет уравнению:

$$\hat{H}_{\varepsilon} \Psi_{\varepsilon}(\{r, \mathbf{R}\}) = E_{\varepsilon} \Psi_{\varepsilon}(\{r, \mathbf{R}\}), \text{ где}$$

$$\mathbf{H}_{\varepsilon} = \mathbf{T}_{\varepsilon}(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{\varepsilon\text{я}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\varepsilon\varepsilon}(\mathbf{r}).$$

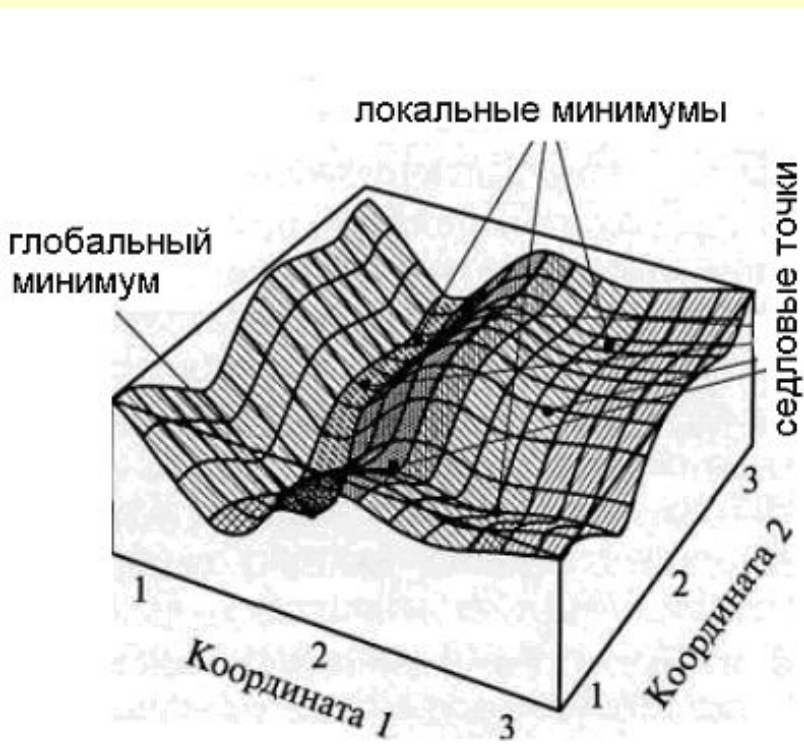
$\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\})$  – удовлетворяет уравнению:

$$(\mathbf{T}_{\text{я}} + E_{\varepsilon}) \Psi_{\text{я}}(\mathbf{R}) = E \Psi_{\text{я}}(\mathbf{R})$$

Полная энергия молекул в приближении Борна Оппенгеймера есть:

$$E = E_{\text{э}} + T_{\text{я}},$$

$T_{\text{я}}$  – колебательно–вращательная энергия ядер. Величина  $E_{\text{э}}$  называется **адиабатическим потенциалом**. Расчет  $E_{\text{э}}$  для разных значений  $\{R\}$  дает **поверхность потенциальной энергии (ППЭ)**, вдоль которой ядра перемещаются в пространстве.



Приближение Борна-Оппенгеймера несправедливо в том случае, когда энергия ядерных колебаний сопоставима с разностью энергий основного и возбужденных электронных состояний. При этом возникают так называемые **вибронные состояния**, а адиабатический потенциал теряет свой физический смысл. Следствием этого является важный структурный **эффект Яна-Теллера**.

# Полная энергия системы Хартри-Фока для молекулы:

$$F\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{T}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{яя}}(\mathbf{R}) + \mathbf{V}_{\text{эя}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) + \mathbf{V}_{\text{ээ}}(\mathbf{r})$$

Смысл операторов и интегралов такой же как и для атома (Лекция 1). Только добавились взаимодействия ядер молекулы. Уравнение Хартри - Фока – аналогично уравнению Хартри-Фока атома.

$$E_{\text{э}} = 2 \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij}) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

При учете приближения Борна-Оппенгеймера уравнения Хартри-Фока для молекулы можно решить численно, получив волновые функции  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  в виде таблиц. Однако извлечение химической информации из волновых функций, выраженных таким образом, представляет нелегкую задачу. Существует приближение, позволяющее существенно упростить как решение уравнений ХФ, так и интерпретацию результатов.

## Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана.

Двигаясь по молекуле (состоящей из  $m$  атомов), каждый электрон попадает под влияние поля ядра, вблизи которого он находится в данный момент. Это означает, что описывающая этот электрон волновая функция  $\phi_i$  вблизи некоторого ядра ( $\mu$ ) должна быть близка к соответствующей АО. Поэтому каждую  $\phi_i$  можно представить как линейную комбинацию всех АО ( $\chi_\mu$ ) системы:

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_\mu(r)$$

Коэффициенты разложения  $c_{i\mu}$  определяют “вес” каждой АО в каждой волновой функции – молекулярной орбитали (МО); одна и та же АО входит в разные МО с разными весами, т.е. эти коэффициенты различны для каждой МО.

Другими словами - Теория метода Молекулярных Орбиталей исходит из предположения, что первоначально сближаются только ядра вместе с внутренними оболочками. При перекрывании пустых атомных орбиталей образуются пустые молекулярные орбитали, и лишь затем на них располагаются электроны.

Поскольку атомные орбитали локализованные на разных ядрах неортогональны, то для молекулы уравнения Хартри-Фока ( $\hat{F}\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$ ), переписываются в виде:

$$\hat{F} \sum_q C_{pq} \chi_q = \varepsilon \sum_q C_{pq} \chi_q$$

Помножив это уравнение на  $\chi_p^*$  и проинтегрировав по объему  $dV$  (Лекция 1), получим в матричной форме записи:

$$FC_k = \varepsilon_k SC_k$$



F- матрица оператора Фока, S- матрица перекрытия для базисных функций (АО), определяемые следующим образом:

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle, \quad S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$$

Обобщенное уравнение на собственные значения называется уравнением Рутана:

$$\sum_q C_{kq} (F_{pq} - \varepsilon_k S_{pq}) = 0$$

**Приближение МО ЛКАО** ограничивает точность метода ХФ, поскольку реально в расчеты включается конечное число АО. Чтобы воспроизвести точное ХФ решение, потребовалось бы использовать в разложении бесконечное число функций – этот случай известен как **хартри–фоковский** предел.

Различают метод Хартри-Фока-Рутана для систем с **замкнутыми электронными оболочками** и с **открытыми электронными оболочками**. Для замкнутых электронных оболочек используется ограниченный метод Хартри-Фока (**ОХФ** или **RHF**).

Для систем с открытыми электронными оболочками используется неограниченный метод Хартри-Фока (**НХФ** или **UHF**), или говорят, что требование быть  $S^2$  собственной функцией волновой функции не накладывается.

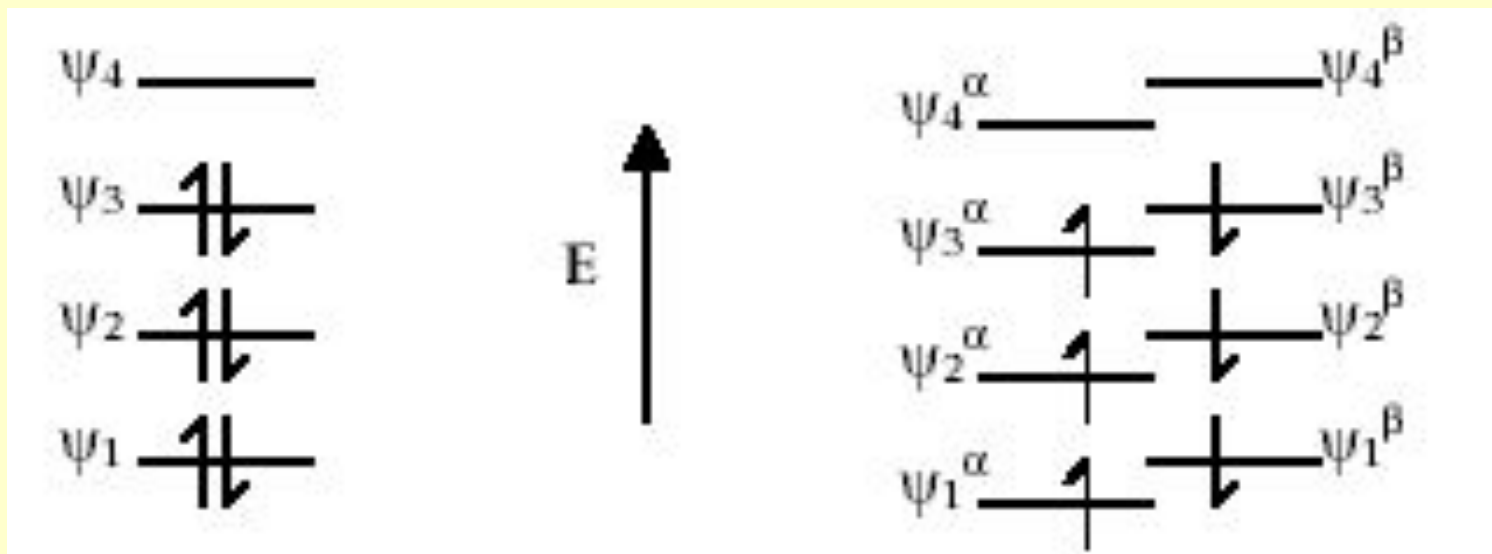


Схема расположения электронов на молекулярных орбиталях в ОХФ (справа) и НХФ (слева).

Однако из-за снятия указанного фундаментального ограничения на электронную волновую функцию, ее смысл в **НХФ** часто подвергается обсуждению. Например, в больших химических системах нередко получают **НХФ** - решения с собственными значениями  $S^2$ , сильно отличными от истинных. Решения, которые показывают увеличение значений  $S^2$ , называется "**НХФ** - нестабильными".

**Недостаток метода Хартри–Фока.** Метод использует приближение независимых частиц, а электронное взаимодействие учитывается в нем как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью остальных электронов.

В действительности, между всеми электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, т.е. их движение коррелировано. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется **энергией корреляции**:

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} < 0.$$

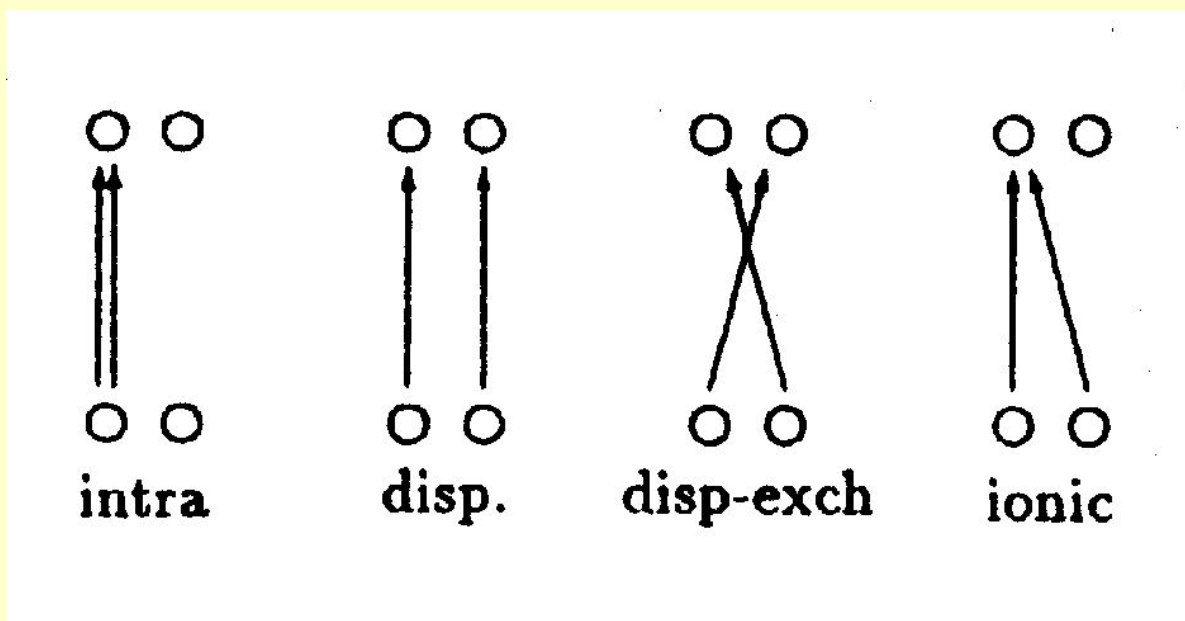
**Теория возмущения:  
Приближения Меллера-Плессета: MP2, MP3, MP4**

Уравнение Шредингера (уравнение 1, Лекция 1) имеет вид:

$$H \Psi = (H_0 + H')\Psi = E\Psi,$$

где корреляционные взаимодействия описываются  $H'$ .

**Характерные возбуждения, учитываемые в MP2:**



# Конфигурационное взаимодействие

$$\Psi_{\text{KB}} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \Psi_k$$

Волновая функция ( $\Psi_{\text{KB}}$ ) ищется вариационным методом в виде линейной комбинации молекулярных орбиталей  $\Psi_k$ , которые описывают все возбужденные состояния молекулы.

Метод KB применим к описанию возбужденных состояний, систем с открытыми оболочками и неравновесных систем, фотохимических реакций. Однако метод не удобен: реализация полноконфигурационного метода невозможна.

**Энергии диссоциации (ккал/моль)  
молекул,  
рассчитанные различными методами**

Реакция	Метод расчета / базис // базис оптимизации геометрии				Экспериментальные энергии диссоциации
	HF/6-31G** //HF6-31G*	MP2/6-31G** //MP2/6-31G*	MP3/6-31G** //MP3/6-31G*	MP4/6-31G** //MP4/6-31G*	
$H_2 \rightarrow H+H$	85	101	105	106	109
$LiH \rightarrow Li+H$	32	45	48	49	58
$BeH \rightarrow Be+H$	52	52	49	47	50-56
$BH \rightarrow B+H$	62	77	79	80	82
$NH \rightarrow N+H$	50	71	72	73	79-85
$OH^* \rightarrow O+H$	67	96	96	96	107
$FH \rightarrow F+H$	93	131	127	128	141
$NH_2^* \rightarrow NH+H$	65	90	90	90	102
$OH_2 \rightarrow OH+H$	86	119	115	116	126
$CH_3^* \rightarrow CH_2+H$	88	110	112	112	117
$NH_3 \rightarrow NH_2+H$	83	110	108	109	116
$CH_4 \rightarrow CH_3+H$	87	109	110	110	113

## Канонические и локализованные молекулярные орбитали

Молекулярные орбитали  $\phi_i$  определяются как собственные функции некоторого одноэлектронного гамильтониана  $\mathbf{F}$  (оператор Хартри-Фока):

$$\mathbf{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Симметрия фокиана  $\mathbf{F}$  соответствует симметрии молекулы. При этом собственные функции гамильтониана  $\mathbf{F}$  тоже соответствуют симметрии молекулы. МО обладающие такими свойствами симметрии и определяемые как собственные функции одноэлектронного гамильтониана называются **каноническими молекулярными орбиталями**.

**В качестве примера – молекула метана: CH<sub>4</sub>  
( точечная симметрия T<sub>d</sub>)**

Канонические МО:

$$\phi_1 = a(2s_C) + \frac{1}{2} b (1s_{H1}+1s_{H2}+1s_{H3}+1s_{H4}) \quad (E = \epsilon_{a1})$$

$$\phi_2 = c(2p_x C) + \frac{1}{2} d (1s_{H1}+1s_{H2}-1s_{H3}-1s_{H4}) \quad (E = \epsilon_{t2})$$

$$\phi_3 = c(2p_y C) + \frac{1}{2} d (1s_{H1}-1s_{H2} +1s_{H3}-1s_{H4}) \quad (E = \epsilon_{t2})$$

$$\phi_4 = c(2p_z C) + \frac{1}{2} d (1s_{H1}-1s_{H2} - 1s_{H3} +1s_{H4}) \quad (E = \epsilon_{t2})$$

орбиталь  $\phi_1$  является полносимметричной  
(неприводимое представление  $a_1$  тетраэдрической  
группы симметрии  $T_d$  – с энергией  $\epsilon_{a1}$ ).

Орбитали  $\phi_2, \phi_3, \phi_4$  - преобразуются по трехмерному  
представлению  $t_2$  и соответствуют одному и тому же  
трехмерному вырожденному одноэлектронному уровню  
 $\epsilon_{t2}$ .



Указанные **канонические МО** можно преобразовать в **локализованные МО** :

$$f_i = c(h_iC) + d(1sH_i) + (a-c)(2sC) + 1/2(b-d) (1sH_1+1sH_2+1sH_3+1sH_4)$$

где  $h_iC$  (гибридные АО атома углерода):

$$h_1C = \frac{1}{2} (2sC + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC);$$

$$h_2C = \frac{1}{2} (2sC + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC);$$

$$h_3C = \frac{1}{2} (2sC - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC);$$

$$h_4C = \frac{1}{2} (2sC - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC);$$

Каждой локализованной МО соответствует одно общее значение энергии:

$$\varepsilon = (\varepsilon a^2 + 3\varepsilon t^2)/4$$

Локализацию можно считать абсолютной, если  $a=c$ ,  $b=d$ .  
Но в действительности эти равенства не выполняются строго.

Теория метода **Молекулярных Орбиталей** исходит из предположения, что первоначально сближаются только ядра вместе с внутренними оболочками. При перекрывании пустых атомных орбиталей образуются пустые молекулярные орбитали, и лишь затем на них располагаются электроны. МО имеет вид:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r})$$

Метод **Валентных Связей** предполагает, что образование молекул происходит при сближении целых атомов. МО имеет вид:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i^{BC}$$

Где  $\Psi_i^{BC}$  – произведение атомных функций

## Примеры: метод ВС

e1



атомы Н

A

## метод ЛКАО МО

e2



B

$$\Psi_1 = \Psi_A(e1) * \Psi_B(e2)$$

$$\Psi_1 = C_1 \Psi_A(e1) + C_2 \Psi_B(e2)$$

$$\Psi_2 = \Psi_A(e2) * \Psi_B(e1)$$

$$\Psi_3 = \Psi_A(e1) * \Psi_A(e2)$$

$$\Psi_4 = \Psi_B(e1) * \Psi_B(e2)$$

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + C_3 \Psi_3 + C_4 \Psi_4$$

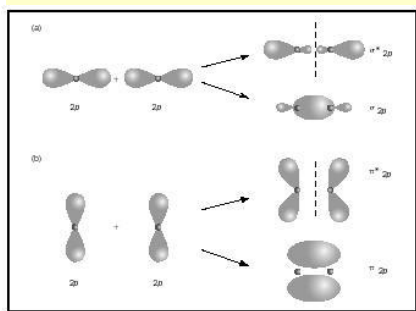
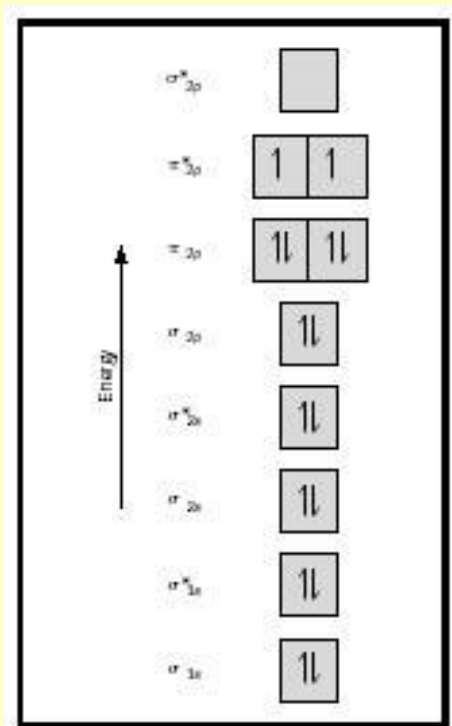
Метод **ВС** предполагает, что атомы в молекулах сохраняют во многом свою индивидуальность, а эффект химической связи рассматривается как возмущение, приводящее к обмену электронами и их спариванию в соответствии с требованием принципа Паули. Многоэлектронная волновая функция  $\Psi$  строится как линейная комбинация линейно независимых антисимметризованных произведений наборов АО со спиновыми частями. Каждая функция  $\Psi_{iBC}$  соответствует набору атомов в определенных электронных конфигурациях и называется валентной структурой (**ВС**). Параметры орбиталей в **ВС** и их веса определяются с помощью вариационного принципа. Электронное строение и свойства системы, представляются в методе **ВС** как среднее по различным **ВС**, число, которых может быть очень велико. На первых стадиях развития квантовой химии эта взвешенная суперпозиция валентных структур получила название резонансный гибрид, а сами **ВС** называются резонансными. Метод **ВС** дает более наглядное представление о химических связях.

## Какой метод лучше?

Метод ВС дает более наглядное представление о химических связях

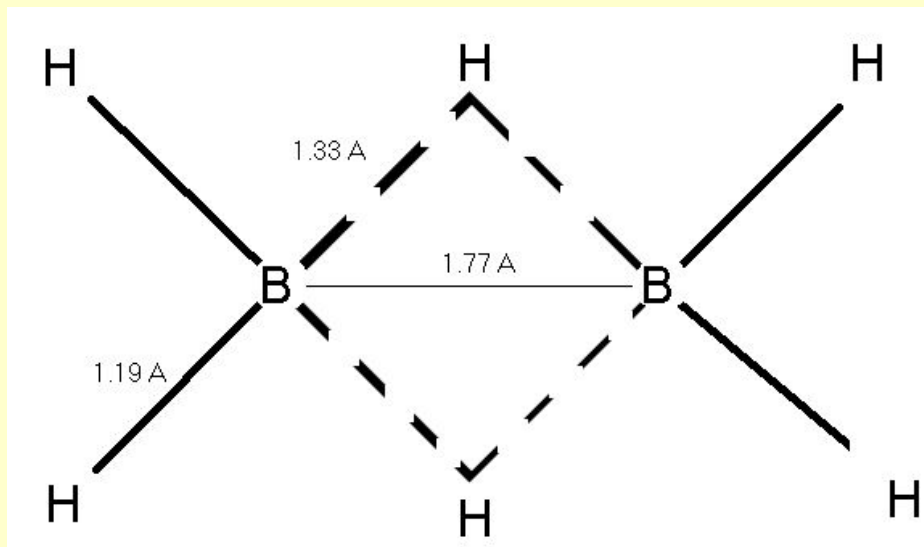
Метод МО не требует представлений о резонансных структурах – их заменило представление о многоцентровых связях.

Достоинства метода МО: метод «смог» объяснить ряд эффектов, необъяснимых с точки зрения метода ВС.



Это эффект парамагнетизма молекулы кислорода – с позиции метода ВС – все электроны (16) использованы на образование связи и молекула должна быть диамагнитная.

С точки зрения метода МО – т.е. если рассмотреть заполнение МО электронами, то на самой высокой по энергии и дважды вырожденной разрыхляющей  $\pi^*2p$  орбитали находится 2 электрона. По принципу Паули – эти два электрона должны находиться на разных орбиталях. Отсюда парамагнетизм.



**Пример:** молекула B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>: 12 валентных электрона.

Другой пример- объяснение двух-, трехцентровых и многоцентровых связей и электронного дефицита. Молекула диборана B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Можно полагать, что максимальное количество связей должно быть 7: одна связь между атомами B и каждый B связан с тремя атомами H, для этого требуется 14 электронов. Но эксперимент показывает, что имеется структурная неэквивалентность атомов H, где существует «мостиковый атом H», образование которого невозможно объяснить с точки зрения классической валентности, где водород всегда считается одновалентным. С точки зрения метода МО все объясняется, поскольку получают делокализованные молекулярные орбитали, на каждой из которых могут разместиться по два электрона.