

# Квантовохимични методи

## ЛЕКЦИЯ 3

Вариационен принцип. Вариационна теорема. Метод на Ритц – линеен вариант на вариационния принцип.

**Вариационна теорема:** енергията ( $E$ ), която е изчислена с някаква приближена вълнова функция (приблизени методи), винаги е по-висока от най-ниската собствена стойност (напр.  $E_0$ ) на хамилтониана на системата  $\hat{H}$ .

$$\hat{H}\theta = E\theta \quad \leftarrow \text{Приблизена вълнова функция.}$$

$$E = \frac{\int \theta^* \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^* \theta d\tau} \quad \text{или} \quad E = \frac{\int \theta \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^2 d\tau}$$

Съгласно вариационната теорема:

$$E_0 < \frac{\int \theta^* \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^* \theta d\tau} \quad \text{или} \quad E_0 < \frac{\int \theta \hat{H} \theta d\tau}{\int \theta^2 d\tau}$$

**ДОКАЗАТЕЛСТВО:**

$$\theta = \sum_i c_i \psi_i \quad \leftarrow \text{Собствени функции на хамилтониана.}$$

## Квантовохимични методи

---


$$\int \theta(\hat{H} - E_o)\theta d\tau = \int \theta\hat{H}\theta d\tau - E_o$$
$$\int \left( \sum_i c_i \psi_i \right) (\hat{H} - E_o) \left( \sum_i c_i \psi_i \right) d\tau =$$
$$= \int \left( \sum_i c_i \psi_i \right) \hat{H} \left( \sum_i c_i \psi_i \right) d\tau - E_o$$

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \quad \text{и} \quad \hat{H} \sum_i c_i \psi_i = \sum_i E_i c_i \psi_i$$

$$\int \theta(\hat{H} - E_o)\theta d\tau = \int \sum_i c_i \psi_i (E_i - E_o) c_i \psi_i d\tau = \sum_i c_i^2 (E_i - E_o)$$

Тъй като  $E_i > E_o$

$$\sum_i c_i^2 (E_i - E_o) > 0 \quad \text{и} \quad \int \theta(\hat{H} - E_o)\theta d\tau > 0$$


$$\int \theta\hat{H}\theta d\tau > E_o$$

# Квантовохимични методи

## Метод на Ритц – линеен вариант на вариационния принцип

Вълновата функция се представя като линейна комбинация от вълнови функции наречени **минимизираща съвкупност**.

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \theta_i$$

Минимизираща съвкупност.

Вариационни параметри.

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

$$(1) \quad \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j (H_{ij} - E \cdot S_{ij}) = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E}{\partial c_1} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 \\ H_{ij} = \int \theta_i^* \hat{H} \theta_j d\tau \\ S_{ij} = \int \theta_i^* \theta_j d\tau \end{array} \right.$$

Уравн. (1) се диференцира по  $c_k$  при запазване стойностите на останалите коефициенти:

$$2 \sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - ES_{ik}) - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j S_{ij} \frac{\partial E}{\partial c_k} = 0$$

За да има минимум енергията трябва

$$\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n c_i (H_{ik} - ES_{ik}) = 0$$

**Секулярни уравнения**

# Квантовохимични методи

или

$$c_1(H_{11} - E.S_{11}) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) + \dots + c_n(H_{1n} - E.S_{1n}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E.S_{22}) + \dots + c_n(H_{2n} - E.S_{2n}) = 0$$

...

$$c_1(H_{n1} - E.S_{n1}) + c_2(H_{n2} - E.S_{n2}) + \dots + c_n(H_{nn} - E.S_{nn}) = 0$$

$H_{ii}$  - кулонови интеграли

$H_{ij}$  - резонансни интеграли

$S_{ij}$  - интеграли на припокриване

$$S_{ii} = 1$$

Функциите от минимизиращата съвкупност са нормирани.

Изчисляване на коефициентите  $c_i$  и енергетичните нива:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E.S_{11} & H_{12} - E.S_{12} & \dots & H_{1n} - E.S_{1n} \\ H_{21} - E.S_{21} & H_{22} - E.S_{22} & \dots & H_{2n} - E.S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ H_{n1} - E.S_{n1} & H_{n2} - E.S_{n2} & \dots & H_{nn} - E.S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Съкратен запис:

$$|H_{ik} - ES_{ik}| = 0$$

**Секулярна детерминанта**

↓ Представлява полином от n-степен

$$E^n + a_1 E^{n-1} + a_2 E^{n-2} + \dots + a_{n-1} E + a_n = 0$$

**Пример:**

$$\Psi = c_1\theta_1 + c_2\theta_2$$

$\theta_1$  и  $\theta_2$  са нормирани АО на два съседни атома в една молекула

$$c_1(H_{11} - E.S_{11}) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{21} - E.S_{21}) + c_2(H_{22} - E.S_{22}) = 0$$

$S_{11} = S_{22} = 1$  →

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - E.S_{12}) = 0$$

$$c_1(H_{12} - E.S_{12}) + c_2(H_{22} - E) = 0$$

# Квантовохимични методи

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - E \cdot S_{12} \\ H_{12} - E \cdot S_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \quad E^2 \cdot (1 - S_{12}^2) - E(H_{11} + H_{22} - 2 \cdot H_{12} \cdot S_{12}) + (H_{11} \cdot H_{22} - H_{12}^2) = 0$$

Секулярна детерминанта

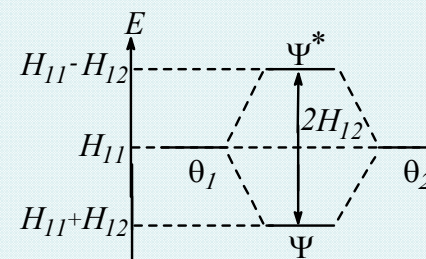
Ако се пренебрегне интегралът на припокриване  $S_{12} = 0$  (абсолютна му стойност не превишава единица), то се получават две стойности за енергията - на **свързващата и антисвързващата МО**.

$$E = \frac{1}{2} \left[ (H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} + H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right]$$

**Гранични случаи:**

➔ Хомоядрени двуатомни молекули:  $\theta_1$  и  $\theta_2$  са две АО на двата атома от един и същи тип.

$$H_{11} = H_{22} \quad E = H_{11} \pm H_{12}$$



Фиг. 1. Образуване на МО от АО  $\theta_1$  и  $\theta_2$

➔ Когато  $|H_{12}| \ll |H_{11} - H_{22}|$ .

$$E_1 = H_{11} + \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}} \quad E_2 = H_{22} - \frac{H_{12}^2}{H_{11} - H_{22}}$$