

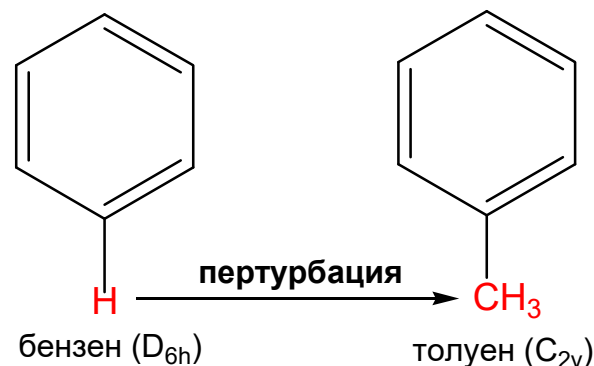
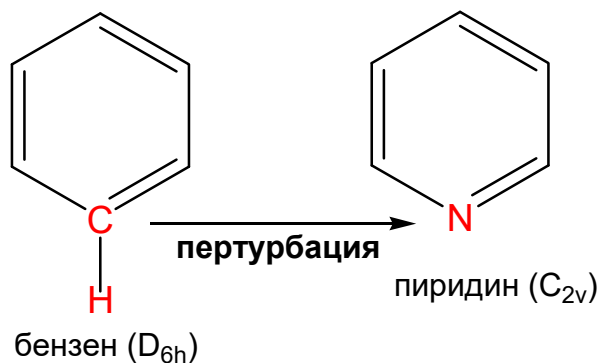
Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 1

Теория на пертурбациите – общи положения. Пертурбационна теория. Пертурбационна теория на молекулните орбитали.

пертурбация = смущение

- Ефект на Щарк: изменението на спектрите под действие на електрично поле
- Ефект на Зееман: изменението на спектрите под действие на магнитно поле
- Пертурбация при химични системи: замяна на атом или фрагмент с друг.



В основата на метода на пертурбациите стои предположението, че вълновата функция и енергията на състоянието са изменящи се функции на силата на пертурбацията.

Квантовохимични методи

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\lambda \hat{H}'}_{\text{оператор на пертурбацията (смущението)}}$$

непертурбиран
Хамилтониан

оператор на пертурбацията
(смущението)

Операторът \hat{H}_0 се различава много малко от пълния Хамилтониан на системата \hat{H}

Операторът $\lambda \hat{H}'$ е много по-малък от оператора \hat{H}_0

Следователно под действието на оператора $\lambda \hat{H}'$ състоянието на системата, което се описва от собствените функции на \hat{H} , се променя слабо.

Големината на оператора $\lambda \hat{H}'$ зависи **от параметъра** λ , който има малка стойност

Високите степени на този параметър са пренебрежимо малки

$$\lambda \gg \lambda^2 \gg \lambda^3 \dots$$

Процедура:

Решенията на уравнението на Шрьодингер с несмутения хамилтониан \hat{H}_0 са известни

$$\hat{H}_0 \psi_k^0 = E_k^0 \psi_k^0,$$

Квантовохимични методи

С отчитане на пертурбацията: $(\hat{H}_0 + \lambda\hat{H}')\psi_i = E\psi_i$ (1)

Същността на метода на пертурбациите се състои в намиране на собствената функция ψ_i и собствената стойност E_i .

1 $\hat{H}' = 0$, ψ_i и E_i се трансформират в собствената функция и собствената стойност на несмутената система съответно ψ_i^0 и E_i^0 .

2 Неизвестната вълнова функция ψ_i се представя като комбинация (най-често линейна) от известните собствени функции на непертурбираната система ψ_k^0 , които формират т.нар. *базис*, т.е.

$$\psi_i = \sum_k c_k \psi_k^0. \quad (2)$$

3 Замества се уравн. (2) в уравн. (1) и се решава

$$\sum_k \lambda \hat{H}' c_k \psi_k^0 = \sum_k c_k (E_i - E_k^0) \psi_k^0$$

$$\sum_k \lambda c_k \int \psi_m^{0*} \hat{H}' \psi_k^0 d\tau = \sum_k c_k (E_i - E_k^0) \int \psi_m^{0*} \psi_k^0 d\tau$$

$$H'_{mk} = \int \psi_m^{0*} \hat{H}' \psi_k^0 d\tau$$

кулонов/обменен интеграл

$$\delta_{mk} = \int \psi_m^{0*} \psi_k^0 d\tau$$

Символ на Кронекер – показва, че двете функции са ортонормирани.

Квантовохимични методи

4

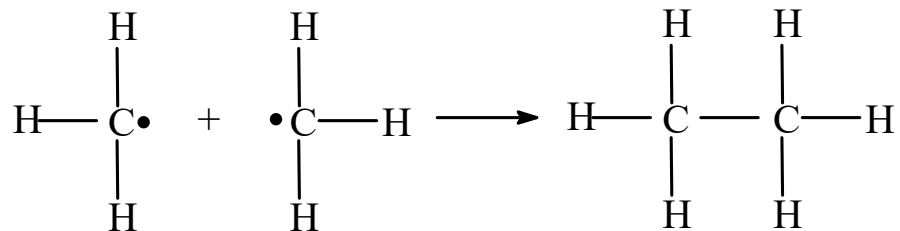
При **малки смущения**, под действието на които системата се изменя слабо, енергетичните нива и вълновата функция на смутената система (коефициентите c_k в E^0 -представяне) са **близки до стойностите им в несмутената система**.

Търсените величини E_i и c_n се разлагат в ред по степени на параметъра λ :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots,$$
$$c_k = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots, \quad k=1,2,3,\dots$$

I. Пертурбационен метод на молекулните орбитали

Дава възможност да представим структурата на голяма многоатомна молекула чрез електронната и геометричната структура на отделни нейни фрагменти.



Единият метилов радикал пертурбуира другия и обратно

$\psi_i^{(0)}$ - МО на непертурбираната система (описва двата радикала преди взаимодействието им) с енергия $E_i^{(0)}$, получена при решаване на уравнението на Шрьодингер в приближение ЛКАО.

Квантовохимични методи

При образуване на химична връзка между двата метилови радикала МО търпят изменение, като променените МО могат да се означат с ψ_i , а техните енергии с E_i .

Пертурбираните МО се записват като линейна комбинация от непертурбирани МО, а енергията им се изразява чрез енергията на непертурбираната МО ($E_i^{(0)}$), коригирана с поправки от първи ($E_i^{(1)}$), втори ($E_i^{(2)}$) и по-висок порядък.

Условие: непертурбираните МО трябва да са ортогонални една на друга

$$S_{ij}^{(0)} = \int \psi_i^{(0)} \psi_j^{(0)} d\tau = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{j\nu} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ ако } i=j \\ 0 \text{ ако } i \neq j \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} \text{МО са с индекси } i \text{ и } j \\ \text{АО са с индекси } \mu \text{ и } \nu \end{array} \right.$$

Взаимодействието между непертурбираните МО се изразява:

$$H_{ij}^{(0)} = \int \psi_i^{(0)} \hat{H}_{eff} \psi_j^{(0)} d\tau = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{j\nu} H_{\mu\nu}$$

При взаимодействие на двата фрагмента интегралите се променят с δS_{ij} , δH_{ij} , $\delta S_{\mu\nu}$ и $\delta H_{\mu\nu}$,

$$\delta S_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{j\nu} \delta S_{\mu\nu} \quad \delta H_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{j\nu} \delta H_{\mu\nu}$$

Квантовохимични методи

- 1) $\delta S > 0$ и $\delta H < 0$ Извършва се стабилизация на молекулата.
- 2) $\delta S < 0$ и $\delta H > 0$ Извършва се дестабилизация на молекулата.
- 3) $\delta S = 0$ и $\delta H = 0$ Двата фрагмента не си взаимодействат.