

Мурбинин Андрей Владимирович  
ком. 153; 18-16

домашние задания складывать в конвертик  
до пятницы!

раб. тел.: 939-22-86

939-48-62

моб. тел.: 8-910-401-49-42 (на электронной почте)

scherv@classic.chem.msu.ru

1)  $\begin{array}{ccc} & \text{зачёт} & \\ \swarrow & & \searrow \\ \text{семинар} & & \text{практикум} \end{array}$

2) экзамен

I. Электронная задача (квантовая химия)

II. Сдвигая (колеб.-вращ.) задача

III. Теоретическая спектроскопия.  
+ Теория симметрии

IV. Повторение (квантовая механика).

I. О волновой ф-ии

$\psi(\vec{r}, t)$  - 1 частица

$\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)$  - система из  $N$  частиц

или  $\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N, t)$

II. Постулат о наблюдаемой

$A \rightarrow \hat{A}$  : 1) линейный  $\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) =$   
 $= c_1\hat{A}\psi_1 + c_2\hat{A}\psi_2$

2) эрмитов :  $\int \psi_1^* \hat{A} \psi_2 d\vec{q} = \int (\hat{A}^* \psi_1^*) \psi_2 d\vec{q}$

В лин. алгебре:

$$(\bar{a}, A\bar{b}) = \sum_{i,j=1}^n A_{ij} \cdot a_i^* \cdot b_j$$

$$(A\bar{b})_i = \sum_{j=1}^n A_{ij} \cdot b_j$$

вектор. случай

$$(\bar{a}, \bar{c}) = \sum_i a_i \cdot c_i \quad \text{сумма произведе-}$$

в ортонорм. базисе

$$\bar{c} = \sum_j c_j \cdot \bar{e}_j$$

$$(\bar{e}_i, \bar{e}_j) = \delta_{ij}$$

$$(\bar{a}, A\bar{b}) = \sum_{i=1}^n a_i (A\bar{b})_i = \sum_{i,j=1}^n a_i \cdot b_j \cdot A_{ij} \quad \text{— суммируемая форма}$$

вект. случай:  $(\bar{a}, \bar{a}) = \sum_{i=1}^n a_i^2 \geq 0$

комплексной вектор

$$\bar{a} = \begin{pmatrix} \alpha \\ i\alpha \end{pmatrix} \quad \bar{b} = \begin{pmatrix} \beta \\ i\beta \end{pmatrix}$$

$$(\bar{a}, \bar{a}) = 0$$

Опр.:  $(\bar{a}, \bar{c}) = \sum_{i=1}^n a_i^* \cdot c_i$

вект.:  $a_i^* = a_i$   
 компл.:  $(\bar{a}, \bar{a}) = \sum_{i=1}^n a_i^* a_i = \sum_{i=1}^n |a_i|^2 \geq 0$

$$(\bar{a}, A\bar{b}) = \sum_{i,j=1}^n a_i^* \cdot b_j \cdot A_{ij} \quad \text{— эрмитова форма}$$

$\{\psi\}$  — шведертово ор-во

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(\bar{q}) \psi_2(\bar{q}) d\bar{q}$$

скалярное  
нр-ое

$$\langle \psi_1 | \hat{A} \psi_2 \rangle = \int \psi_1^*(\bar{q}) \hat{A} \psi_2(\bar{q}) d\bar{q}$$

$\hat{A}$  — эрмитов  $\Leftrightarrow A_{ij} = A_{ji}^*$

$$(A\bar{a}, \bar{b}) = \sum_{i,j=1}^n (Aa)_i^* \cdot b_i = \sum_{i,j=1}^n A_{ij}^* a_j^* \cdot b_i$$

$$= \sum_{i,j=1}^n A_{ji} a_j^* \cdot b_i = (\bar{a}, A\bar{b})$$

Теорема:

$A \rightarrow \hat{A}$ : 1) линейной  
2) эрмитов

возможное знач-ие  $A \in \{a_1, a_2, \dots\}$ , где

$$\hat{A} \psi_i = a_i \psi_i$$

В коорд. представлении:

$$(\psi = \psi(\bar{q}, t))$$

$q \rightarrow \hat{q} \psi = q \cdot \psi$ ;  $q$  — декартова координата!

$$p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$$

$$u(q) \rightarrow \hat{u} \psi = u \cdot \psi$$

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + u(q) \rightarrow \hat{H} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + u(q).$$

III. Теорема о среднем

$a_i \rightarrow \langle p_i \rangle$  — вер-ть

$$\bar{a} = \langle a \rangle = \sum_{i=1}^N a_i p_i$$

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

$\{\psi_i\}_{i=1}^{\infty}$  — н.о. ортонорм. базисом в гильб. пр-ве, если  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  и  $\forall \psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i$

$$c_i = \langle \psi_i | \psi \rangle$$

$$\{\bar{e}_i\}_{i=1}^n$$

$$(\bar{e}_i, \bar{e}_j) = \delta_{ij}; \quad \forall \bar{a} = \sum_{i=1}^n a_i \bar{e}_i$$

$$a_i = (\bar{e}_i, \bar{a})$$

У эрмитова оператора  $\hat{A}$  система его собств. ф-ш образует ортонормированный базис

$$\psi_i: \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$$

$$\tilde{\psi}_i = \frac{\psi_i}{\sqrt{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}}$$

$$\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_i \rangle = \left\langle \frac{\psi_i}{\sqrt{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}} \middle| \frac{\psi_i}{\sqrt{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}} \right\rangle = \frac{1}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle} \langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$$

Собств. ф-ш эрмитова  $\hat{A}$  образуют ортонорм. базис.

$$\hat{A} \psi_i = a_i \psi_i \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\forall \psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \left\langle \sum_i c_i \psi_i \middle| \sum_j c_j \psi_j \right\rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} c_i^* c_i = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 \quad \text{равенство Парсеваля (бесконечномерная теорема Пифагора)}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i \middle| \hat{A} \left( \sum_{j=1}^{\infty} c_j \psi_j \right) \right\rangle = \\ &= \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{A} \psi_j \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j a_j \underbrace{\langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{\delta_{ij}} = \end{aligned}$$

$$\hat{A} \psi_j = a_j \psi_j \quad \left| \quad = \sum_i a_i |c_i|^2 \right.$$

$$\frac{\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} a_i |c_i|^2}{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i p_i, \quad \text{где}$$

$$p_i = \frac{|c_i|^2}{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2}$$

$$\sum_i p_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2}{\sum_{j=1}^{\infty} |c_j|^2} = 1$$

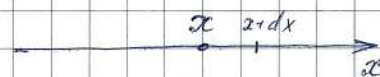
Замечание: если  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ , то

$$\langle a \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

$$\Delta a = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle$$

Вероятностный смысл в.ф.

Одна одномерная частица



$$P(x) dx = P\{x \in (x; x+dx)\}$$

$$\langle x \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{Будем считать, что } \langle \psi | \psi \rangle = 1.$$

$$\langle x \rangle = \langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \cdot x \cdot \psi(x) dx =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot |\psi|^2 dx$$

В теории вероятностей:  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \rho(x) dx$ .

$\rho(x) = |\psi(x)|^2$  вероятность обнаружить частицу в данной точке пр-ва.

IV. Постулат о волновой ур-ии. (Шредингера)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad \Rightarrow \text{начальные условия}$$

$$\psi(t=0)$$

12.09.2011 год

Семинар 52.

V. Постулат о волновой ур-ии.

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

$$\Psi(\vec{q}, t) = \psi(\vec{q}) \cdot \tau(t)$$

$$\frac{i\hbar \tau'}{\tau} = \frac{\hat{H} \psi}{\psi} = E \quad \Rightarrow \begin{cases} i\hbar \tau' = E \tau \\ \hat{H} \psi = E \psi \end{cases}$$

одно из возможных значений полной энергии

$$\tau(t) = C e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = C e^{-i\omega t}, \quad \boxed{\omega = \frac{E}{\hbar}}$$

$$\tau(t) = C (\cos \omega t + i \sin \omega t)$$

Мы нашли частные решения, они образуют базис.

$\hat{H}$  - эрмитов  $\Rightarrow \{\psi_n\}$  - ортонормированный базис в пространстве состояний.

$\psi_n(\vec{q}) \cdot C e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$  - частное решение  $\Rightarrow$  общее решение есть их линейная комбинация:

$$\Psi(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(\vec{q}) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$C_n$  - из начальных условий  $\Psi(\vec{q}, t=0) = \varphi(\vec{q})$

$$\varphi(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \psi_n(\vec{q})$$

$$C_n = \langle \psi_n | \varphi \rangle = \int \psi_n^*(\vec{q}) \varphi(\vec{q}) d\vec{q}$$

Пусть  $\varphi(\vec{q}) = \psi_m(\vec{q}) \Rightarrow \Psi(\vec{q}, t)$  включает всего одно слагаемое для  $n=m$ .

① Атомно-молекулярной гамильтониан. Уравнение Шредингера.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

Пусть в системе  $N$   $e^-$ -нов и  $K$  ядер

$\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  - координаты  $e^-$ -нов

$\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K$  - координаты ядер.  
 массы  $m_e$  заряды  $-e$   
 $M_1, \dots, M_K$   $Z_1 e, \dots, Z_K e$

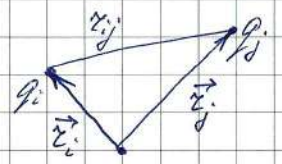
$$\hat{T} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{a=1}^K \frac{p_a^2}{2M_a}$$

$$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}, \quad \hat{p}_a = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{R}_a}$$

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i + \sum_{a=1}^K \left( -\frac{\hbar^2}{2M_a} \right) \Delta_a$$

кинетическая энергия системы

$$\hat{U} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\epsilon_{ij}}$$



$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$$

$$\frac{1}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

$$\hat{U} = \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{nn}$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

отталкивание

$$\hat{U}_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$$

разные частицы!!!  
притяжение

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b e^2}{|\vec{R}_a - \vec{R}_b|}$$

отталкивание

Притяжение → стабилизация → понижение энергии → "-"

Отталкивание → дестабилизация → повышение энергии → "+"

Атом H : 1 ядро, 1 электрон

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_a - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|}$$

Молекула H<sub>2</sub> : 2 ядра, 2 электрона

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i + \sum_{a=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2M_a} \right) \Delta_a$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \left[ \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_1 + \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_2 \right] =$$

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2M} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M} \right) \right] \times (\Delta_1 + \Delta_2)$$

$$\hat{U} = \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{nn}$$

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \right) = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|} \right) = \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$$

He<sup>+</sup> : уменьшается M; Z=2, а не 1.  
(по сравнению с нейтральным).

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_a - \frac{2e^2}{|\vec{R}_a - \vec{r}|}$$

Атомная система единиц :  $\hbar = 1$   
 $m_e = 1$   
 $|e| = 1$

Полша : 1 а.е. = 150p = 0,52918 Å  
Энергия : 1 а.е. = 136 эВ = 27,2116 эВ = 627,5  $\frac{m_e c^2}{1000}$

Проблема разделения переменных.

$$\hat{A}(\vec{x}) + \hat{B}(\vec{y})$$

$$[\hat{A}(\vec{x}) + \hat{B}(\vec{y})] \psi(\vec{x}, \vec{y}) = \lambda \psi(\vec{x}, \vec{y})$$

$$\psi(\vec{x}, \vec{y}) = \varphi(\vec{x}) \cdot \chi(\vec{y})$$

$$\underbrace{\frac{\hat{A}\varphi}{\varphi}}_{(\vec{x})} + \underbrace{\frac{\hat{B}\chi}{\chi}}_{(\vec{y})} = \lambda = \text{const} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\hat{A}\varphi}{\varphi} = \alpha \\ \frac{\hat{B}\chi}{\chi} = \beta \end{cases}$$

$$\begin{cases} \hat{A}\varphi(\vec{x}) = \alpha \varphi(\vec{x}) \\ \hat{B}\chi(\vec{y}) = \beta \chi(\vec{y}) \end{cases} \quad \lambda = \alpha + \beta$$

Идеальная ситуация: разделить все переменные, прийти к решению системы обыкновенных дифф. ур. вид.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_p - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} \neq \hat{A}(\vec{r}) + \hat{B}(\vec{R})$$

↑  
масса протона

нельзя разделить!

замена:

$$\vec{r}, \vec{R} \rightarrow \begin{cases} \vec{R}_c = \frac{m_e \vec{r}_e + M \cdot \vec{R}}{m_e + M} & \text{положение центра масс} \\ \vec{\rho} = \vec{r} - \vec{R} & \text{относит. положение } e \text{ и } p \end{cases}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2(M+m_e)} \Delta_c - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_\rho - \frac{e^2}{|\vec{\rho}|}$$

↑  
от  $\vec{\rho}$

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M}$$

есть решение для H

$$\psi = \psi(\vec{R}_c) \cdot f(\vec{\rho})$$

Для атома He уже нельзя подобрать такие замены!

⇒ приближенные методы разделения переменных

1) Адиабатическое приближение (прибл. Борна - Оппенгеймера) 1927г.  
→ разделение e и ядер.

2) Одноэлектронное приближение → разделение переменных отдельных электронов. 1928г.

1)  $m_e \ll M$   $\frac{1}{M+m_e} \approx \frac{1}{M}$  описываем поступательное движение атома как движение его центра

$M_p \sim 1836 m_e$

преобразуем  $\mu = \frac{m_e M_p}{m_e + M_p} \approx m_e$

2) Реннманна - Вартра.

Пример: Fe 26 эл.

48 = 3 \* 26 пространственных независимых переменных

нет одной прибл-ции ⇒

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_{26}, y_{26}, z_{26}) \approx \psi_1(x_1, y_1, z_1) \cdot \dots \cdot \psi_{26}(x_{26}, y_{26}, z_{26})$$

в каждой точке сетки есть заданная функция  
итого 10<sup>48</sup> значений!

По идее Вартра - 48000 значений.

D/z: Написать гамильтониан

1) атом Li

2) молекула HeH  
можно писать в виде суммы.

19.09.2011г.

Семинар 53.

Выбор домашнего задания.

① Атом Li: 1 ядро, 3 e-на

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_3 - \frac{\hbar^2}{2M} \Delta_I$$

$\hat{U} = \dots$

② Молекула HeH: 2 ядра, 3 e-на

! 3.10.2011г. - контрольной тест!

Адиабатическое приближение (Борна - Оппенгеймера).

Приближ. разделение эл. и ядерных переменных.

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$$

$$\vec{r} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\vec{R} = (\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_K)$$

$$-\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}$$

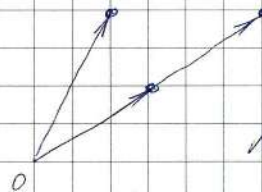
$$\frac{m_e}{M} \ll 1$$

$$M \rightarrow \infty \Rightarrow \hat{T}_n \rightarrow 0$$

$$\langle \hat{T}_n \rangle = \langle \psi | \hat{T}_n | \psi \rangle \rightarrow 0$$

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{U}_{ee}(\vec{r}) + \hat{U}_{nn}(\vec{R}) + \hat{U}_{en}(\vec{r}, \vec{R})$$

электронный гамильтониан



$$R_2 = \text{const}$$

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) \underbrace{\Phi_e(\vec{r}, \vec{R})}_{\substack{\uparrow \text{эл. волн.} \\ \text{const} \quad \varphi_{\text{эл}}}} = \underbrace{E_e(\vec{R})}_{\substack{\uparrow \text{эл. энергия} \\ \text{const}}} \Phi_e(\vec{r}, \vec{R})$$

электронное ур-ие Шредингера

Ядерная задача.

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + E_e(\vec{R})$$

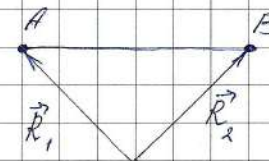
$$E_{\text{mol}} \neq E_e + E_n \quad \text{это не так!}$$

$$\hat{H}_n \underbrace{\psi(\vec{R})}_{\substack{\uparrow \text{ядерная} \\ \text{в. ф-ия}}} = E \underbrace{\psi(\vec{R})}_{\substack{\uparrow \text{полная энергия} \\ \text{молекулы}}}$$

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \Phi_e(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \psi(\vec{R})$$

Двуатомная молекула AB

$$\vec{R}_1, \vec{R}_2 \quad (\text{или } \vec{R}_A, \vec{R}_B)$$



На первом этапе,  $E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$

1) what if:

$$\begin{aligned} \vec{R}_1 &\rightarrow \vec{R}_1 + \vec{a} \\ \vec{R}_2 &\rightarrow \vec{R}_2 + \vec{a} \\ \vec{r}_1 &\rightarrow \vec{r}_1 + \vec{a} \\ \vec{r}_2 &\rightarrow \vec{r}_2 + \vec{a} \end{aligned}$$

6 перем.

Если одновременно менять все координаты и  $e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}}$ , то ничего не изменилось.

$$E_e(\vec{R}_1 + \vec{a}, \vec{R}_2 + \vec{a}) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

2) what it:

$$\vec{R}_\alpha \rightarrow \mathbf{O} \vec{R}_\alpha, \text{ где } \mathbf{O} - \text{ортогональная матрица } 3 \times 3, \text{ т.е. } \mathbf{O}^T \mathbf{O} = \mathbf{1}$$

$\det \mathbf{O} = +1 \Rightarrow$  поворот  
 $\det \mathbf{O} = -1 \Rightarrow$  отражение

$$E_e(\mathbf{O} \vec{R}_1, \mathbf{O} \vec{R}_2) = E_e(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$$

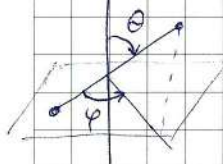
В действ-ти:

$E_e = E_e(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)$  — от одной переменной!

$$|\mathbf{O} \vec{R}_1 - \mathbf{O} \vec{R}_2| = |\mathbf{O}(\vec{R}_1 - \vec{R}_2)| = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$$

$$6 - 1 = \underline{5} = 3 + 2$$

- 3 — кол-во поступат. степеней свободы ( $+ \vec{a}$ )
- 2 — кол-во вращат. степеней свободы.
- 1 — колебан. степень свободы



$\theta$  — широта  
 $\varphi$  — долгота

Если шар  $K$ , то всё зависит от конфигурации

\*) мин. конфиг.



3 поступат. степени свободы  
 2 вращат. степени свободы  
 $E_e(3K-5)$

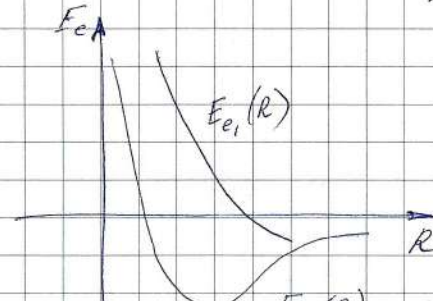
2) наименьшее расстояние шар

3 поступ. с.с.  
 3 вращат. с.с.

$$E_e(3K-6)$$

число колеб. с.с. molecules

$|\vec{R}_1 - \vec{R}_2| = R$  — расстояние (длина связи)



$E_e(R)$  — потенц. кривая двухатомной молекулы.

$$\hat{H}_e(\vec{r}, \vec{R}) \Phi_m(\vec{r}, \vec{R}) = E_m(R) \Phi_m(\vec{r}, \vec{R}), \text{ m — номер эл. сост-ия}$$

разные  $R$

Качественный анализ обратной задачи в зависи-ти от вида  $E_e(R)$

$$[\hat{T}_n + E_e(R)] \psi(R) = E \psi(R) - \text{частный случай задачи двух тел.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2$$

1) отделим движение центра масс

$$\left. \begin{aligned} \vec{R}_1, \vec{R}_2 &\rightarrow \vec{R}_c = \frac{M_1 \vec{R}_1 + M_2 \vec{R}_2}{M_1 + M_2} \\ \vec{R} &= \vec{R}_1 - \vec{R}_2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{координаты} \\ \text{шаров} \end{array}$$

$$\hat{H}_n(\vec{R}_c, \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)} \Delta_c - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_R, \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$



⊕  $E_e(R)$

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_1+M_2)} \Delta_{\vec{R}} = \hat{H}_{\text{ядро}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + E_e(R) = \hat{H}_{\text{электр}}$$

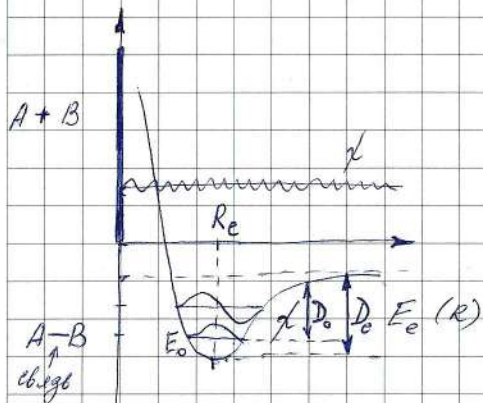
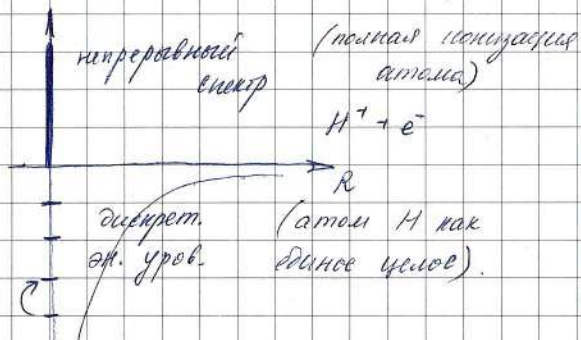
$$\psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = \psi_{\text{ядро}}(\vec{R}_0) \cdot \psi_{\text{электр}}(\vec{R})$$

$$E = E_{\text{ядро}} + E_{\text{электр}}$$

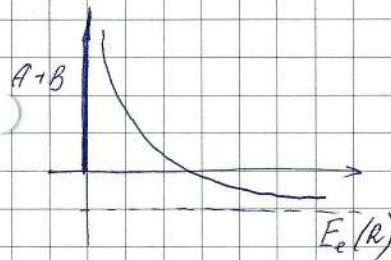
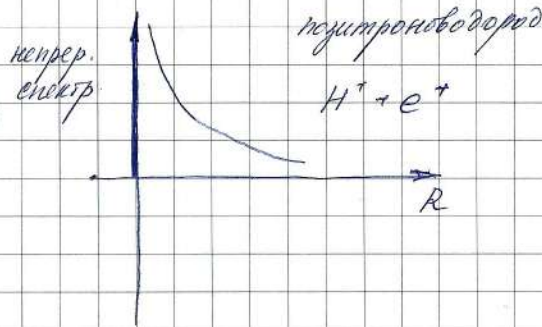
Задача про относительное движение двух ядер

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{R}} + E_e(R) \right] \psi_{\text{электр}}(\vec{R}) = E_{\text{электр}}(\vec{R}) \psi_{\text{электр}}(\vec{R})$$

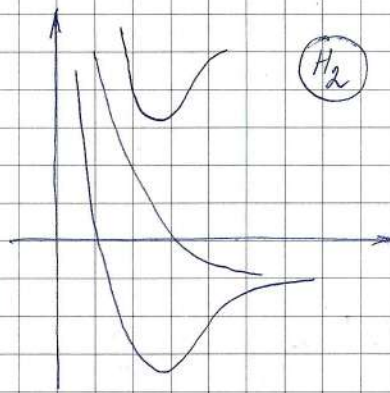
(аналог задачи о двух атомах водорода)



$e$  - equilibrium  
 $E_0$  - нулевой колеб. уровень  
 $D_e - D_0 = E_{zp}$  - энергия нулевых колебаний (zero point)



нет связи-ме, т.е. молекула не образуется



Семинар 5 ч.

26.09.2011г.

(Разбор 4р)

Молекулярный ион  $H_2^+$

$H_2^+$  : 2 ядра, 1 электрон.  
Электрон движется в поле двух заряженных частиц.

МО ЛКАО

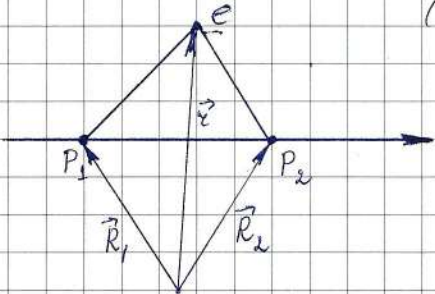
1) Вводим адиабатическое приближение.

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0$$

$$\hat{H}_n \psi = E \psi$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|}$$

$(\vec{R}_1, \vec{R}_2)$  - параметры



$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_1|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \right) \Phi_0(\vec{r}; \vec{R}_1, \vec{R}_2) =$$

$$= \underbrace{\left( E_0 - \frac{e^2}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} \right)}_{\varepsilon} \Phi_0$$

$E_0(|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|)$  - эк. пред. сепарат.

$$\hbar = 1, m_e = 1, |e| = 1$$

$$r_1 = |\vec{r} - \vec{R}_1|$$

$$r_2 = |\vec{r} - \vec{R}_2|$$

$$R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$$

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \Phi_0 = \varepsilon \Phi_0 ; E_0 = \varepsilon + \frac{1}{R}$$

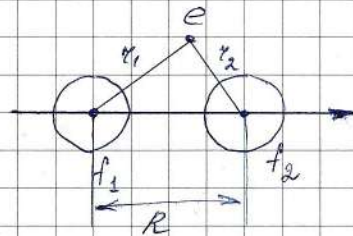
Метод МО ЛКАО (МО-ЛКАО)

Идея:  $\Phi_0 \approx \sum_a c_a \psi_a$  задача линейного вариационного метода (метод Рунге)

$\psi_a$  - атомные орбитали

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_2} \quad \varepsilon_{11} = -\frac{1}{2} \text{ а. е.}$$



два самых низших по энергии решения

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \approx \varepsilon (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) \left| \int dV \psi_{1,2}^*(r) \right.$$

уравняем ур-е по координатам

$$\sqrt{\left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_1} \right)} c_1 \psi_1 = -\frac{1}{2} c_1 \psi_1$$

$$\sqrt{\left( -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r_2} \right)} c_2 \psi_2 = -\frac{1}{2} c_2 \psi_2$$

$$-\frac{1}{2} c_1 \psi_1 - \frac{1}{r_2} c_1 \psi_1 - \frac{1}{2} c_2 \psi_2 - \frac{1}{r_1} c_2 \psi_2 \approx \varepsilon (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$

$$-\frac{1}{r_1} c_2 \psi_2 - \frac{1}{r_2} c_1 \psi_1 \approx (\varepsilon + \frac{1}{2}) (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$

$$\int dV \psi_1^*(r) \left[ -\frac{1}{r_1} c_2 \psi_2 - \frac{1}{r_2} c_1 \psi_1 \right] = (\varepsilon + \frac{1}{2}) \int dV \psi_1^*(r) (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2)$$

$$\left[ - \int dV \frac{f_1}{r_1} \frac{1}{r_2} f_1 \right] c_1 + \left[ - \int dV \frac{f_1}{r_1} \frac{1}{r_2} f_2 \right] c_2 = \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) \left[ \int dV \frac{f_1^2}{r_1^2} c_1 + \int dV \frac{f_1}{r_1} \frac{f_2}{r_2} c_2 \right]$$

*интеграл преобразуем*

$$\left[ - \int dV \frac{f_1^2(z)}{r_2} \right] c_1 + \left[ - \int dV \frac{f_1 f_2}{r_1} \right] c_2 = \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) (c_1 + S c_2)$$

*потенц. энергии взаимодействия разлученного ядра на 1-ом протоне со 2-м протонами*



$$\left[ - \int \frac{f_2 f_1}{r_2} dV \right] c_1 + \left[ - \int \frac{f_2^2}{r_1} dV \right] c_2 = \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) (S c_1 + c_2)$$

*(это когда дистанции на  $f_2^*(z)$  и интегрируем по  $dV$ ).*

$$\begin{cases} A c_1 + B c_2 - \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) c_1 - \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) S c_2 = 0 \\ B c_1 + A c_2 - \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) S c_1 - \left( \epsilon + \frac{1}{2} \right) c_2 = 0 \end{cases}$$

*система лон. уравн.*

$$\begin{cases} (A - \epsilon - \frac{1}{2}) c_1 + (B - (\epsilon + \frac{1}{2}) S) c_2 = 0 \\ (B - S(\epsilon + \frac{1}{2})) c_1 + (A - \epsilon - \frac{1}{2}) c_2 = 0 \end{cases}$$

$A, B, S$  - известные величины

неизвестны:  $c_1, c_2$ .

$$\epsilon' = \epsilon + \frac{1}{2}$$

$$\begin{cases} (A - \epsilon') c_1 + (B - S \epsilon') c_2 = 0 \\ (B - S \epsilon') c_1 + (A - \epsilon') c_2 = 0 \end{cases} \quad \begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} (A - \epsilon') & (B - S \epsilon') \\ (B - S \epsilon') & (A - \epsilon') \end{vmatrix} = A^2 - 2A \epsilon' + (\epsilon')^2 - (B^2 + 2B S \epsilon' + (S \epsilon')^2) =$$

$$= A^2 - 2A \epsilon' + \epsilon'^2 - B^2 + 2B S \epsilon' + S^2 \epsilon'^2 =$$

$$= \epsilon'^2 (1 + S^2) - 2 \epsilon' (A - B S) + (A^2 - B^2) = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = (2A - 2B S)^2 - 4(A^2 - B^2)(1 + S^2) =$$

$$= 4A^2 - 8A B S + 4B^2 S^2 - 4A^2 - 4B^2 - 4A^2 S^2 + 4B^2 S^2 = 4B^2$$

$$c_2' = \frac{A - B}{1 - S} ; \quad c_1' = \frac{A + B}{1 + S}$$

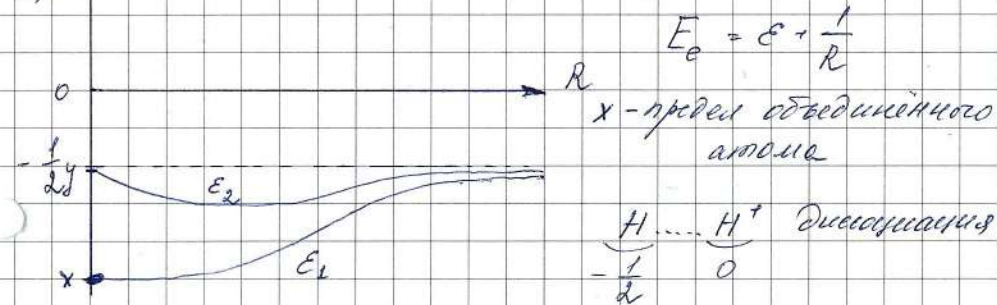
$$(A - \epsilon')^2 - (B - S \epsilon')^2 = 0$$

$$(A - \epsilon' - B + S \epsilon')(A - \epsilon' + B - S \epsilon') = 0$$

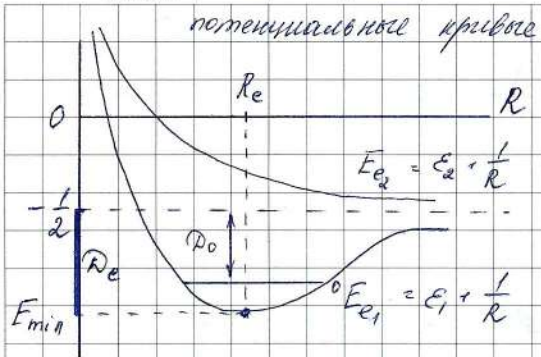
$$(A - B) + \epsilon'(S - 1) = 0 \Rightarrow \epsilon_1' = \frac{A - B}{1 - S} = \frac{B - A}{S - 1}$$

$$\epsilon_1 = -\frac{1}{2} + \frac{A + B}{1 + S} ; \quad \epsilon_2 = -\frac{1}{2} + \frac{A - B}{1 - S}$$

$E, \text{ а. е.}$



$y$  - суммарная энергия двух атомов в разведенном состоянии.



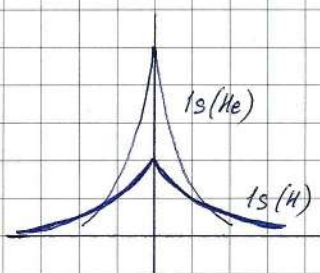
Для наших расчетов:

$R_e \sim 2,5 \text{ а.е.} \quad (1 \text{ а.е.} \sim 0,5 \text{ \AA})$

$R_e \sim 0,065 \text{ а.е.} \quad (1 \text{ а.е.} \sim 627,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}})$

$He^+ : f_{1s} = \psi_{100} \sim e^{-\alpha r}$

$\alpha = Z_{He}$



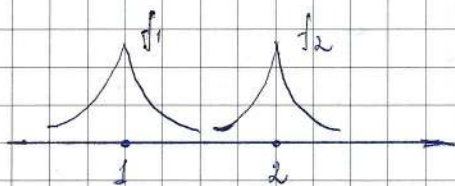
$f_{1,2}(r) = C e^{-\beta r_{1,2}}$

$\beta$  - варьируемый параметр

$R \rightarrow \infty \quad \beta \rightarrow 1$

$R \rightarrow 0 \quad \beta \rightarrow 2$

P. Флаппи



$H_2^+$  (продолжение)

$\langle f_1 | \hat{H}_e (c_1 f_1 + c_2 f_2) \rangle = \langle f_1 | \epsilon (c_1 f_1 + c_2 f_2) \rangle$

$\langle f_2 | \hat{H}_e (c_1 f_1 + c_2 f_2) \rangle = \langle f_2 | \epsilon (c_1 f_1 + c_2 f_2) \rangle$

$\epsilon = E_e - \frac{1}{R}$

$H_{11} c_1 + H_{12} c_2 = \epsilon (c_1 + S c_2)$

$H_{21} c_1 + H_{22} c_2 = \epsilon (S c_1 + c_2)$

$H_{11} = \langle f_1 | \hat{H}_e | f_1 \rangle$

$H_{22} = \langle f_2 | \hat{H}_e | f_2 \rangle$

$H_{12} = H_{21} = \langle f_1 | \hat{H}_e | f_2 \rangle$  (интеграл спинов)

$\alpha = H_{11} = H_{22}$  (следствие симметрии)

$A, B, S ; \quad \beta = H_{12} = H_{21}$

$(\alpha - \epsilon) c_1 + (\beta - \epsilon S) c_2 = 0$

$(\beta - \epsilon S) c_1 + (\alpha - \epsilon) c_2 = 0$

$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \epsilon_{1,2} = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S} \rightarrow -\frac{1}{2}, R \rightarrow \infty$

$\epsilon_1 : c_1 = c_2 = c - V$  (может быть любой)

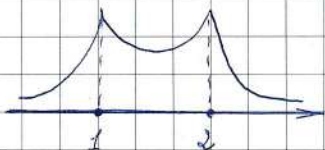
$\epsilon_2 : c_1 = -c_2 = d - V$

$\epsilon_2$

$\Phi_{e1} = c (f_1 + f_2)$

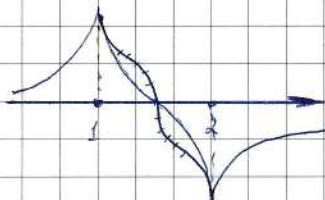
$$\Phi_{e2} = d(f_1 - f_2)$$

$c, d$  - ну нормированы



$$c(f_1 - f_2) = \Phi_{e1}$$

связывающая орбиталь



$$\Phi_{e2} = d(f_1 - f_2)$$

разрывающаяся орбиталь

Одноэлектронное приближение. Определитель Слатера.

J. Slater

Dirac

Hartree

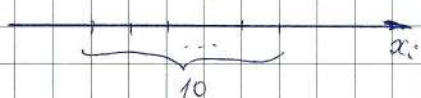
В.А. Фока (Fock)

Пример Хартри:

Fe - 26 эл-нов

78 = 26 \* 3 переменных

$\Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{26})$ ,  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$



$10^{78}$  функций!

Одноэ. приближение - обратное нахождение

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} +$$

$+ U_{int}$

const (можно вообще, а потом учесть в ответе).

$$v(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \vec{r}|} - \text{одноэлектронный потенциал}$$

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \text{двухэлектронный потенциал}$$

\*

$u(\vec{r}_i) + u(\vec{r}_j)$  не разделяется на одноэлектронное (проблема!).

Нахождение парных базис-ов требует разделение эл. переменных.

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i)$$

$$\hat{h}_{eff}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + v(\vec{r}_i) + U_{eff}(\vec{r}_i)$$

$$\hat{H}_e \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_e \Phi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

$$\Phi_e = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\vec{r}_N)$$

$$\hat{h}_{eff}(i) \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i)$$

$$E_e = \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_N$$

Можно:

1) Принцип Паули:  
- учесть спин

$$\Phi_e(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$$

$\sigma_i$  - спиновая проекция

•  $\Phi_e(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)$  - антисимметрично отн-но пере-  
становок номеров  $e$ -нов.

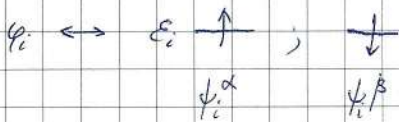
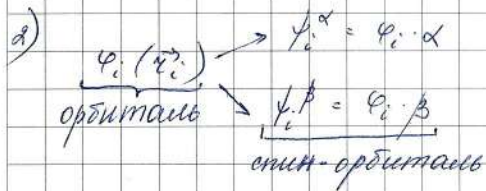
$$\Phi_e(\dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \dots) = -\Phi_e(\dots; \vec{r}_j, \sigma_j; \dots; \vec{r}_i, \sigma_i; \dots)$$

Фок: 1) спиновые функции  $\alpha(\sigma), \beta(\sigma)$

$$\hat{S}_z \alpha = +\frac{1}{2} \alpha \quad (\text{a.e.})$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$$

$$\hat{S}_z^2 \alpha = \frac{3}{4} \alpha; \quad \hat{S}_z^2 \beta = \frac{3}{4} \beta$$



$\Phi_e(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \cdot \dots$   
не совпадает с принципом Паули.

3)  $\Phi_e$  записываем в виде определителя

$$(\vec{r}_1, \sigma_1) = "1"; \quad (\vec{r}_2, \sigma_2) = "2"; \quad \dots$$

$$\Phi_e = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

определитель системы (Фок, Slater, Дирак)

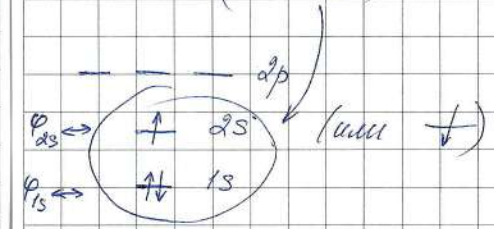
при перестановке двух столбцов или строк определитель меняет знак.

↑↑ запрещено ⇒ учитывается в антисимметричных строках.

Атом  $Li$   $N=3$

$$\Phi_e = (1s^2 2s^1)$$

$(1s^2 2p^1)$  - 6 определителей!



$$\begin{cases} \psi_{1s}^\alpha = \varphi_{1s}(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \\ \psi_{2s}^\beta = \varphi_{2s}(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma) \\ \psi_{2s}^\alpha = \varphi_{2s}(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \\ \psi_{2s}^\beta = \varphi_{2s}(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma) \end{cases}$$

$$\Phi_e = \begin{vmatrix} \psi_{1s}^\alpha(1) & \psi_{1s}^\alpha(2) & \psi_{1s}^\alpha(3) \\ \psi_{1s}^\beta(1) & \psi_{1s}^\beta(2) & \psi_{1s}^\beta(3) \\ \psi_{2s}^\alpha(1) & \psi_{2s}^\alpha(2) & \psi_{2s}^\alpha(3) \\ \psi_{2s}^\beta(1) & \psi_{2s}^\beta(2) & \psi_{2s}^\beta(3) \end{vmatrix}$$

д/з:  $\Phi_e$  в виде det

1) He  $1s^1 2s^1$

2) N  $1s^2 2s^2 2p^3$  (высокоспиновое состояние (квартетное))

Семинар 56.

① Разбор домашней работы

$2p_0^\alpha(1)$	$2p_0^\alpha(2)$	...	индексы!	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$2p_0^\alpha(1)$	$2p_0^\alpha(2)$	...		или $2p_{x1}$	$2p_0$	$2p_1$

полуплоскости

$y_{1,1} = c \sin \theta e^{i\varphi}$

линии сферических гармоник.

$y_{1,0} = c \cos \theta$  " т.д.

$y_{1,x} = A \sin \theta \cos \varphi$

$y_{1,y} = A' \sin \theta \sin \varphi$

$y_{1,z} = A'' \frac{\cos \theta}{z}$

$y_{s,0}$

! 17.10.2011 - к/р по определителю Селгера!

Одноэлектронное приближение.

$\hat{H}_e \approx \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i)$

$\sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i \right) + \sum_{i=1}^N \hat{v}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$

$\hat{v}(i) = -\sum_a \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$  в а. е.д.

$\hat{h}_{eff}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i + \hat{v}(\vec{r}_i) + \underbrace{v_{eff}(i)}_{\text{приближ. учитывает взаимодействие } i\text{-го } e^- \text{ со всеми ост.}}$

$\hat{H}_e \approx \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i) \iff \Psi_e = \begin{vmatrix} \dots \\ \dots \\ \dots \end{vmatrix}$

Приближение Хартри

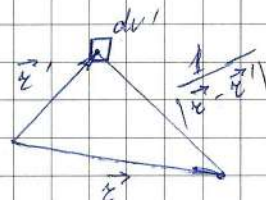
$\Psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$  (или полином, что так или иначе образует орбиталь, но не совпадает с п. Паули).  
 либо как-то согласовать с  $v_{eff}(i)$

плотность эл. заряда  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$   
 $\Psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N)$   $|\psi_i(\vec{r})|^2 dv = \rho$  (эл-на на орбитали  $\psi_i$  складывается в объеме  $dv$ ).

$\sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 =$  кону-ция  $e^-$  в точке  $\vec{r}$ .

$\sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 dv = dN$  - среднее число  $e^-$  в  $dv$ .

$J(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dv'$  - электростат. потенциал зарядовой облака с плотностью  $\rho$ .



Хартри предложили использовать J вместо эл. потенциалов.

$\psi(\vec{r})$  - одноэлектронный оператор (имеет градиентный вид).

$$\hat{h}_{eff}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \hat{v}(\vec{r}_i) - \hat{J}(\vec{r}_i)$$

Проблема: "самодействие" (эл-н является одним из е-нов системы, т.е. вклад этого э-на входит в сум. му в виде взаимодействия с самим собой).

Надо "вычитать" взаимодействие с серед. полем е-на => не совсем правильно называть самодействие.

Атом He имеет проблемы в методе Хартри; т.н. "исч. чужие орбитали".

Сравним запись в.ф. двух е-нов в одноэ. прил. ( )

$$\psi_1(\vec{r}, \sigma) = \varphi(\vec{r}) \cdot \alpha(\sigma) \quad \left( \text{можно определить по номеру} \right)$$

$$\psi_2(\vec{r}, \sigma) = \varphi(\vec{r}) \cdot \beta(\sigma)$$

Основное состояние  $1s^2$   $\updownarrow$

$$\Phi_0 = \begin{vmatrix} \varphi_1 \alpha(1) & \varphi_2 \alpha(2) \\ \varphi_1 \beta(1) & \varphi_2 \beta(2) \end{vmatrix} = \varphi_1 \varphi_2 [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

симметричная комбинация ф-ий двух е-нов

$$\hat{H}_e \cdot \varphi_1 \varphi_2 [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \approx E_0 \varphi_1 \varphi_2 [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

действует только на координату, но не на спин!

по случайности совпадает с в.ф. метода Хартри

Затем введем одноэ. ур-ие, усредненное по в.ф. орбиталь  $\varphi$ .

Усредним эту запись по комбинациям второго е-на (т.е. интегрируем по комбинациям сопр. ф-ий  $\varphi_2^*$  и проинтегрируем по всему объему  $dV_2$ ).

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \{ \dots \} = 0.$$

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \{ \hat{H}_e \varphi(1) \varphi(2) \} = \int dV_2 \varphi^*(2) \{ E_e \varphi(1) \varphi(2) \}$$

$$\hat{H}_e = \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta_1 - v(\vec{r}_1)}_{\hat{h}(1)} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta_2 - v(\vec{r}_2)}_{\hat{h}(2)} + \underbrace{\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\hat{g}(1,2)}$$

исходной эл. комбинации

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \left[ \hat{h}(1) \varphi(1) \varphi(2) + \hat{h}(2) \varphi(1) \varphi(2) + \hat{g}(1,2) \varphi(1) \varphi(2) \right] = E_e \int dV_2 \varphi^*(2) \varphi(1) \varphi(2)$$

интегрирование по второму е-ну!

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \varphi(2) \left[ \hat{h}(1) \varphi(1) + \varphi_1 \int dV_2 \varphi_2^* \hat{h}(2) \varphi(2) + \varphi(1) \int dV_2 \varphi_2^* \hat{g}(1,2) \varphi(2) \right] = E_e \varphi(1) \int dV_2 \varphi^*(2) \varphi(2) = 1$$

симметричный интеграл

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \varphi(2) = \int dV_2 |\varphi(2)|^2 = \langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \text{ по нормировке.}$$

$$\langle \hat{h} \rangle = \langle \varphi | \hat{h} | \varphi \rangle = \int dV_2 \varphi^*(2) \hat{h}(2) \varphi(2)$$

поскольку  $\varphi$  - нормированная ф-ия

$$\int dV_2 \varphi^*(2) \hat{g}(1,2) \varphi(2) = \int dV_2 \frac{\varphi^*(2) \varphi(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \hat{J}_\varphi(\vec{r}_1)$$

усреднение по второму е-ну (1<sup>го</sup> и 2<sup>го</sup> эл-нов по переменной 2<sup>го</sup> эл-на)

$$\hat{h}(1) \varphi(1) + \langle \hat{h} \rangle \varphi(1) + \hat{J}_\varphi(\vec{r}_1) \varphi(1) = E_e \varphi(1)$$

$$\underbrace{[\hat{h}(1) + \hat{J}_\varphi(1)]}_{\hat{h}_{eff}(1)} \varphi(1) = (E_e - \langle \hat{h} \rangle) \varphi(1)$$

уравнение Хартри для атома He

$$\underbrace{[\hat{h}(1) + \hat{J}_\varphi(1)]}_{\hat{h}_{eff}(1)} \varphi(1) = \varepsilon \varphi(1)$$

$\varepsilon$  - орбит. эл. 1s (она же в данном случае есть и ур-ие Хартри - Фока)



Для получения уравнения уравнения предельного вида, при-  
чем искомый  $\hat{h}_{eff}(1)$ :

$$\hat{h}_{eff}(1) = [\hat{h}(1) + \hat{J}_p(1)]$$

Пусть  $\vec{R} = 0$ .

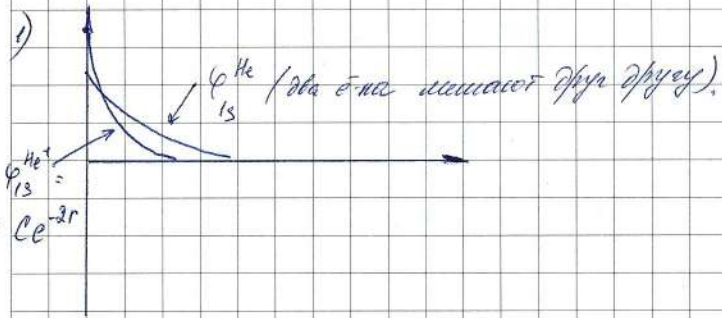
$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{|\vec{r}_1|}$$

$$\hat{J}_p(1) = \int dV_2 \frac{\varphi^*(2) \varphi(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{|\vec{r}_1|} + \int dV_2 \frac{\varphi^*(2) \varphi(2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right] \varphi(1) = \epsilon \varphi(1) \Rightarrow$$

если убрать  $\int$ , то останется просто уравнение для  $He^+$ .

$\Rightarrow \varphi(1) \approx \epsilon$  в атоме  $He$  и в  $He^+$  разные (!)



$$\epsilon_{1s}^{He}$$

$$\epsilon_{1s}^{He^+}$$

2) От перемены номеров  $\epsilon$ -нов суть не меняется.

Уравнение Шредингера-Фока нелинейное

$\varphi \rightarrow \lambda \varphi \Rightarrow$  не сокращается; нет линейных действий.

Получается решение уравнения самосогласованным, если после-  
дуют приближениям (итерациями).

Выбираем нач. приближ.  $\varphi^{(0)}$

$$\varphi^{(0)} \rightarrow \hat{J}_{\varphi^{(0)}} \rightarrow \varphi^{(1)} \rightarrow \hat{J}_{\varphi^{(1)}} \rightarrow \varphi^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow \varphi^{(n)}$$

орбиталь 1-го поколения

(послед-ть либо сходится, либо расходится)

$\varphi^{(n+1)}$  и  $\varphi^{(n)}$  различ. мало, то послед-ть "схлопнется".

Метод самосогласованного поля (сеп)  
self-consistent field (SCF)

$$(E_e - \langle \hat{h} \rangle) = \epsilon \text{ по определению}$$

$$\langle \hat{h} \rangle = \langle \varphi | \hat{h} | \varphi \rangle = \langle \varphi | -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{|\vec{r}_1|} | \varphi \rangle$$

если убрать второй  $\epsilon$ -н, то

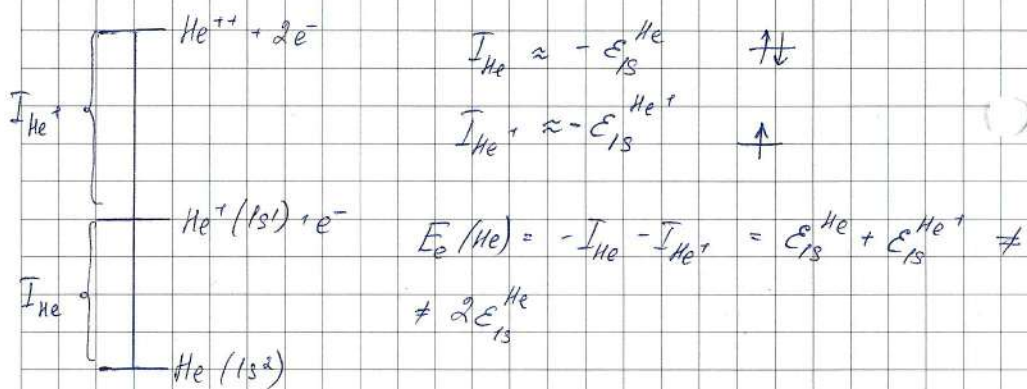
$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{|\vec{r}_1|} \right] \varphi^+ = \epsilon^+ \varphi^+ \text{ задача про ион } He^+$$

$$\langle \hat{h}^+ \rangle^+ = \langle \varphi^+ | \hat{h} | \varphi^+ \rangle = \epsilon^+ \underbrace{\langle \varphi^+ | \varphi^+ \rangle}_1 = \epsilon^+ - \text{электр. энергия иона } He^+$$

$$\langle \hat{h} \rangle > \epsilon_{1s}^+ = E_e(He^+)$$

$$(E_e - \langle \hat{h} \rangle) \approx E_e(He) - E_e(He^+) = -I_{He} \text{ минус потен-циал взаимодействия атома } He.$$

$$\Rightarrow \boxed{E \approx -I_{He}} \text{ теорема Кулмана}$$



17.10.2011. Семинар 5#.

Практикум по молекулярной электродинамике  
 • вторник, четверг - выполняю задачи в 100% по возможности для (Билуаева Рамзириевна);  
 • суббота - сдача задачи.

Одноэлектронное приближение. Метод Хартри - Фока.

$$\hat{H}_e \approx \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(i)$$

определенный способ выбора  $\hat{h}_{eff}$

$[\text{He}] \quad \hat{h}_{eff} = \hat{h} + \hat{J} \quad \hat{J} - \text{кулоновский оператор.}$

$$\hat{J}\varphi(\vec{r}) = \int \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dV' \cdot \varphi(\vec{r})$$

Обобщение. N электронов

$$\langle E_e \rangle = \frac{\langle \Phi_e | \hat{H}_e | \Phi_e \rangle}{\langle \Phi_e | \Phi_e \rangle}$$

$$\Phi_e = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

$$\langle E_e \rangle = \langle E_e \rangle [\psi_1, \dots, \psi_N]$$

функционал от  $\psi_1, \dots, \psi_N$

Вариационный метод:

$\langle E_e \rangle \rightarrow \min$ , варьируя  $\psi_1, \dots, \psi_N$  при дополнительных условиях  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$

Замечание:  $(\psi_1' \dots \psi_N')$  можно ортогонализировать.

$$\delta [\langle E_e \rangle - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle] = 0 \Rightarrow \text{ур-ия экстремумов этого функционала}$$

$$\delta E \Leftrightarrow df(x_1, \dots, x_n)$$

экстремумов:  $df(x_1, \dots, x_n) = 0$

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = 0 \quad \forall dx_i$$

$$\left\{ \frac{\partial f}{\partial x_i} = 0, \quad i=1, \dots, n \right.$$

Ур-ия Э-Ф имеют вид:

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i \psi_i, \quad \psi_i - \text{используемые спин-орбитали}$$

$\epsilon_i - \text{орбит. энергии}$

$$\hat{F} = \hat{h}_{eff} \quad \text{оператор Фока}$$

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j \neq i}^N (\hat{Y}_j - \hat{K}_j)$$

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|}$$

квантовый оператор

$$\hat{Y}_j \psi_k(i) = \int \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \cdot \psi_k(i)$$

локальный оператор

$$(i) = (\vec{r}_i, \sigma_i)$$

$$\sum_{j=1}^N \hat{Y}_j \psi_k(i) = \int \frac{|\sum_{j=1}^N \psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \cdot \psi_k(i)$$

$$\sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r}')|^2 - \text{полная эл. плотность}$$

локальный оператор

$$\hat{K}_j \psi_k(i) = \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \cdot \psi_j(i)$$

$$\sum_{j=1}^N \hat{Y}_j - \text{содержит самодействие}$$

$$(\hat{Y}_j - \hat{K}_j) \psi_j(i) = 0 - \text{устранение самодействия}$$

теория функционала плотности

Пример: снова атом He

$$\psi_1, \psi_2 \quad \nleftrightarrow \quad \varphi_{1s} = \varphi$$

$$\psi_1 = \varphi \cdot \alpha; \quad \psi_2 = \varphi \cdot \beta$$

$$\varphi_e = \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \varphi(\vec{r}_1) \alpha(\sigma_1) & \varphi(\vec{r}_2) \alpha(\sigma_2) \\ \varphi(\vec{r}_1) \beta(\sigma_1) & \varphi(\vec{r}_2) \beta(\sigma_2) \end{vmatrix}$$

$$= \varphi(\vec{r}_1) \varphi(\vec{r}_2) \left[ \underbrace{\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)} \right]$$

симметричная спиновая ф-ция двух эл-нов

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1, \quad \langle \beta | \beta \rangle = 1; \quad \langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

$$\hat{F} = \hat{h} + (\hat{Y}_1 - \hat{K}_1) + (\hat{Y}_2 - \hat{K}_2)$$

гамильтониан He<sup>+</sup>

$$\hat{Y}_{1,2} \psi_{1,2}(i) = \int \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2 |\alpha(\sigma')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \cdot \psi_{1,2}(i), \quad dV' = d\vec{r}' \cdot d\sigma'$$

$$\hat{Y}_1 \psi_{1,2}(i) = \int |\alpha(\sigma')|^2 d\sigma' \cdot \left( \int \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \cdot \psi_{1,2}(i)$$

$\int_{\sigma_0}$  из прошлого семинара

$$\sigma = \pm 1/2; \quad \int d\sigma = \sum_{\sigma = \pm 1/2}$$

$$\hat{Y}_2 \psi_{1,2}(i) = ? \quad \text{там же руг-т, но другой интеграл}$$

$$\hat{Y}_{1,2} \psi_{1,2}(i) = \hat{Y}_{\varphi} \cdot \psi_{1,2}(i)$$

$$\hat{K}_1 \psi_1(i) = \int \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2 \cdot |\alpha(\sigma')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \cdot \psi_1(i)$$

$$\hat{K}_1 \psi_1 = \hat{Y}_{\varphi} \cdot \psi_1; \quad \hat{K}_2 \psi_2 = \hat{Y}_{\varphi} \cdot \psi_2$$

$$\hat{K}_1 \psi_2(i) = \int \frac{\varphi^*(\vec{r}') \cdot \alpha^*(\sigma') \cdot \varphi(\vec{r}') \cdot \beta(\sigma')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} dV' \psi_2(i) =$$

$$= \left( \int \alpha^*(\sigma') \beta(\sigma') \cdot d\sigma' \right) \cdot \int \frac{|\varphi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' \cdot \psi_2 = 0$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = 0$$

$$\hat{K}_2 \psi_1(i) = 0.$$

$$\hat{F} = \hat{h} + (\hat{y}_1 - \hat{k}_1) + (\hat{y}_2 - \hat{k}_2)$$

$$\hat{F}\psi_1 = \hat{h}\psi_1 + (\hat{y}_1 - \hat{y}_p)\psi_1 + (\hat{y}_p - 0)\psi_1 = [\hat{h} + \hat{y}_p]\psi_1$$

$$\hat{F}\psi_2 = [\hat{h} + \hat{y}_p]\psi_2$$

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\hat{F}\psi_{1,2} = \epsilon_{1,2} \psi_{1,2}$$

$$\hat{F}(\varphi, \alpha) = \epsilon_1(\varphi, \alpha)$$

$$\hat{F}(\varphi, \beta) = \epsilon_2(\varphi, \beta)$$

$$\hat{F}\varphi = \epsilon\varphi, \quad \epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2.$$

$$\left[ \hat{F} = \hat{h} + \hat{y}_p \right]$$

?) Что изменится, если

$$\begin{matrix} \uparrow & \varphi_{2s} = \varphi_2 & ? \\ \uparrow & \varphi_{3s} = \varphi_3 & . \end{matrix}$$

Появится обменный оператор (действующий, если в системе есть эл-ны с одинаковой направлением спина).

24.10.2011 год.

Семинар 28.

Одноэлектронное приближение. Метод Хартри-Фока.

$$\varphi_e \approx \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(1) & \dots & \psi_n(N) \end{vmatrix}$$

$$\psi_i = \varphi_i \cdot \alpha \text{ или } \varphi_i \cdot \beta$$

$$\hat{F}\psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h}_{eff} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{y}_j - \hat{k}_j)$$

оператор Фока

(прямой суммар) Алмаз He 1s<sup>2</sup>

$$\psi = \varphi$$

$$\psi_1 = \varphi \cdot \alpha$$

$$\psi_2 = \varphi \cdot \beta$$

здесь система замкнутой оболочки

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^2 (\hat{y}_j - \hat{k}_j)$$

$$\hat{y}_{1,2} \psi_1 = \hat{y}_p \cdot \varphi$$

символ составленного "сжимающегося" (интегрируется) = 1.

$$\hat{k}_1 \psi_1 = \hat{y}_1 \cdot \varphi = \hat{y}_p \cdot \varphi$$

$$\hat{k}_2 \psi_2 = \hat{y}_2 \cdot \varphi = \hat{y}_p \cdot \varphi$$

$$\hat{k}_1 \psi_2 = \hat{k}_2 \psi_1 = 0.$$

Спин-неограниченный метод Хартри-Фока.

$$N_{эл} = \underbrace{N_\alpha}_{\psi_1^\alpha \dots \psi_{N_\alpha}^\alpha} + \underbrace{N_\beta}_{\psi_1^\beta \dots \psi_{N_\beta}^\beta}$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{y}_j - \hat{k}_j) = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} (\hat{y}_j^\alpha - \hat{k}_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{N_\beta} (\hat{y}_j^\beta - \hat{k}_j^\beta)$$

$$\psi_j^\alpha = \varphi_j^\alpha \cdot \alpha; \quad j = 1, \dots, N_\alpha$$

$$\psi_j^\beta = \varphi_j^\beta \cdot \beta; \quad j = 1, \dots, N_\beta$$

Априори можно искать разное  $\varphi$ :  $\varphi^\alpha$  и  $\varphi^\beta$

$1s^\alpha \uparrow \quad ? \quad \downarrow \quad 1s^\beta$  уровни очень близки по энергии, но все же различаются.

Предположим, сможем somehow решить, единственное решение будет орбиталью с тем же уровнем.

$Fe^{3+} \quad 3d^5$  можно наблюдать расщепление.

Задача: найти  $\varphi_j^\alpha, j=1, \dots, N_\alpha$  и  $\varphi_j^\beta, j=1, \dots, N_\beta$ .

$$\hat{H}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\alpha = \hat{H}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\alpha \cdot \alpha$$

$$\hat{H}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\beta = \hat{H}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\beta \cdot \beta$$

$$\hat{K}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\alpha = \hat{K}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\alpha \cdot \alpha \quad (\text{то же самое для } \beta)$$

$$\hat{K}_j^\alpha \cdot \varphi_k^\beta = \hat{K}_j^\beta \cdot \varphi_k^\alpha = 0$$

Можно ввести:

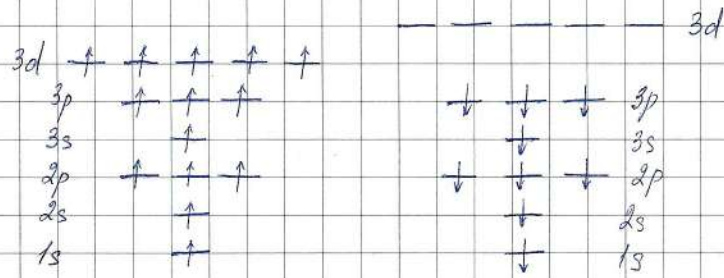
$$\hat{F}^\alpha = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} (\hat{H}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{N_\beta} \hat{H}_j^\beta = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{H}_j - \sum_{j=1}^{N_\alpha} \hat{K}_j^\alpha$$

$$\hat{F}^\beta = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \hat{H}_j^\alpha + \sum_{j=1}^{N_\beta} (\hat{H}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta) = \hat{h} + \sum_{j=1}^N \hat{H}_j - \sum_{j=1}^{N_\beta} \hat{K}_j^\beta$$

$$\hat{F}^\alpha \varphi_j^\alpha = \epsilon_j^\alpha \cdot \varphi_j^\alpha$$

$$\hat{F}^\beta \varphi_j^\beta = \epsilon_j^\beta \cdot \varphi_j^\beta$$

итерации делаем одновременно для обоих уравнений



предполагаем в определителе матрица

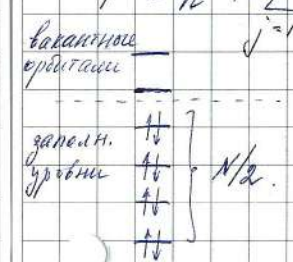
Симметричный метод Хартри-Фока для замкнутой оболочки.

$N_\alpha = N_\beta \Rightarrow N - \text{равное}$   
 $\varphi_j^\alpha = \varphi_j^\beta; j=1, \dots, \frac{N}{2} \Rightarrow \hat{F}^\alpha = \hat{F}^\beta$   
 $\hat{H}_j^\alpha = \hat{H}_j^\beta = \hat{H}_j$   
 $\hat{K}_j^\alpha = \hat{K}_j^\beta = \hat{K}_j$

УЗМ, ширинное поле, многоцентровый, много ядер и т.д. Срединные атомы имеют замкнутую оболочку.

$$\hat{F}^\alpha = \hat{F}^\beta = \hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N_\alpha} (\hat{H}_j^\alpha - \hat{K}_j^\alpha) + \sum_{j=1}^{N_\beta} (\hat{H}_j^\beta - \hat{K}_j^\beta)$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (\hat{H}_j - \hat{K}_j) + \sum_{j=1}^{N/2} \hat{H}_j = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (2\hat{H}_j - \hat{K}_j)$$



Решение уравнений Хартри-Фока.

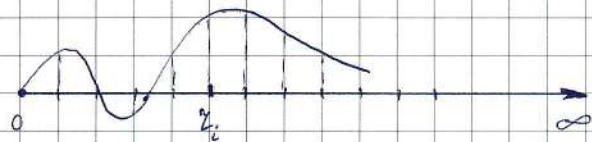
$\hat{F}\psi_j = \epsilon_j \psi_j$   
 $F(\psi_1, \dots, \psi_M)$  ]  $\rightarrow$  самосопряжение  
 т.е. последовательное приближение,  
 т.е. итерации.

$$\hat{L} = \sum_{j=1}^M (\hat{y}_j - R_j) \rightarrow \text{атомное } \psi_j = \varphi_j \cdot \begin{matrix} \alpha \\ \rho \end{matrix}$$

$$\varphi_j = \underbrace{R_j(z)}_{\text{исходное}} \cdot \underbrace{Y_{l,m_j}(0, \varphi)}_{\text{угловое}}$$

$\Rightarrow \hat{F}$  - эфф. радиальный оператор

$\Rightarrow$  1) конечно-разностное (точное) алгоритм



2) разложение по радиальному базису

$\{f_a(z)\}$

$$R_j(z) = \sum_{a=1}^M C_{ja} f_a(z) \rightarrow \text{сводится к алгебр. ур.}$$

отн-но  $C_{ja}$

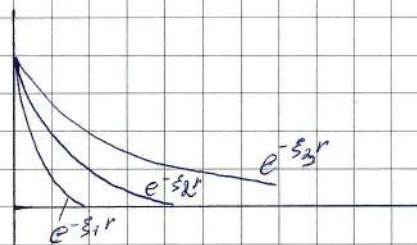
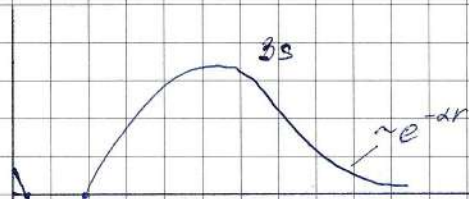
$\uparrow$   
неизвестные коэффициенты

Атом  $\Rightarrow$  сферическая симметрия

Клише  $\{f_a(z)\}$ :

- полиномы (Эрмит, Лагерр)
- статоровские функции

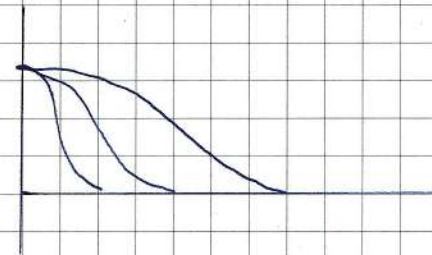
$f_a(z) = C_a \cdot z^{n-1} \cdot e^{-\xi_a z}$  статоровские функции



- ✓ одноэлементные базисы (single-zeta);
- ✓ двухэлементные (double-zeta);
- ✓ трёхэлементные (triple-zeta) и т.д.

- гауссовы базисы

$f_a(z) = \tilde{C}_a z^{n-1} e^{-\eta z^2}$   
 быстрее затухают на  $\infty$ .



Молекула (метод по МКРО)  
 разложение по базису АО.

$$\psi_j = \sum_{a=1}^M C_{aj} f_a(\vec{r}), \quad \vec{r} = (x, y, z) \text{ или } (r, \theta, \varphi)$$



"AO":

- сферические ф-ии:  $C r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$
- гауссовы ф-ии:  $\tilde{C} r^{n-1} e^{-\eta r^2} Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\psi_j = \sum_{a=1}^M C_{aj} f_a(\vec{r})$$

$$\hat{F} \psi_j = \epsilon_j \psi_j$$

$$\hat{F} \left( \sum_a C_{aj} f_a \right) = \epsilon_j \left( \sum_a C_{aj} f_a \right)$$

$$\langle f_b | \dots \rangle = \langle f_a | \dots \rangle$$

$$\langle f_b | \dots \rangle = \langle f_a | \dots \rangle$$

$$\sum_a \underbrace{\langle f_b | \hat{F} | f_a \rangle}_{F_{ba}} C_{aj} = \sum_a \epsilon_j \underbrace{\langle f_b | f_a \rangle}_{S_{ba}} C_{aj}$$

$F_{ba}$

$S_{ba}$  интегралы  
перекрывания

$$\left\{ \sum_{a=1}^M (F_{ba} - \epsilon_j S_{ba}) C_{aj} = 0 \right. \text{ ур-ие Хартри-Фока - Рундана}$$

$b = 1, \dots, M$  - число базисных ф-ий ("АО")

$F_{ba}(C_1, \dots, C_M)$  не линейные!

### Семинар 59.

Обоснованное приближение. Метод Хартри-Фока.  
Матричные расчеты (ab initio)

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Для определенных: случай замкнутых оболочек.

два типа орбитали:

$$\psi_i = \varphi_i \cdot \alpha \text{ или } \psi_i = \varphi_i \cdot \beta$$

$\varphi_i \rightarrow H$

$$i = 1, \dots, N/2 \Rightarrow \varphi_i \rightarrow \varphi_{N/2+i}$$

Отделим несуживенные моменты:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, \dots, N/2$$

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

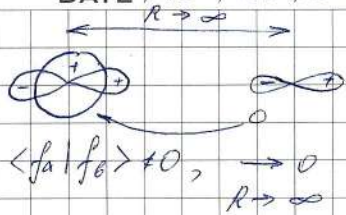
$$\text{MO: } \psi_i = \sum_{a=1}^M C_{ia} f_a, \quad f_a - \text{"АО"}$$

$$\Rightarrow \mathbb{F}' \vec{C}_i = \epsilon_i \mathbb{S}' \vec{C}_i \text{ алгебраическая задача}$$

$\mathbb{F}'$  - матрица формана в базисе АО:  
 $M \times M: F'_{ab} = \langle f_a | \hat{F} | f_b \rangle$ .

$\mathbb{S}'$  - матрица перекрывания АО:

$$M \times M: S'_{ab} = \langle f_a | f_b \rangle$$



$f_a, f_b$  - орбитали

$$F_{ab} = F_{ba}^* ; S_{ab} = S_{ba}^* \Rightarrow \frac{M(M+1)}{2} \text{ непрерывных матричных эл-тов.}$$

$$F_{ab} = h_{ab} + \sum_{j=1}^{M/2} \left( \frac{J_{j,ab}}{J_{j,ab}} - (K_j)_{ab} \right)$$

зависит от скалярных произведений  $\varphi_i \Leftrightarrow$  и от их коэф.  $c_i$ .

решаем итерационно

Если подстановка или комбинация  $\varphi_i = \sum_{a=1}^M c_{ia} f_a$  в  $(J_{j,ab})$  и  $(K_j)_{ab}$   $\rightarrow$   $J_{ab}$  и  $K_{ab}$  будут выражены через интегралы

$$\langle ab | cd \rangle = \iint \frac{f_a^*(\vec{r}_1) f_b^*(\vec{r}_2) f_c(\vec{r}_1) f_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

число  $\sim \frac{M^4}{4}$  ! (внушительное число!)

Молекула из 10 лёгких атомов (1 и 2 периода).

Атом 2-го периода:  $1s^2 2s^m 2p^n$   
 $1 \quad 1 \quad 3 = 5$   
 миним. базис 10

При использовании мин базиса расчёты грубые, неточные.

"двухэлементная базиса" (валентно-расчётный).

$$1s \quad 2s \quad 2p \quad \infty = 9$$

(читаем, будто 10  $\varphi$ ).

Значит, для молекулы из 10 атомов  $M \sim 100$

$$\frac{M^4}{4} \sim \frac{10^8}{4} \rightarrow 1 \text{ в.ч. число}$$

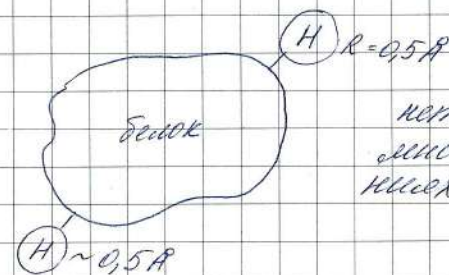
REAL \* 8  $\rightarrow$  8 байт на хранение одного интеграла

$$8 \cdot \frac{10^8}{4} \approx 2 \cdot 10^8 \text{ байт} \approx 200 \text{ Мб}$$

Гарантированные методы.

~~$\langle ab | cd \rangle$~~  нет их больше!

в числах и числ  $\langle aa | aa \rangle ; \langle ab | ab \rangle$   
 $\sim M \quad \sim M^2$

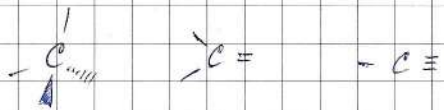


нет перекрытия; много нулей в матричных

Вводим параметризацию

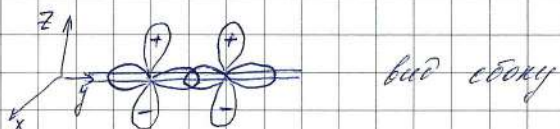
$\langle aa | aa \rangle$   
 $\langle ab | ab \rangle$  } подгоняемые параметры, зависящие от расположения (координат) атомов.





Самый простой и популярный: простой метод Хюккеля (E. Hückel, 1930)

плоская система



вид сбоку

Симметричные относительно плоскости орбитали:

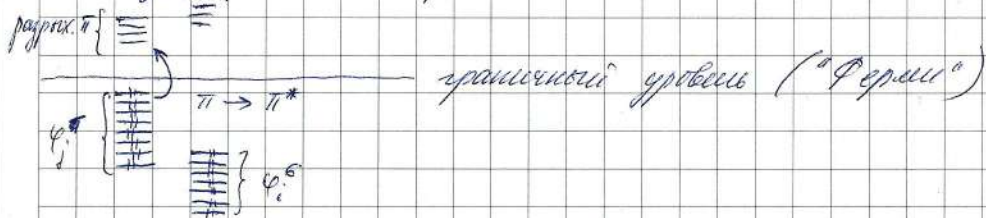
$\sigma$ -орбитали  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$

Антисимметричные:  $\pi$ -орбитали  $2p_z$

В ответе МО-ЛКАО

$\epsilon_i^\sigma \rightarrow \phi_i^\sigma = \sum_{a \in \sigma} C_{ia} f_a^\sigma$  орбитали  $\sigma$ -типа

$\epsilon_j^\pi \rightarrow \phi_j^\pi = \sum_{b \in \pi} C_{jb} f_b^\pi$  орбитали  $\pi$ -типа



Вопрос: предположим считать эффективные  $\pi$ -орбитали.

(6)  $\hat{H}_{eff} \phi_j^\pi = \epsilon_j^\pi \phi_j^\pi$

$\epsilon_j^\pi \rightarrow \phi_j^\pi = \sum_{b \in \pi} C_{jb} f_b^\pi$

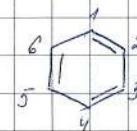
матрица  $H$ :

$H_{ab} = \langle f_a | \hat{H}_{eff} | f_b \rangle$

Уточним ту часть, где есть сопряг. атомы:



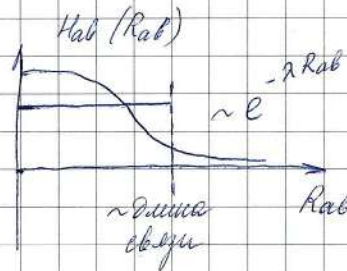
1 и 6 не соседние



1 и 6 - соседние

$H_{aa} = \alpha$  - эмпирич. параметр, общий для всех атомов углерода в  $\pi$ -системе.

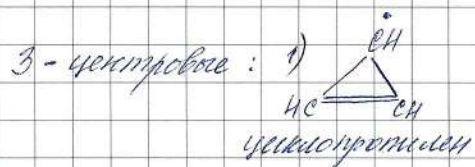
$H_{ab} = \begin{cases} \beta, & \text{если } a \text{ и } b \text{ - соседние;} \\ 0, & \text{если } a \text{ и } b \text{ не соседние} \end{cases}$



$\alpha$ -симметрия



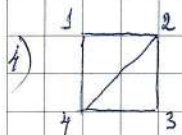
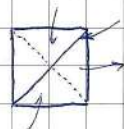
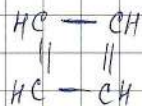
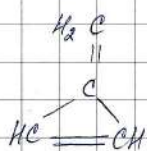
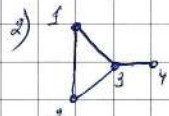
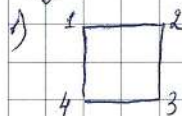
$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$



1)  $\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$

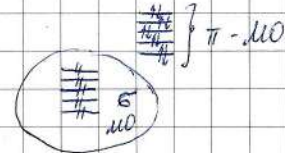
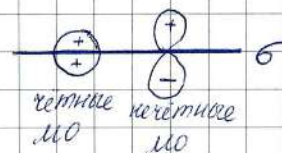
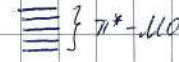
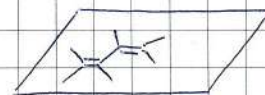
2)  $\begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$

В/з: для 4-центровых систем построить матрицу:



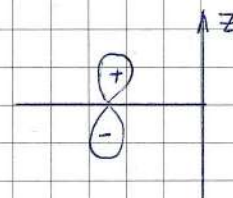
Задача 5.10.

Строим метод Хюккеля



$\forall c \in \text{орбитали}$

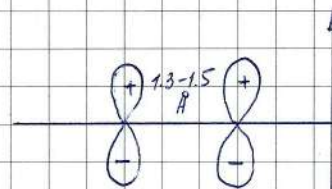
$\downarrow$   
1 АО  
( $2p_z$ )



1 валентной электрон на  $\pi$ -связи.

$H \vec{c} = \epsilon \vec{c}$   
↑ коэффициент ЛКАО

$S_{ab} = \langle f_a | f_b \rangle \approx 1$



$S_{ab} = \int f_a^*(\vec{r}) f_b(\vec{r}) dV \approx 0$   
(реально - ок. 0,25 от макс.)

$H_{ab}^{M \times M} = \begin{cases} \alpha, & a=b \\ \beta, & a, b - \text{соседние} \\ 0, & a, b - \text{не соседние} \end{cases}$

Изнач

~~1 2~~

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$NO: \varphi = \sum_{i=1}^2 c_i f_i$$

 $i = 1, 2$  $\vec{c}_{1,2}$ 

$$H\vec{c} = \epsilon\vec{c}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} \alpha c_1 + \beta c_2 = \epsilon c_1 \\ \beta c_1 + \alpha c_2 = \epsilon c_2 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha - \epsilon) c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \epsilon) c_2 = 0 \end{cases}$$

Разделим на  $\beta$  и введем  $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$

$$\begin{cases} x c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + x c_2 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^2 - 1 = 0$$

$$x = \pm 1$$

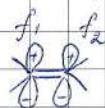
$$\epsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta$$

$$x = -1 \Rightarrow \begin{cases} -c_1 + c_2 = 0 \\ c_1 - c_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow c_1 = c_2$$

$\vec{c} = \begin{pmatrix} c \\ c \end{pmatrix}$  - удовлетворяет условию.

$\forall \varphi = c(f_1 + f_2)$  связыв. орбиталь



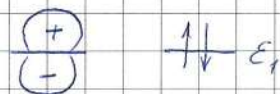
$$x = 1 \Rightarrow -c_1 = c_2, \text{ т.е. } \vec{c} = \begin{pmatrix} d \\ -d \end{pmatrix}$$

$\forall \varphi = d(f_1 - f_2)$  разрыхл. орбиталь

$$\varphi_1 \rightarrow \epsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\varphi_2 \rightarrow \epsilon_2 = \alpha - \beta$$

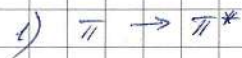
$$\epsilon_1 < \epsilon_2 \Rightarrow \beta < 0!$$



$M=2$  ↑ основное электронное состояние.

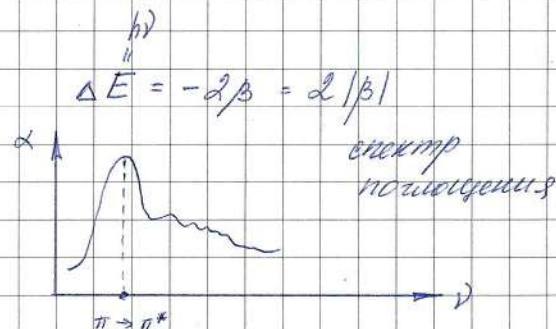
$$E_{\pi} = 2\epsilon_1 = 2\alpha + 2\beta$$

Какие процессы происходят?



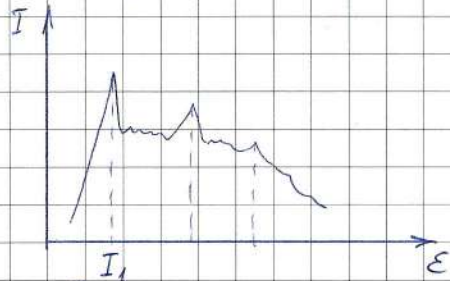
$$E_{\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

$$E_{\pi^*} = 2\alpha$$

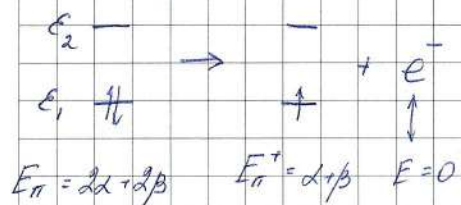




Фотоэлектронный спектр



первый потенциал ионизации.



$$I = E_{\pi^+} - E_{\pi} = -(\alpha + \beta) = -E_1$$

Нормировка МО

$$\varphi_1 = c(f_1 + f_2)$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = \langle c(f_1 + f_2) | c(f_1 + f_2) \rangle = c^2 [\underbrace{\langle f_1 | f_1 \rangle}_{\approx 1} + \underbrace{\langle f_2 | f_2 \rangle}_{\approx 1} + \underbrace{\langle f_1 | f_2 \rangle}_{\approx 0} + \underbrace{\langle f_2 | f_1 \rangle}_{\approx 0}] = 2c^2 = 1$$

пренебрегаем матрицей перекрестания

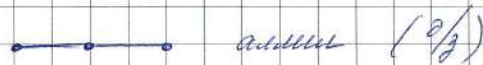
$$c = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)$$

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} c \\ c \end{pmatrix}, \quad (\vec{c}_1, \vec{c}_1) = 2c^2 = 1$$

$$\varphi_2 = d(f_1 - f_2) \Rightarrow d = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_2)$$

$$\vec{c} = \begin{pmatrix} d \\ -d \end{pmatrix} \quad (\vec{c}_2, \vec{c}_2) = 2d^2 = 1$$

$$M = 3$$



$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$H\vec{c} = E\vec{c}$$

$$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} \alpha c_1 + \beta c_2 + \beta c_3 = E c_1 \\ \beta c_1 + \alpha c_2 + \beta c_3 = E c_2 \\ \beta c_1 + \beta c_2 + \alpha c_3 = E c_3 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} (\alpha - E)c_1 + \beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - E)c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + \beta c_2 + (\alpha - E)c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + x c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + x c_3 = 0 \end{cases} \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 + 2 - x - x - x = 0$$

$$x^3 - 3x + 2 = 0$$

$$\begin{array}{c|c|c} x^3 - 3x + 2 & x-1 & \\ \hline x^3 - x^2 & x^2 + x - 2 & x+2 \\ \hline x^2 - 3x & x^2 + 2x & x-1 \\ \hline x^2 - x & -x-2 & \end{array} \quad x_{1,3} = 1; \quad x_2 = -2$$

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}; \quad \epsilon_1 = \alpha - \beta;$$

$$\epsilon_2 = \alpha - \beta;$$

$$\epsilon_3 = \alpha + 2\beta$$

$$\begin{cases} -2c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 - 2c_3 = 0 \end{cases}$$

$$- \begin{cases} -2c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \end{cases} + \begin{cases} -4c_1 + 2c_2 + 2c_3 = 0 \\ c_1 - 2c_2 + c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -3c_1 + 3c_2 = 0 \\ -3c_1 + 3c_3 = 0 \end{cases}$$

$$\boxed{c_1 = c_2}$$

$$\boxed{c_1 = c_3}$$

$$\boxed{c_1 = c_2 = c_3 = 0}$$

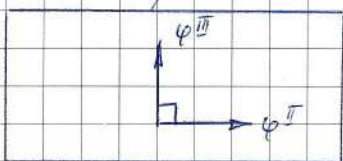
$$x = -2 \Leftrightarrow \vec{c} = \begin{pmatrix} c \\ c \\ c \end{pmatrix} \Leftrightarrow \varphi^I = c(f_1 + f_2 + f_3)$$

$$x_{1,2} = 1 \Rightarrow$$

$$\begin{cases} c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \end{cases} \quad c_1 = 0 \Rightarrow c_2 = -c_3 = d$$

$$x_{1,2} = 1 \Leftrightarrow \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ d \\ -d \end{pmatrix} \quad \varphi^{II} = d(f_2 - f_3)$$

Горизонталь перпендикуляр



$$\varphi^{III} \rightarrow \vec{c}^{III} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 - c_3 = 0 \end{cases} \quad \begin{matrix} c_2 = c_3 \\ c_1 = -2c_2 = -2c_3 \end{matrix}$$

$$\vec{c}^{IV} = \begin{pmatrix} 2e \\ -e \\ -e \end{pmatrix} \Leftrightarrow \varphi^{IV} = e(2f_1 - f_2 - f_3)$$

$$e = \alpha - \beta \quad \varphi^I \quad \varphi^{II} \quad \varphi^I \quad \varphi^{II} \quad x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$$

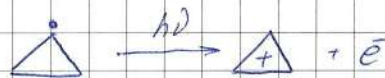
состояние думское по етуну

$$e = \alpha + 2\beta \quad \varphi^I \quad \varphi^I$$

$$1) \varphi_e = \begin{matrix} \varphi^I(1)\alpha(1) & \varphi^I(2)\alpha(2) & \varphi^I(3)\alpha(3) \\ \varphi^I(1)\beta(1) & \varphi^I(2)\beta(2) & \varphi^I(3)\beta(3) \\ \varphi^{II}(1)\alpha(1) & \varphi^{II}(2)\alpha(2) & \varphi^{II}(3)\alpha(3) \end{matrix}$$

$$2) \varphi_e = \begin{matrix} - & - & - \\ - & - & - \\ \varphi^I(1)\alpha(1) & \varphi^I(2)\alpha(2) & \varphi^I(3)\alpha(3) \end{matrix}$$

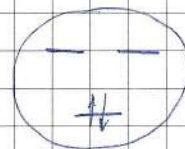
$$E_{II} = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta$$



$$E_{II} = 3\alpha + 3\beta \quad E_{II}^I = 2\alpha + 4\beta$$

$$I = E_{II}^I - E_{II} = -(\alpha - \beta)$$

картин:



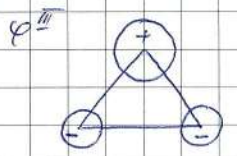
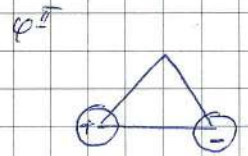
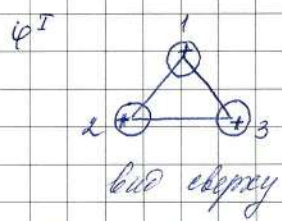
замкнутая обложка

Нормировка

$$3e^2 = 1 \Rightarrow e = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$2d^2 = 1 \Rightarrow d = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$6e^2 = 1 \Rightarrow e = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

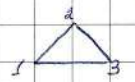


Д/з: про анал. задача - точно так же!

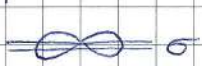
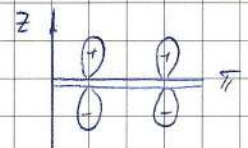
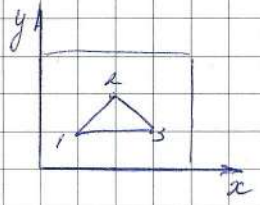
14.11.2011г.

Семинар 5 Н.

Приведение по симметрии.



циклограмма



$\varphi(\vec{r}) = \varphi(x, y, z)$

Отражение в плоскости (xy):

$$\begin{cases} x \rightarrow x \\ y \rightarrow y \\ z \rightarrow -z \end{cases}$$

Формальная операция:  $\hat{\sigma}_{xy} \varphi(x, y, z) \stackrel{def}{=} \varphi(x, y, -z)$

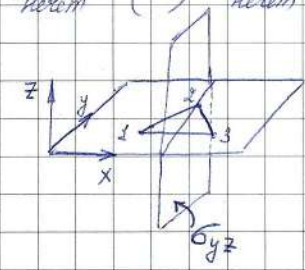
$\varphi(x, y, z) \rightarrow \varphi(x, y, -z)$

$\varphi(-z) = \varphi(z) \Rightarrow$  четная функция

$\varphi(-z) = -\varphi(z) \Rightarrow$  нечетная функция

$\hat{\sigma}_{xy} \varphi_{чет} = 1 \cdot \varphi_{чет}$

$\hat{\sigma}_{xy} \varphi_{нечет} = (-1) \cdot \varphi_{нечет}$



изометрическая проекция

$\hat{\sigma}_{yz} : 1 \rightleftharpoons 3 ; 2 \rightleftharpoons 2$

АО  $\pi$ -матрица ( $2p_2 \in$ )  $f_1, f_2, f_3$

$\hat{\sigma}_{yz} f_1 = f_3$

$\hat{\sigma}_{yz} f_3 = f_1$

$\hat{\sigma}_{yz} f_2 = f_2$

МО:

$\varphi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3$

$\boxed{H\vec{e} = \epsilon\vec{e}}$  задача для нахождения  $\epsilon$  и  $\epsilon$ .

Тошцем МО четные / нечетные

$$\hat{E}_{y2} \varphi = \hat{E}_{y2} (c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3) = c_1 \hat{E}_{y2} f_1 + c_2 \hat{E}_{y2} f_2 + c_3 \hat{E}_{y2} f_3 =$$

$$= c_1 f_3 + c_2 f_2 + c_3 f_1 \quad \text{то все коэффициенты при одинаковых функциях равны.}$$

чётное:  $\hat{E}_{y2} \varphi = \varphi$

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 = c_1 f_3 + c_2 f_2 + c_3 f_1$$

$f_1, f_2, f_3$  - линейно независимы!

С единственностью такого разложения связано равенство коэффициентов  $c_1 = c_3, \forall c_2$ .

нечётное:  $\hat{E}_{y2} \varphi = -\varphi$

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 + c_3 f_3 = -(c_1 f_3 + c_2 f_2 + c_3 f_1)$$

$$-c_1 = c_3, \quad c_2 = 0$$

Итак:

чётное $\Rightarrow c_1 = c_3, \forall c_2$
нечётное $\Rightarrow -c_1 = c_3, c_2 = 0$

$$H \vec{c} = \epsilon \vec{c}$$

$$H = \begin{vmatrix} \alpha & \beta & \beta \\ \beta & \alpha & \beta \\ \beta & \beta & \alpha \end{vmatrix}$$

для циклотрона

$$\begin{cases} (\alpha - \epsilon) c_1 + \beta c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha - \epsilon) c_2 + \beta c_3 = 0 \\ \beta c_1 + \beta c_2 + (\alpha - \epsilon) c_3 = 0 \end{cases} \xrightarrow{x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}} \begin{cases} x c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + x c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + x c_3 = 0 \end{cases}$$

чётное:  $\begin{cases} (\alpha + 1) c_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 + x c_2 = 0 \end{cases}$

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

$$\begin{array}{r|l} x^2 + x - 2 & x-1 \\ -x^2 - x + 2 & x+2 \\ \hline -x & \end{array} \quad \begin{cases} x_1 = 1 \\ x_2 = -2 \end{cases}$$

$$x_1 = -2 \Rightarrow \begin{cases} -c_1 + c_3 = 0 \\ 2c_1 - 2c_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow c_1 = c_2 = c_3$$

$$x_1 = -2; \quad c_1 = \alpha + \beta; \quad \varphi_1 = c(f_1 + f_2 + f_3)$$

$$x_2 = 1 \Rightarrow \begin{cases} 2c_1 + c_2 = 0 \\ 2c_1 - c_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow c_2 = -2c_1 = -2c_3$$

$$x_2 = 1; \quad c_2 = \alpha - \beta; \quad \varphi_2 = c(2f_2 - f_1 - f_3)$$

$$\begin{cases} x c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + x c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_2 + x c_3 = 0 \end{cases}$$

$$c_2 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x c_1 + c_3 = 0 \\ c_1 + c_3 = 0 \\ c_1 + x c_3 = 0 \end{cases}$$

$$c_1 = -c_3 \Rightarrow \begin{cases} x c_1 - c_1 = 0 \\ c_1 - c_1 = 0 \\ c_1 - x c_1 = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} c_1(x-1) = 0 \\ c_1 = c_1 \\ c_1(1-x) = 0 \end{cases}$$

$$x = 1$$

$$x_3 = 1; \quad c_3 = \alpha - \beta; \quad \varphi_3 = c(f_1 - f_3)$$

$$c_2 = \alpha - \beta \quad \text{нечёт.} \quad c_3 = \alpha - \beta$$

$$\text{нечёт.} \quad c_1 = \alpha + \beta$$

$$\langle \varphi_{\text{нечёт}} | \varphi_{\text{нечёт}} \rangle = \int_{R^3} \varphi_{\text{нечёт}}(x,y,z) \varphi_{\text{нечёт}}(x,y,z) dV = 0.$$

D/3: атом с приведенным по эквивалентности



Зарядов на атомах

в методе Шюккеля: атомную зависимость по Коульсону (Coulson)

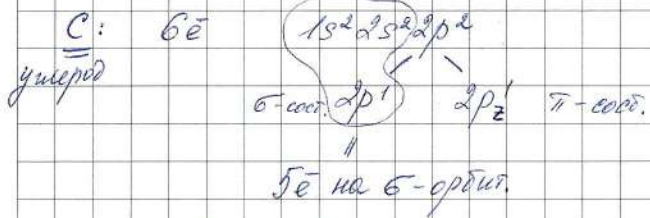
$$Q_i = \sum_{a=1}^M C_{ai} f_a$$

зависимость MO

—		$n_5 = 0$
—		$n_4 = 0$
↑	$\psi_3$	$n_3 = 1$
↑	$\psi_2$	$n_2 = 2$
↑	$\psi_1$	$n_1 = 2$

Можно ли ввести зависимость MO?

$N_a = \sum_{i \text{ MO}} n_i |C_{ai}|^2$  — зависимость АО атома  $a$ ,  
 (π-электронная зависимость атома  $a$ )



$Q_a = 1 - N_a$   
 эфф. заряд  
 ядра C

Матрица

$n_2 = n_3 = 0$  — — —  $E = \alpha - \beta$

$n_1 = 2$  ↑  $E = \alpha + 2\beta$

$E_{\pi}^{\oplus} = 2\alpha + 4\beta$

$E_1 = \alpha + 2\beta$   $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(f_1 + f_2 + f_3)$

$E_2 = \alpha - \beta$   $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2f_2 - f_1 - f_3)$

$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_3)$

$N_1 = 2 \cdot \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$

$N_2 = 2 \cdot \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$

$N_3 = 2 \cdot \frac{1}{3} = \frac{2}{3}$

$Q_1 = Q_2 = Q_3 = +1/3$

$n_2 = 0$  — ↑  $\varphi_3$   $n_3 = 1$

$\varphi_1$  ↑  $n_1 = 2$

$N_4 = 2 \cdot \frac{1}{3} + 1 \cdot \frac{1}{2} = \frac{7}{6}$

$Q_1 = 1 - N_1 = -1/6$

$N_2 = 2 \cdot \frac{1}{3} + 0 = \frac{2}{3}$

$Q_2 = +1/3$

$N_3 = 2 \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{2} = \frac{7}{6}$

$Q_3 = -1/6$



Семинор 5 12.

(задача об атом.ц.)

$$\beta < 0 \Rightarrow \underbrace{\alpha + \sqrt{2}\beta}_{\epsilon_1} < \alpha < \underbrace{\alpha - \sqrt{2}\beta}_{\epsilon_3}$$

$$n_3 = 0 \text{ --- } \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$n_2 = 1 \text{ } \uparrow \text{ --- } \epsilon_2 = \alpha$$

$$n_1 = 2 \text{ } \uparrow \downarrow \text{ --- } \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_{\pi} = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}(f_1 + \sqrt{2}f_2 + f_3)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}(f_1 - \sqrt{2}f_2 + f_3)$$

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 - f_3)$$

Заряды на атомах

1) Нейтральный радикал

$$N_a = \sum_{i=1}^3 n_i |C_{ia}|^2$$

	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$n_1 \varphi_1^2$	$n_2 \varphi_2^2$	$n_3 \varphi_3^2$	$N_a$
1	$1/2$	$1/\sqrt{2}$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0	1
2	$\sqrt{2}/2$	0	$-\sqrt{2}/2$	1	0	0	1
3	$1/2$	$-1/\sqrt{2}$	$1/2$	$1/2$	$1/2$	0	1

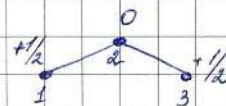
В катионе:

$$n_3 = 0 \text{ --- } \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$n_2 = 0 \text{ --- } \epsilon_2 = \alpha$$

$$n_1 = 2 \text{ } \uparrow \downarrow \text{ --- } \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

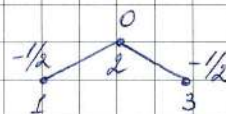
$$E_{\pi}^{\oplus} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$



$$N_a^{\oplus} : 1/2 ; 1 ; 1/2$$

В анионе:

$$E_{\pi}^{\ominus} = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$



Степенная плотность

Рассматриваем радикал с неспаренным электроном.

$$n_3 = 0 \text{ --- } \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$n_2 = 1 \text{ } \uparrow \text{ --- } \epsilon_2 = \alpha$$

$$n_1 = 2 \text{ } \uparrow \downarrow \text{ --- } \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$P_1 = |C_{21}|^2 = \frac{1}{2}$$

$$P_2 = |C_{22}|^2 = 0$$

$$P_3 = |C_{23}|^2 = \frac{1}{2}$$

анион

циклопропенил

$$\text{--- } \epsilon_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

$$\uparrow \text{ --- } \epsilon_2 = \alpha$$

$$\uparrow \downarrow \text{ --- } \epsilon_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$E_{\pi}^{\oplus} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_{\pi}^{\ominus} = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$E_{\pi}^{\circ} = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$$

$$\uparrow \text{ --- } \epsilon_{2,3} = \alpha + \beta$$

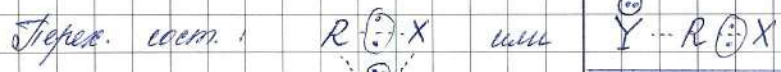
$$\uparrow \downarrow \text{ --- } \epsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_{\pi}^{\oplus} = 2\alpha + 4\beta$$

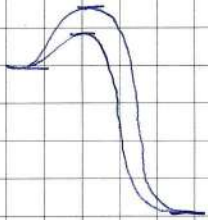
$$E_{\pi}^{\ominus} = 4\alpha + 2\beta$$

$$E_{\pi}^{\circ} = 3\alpha + 3\beta$$

Реакция  $S_N2$ :



не меняется стереохимия  
участвуют 4 электрона



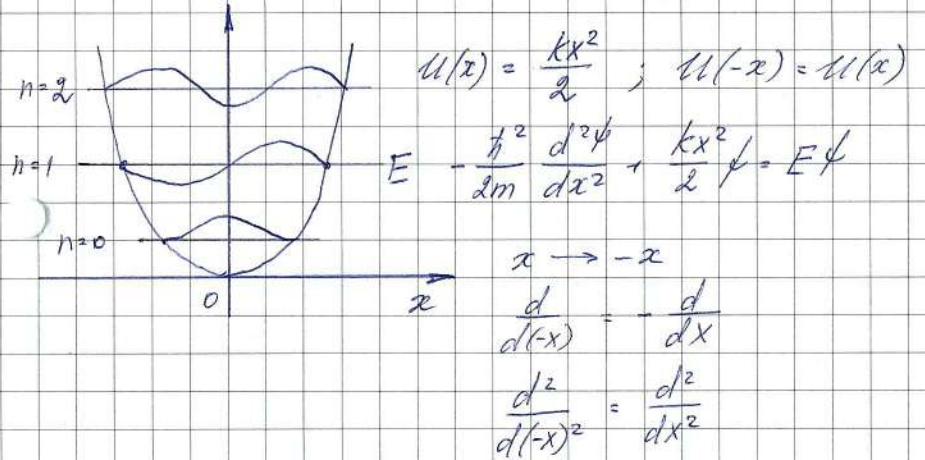
Реакция  $S_N1$ : чаще всего не наблюдается валь-денское обращение.



Саммюэр 13.

Теория саммюэри.

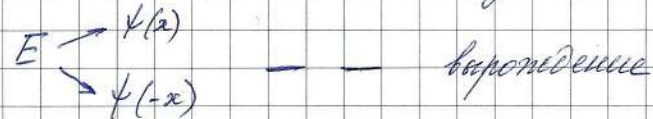
Абстрактный пример.



$\psi(x) \rightarrow \psi(-x) \Rightarrow$   
 $\Rightarrow$  если  $\psi(x)$  - решение, то и  $\psi(-x)$  - тоже решение (с той же энергией  $E$ ).

Возможны 2 случая:

1)  $\psi(x)$  и  $\psi(-x)$  - линейно независимы, то



2)  $\psi(x)$  и  $\psi(-x)$  - линейно зависимы, т.е.  $\psi(-x) = \lambda \psi(x)$ ,  
 то вырождения нет: const

$E \rightarrow -$

$$\psi_n(x) = c_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

$$x \rightarrow -x \Rightarrow \xi \rightarrow -\xi$$

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$$

Симметричные молекулы.

перестановочная

точечная

Вот 2 эквивалентные частицы

$$\psi(1,2) \quad i = (\vec{r}_i, \sigma_i)$$

$$\hat{P}_{12} \psi(1,2) = \psi(2,1)$$

$\hat{H}(1,2)$  - не меняется при перестановке 1-2.

$$\hat{H}(1,2) \psi(1,2) = E \psi(1,2)$$

$$\hat{P}_{12} [\hat{H}(1,2) \psi(1,2)] = \hat{P}_{12} [E \psi(1,2)]$$

$$\hat{H}(1,2) \hat{P}_{12} \psi(1,2) = E \hat{P}_{12} \psi(1,2), \text{ т.к. } \hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1).$$

$$\Rightarrow \begin{array}{c} \psi(1,2) \\ \hat{P}_{12} \psi(1,2) \end{array} \leftarrow E$$

Принцип Паули: функция должна быть антисимметрична, т.е.

$$\hat{P}_{12} \psi(1,2) = -\psi(1,2), \text{ если 1 и 2 - электроны, протоны и любые частицы с полуцелым спином (фермионы)}$$

Если частица с целым спином (бозоны), то

$$\hat{P}_{12} \psi(1,2) = +\psi(1,2) \text{ (пробовали принцип Паули)}$$

Пример перестановочной симметрии.

а)  $NH_3$

б)  $NH_2D$

в)  $CH_4$ ; г)  $C_2H_4$

1 ядро N

1 ядро N

3 экв. ядра H

2 ядра H

1 ядро D

} уже не эквивалентны!

Чис-во перестановок:

а)  $1! \cdot 3! = 6$  перестановок полев. ядер

б)  $1! \cdot 2! \cdot 1! = 2$

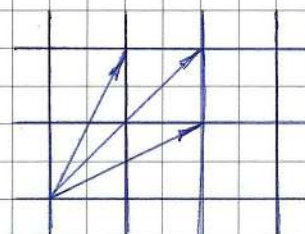
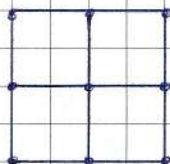
в)  $1! \cdot 4! = 24$

г)  $2! \cdot 4! = 48$

Точечная (пространственная) симметрия.

молекулы

кристаллов



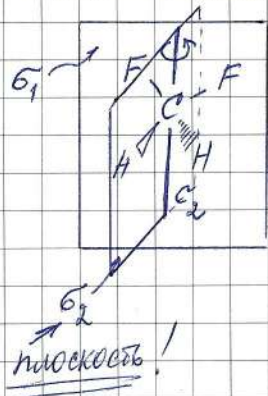
трансляция

Молекулы  $\Rightarrow$  точечная симметрия (повороты, отраже-

ныя, не коммутативны).

$CF_2Br_2$  — нет симметрии  
тривиальная симметрия:  $C_1 = \{E\}$

$C_2$  — точечная группа  
 $E$  — тождественная операция



ось  $C_2$  — ось второго порядка,  
можно поворачивать на  $\pi$  рад.

$C_{2v} = \{E, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2\}$   
↑ операции!

Умножение операций

$\hat{C}_2 \cdot \hat{C}_2 = E$ : повернем 2 раза вокруг оси 2<sup>го</sup> порядка  
и посмотрим, что получилось.

$E \cdot E = E$

$E \cdot \hat{C}_2 = \hat{C}_2$

$E \cdot \hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_1$

$E \cdot \hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_2$

$\hat{C}_2 \cdot \hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_2$

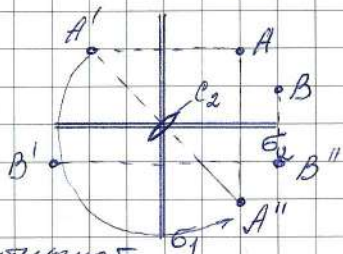
$\hat{C}_2 \cdot \hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_1$

$\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{\sigma}_2 = \hat{C}_2$

$\hat{\sigma}_1 \cdot \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_2$

$E$  — "единичный эл-т группы"

Смотрим сверху:



A — точка в ос-  
цах начальных

$\hat{\sigma}_1$  и  $\hat{C}_2$  коммутируют

Ф/г: перемешать в прямом и обр. порядке:

а)  $\hat{C}_2 \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_2 \hat{C}_2$

б)  $\hat{\sigma}_1 \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_2 \hat{\sigma}_1$

Семинар 5/14.

\* Расписание экзаменов — Степанов Н.Ф., 153А  
(можно узнать, на какой день назначен экзамен)

Дорожной экзамен — только 2-3 человека от груп-  
ты, по рекомендации преподавателя. Приемное Н.Ф.!

2 фиксированных дня + 1 резервный — зачет.  
(лучше приходить с уже представленными зачетами по  
экстракцион, т.е. принести журнал с результатами)

Разбор домашней задачи.

Ранее было выведено, что  $\hat{\sigma}_2 = \hat{\sigma}_1 \cdot \hat{C}_2$

$\hat{C}_2 \hat{\sigma}_2 = \hat{C}_2 \hat{\sigma}_1 \hat{C}_2 = \hat{C}_2 \hat{C}_2 \hat{\sigma}_1 = E \hat{\sigma}_1 = \hat{\sigma}_1$

$\hat{\sigma}_2 \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_1 \hat{C}_2 \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_1 E = \hat{\sigma}_1$

Представление группы  $C_{2v}$

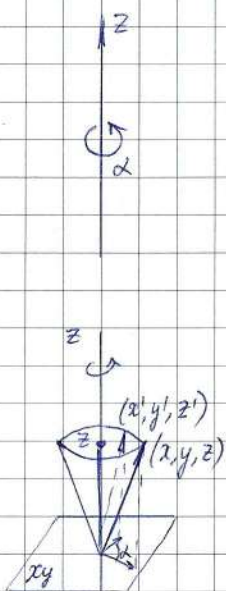
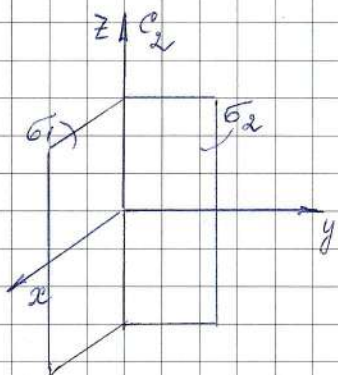
$\forall g \in C_{2v} \rightarrow L(g)$  — линейный оператор

$g_1 g_2 \rightarrow L(g_1) L(g_2)$

$\Rightarrow e \rightarrow L(e) = I$

$\vec{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}; Lx = y, L = \begin{matrix} & & \\ & & \\ & & \end{matrix}$

$C_{2V} = \{\hat{e}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2\}$



$\hat{e} \rightarrow L(\hat{e}) = \hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

$\hat{C}_2 \rightarrow L(\hat{C}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$

Вместо  $\alpha$  подставляем  $\pi$ , получим  $L(\hat{C}_2)$

$L(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; L(\hat{\sigma}_2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$L(\hat{C}_2 \hat{\sigma}_1) = L(\hat{C}_2) \cdot L(\hat{\sigma}_1) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Диагональные матрицы коммутируют между собой?

Приводимые и неприводимые представления.

$G = \{g\}$  - группа

$g \rightarrow L(g)$  - представление.

Докажем, что все матрицы

$L(g) = \begin{pmatrix} L_1(g) & 0 \\ 0 & L_2(g) \end{pmatrix}$  - блочно-диагональные матрицы

Тогда  $L(g)$  - приводимо, и имеем:

$L(g) = L_1(g) \oplus L_2(g)$

$L(g) = L_1(g) \oplus L_2(g) \oplus L_3(g)$

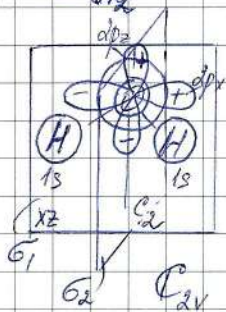
$C_{2V}$	$\hat{e}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_1$	$\hat{\sigma}_2$	таблица характеров группы	
$L_1$	1	1	1	-1		наблюдаем в матрицах
$L_2$	1	-1	-1	1		
$L_3$	1	1	1	1		
$L_4$	1	1	-1	-1	ортонормированы (произведение по строкам).	

$\hat{C}_2^2 = \hat{e}; \hat{\sigma}_1^2 = \hat{e}; \hat{\sigma}_2^2 = \hat{e}$

$\hat{\sigma}_1 \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_2$

В обозначениях Шенлисса:

- $L_1 \rightarrow B_1$
- $L_2 \rightarrow B_2$
- $L_3 \rightarrow A_1$  - попарно орбит. представимые (все одинаковы)
- $L_4 \rightarrow A_2$



$$\varphi_i = \sum_a C_{ai} f_a$$

$$1s(H_1), 1s(H_2)$$

$$2s(O), 2p_x(O), 2p_y(O), 2p_z(O)$$

Симметрия АО.

- $0 \quad 1s(O) \sim A_1$
- $2s(O) \sim A_1$
- $2p_x(O) \sim B_1$
- $2p_y(O) \sim B_2$
- $2p_z(O) \sim A_1$

$H_1, H_2$

- $\hat{G}_1, \hat{e} : 1s(H_1) \rightarrow 1s(H_1)$   
 $1s(H_2) \rightarrow 1s(H_2)$
- $\hat{G}_2, \hat{e}_2 : 1s(H_1) \rightarrow 1s(H_2)$   
 $1s(H_2) \rightarrow 1s(H_1)$

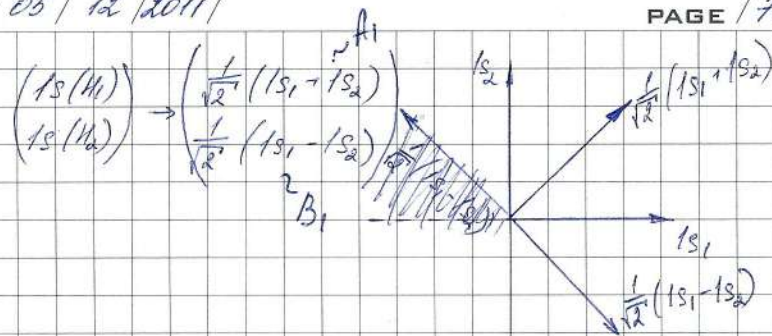
$$3A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$$

$$\begin{pmatrix} 1s(H_1) \\ 1s(H_2) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{matrix} \square & \square \\ \square & \square \end{matrix} \begin{pmatrix} 1s(H_1) \\ 1s(H_2) \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}, \hat{G}_1 \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}_2, \hat{G}_2 \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Сстроим как-то двумерное представление.



$$A_1 \oplus B_1$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{e}, \hat{G}_1 \quad \hat{e}_2, \hat{G}_2$$

$$\langle f_a | f_b \rangle = 0$$

если эти орбитали преобразуются по разным неприводимым представлениям.

$$\langle 1s(O) | 2p_x(O) \rangle = \int 1s_O(\vec{r}) \cdot 2p_x(\vec{r}) d\tau = 0$$

$$\text{Справедливо отбора: } \langle f_a | f_b \rangle = 0$$

Семшар 515.

12.12.2011г.

Определим точечную группу молекулы.

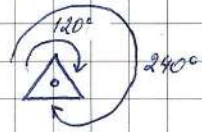
$$C_{2v} \{ \hat{e}, \hat{e}_2, \hat{G}_1, \hat{G}_2 \} \quad H_2O$$

обозначения Шенлисса

$C_n$  - поворотная ось n-ного порядка

$\hat{C}_n$  - операция поворота на угол

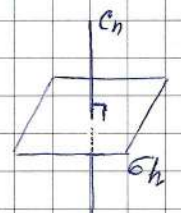
$$\frac{360^\circ}{n} = \frac{2\pi}{n}$$



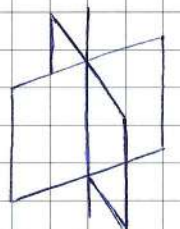
$$\hat{C}_3^{120^\circ}, \hat{C}_3^{240^\circ}, \hat{C}_3^{360^\circ} = \hat{E}$$

$$n: \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{C}_n^n = \hat{E}$$

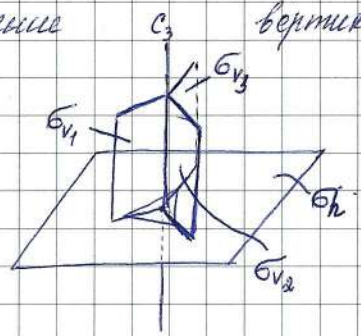
Плоскость зеркального отражения  $\hat{\sigma}$   
операция  $\hat{\sigma}$



горизонтальное  
присоединение

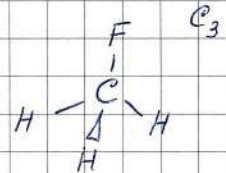
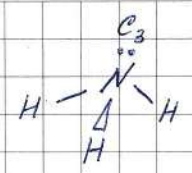


вертикальное

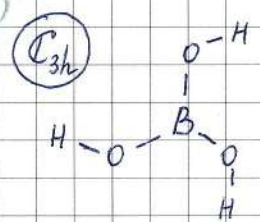


$$C_{nv} = \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \underbrace{\hat{\sigma}_{v1}, \dots, \hat{\sigma}_{vn}}_{n \text{ к. } C_{nv}} \} -$$

- пирамида с основанием в виде правильного n-угольника



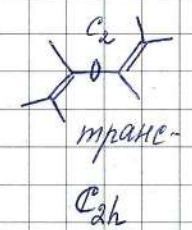
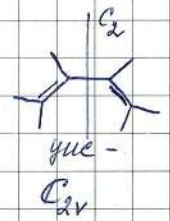
$$C_{nh} = \{ \hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{\sigma}_h, \hat{S}_n, \hat{S}_n^2, \dots, \hat{S}_n^{n-1} \}$$



проплер  
зеркальное поворот  
(поворот с отражением)

$$\hat{S}_n = \hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h = \hat{\sigma}_h \cdot \hat{C}_n$$

$$\hat{S}_n^2 = (\hat{S}_n \cdot \hat{S}_n) = (\hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h) \cdot (\hat{C}_n \cdot \hat{\sigma}_h) = \hat{C}_n^2 \cdot \hat{E}$$



Пример  $C_{2h} = \{ \hat{E}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_h, \hat{S}_2 = \hat{I} \}$  4 операции

$$\hat{S}_2 = \hat{C}_2 \cdot \hat{\sigma}_h = \begin{bmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & & & \\ & -1 & & \\ & & -1 & \\ & & & -1 \end{bmatrix} = \hat{I} \text{ инверсия}$$

$$C_2 = \hat{I}$$

$$C_{3h} = \{ \hat{e}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_h, \hat{S}_3, \hat{S}_3^{-1} = \hat{C}_3^2 \cdot \hat{\sigma}_h \}$$

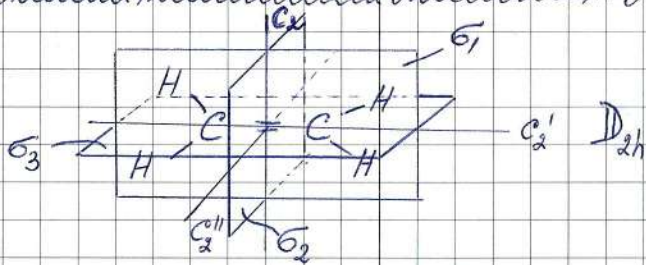
$$\hat{S}_3^{-1} = \hat{C}_3^2 \cdot \hat{\sigma}_h \neq \hat{S}_3^2$$

$$\hat{S}_3 \hat{S}_3^{-1} = (\hat{C}_3 \hat{\sigma}_h) (\hat{C}_3^2 \hat{\sigma}_h) = \hat{e}$$

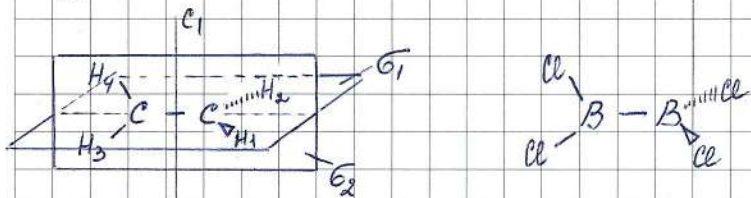
Диэдральные группы. Правильное n-угольное призма.

$D_{nh}, D_{nd}$

Пример.

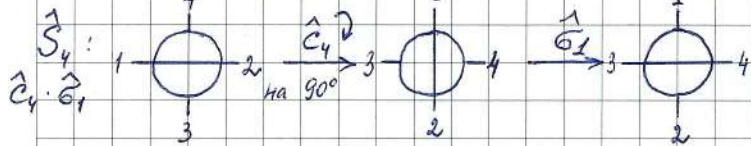
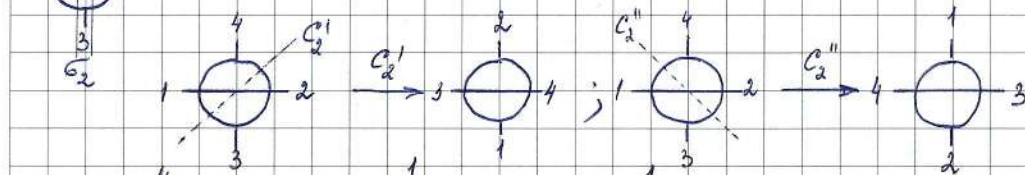


$$D_{2h} = \{ \hat{e}, \hat{C}_2, \hat{C}_2', \hat{C}_2'', \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3, \hat{i} \}$$



возбужд. состояние

$$\{ \hat{e}, \hat{C}_2, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_1, \hat{C}_2', \hat{C}_2'', \hat{S}_4 \} = D_{2d}$$



Семинар 518.

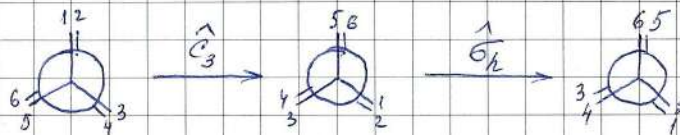
Разбор домашней работы.

$C_{2h}$

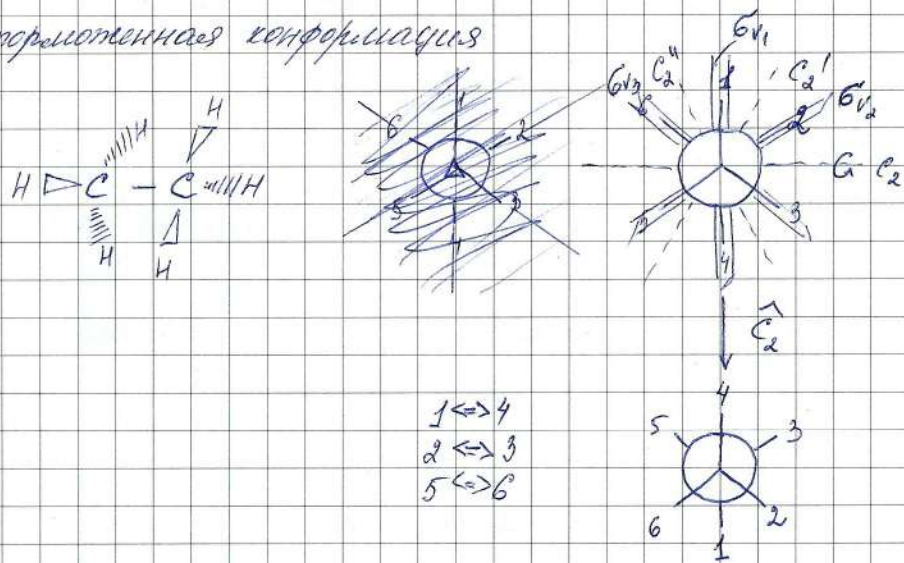
а) раскошенная конформация



$$D_{3h} = \{ \hat{e}, \hat{C}_3, \hat{C}_3^2, \hat{C}_2, \hat{C}_2', \hat{C}_2'', \hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}_{1v}, \hat{\sigma}_{2v}, \hat{\sigma}_{3v}, \hat{S}_3, \hat{S}_3^{-1} \}$$

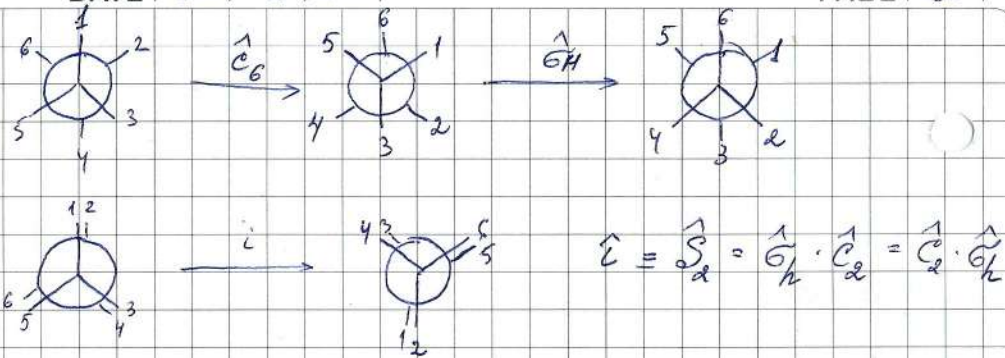


б) заторможенная конформация

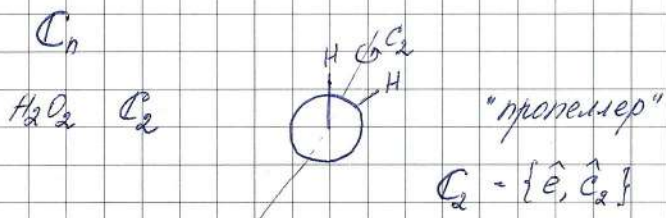


$$\begin{aligned} 1 &\leftrightarrow 4 \\ 2 &\leftrightarrow 3 \\ 5 &\leftrightarrow 6 \end{aligned}$$





- $C_{nv}$      $H_2O$ ;  $NH_3$ ; цис-бутандиен
- $C_{nh}$      $B(OH)_3$ ; транс-бутандиен
- $D_{nd}$      $B_2Cl_4$ ; заторможенный  $C_2H_6$ ; ↑
- $D_{nh}$      $C_2H_4$ ; заслоненный  $C_2H_6$ ; ферроцен ( $D_{5d}$ )



$C_s = \{\hat{e}, \hat{\sigma}\}$  этилен, паломство замещенной и паломки.

$C_i = \{\hat{e}, \hat{i}\}$  кристалл с центром инверсии.

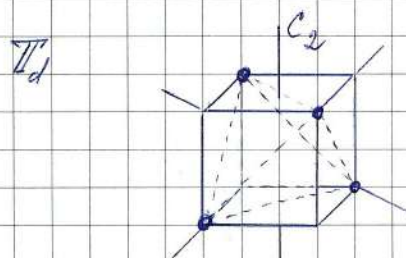
$C_1 = \{\hat{e}\}$

Высшие точечные группы:

1) тетраэдрические ( $T_d$ :  $CH_4$ )

- 2) октаэдрические (кубические) ( $O_h$ :  $SF_6, \dots$ )
- 3) икосаэдрические ( $I_h$ :  $C_{60}$ )

тела Платона

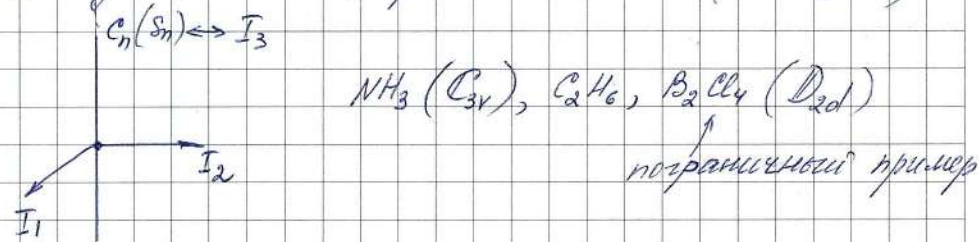


$\{\hat{e}, 4\hat{C}_3, 4\hat{C}_3^2, 3\hat{C}_2, 6\hat{\sigma}_d, 3\hat{S}_4, 3\hat{S}_6^{-1}\}$

Группа вращений

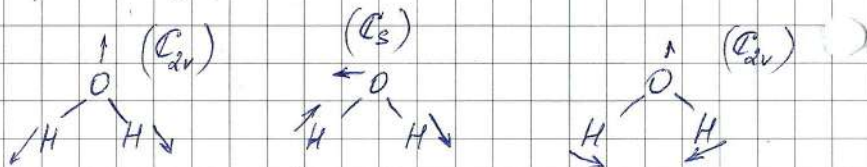
1) Если нет осей ( $C_n$  или  $S_n$ ),  $n \geq 3$ , то молекула - асимметричный вращок ( $I_1 \neq I_2 \neq I_3 \neq I_1$ ).  
 $H_2O_2, H_2O, C_2H_4$

2) Если есть ровно одна ось ( $C_n$  или  $S_n$ ),  $n \geq 3$ , то молекула - симметричный вращок ( $I_1 = I_2 \neq I_3$ )



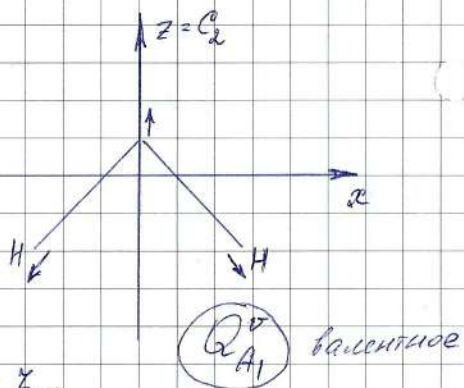
3) Если есть несколько осей ( $C_n$  или  $S_n$ ),  $n \geq 3$ , то молекула - сферический вращок ( $I_1 = I_2 = I_3$ )  
 (представители высших групп)

Симметрия нормальных колебаний



норм.: валент. симм.      валент. асимм. (аксимм.)      деформационное

C <sub>2v</sub>	e	C <sub>2</sub>	σ <sub>v1</sub>	σ <sub>v2</sub>
A <sub>1</sub>	1	1	1	1
A <sub>2</sub>	1	1	-1	-1
B <sub>1</sub>	1	-1	1	-1
B <sub>2</sub>	1	-1	-1	1



$\hat{\sigma}_{v1} Q = Q$   
 $\hat{\sigma}_{v2} Q = Q$

$\chi_1 = \chi_{OH1}$   
 $\chi_2 = \chi_{OH2}$   
 $Q_1 = c(\Delta\chi_1 + \Delta\chi_2)$   
 $\hat{C}_2 \Delta\chi_1 = \Delta\chi_2$   
 $\hat{C}_2 \Delta\chi_2 = \Delta\chi_1$   
 $\hat{C}_2 Q = Q$

