

# Приближенные методы квантовой химии

## Вариационный метод

Отношение Релея:  $\varepsilon_r = \frac{\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$

Вариационная теорема:  $\varepsilon_r \geq E_0$

$$|\Phi\rangle = \sum_{k=0}^N a_k |\Psi_k\rangle, \quad \mathbf{H}|\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle, \quad k = 0, 1, \dots, N$$

$$E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_N \quad \longrightarrow \quad \varepsilon_r = \frac{\sum_{k=0}^N a_k^2 E_k}{\sum_{k=0}^N a_k^2} \geq E_0$$

## Метод Релея-Ритца

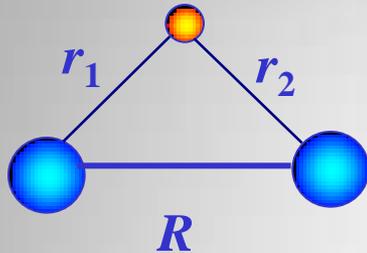
$$\varepsilon_r = \frac{\langle \Phi | \mathbf{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}, \quad |\Phi\rangle = \sum_{k=1}^N a_k |f_k\rangle, \quad \langle f_i | f_k \rangle = S_{i,k}$$

### Секулярное уравнение

$$\varepsilon_r = \frac{\sum_{i,k=1}^N a_i a_k H_{i,k}}{\sum_{i,k=1}^N a_i a_k S_{i,k}}, \quad \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial a_i} = 0 \rightarrow \sum_{k=1}^N H_{i,k} - \varepsilon_r S_{i,k} a_k = 0$$

$$\det \left[ H_{i,k} - \varepsilon_r S_{i,k} \right] = 0, \quad \mathbf{H}\Psi = \varepsilon \mathbf{S}\Psi$$

# Молекулярные орбитали



Молекулярный ион водорода  $\text{H}_2^+$

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - e^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{R} \right)$$

$$|\Psi\rangle = a_1 |\varphi_1\rangle + a_2 |\varphi_2\rangle, \quad \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$$

Молекулярная орбиталь - линейная комбинация атомных орбиталей

$$H_{i,k} = \langle \varphi_i | \mathbf{H}_{el} | \varphi_k \rangle, \\ i, k = 1, 2, \quad S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

$$\begin{vmatrix} H_{1,1} - \varepsilon & H_{1,2} - \varepsilon S \\ H_{2,1} - \varepsilon S & H_{2,2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

## Матричные элементы гамильтониана $\text{H}_2^+$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r_1} \right) |\varphi_1\rangle = E_{1s} |\varphi_1\rangle, \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{r_2} \right) |\varphi_2\rangle = E_{1s} |\varphi_2\rangle$$

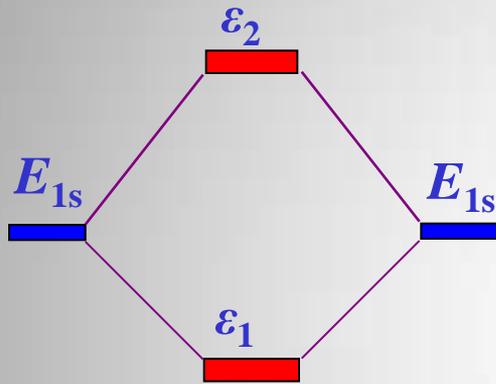
$$H_{1,1} = \langle \varphi_1 | \mathbf{H}_{el} | \varphi_1 \rangle = E_{1s} - e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_1 \rangle + \frac{e^2}{R}$$

$$H_{1,1} = H_{2,2} = \alpha$$

$$H_{1,2} = \langle \varphi_1 | \mathbf{H}_{el} | \varphi_2 \rangle = \left( E_{1s} + \frac{e^2}{R} \right) S - e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_1} | \varphi_2 \rangle$$

$$H_{1,2} = H_{2,1} = \beta$$

# Молекулярные орбитали $\text{H}_2^+$



$$\alpha - \epsilon^2 = \beta - \epsilon S^2$$

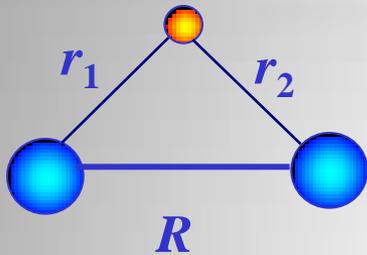
$$\epsilon_{1,2} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{\lambda \pm \mu}{1 \pm S},$$

$$\lambda = e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_1 \rangle, \quad \mu = e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_1} | \varphi_2 \rangle$$

$$a_1 \alpha - \epsilon + a_2 \beta - \epsilon S = 0, \quad a_1^2 + a_2^2 = 1$$

$$|\Psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle, \quad |\Psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle$$

## Энергетические уровни $\text{H}_2^+$



$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{r_0} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$

$$S = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = \left[ 1 + x + \frac{x^2}{3} \right] \exp -x, \quad x = \frac{R}{r_0}$$

$$\lambda = e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_2} | \varphi_1 \rangle = \frac{e^2}{R} \left[ 1 - 1 + x \exp -2x \right]$$

$$\mu = e^2 \langle \varphi_1 | \frac{1}{r_1} | \varphi_2 \rangle = \frac{e^2}{r_0} \left[ 1 + x \exp -x \right]$$

Правильный диссоциативный предел:  $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \varepsilon_{1,2} = \lim_{R \rightarrow \infty} \left( E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \frac{\lambda \pm \mu}{1 \pm S} \right) = E_{1s}$$

# Метод молекулярных орбиталей

**Орбитальное приближение:**

$$\Psi_{1,2,\dots,N} = \Psi_1 \Psi_2 \dots \Psi_N$$

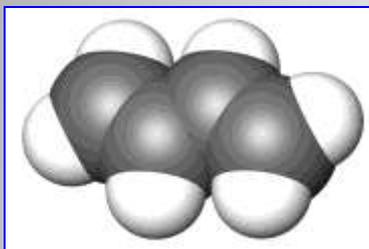
**Молекулярная орбиталь – область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле ядер атомов, составляющих молекулу.**

**Когда электрон находится вблизи ядра одного из атомов молекулы, его волновая функция близка к соответствующей атомной орбитали.**

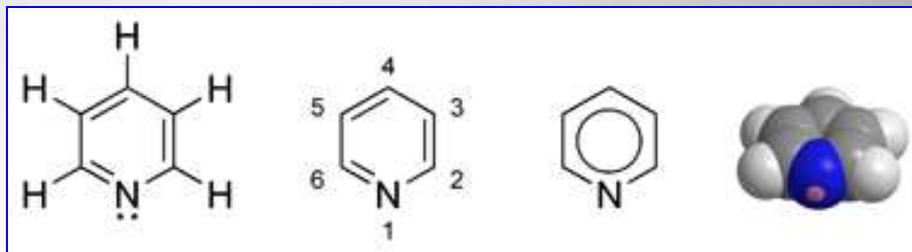
**Принцип суперпозиции: молекулярная орбиталь - линейная комбинация атомных орбиталей.**

$$\Psi_n = \sum_{k=1}^N a_{k,n} \varphi_k$$

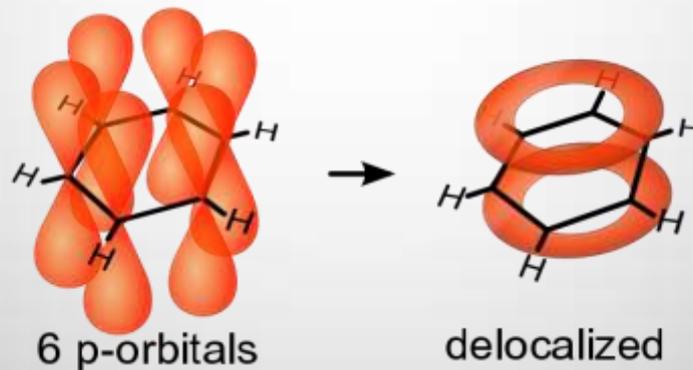
# $\pi$ – электронные системы



Бутадиен



Пиридин



Бензол

## **$\pi$ –электронное приближение**

**$\pi$ -электронное приближение:** при квантово-механических расчетах ненасыщенных и ароматических соединений явно учитывается лишь система  **$\pi$  -электронов**. Остальные электроны молекулы, к которым принадлежат и валентные  **$\sigma$ -электроны**, рассматриваются как жесткий скелет, в электростатическом поле которого движутся  **$\pi$  –электроны**. Изменения в  **$\pi$  -электронной** системе не влияют на это поле.

В полуэмпирических методах квантовой химии влияние  **$\sigma$ -электронов** учитывают либо подбором параметров, либо формой потенциала. Эта идея была предложена немецким ученым Е. Хюккелем в 1931 г.

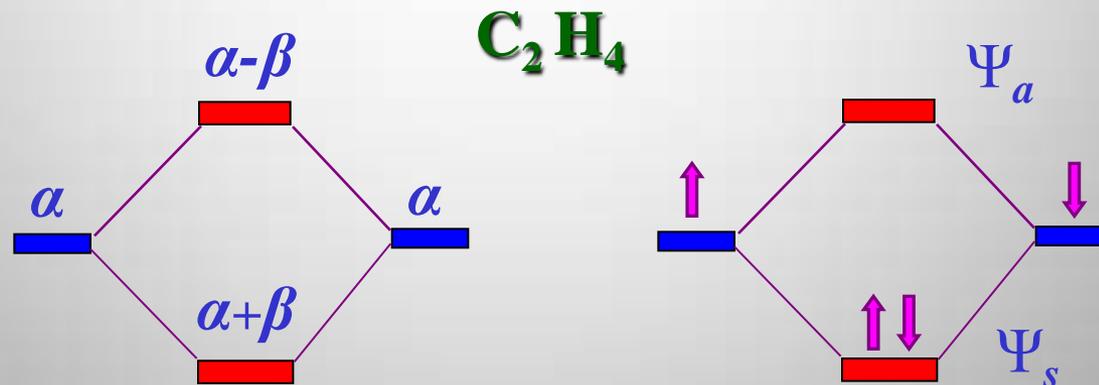
# Простой метод Хюккеля

$$\mathbf{H}_\pi = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_{eff}^i$$

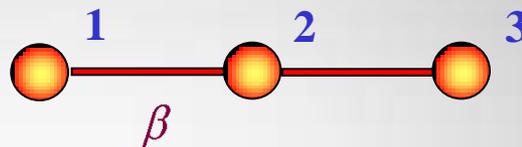
$$\mathbf{H}_{eff}^i |\Psi_n\rangle = e_n |\Psi_n\rangle, \quad \Psi_n = \sum_{k=1}^N a_{k,n} \varphi_k, \quad \langle \varphi_n | \varphi_k \rangle = \delta_{n,k}$$

Ненулевые матричные элементы гамильтониана:

$$\langle \varphi_n | \mathbf{H}_{eff} | \varphi_n \rangle = \alpha, \quad \langle \varphi_n | \mathbf{H}_{eff} | \varphi_k \rangle = \beta \quad (n \text{ и } k - \text{соседи})$$



# Аллильный радикал в методе Хюккеля



$$\begin{cases} \alpha a_{1,n} + \beta a_{2,n} = \varepsilon_n a_{1,n} \\ \alpha a_{2,n} + \beta a_{1,n} + \beta a_{3,n} = \varepsilon_n a_{2,n} \\ \alpha a_{3,n} + \beta a_{2,n} = \varepsilon_n a_{3,n} \end{cases} \longrightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow x \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \longrightarrow x^3 - 2x = 0$$

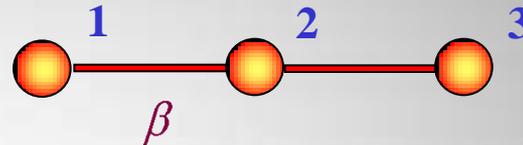
$$x = 0, \pm\sqrt{2} \rightarrow \varepsilon = \alpha, \alpha \pm \sqrt{2}\beta$$

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

$$x = 0 : a_2 = 0, \quad x = \pm\sqrt{2} : a_2 = \pm 1/\sqrt{2}$$

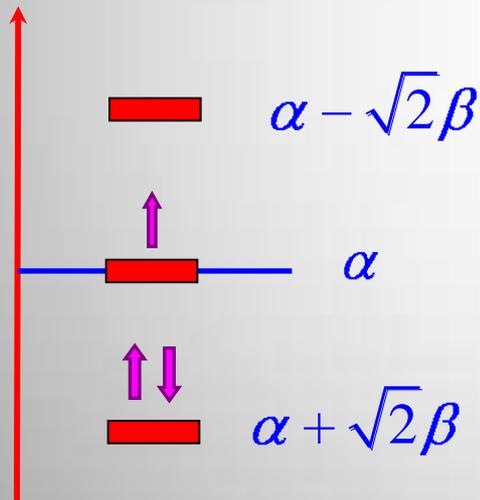
# Заряды на атомах и порядки связей

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha - \varepsilon_n a_{1,n} + \beta a_{2,n} = 0 \\ \alpha - \varepsilon_n a_{2,n} + \beta a_{1,n} + \beta a_{3,n} = 0 \\ \alpha - \varepsilon_n a_{3,n} + \beta a_{2,n} = 0 \end{array} \right.$$



$$q_r = \sum_{i=1}^N n_i a_{r,i}^2 \quad p_{r,s} = \sum_{i=1}^N a_{r,i} a_{s,i} n_i$$

$$R_{r,s} = 1.521 - 0.186 p_{r,s}$$

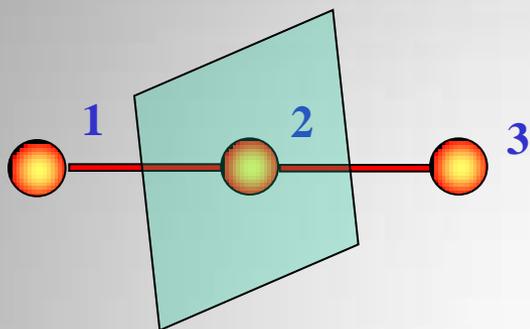


$$\begin{cases} a_{1,1} = a_{3,1} = 1/2, & a_{2,1} = 1/\sqrt{2} \\ a_{1,2} = -a_{3,2} = 1/\sqrt{2}, & a_{2,2} = 0 \end{cases}$$

$$x = 0 : a_2 = 0, \quad x = \pm\sqrt{2} : a_2 = \pm 1/\sqrt{2}$$

$$q_i = 1, \quad i = 1, 2, 3 \quad p_{1,2} = p_{2,3} = 1/\sqrt{2}$$

## Использование молекулярной симметрии в методе Хюккеля



$$\begin{cases} \sigma \varphi_1 = \varphi_3 \\ \sigma \varphi_2 = \varphi_2 \end{cases}$$

$$|a_{1,n}|^2 = |a_{3,n}|^2 \rightarrow a_{1,n} = \pm a_{3,n}$$

$$\Psi_1 = a_{1,1} \varphi_1 + \varphi_3 + a_{2,1} \varphi_2$$

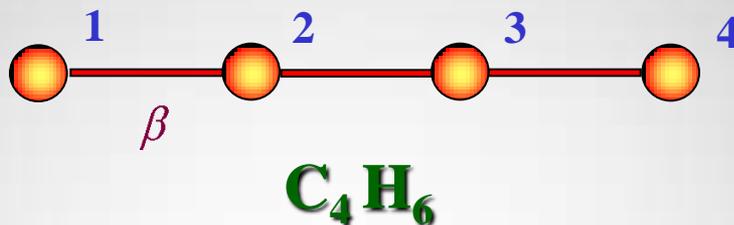
$$\Psi_2 = a_{1,2} \varphi_1 + \varphi_3 + a_{2,2} \varphi_2$$

$$\Psi_3 = a_{1,3} \varphi_1 - \varphi_3$$

$$S: \begin{cases} \alpha a_{1,n} + \beta a_{2,n} = \varepsilon_n a_{1,n} \\ \alpha a_{2,n} + 2\beta a_{1,n} = \varepsilon_n a_{2,n} \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ 2\beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$A: \alpha a_{1,3} = \varepsilon_n a_{1,3} \rightarrow \begin{matrix} \varepsilon_3 = \alpha \\ \Psi_3 = \varphi_1 - \varphi_3 / \sqrt{2} \end{matrix}$$

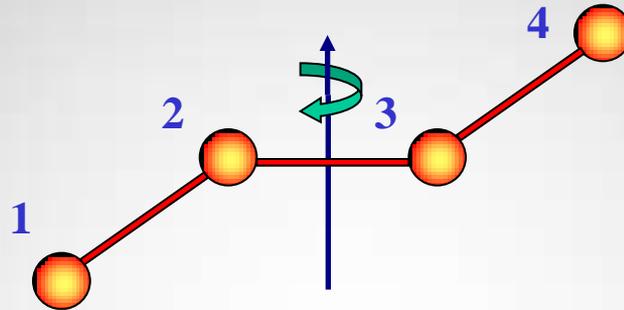
# Молекула бутадиена в методе Хюккеля



$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

$$x \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{aligned} x^4 - 3x^2 + 1 &= 0 \\ x^2 &= 3 \pm \sqrt{5} / 2 \end{aligned}$$

# Использование симметрии



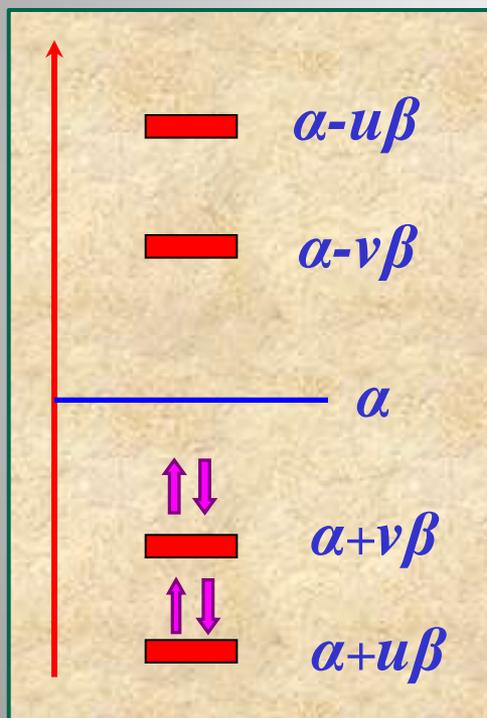
$$\Psi_i = a_{1,i}\varphi_1 + a_{2,i}\varphi_2 + a_{3,i}\varphi_3 + a_{4,i}\varphi_4$$

$$a_{1,i}^2 = a_{4,i}^2, \quad a_{2,i}^2 = a_{3,i}^2 \rightarrow a_{1,i}^2 + a_{2,i}^2 = 0.5$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \pm 1 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow x^2 \pm x + 1 = 0 \rightarrow x = \pm \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$a_{1,i} = 1/\sqrt{2 + 2x_i^2}, \quad a_{2,i} = -x_i a_{1,i}$$

## Энергетический спектр молекулы бутадиена в методе Хюккеля



$$x = \pm \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \rightarrow \varepsilon = \alpha \pm \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} \beta$$

$$u = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}, \quad v = \frac{\sqrt{5} - 1}{2}$$

$$E_0 = 4\alpha + 2u + v\beta = 4\alpha + 2\sqrt{5}\beta$$

$$E_1 = 4\alpha + 2u\beta = 4\alpha + (\sqrt{5} + 1)\beta$$

$$\Delta = E_1 - E_0 = -2v\beta = (1 - \sqrt{5})\beta$$

## Молекулярные орбитали бутадиена

Энергии	Молекулярные орбитали
$e_1 = \alpha + 1.618 \beta$	$\Psi_1 = 0.372 \phi_1 + 0.602 \phi_2 + 0.602 \phi_3 + 0.372 \phi_4$
$e_2 = \alpha + 0.618 \beta$	$\Psi_2 = 0.602 \phi_1 + 0.372 \phi_2 - 0.372 \phi_3 - 0.602 \phi_4$
$e_3 = \alpha - 0.618 \beta$	$\Psi_3 = 0.602 \phi_1 - 0.372 \phi_2 - 0.372 \phi_3 + 0.602 \phi_4$
$e_4 = \alpha - 1.618 \beta$	$\Psi_4 = 0.372 \phi_1 - 0.602 \phi_2 + 0.602 \phi_3 - 0.372 \phi_4$

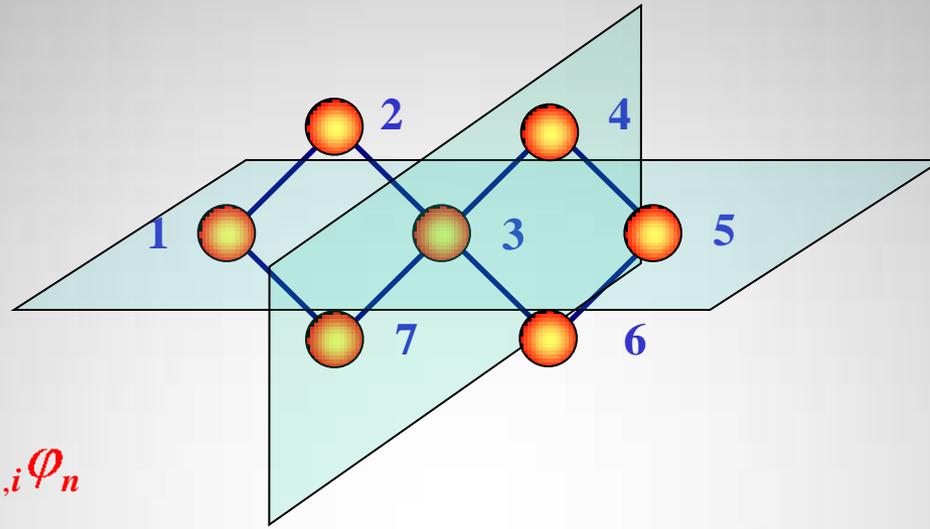
**$E_0$ :**

$$q_r = 2 \sum_{i=1}^2 a_{r,i}^2 = 1 \quad p_{1,2} = 2 \sum_{i=1}^2 a_{1,i} a_{2,i} \sim \mathbf{0.89} \quad p_{2,3} = 2 \sum_{i=1}^2 a_{2,i} a_{3,i} \sim \mathbf{0.45}$$

**$E_1$ :**

$$p_{1,2} = 2 \sum_{i=1}^2 a_{1,i} a_{2,i} \sim \mathbf{0.45} \quad p_{2,3} = 2 \sum_{i=1}^2 a_{2,i} a_{3,i} \sim \mathbf{0.72}$$

## Использование симметрии



$$\Psi_i = \sum_{n=1}^7 a_{n,i} \varphi_n$$

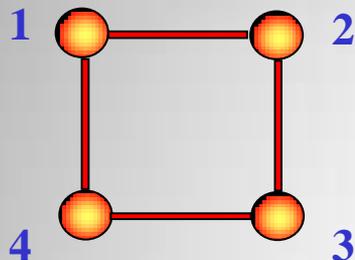
$$SS : a_{1,i} = a_{5,i}, a_{2,i} = a_{4,i} = a_{6,i} = a_{7,i} \rightarrow x_1 = 0, x_{2,3} = \pm\sqrt{6}$$

$$SA : a_{1,i} = -a_{5,i}, a_{2,i} = -a_{4,i} = -a_{6,i} = a_{7,i}, a_{3,i} = 0 \rightarrow x_{4,5} = \pm\sqrt{2}$$

$$AS : a_{1,i} = a_{3,i} = a_{5,i} = 0, a_{2,i} = a_{4,i} = -a_{6,i} = -a_{7,i} \rightarrow x_6 = 0$$

$$AA : a_{1,i} = a_{3,i} = a_{5,i} = 0, a_{2,i} = -a_{4,i} = a_{6,i} = -a_{7,i} \rightarrow x_7 = 0$$

# Циклобутadiен в методе Хюккеля



$$\mathbf{H}_{eff} \mathbf{1} |\Psi_n\rangle = \epsilon_n |\Psi_n\rangle$$

$$\Psi_i = a_{1,i} \phi_1 + a_{2,i} \phi_2 + a_{3,i} \phi_3 + a_{4,i} \phi_4$$

$$|a_{1,i}|^2 = |a_{2,i}|^2 = |a_{3,i}|^2 = |a_{4,i}|^2 = 0.25$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha - \epsilon_n a_{1,n} + \beta a_{2,n} + a_{4,n} = 0 \\ \alpha - \epsilon_n a_{2,n} + \beta a_{1,n} + a_{3,n} = 0 \\ \alpha - \epsilon_n a_{3,n} + \beta a_{2,n} + a_{4,n} = 0 \\ \alpha - \epsilon_n a_{4,n} + \beta a_{3,n} + a_{1,n} = 0 \end{array} \right.$$

$$a_{m,n} = \frac{1}{2} \exp ipm$$

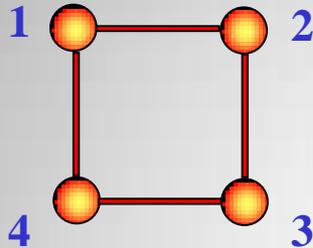
$$a_{m,n} = a_{m+4,n}, \quad m = 1-4$$

$$\exp 4ip = 1$$

$$\alpha - \epsilon_n a_{m,n} + \beta a_{m-1,n} + a_{m+1,n} = 0$$

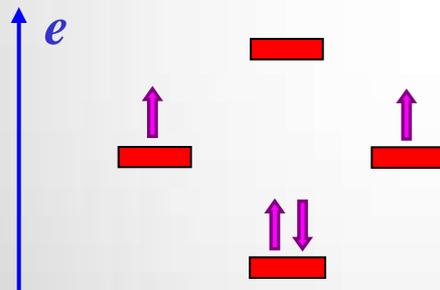
$$\alpha - \epsilon_n \exp ipm + \beta \exp[ip(m-1)] + \exp[ip(m+1)] = 0$$

## Сопряженные циклические углеводороды



$$e_n = \alpha + 2\beta \cos p$$

$$\exp 4ip = 1 \rightarrow p = p_n = \frac{\pi}{2}n, \quad n = 1, 2, \dots, 4$$



$$e_2 = \alpha - 2\beta$$

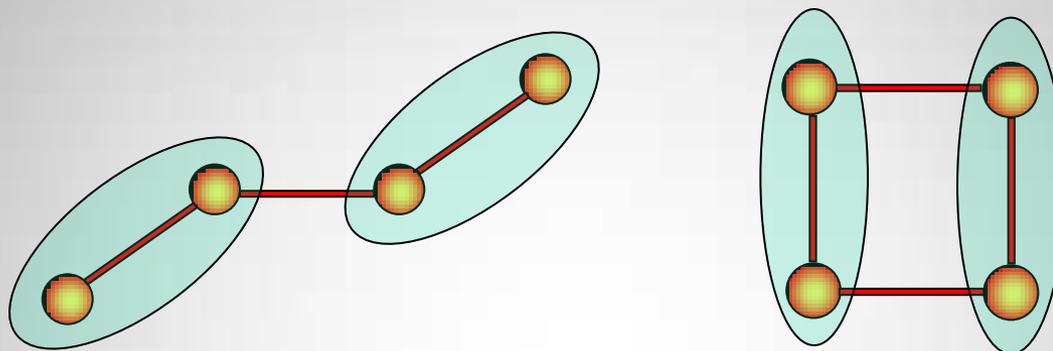
$$e_1 = e_3 = \alpha$$

$$e_4 = \alpha + 2\beta$$

$$\varphi_n = \sum_{m=1}^N a_{m,n} f_m, \quad a_{m,n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \exp\left(i \frac{2\pi}{N} mn\right)$$

$$e_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi}{N}n\right), \quad n = 1, 2, \dots, N$$

## Энергия делокализации



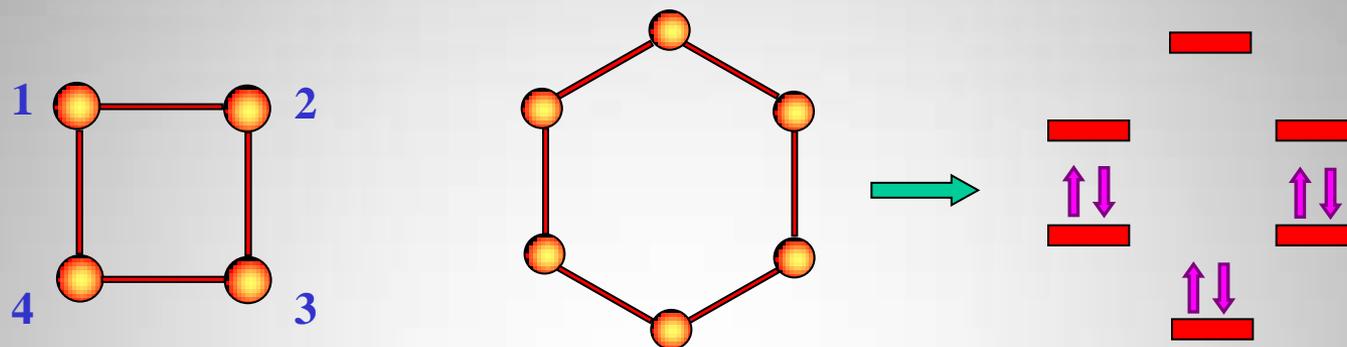
Этилен:  $E_0 = 2\alpha + 2\beta$

Бутадиен:  $E_0 = 4\alpha + 4.472\beta$

$$\Delta E_0 = E_0 (\text{бутадиен}) - 2 \times E_0 (\text{этилен}) = 0.472\beta$$

$$\Delta E_0 = E_0 (\text{циклобутадиен}) - 2 \times E_0 (\text{этилен}) = 0$$

## Правило Хюккеля ( $N=4n+2$ )



### Энергия основного состояния $\pi$ -электронного облака

Бутадиен:  $E_0 = 4\alpha + 4.472\beta$

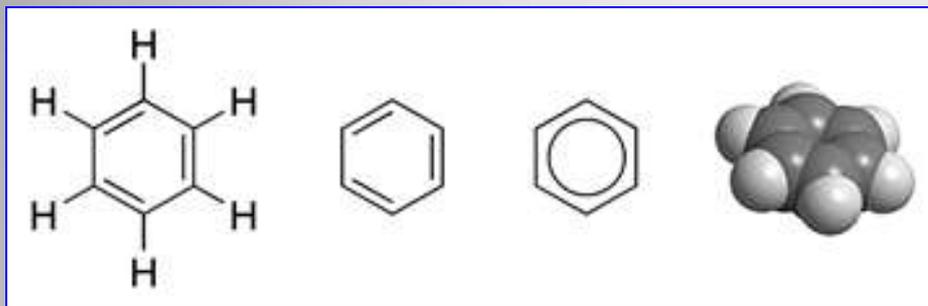
Циклобутадиен:  $E_0 = 4\alpha + 4\beta$

$E_0$  гексаatriен =  $6\alpha + 6.988\beta$

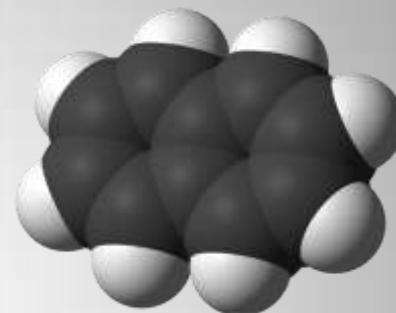
$E_0$  бензол =  $6\alpha + 8\beta$

Циклические  $\pi$ -электронные системы из  $4n+2$  электронов более устойчивы, чем системы из  $4n$  электронов. Первые системы называются ароматическими, а вторые - антиароматическими.

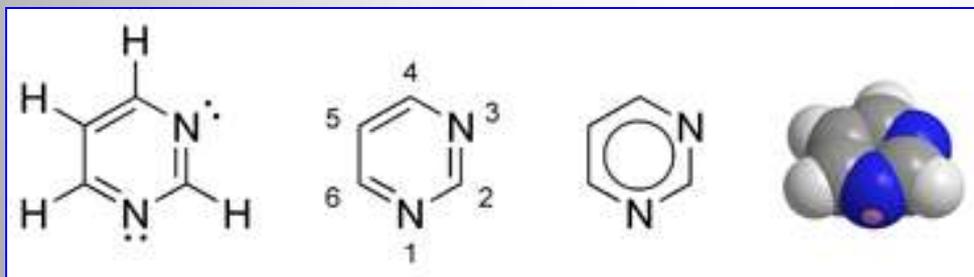
## Ароматические соединения



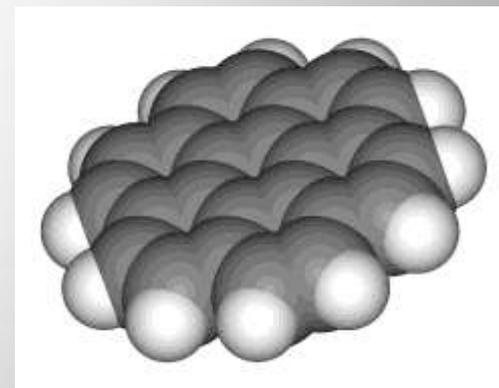
**Бензол**



**Нафталин**



**Пиримидин**

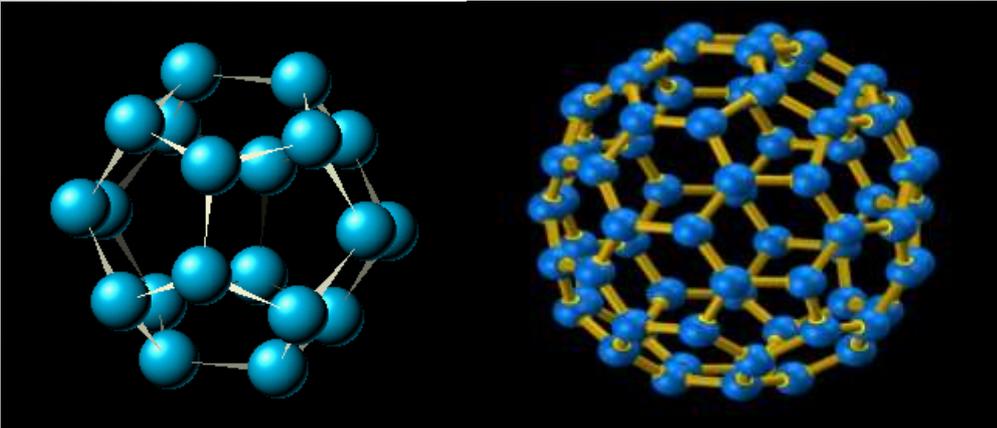
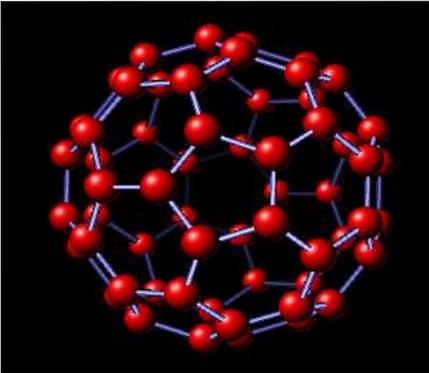


**Коронен**

# Фуллерены

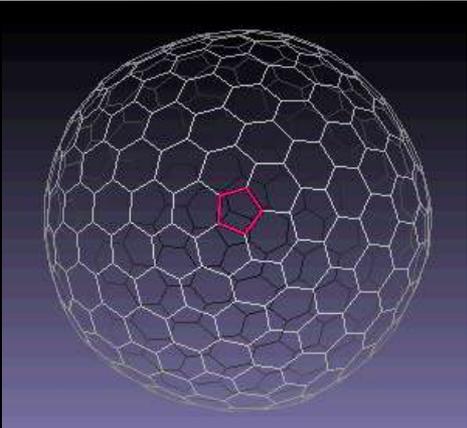


$C_{60}$



$C_{20}$

$C_{70}$



$C_{540}$