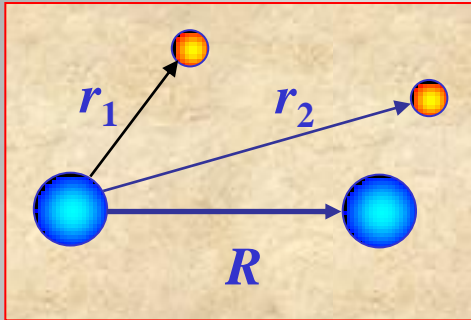


# Молекула водорода в методе МО



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

$$-e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right)$$

**Принцип Паули:**  $\Psi(1,2) = \Psi_1(1)\Psi_1(2)\Omega(1,2)$

$$\Psi_1(1)\Psi_1(2) = \frac{1}{2(1+S)}(\varphi_1(1) + \varphi_2(1))(\varphi_1(2) + \varphi_2(2))$$

$$\Omega(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

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

# Конфигурационное взаимодействие



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



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

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



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

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

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

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

## Молекулярные спин-орбитали

$$\Psi(1,2) = \Psi_1(1)\Psi_1(2)\Omega(1,2)$$

$$\Psi_1(1)\Psi_1(2) = \frac{1}{2}(\varphi_1(1) + \varphi_2(1))(\varphi_1(2) + \varphi_2(2)), \quad \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$$

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

### 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.

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

$i = 1, 2, 3$

## Однодетерминантное приближение

$$H_{el} = H_1 + H_2 + \frac{e^2}{R} + V, \quad V = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_1(1)\Phi_2(2) - \Phi_1(2)\Phi_2(1)], \quad \Phi_i(1) = \Psi_i(1)\sigma_i(1)$$

$$E = \langle \Psi(1,2) | H_{el} | \Psi(1,2) \rangle = \langle \Psi(1,2) | H_1 + H_2 + V | \Psi(1,2) \rangle + \frac{e^2}{R}$$

**Метод Хартри — Фока** приближённый метод решения уравнения Шредингера в котором предполагается, что каждый электрон движется в некотором усреднённом самосогласованном поле, создаваемом всеми остальными частицами системы.

## Метод 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  $\sim R^4$ .

Решение уравнений на конечном шаге итераций является "согласованным с полем потенциала", которое определяется кулоновскими и обменными операторами. Поэтому метод Хартри-Фока получил название **метода самосогласованного поля** (ССП, SSP МОЛКАО).

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

## Метод МО и диссоциация молекул

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

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.

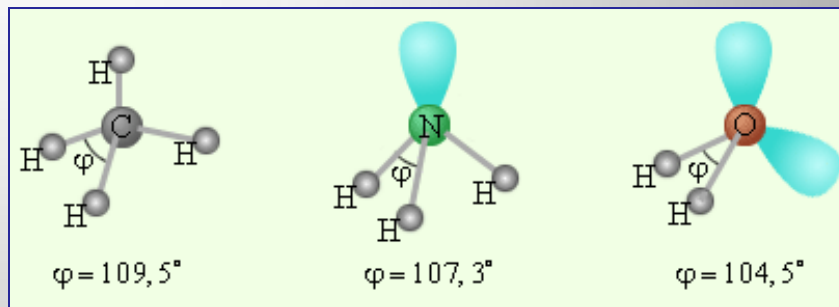
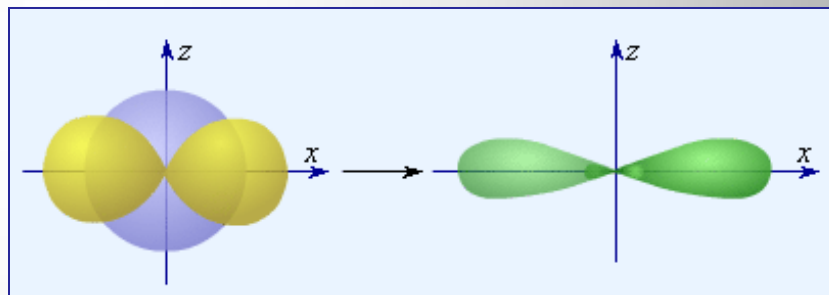
### Основные источники ошибок

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

# Метод валентных связей

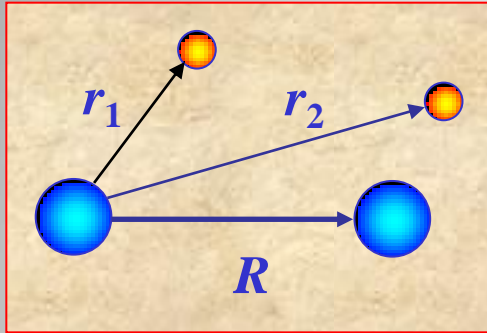
Метод валентных связей - теория локализованных электронных пар. В основе метода лежит предположение, что химическая связь между двумя атомами осуществляется с помощью одной или нескольких электронных пар, которые локализованы преимущественно между ними.

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.





## Молекула $\text{H}_2$ в методе валентных связей



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

$$-e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_2|} \right)$$

$$f_1(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2), \quad f_2(1,2) = \varphi_1(2)\varphi_2(1)$$

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

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

## Молекула $\text{H}_2$ в методе валентных связей

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

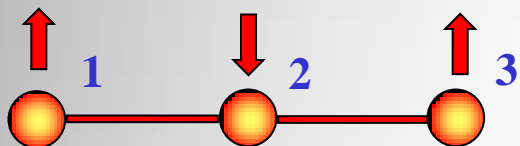
$$\Phi_1 = \frac{f_1 + f_2}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}, \quad \Phi_2 = \frac{f_1 - f_2}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}$$

**Принцип запрета Паули**

$$\Psi_1 = \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)}{2\sqrt{1 + S^2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))$$

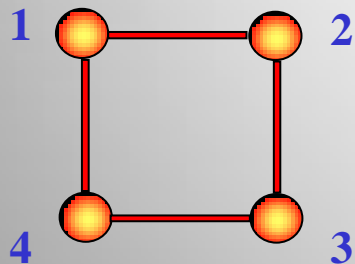
$$\Psi_2 = \frac{\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)}{2\sqrt{1 - S^2}} \begin{cases} \sqrt{2}\alpha(1)\alpha(2) \\ (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \sqrt{2}\beta(1)\beta(2) \end{cases}$$

# Метод валентных связей для $\pi$ – электронных систем и соединений переходных металлов (спиновый формализм)



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

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

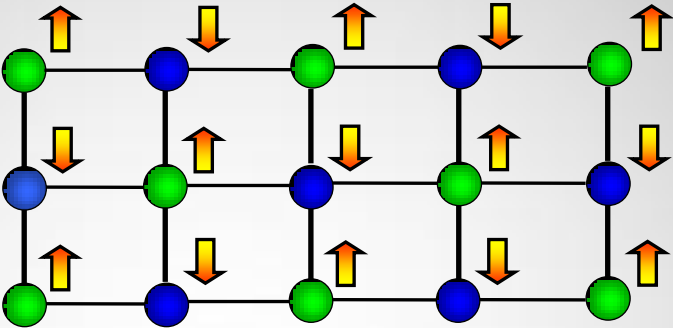


$$H = J (S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_4 + S_1 S_4)$$

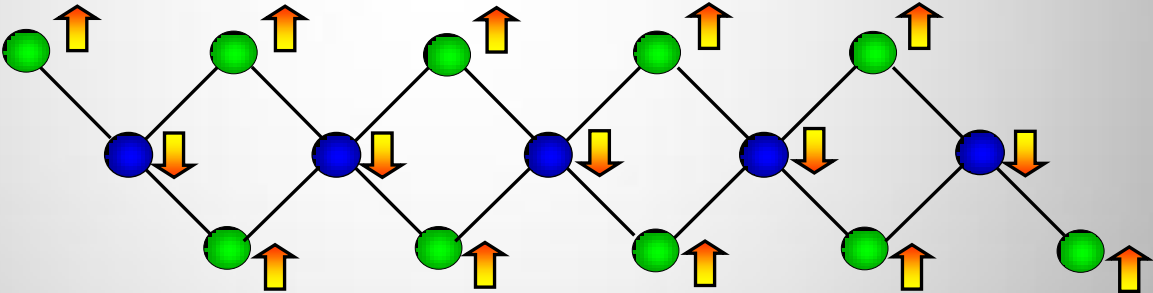
$$E_0 = -2J, \quad S_0 = 0$$

# Теорема Либ-Овчинникова

$$S_0 = 1/2$$



$$S_0 = 5/2$$

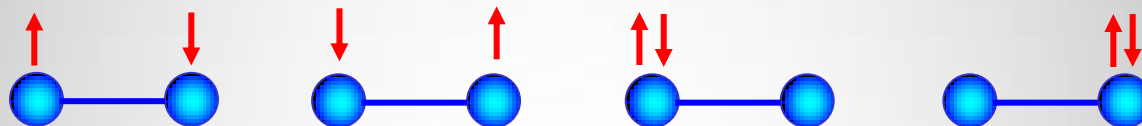


$$S_0 = \frac{|N_1 - N_2|}{2}$$

## Ионно-ковалентный резонанс

$$f_1(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2), \quad f_2(1,2) = \varphi_1(2)\varphi_2(1)$$

$$f_3(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_1(2), \quad f_4(1,2) = \varphi_2(1)\varphi_2(2)$$



Ионные состояния правильной симметрии

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

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

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

## **Учет электронной корреляции.**

**Метод конфигурационного взаимодействия.**

**Метод валентных связей с учетом ионных конфигураций**

**Теория возмущений Меллера-Плесета (MP2 - MP4).**

**Теория функционала плотности (DFT) –описание на языке электронной плотности. Приближенный учет электронной корреляции. Время расчета  $\sim N^3$**

**Кластерные методы (обычно изучаются малые молекулы)**

**Методы группы перенормировки  
(физика и химия наноструктурных материалов)**

## Конфигурационное взаимодействие

Полное конфигурационное взаимодействие (FCI) для молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  (18 электронов, 50 одноэлектронных базисных функций ) приводит к необходимости рассмотрения  $7.6 \times 10^{17}$  электронных конфигураций. Поэтому обычно используется ограниченное КВ, например, CI-SD. Для 10 электронных молекул этот подход дает ~94% корреляционной энергии, но ошибка в оценке энергии растет с увеличением размеров молекулы (нет размерной согласованности)