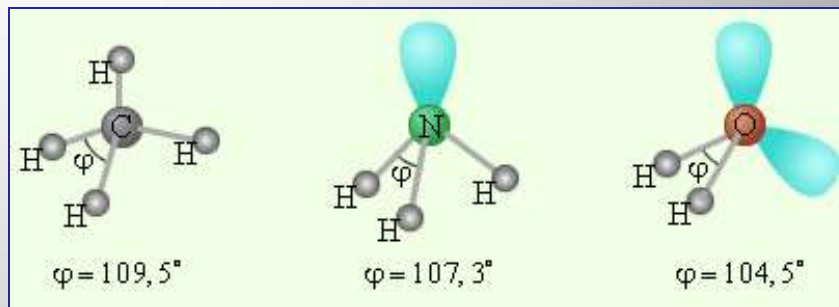
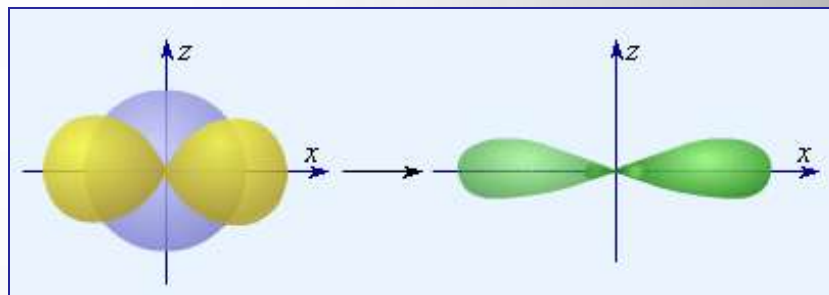


Метод валентных связей

Метод валентных связей - теория локализованных электронных пар. В основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ними.

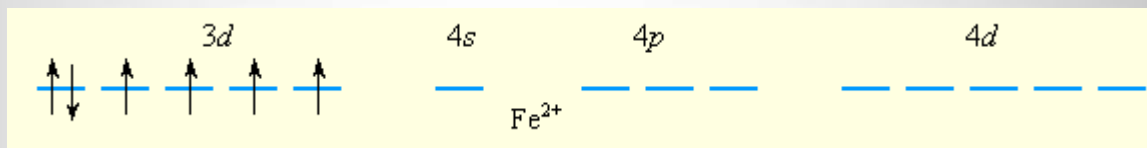
Согласно представлению о гибридизации, химические связи образуются смешанными – *гибридными орбиталями* (ГО), которые представляют собой линейную комбинацию АО данного атома и обладают одинаковыми энергией и формой.



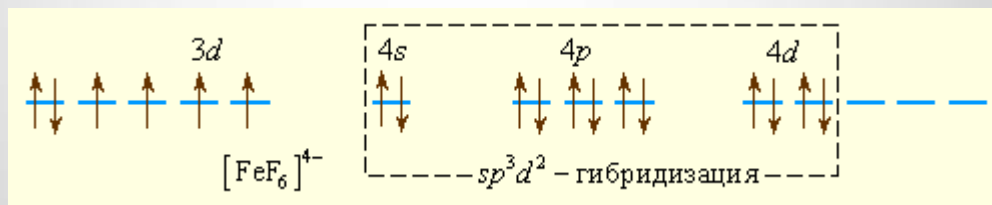
Метод валентных связей (координационные соединения)

Координационный ион (соединение) образуется по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленных электронных пар лигандов (доноров) и свободных гибридных орбиталей иона комплексообразователя (акцептора).

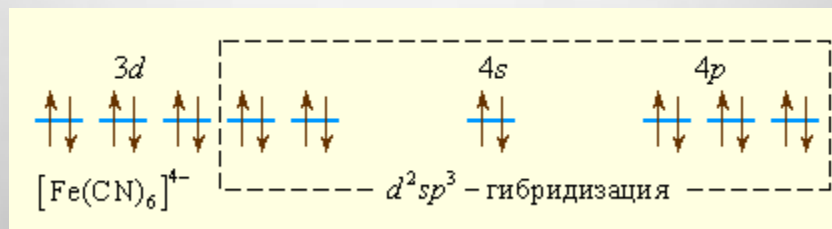
Высокоспиновый и низкоспиновый комплексы Fe



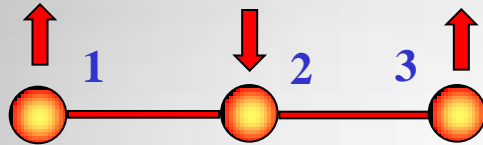
S=2



S=0



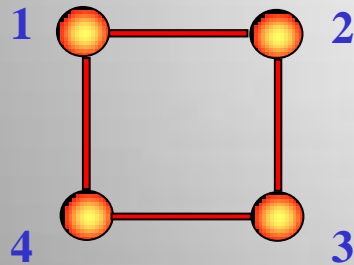
Метод валентных связей (спиновый формализм)



$$H = \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j$$

$$H = J S_1 S_2 + S_2 S_3 = J S_2 (S_1 + S_3)$$

$$E = \frac{1}{2} J \left(S(S+1) - S_a(S_a+1) - \frac{3}{4} \right) \quad E_0 = -J, \quad S_0 = \frac{1}{2}$$



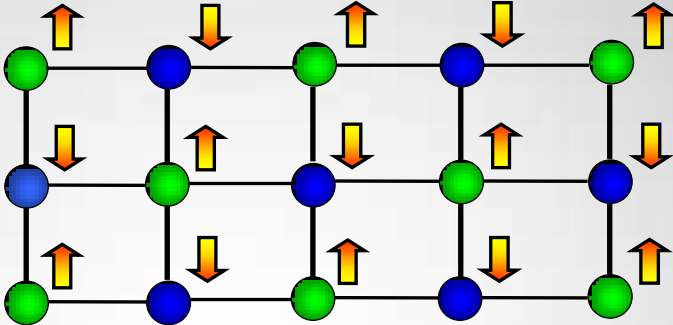
$$H = J S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4$$

$$E = \frac{1}{2} J \left(S(S+1) - S_p(S_p+1) - S_q(S_q+1) \right)$$

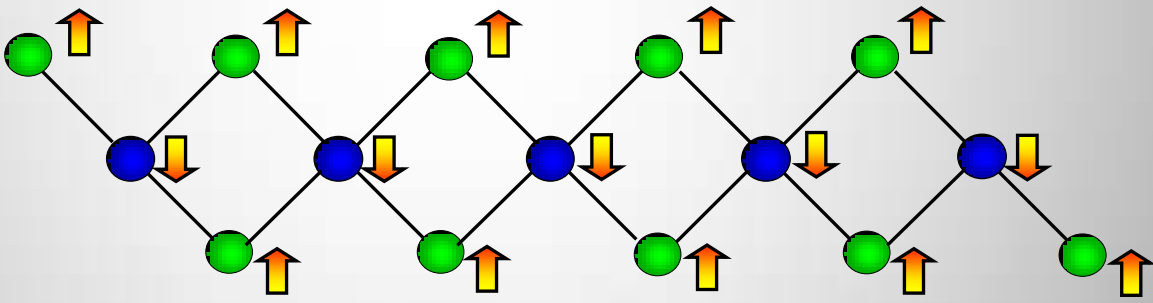
$$E_0 = -2J, \quad S_0 = 0$$

Теорема Либ-Овчинникова

$S_0 = 1/2$



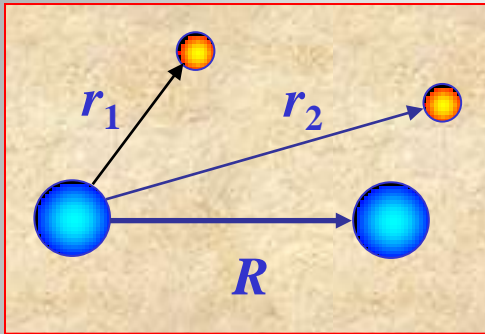
$S_0 = 5/2$



$$S_0 = \frac{|N_1 - N_2|}{2}$$

Молекула H_2 в методе валентных связей

Гамильтониан



$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) - e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right)$$

Ковалентные базисные функции

$$f_{1,2} = \varphi_1 \varphi_2, \quad f_{2,1} = \varphi_2 \varphi_1$$

Уравнение Шредингера в для молекулы H_2 в базисе гомеополярных состояний

$$\mathbf{H}|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i \mathbf{S}|\Phi_i\rangle, \quad \Phi_i = a_{1,i}f_1 + a_{2,i}f_2$$

$$\langle f_1 | f_1 \rangle = \langle \varphi_1 \ 1 \ \varphi_2 \ 2 | \varphi_1 \ 1 \ \varphi_2 \ 2 \rangle = \langle \varphi_1 \ 1 | \varphi_1 \ 1 \rangle \langle \varphi_2 \ 2 | \varphi_2 \ 2 \rangle = 1,$$

$$\langle f_2 | f_2 \rangle = \langle \varphi_1 \ 2 \ \varphi_2 \ 1 | \varphi_1 \ 2 \ \varphi_2 \ 1 \rangle = \langle \varphi_1 \ 2 | \varphi_1 \ 2 \rangle \langle \varphi_2 \ 1 | \varphi_2 \ 1 \rangle = 1$$

$$H_{i,k} = \langle f_i | \mathbf{H}_{el} | f_k \rangle, \quad i, k = 1, 2, \quad S_{12} = \langle f_1 | f_2 \rangle = S^2$$

$$\begin{vmatrix} H_{1,1} - \varepsilon & H_{1,2} - \varepsilon S_{12} \\ H_{2,1} - \varepsilon S_{12} & H_{2,2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad \begin{cases} H_{1,1} = H_{2,2} \\ H_{1,2} = H_{2,1} \end{cases}$$

Энергии и волновые функции

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad \varepsilon_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$\Phi_i = a_{1,i} f_1 + a_{2,i} f_2 : \quad \Phi_1 = \frac{f_1 + f_2}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}, \quad \Phi_2 = \frac{f_1 - f_2}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

Учет спиновых переменных

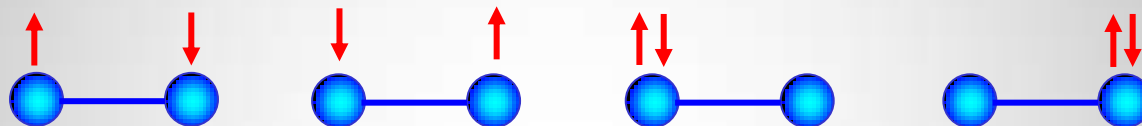
$$\Psi_1 = \frac{\varphi_{11} \varphi_{22} + \varphi_{12} \varphi_{21}}{2\sqrt{1 + S^2}} \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 \\ -\beta_1 & \alpha_2 \end{pmatrix}$$

$$\Psi_2 = \frac{\varphi_{11} \varphi_{22} - \varphi_{12} \varphi_{21}}{2\sqrt{1 - S^2}} \begin{cases} \sqrt{2} \alpha_1 & \alpha_2 \\ \alpha_1 & \beta_2 + \beta_1 & \alpha_2 \\ \sqrt{2} \beta_1 & \beta_2 \end{cases}$$

Ионно-ковалентный резонанс

$$f_{1,2} = \varphi_1 1 \varphi_2 2, \quad f_{2,1} = \varphi_1 2 \varphi_2 1$$

$$f_{3,1} = \varphi_1 1 \varphi_1 2, \quad f_{4,1} = \varphi_2 1 \varphi_2 2$$



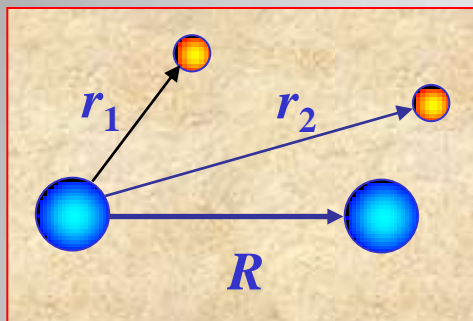
Ионные состояния правильной симметрии

$$\Psi_3 = \frac{\varphi_1 1 \varphi_1 2 + \varphi_2 1 \varphi_2 2}{2\sqrt{1+S^2}} \quad \alpha 1 \beta 2 - \beta 1 \alpha 2$$

$$\Psi_4 = \frac{\varphi_1 1 \varphi_1 2 - \varphi_2 1 \varphi_2 2}{2\sqrt{1-S^2}} \quad \alpha 1 \beta 2 - \beta 1 \alpha 2$$

$$\Psi_{\text{CI}} = u_1 \Psi_{\text{covalent}} + u_2 \Psi_{\text{ionic}}$$

Молекула водорода в методе МО



$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 + \Delta_2 + e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right) - e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right)$$

Принцип Паули: $\Psi_{1,2} = \Psi_{1,1} \Psi_{1,2} \Omega_{1,2}$

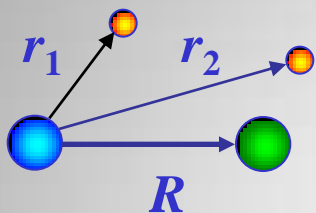
$$\Psi_{1,1} \Psi_{1,2} = \frac{1}{2(1+S)} (\varphi_{1,1} + \varphi_{2,1}) (\varphi_{1,2} + \varphi_{2,2})$$

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_1 \beta_2 - \beta_1 \alpha_2)$$



$$\Psi_{MO} = \Psi_{1,s} \Psi_{1,2} = \Psi_{\text{covalent}} + \Psi_{\text{ionic}} / (1+S)$$

Основное состояние молекулы АВ в методе МО



$$\mathbf{H}_{el} = \mathbf{H}_1(r_1) + \mathbf{H}_2(r_2) + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$E = \langle \Psi_{1,2} | \mathbf{H}_{el} | \Psi_{1,2} \rangle = \langle \Psi_{1,2} | \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \Psi_{1,2} \rangle$$

$$E = \langle \Psi_1(1) | \mathbf{H}_1 | \Psi_1(1) \rangle + \langle \Psi_1(2) | \mathbf{H}_2 | \Psi_1(2) \rangle + \frac{e^2}{R} + J(1,2)$$

$$J(1,2) = e^2 \langle \Psi_1(1) | \langle \Psi_1(2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \Psi_1(1) \rangle | \Psi_1(2) \rangle$$

$$E = 2 \langle \Psi(1) | \mathbf{H}^{core}(1) | \Psi(1) \rangle + J_{1,2} + U$$

Молекулярные спин-орбитали

$$\Psi_{1,2} = \Psi_{1,1} \Psi_{1,2} \Omega_{1,2}$$

$$\Psi_{1,1} \Psi_{1,2} = \frac{1}{2} (\varphi_{1,1} + \varphi_{2,1}) (\varphi_{1,2} + \varphi_{2,2}), \quad \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$$

$$\Omega_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{1,1} \beta_{2,2} - \beta_{1,1} \alpha_{2,2}), \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

Волновая функция H_2 в формализме спин-орбиталей $\Phi_i(j)$

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1,1} & \Phi_{1,2} \\ \Phi_{2,1} & \Phi_{2,2} \end{vmatrix}, \quad \begin{aligned} \Phi_{1,i} &= \Psi_{1,i} \alpha(i) \\ \Phi_{2,i} &= \Psi_{1,i} \beta(i) \end{aligned}, \quad i=1,2$$

$$\Psi_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_{1,1} \Phi_{2,2} - \Phi_{1,2} \Phi_{2,1}]$$

Многоэлектронная волновая функция в методе МО

Полная волновая функция молекулы должна быть антисимметрична относительно перестановок номеров электронов. Поэтому она имеет вид определителя (или линейной комбинации нескольких определителей), построенного из молекулярных спин-орбиталей и называемого определителем Слейтера.

$$\Psi_{1,2,3} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \Phi_1 1 & \Phi_1 2 & \Phi_1 3 \\ \Phi_2 1 & \Phi_2 2 & \Phi_2 3 \\ \Phi_3 1 & \Phi_3 2 & \Phi_3 3 \end{vmatrix}, \quad \begin{aligned} \Phi_1 i &= \Psi_1 i \alpha(i) \\ \Phi_2 i &= \Psi_1 i \beta(i) \\ \Phi_3 i &= \Psi_2 i \alpha(i) \end{aligned}$$

$$i = 1, 2, 3$$

Метод Хартри-Фока

Метод Хартри — Фока приближённый метод решения многоэлектронного уравнения Шредингера путём его сведения к одноэлектронному в предположении, что каждый электрон движется в некотором усреднённом самосогласованном поле, создаваемом ядрами и всеми остальными электронами. При этом волновая функция многоэлектронной системы выбирается в виде детерминанта Слейтера.

$$\mathbf{F} \mathbf{1} |\Psi_i \mathbf{1}\rangle = \lambda_i |\Psi_i \mathbf{1}\rangle, \quad E_0 \neq 2 \sum_{i=1}^{N/2} \lambda_i$$

Оператор Фока \mathbf{F} — аналог оператора Гамильтона для первого электрона, находящегося в поле ядер и усредненном поле всех остальных электронов молекулы.

Уравнения Хартри-Фока-Рутана

Уравнения Хартри-Фока в неортогональном базисе называются уравнениями Рутана.

$$|\Psi_i \mathbf{1}\rangle = \sum_{a=1}^r c_{ia} \chi_a \mathbf{1}$$

$$\sum_{a=1}^r c_{ia} F |\chi_a\rangle = \lambda_i \sum_{a=1}^r c_{ia} |\chi_a\rangle$$

$$\sum_{s=1}^R c_{ia} F_{rs} - \lambda_i S_{rs} = 0, \quad F_{rs} = \langle \chi_r | F | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$$

Решение уравнений Хартри-Фока

Два основных подхода : *ab initio* (прямой расчет всех интегралов в заданном базисе) и **полуэмпирический** (параметризация матричных элементов оператора Фока на основе экспериментальных данных)

Уравнения Хартри-Фока обычно решают итерационным путем: задают начальные орбитали (нулевое приближение) и строят оператор Фока. Затем решают уравнения Хартри-Фока и находят орбитали первого приближения, исходные для следующего шага итераций. Время расчета $\sim R^4$.

Метод ССП не подходит для описания соединений переходных металлов, процессов диссоциации и др.

Выбор базисного набора

Полный базис (бесконечное число функций) отвечает точному представлению орбиталей. Соответствующее предельное значение энергии Хартри-Фока называется – **хартри-фоковским пределом**.

В реальных расчетах базис ограничен конечным числом функций.

Орбитали слейтеровского типа, центрированные на атомных ядрах

$$(STO): \chi(r) \sim \exp(-ar)$$

Орбитали гауссовского типа и их линейные комбинации

$$(GTO): \chi(r) \sim x^i y^j z^k \exp(-ar^2)$$

Минимальный базисный набор - одна функция для одной орбитали:

Li – Ne - 5 функций, H₂O – 7 функций

Ограничения метода МО

Как правило, вблизи равновесного расположения ядер достаточно в основном состоянии применять метод МО. Если же при изменении положений ядер происходит разрыв или образование связей, то без учета электронной корреляции нельзя получить правильное описание процесса.

Основные источники ошибок

- 1. Отсутствие или неполный учет электронной корреляции.**
- 2. Неполный базисный набор**
- 3. Релятивистские эффекты**
- 4. Отклонения от адиабатического приближения**

Электронная корреляция.

Электронная корреляция - взаимная обусловленность движений всех электронов атомной или молекулярной системы как целого.

Определяется электростатическим отталкиванием электронов (кулоновская корреляция) и принципом Паули (фермиевская корреляция). Полный учет электронной корреляции при расчете энергии и определении электронной структуры системы достигается методом конфигурационного взаимодействия.

Электронную корреляцию учитывают прежде всего при изучении вырожденных и возбужденных состояний молекул. Она также важна для адекватного описания электронного строения наноструктурных материалов.

Конфигурационное взаимодействие



$$\Psi_{1,s} 1,2 = \Psi_1 1 \Psi_1 2 \Omega_a 1,2$$

$$\Psi_{2,s} 1,2 = \Psi_2 1 \Psi_2 2 \Omega_a 1,2$$



$$\Psi_{3,a} 1,2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1 1 \Psi_2 2 + \Psi_1 2 \Psi_2 1] \Omega_a 1,2$$

$$\Psi_{4,a} 1,2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi_1 1 \Psi_2 2 - \Psi_1 2 \Psi_2 1] \Omega_s 1,2$$



$$\Omega_{s,a} 1,2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha 1 \beta 2 \pm \beta 1 \alpha 2$$

$$\langle \Psi_{1,s} 1,2 | \mathbf{H} | \Psi_{2,s} 1,2 \rangle \neq 0 \rightarrow \Psi_{\text{CI}} = a_1 \Psi_{1,s} 1,2 + a_2 \Psi_{2,s} 1,2$$

$$\Psi_{\text{MO}} = \Psi_{1,s} 1,2 = \Psi_{\text{covalent}} + \Psi_{\text{ionic}} / 1+S$$

Конфигурационное взаимодействие

Полное конфигурационное взаимодействие (FCI) для молекулы CH_3OH (18 электронов, 50 одноэлектронных базисных функций) приводит к необходимости рассмотрения 7.6×10^{17} электронных конфигураций. Поэтому обычно используется ограниченное КВ, например, CI-SD, учитывающее однократные и двукратные возбужденные конфигурации. Для 10 электронных молекул этот подход дает ~94% корреляционной энергии но ошибка в оценке энергии растет с увеличением размеров молекулы (нет размерной согласованности)