

И. Майер

Избранные главы квантовой химии

Доказательства теорем и вывод формул

Перевод с английского
канд. физ. мат. наук М. Б. Дарховского и
канд. физ. мат. наук А. М. Токмачева

под редакцией
д-ра физ. мат. наук А. Л. Чугреева

4-е издание, электронное



Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 530.145+541.1
ББК 17.8я73
М14

Майер И.

М14 Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул / И. Майер ; пер. с англ. — 4-е изд., электрон. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 387 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-93208-516-5

В учебном издании, написанном специалистом из Венгрии, рассмотрены основные результаты и точные утверждения квантовой химии с выводами и доказательствами. Приведены примеры использования квантово-химических утверждений при анализе конкретных систем.

Для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников в области теоретической химии, молекулярной физики и квантовой механики.

**УДК 530.145+541.1
ББК 17.8я73**

Деривативное издание на основе печатного аналога: Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул / И. Майер ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 384 с. : ил. — ISBN 5-94774-499-6.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

Copyright © Kluwer Academic
Publishers/Springer Science +
Business Media, 2003
© Перевод на русский язык,
Лаборатория знаний, 2015

ISBN 978-5-93208-516-5

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7
Предисловие	9
Глава 1. Гамильтониан Борна—Оппенгеймера	11
1. Отделение движения центра масс в квантовой механике	11
1.1. Переход от задачи двух тел к двум задачам одного тела .	11
1.2. Центр масс в квантовой механике	16
1.3. Свободные атомы и атомоподобные системы.....	20
2. Приближение Борна—Оппенгеймера	23
2.1. Вводные замечания	23
2.2. Разделение электронных и ядерных переменных по Борну—Оппенгеймеру	24
2.3. Почему разделение переменных по Борну—Оппенгеймеру не является точным	26
2.4. Приближенное разделение уравнений	27
2.5. Замечания по поводу разделения переменных по Борну—Оппенгеймеру	29
Библиографические заметки	30
Литература	31
Глава 2. Общие теоремы и принципы	32
1. Вариационный принцип	32
1.1. Среднее значение	32
1.2. Вариационный принцип для основного состояния	32
1.3. Вариационный принцип как эквивалент уравнения Шрёдингера. Полезная формулировка вариационного принципа	34
1.4. Неравенство Эккарта	36
1.5. Возбужденные состояния	37
2. Теорема Гельмана—Фейнмана	40
2.1. Дифференциальная теорема Гельмана—Фейнмана	40
2.2. Интегральная теорема Гельмана—Фейнмана	45
3. Теорема вириала в квантовой механике	47
3.1. Зависимость физической величины от времени	47
3.2. Теорема вириала	48
3.3. Масштабирование — связь с вариационным принципом ...	50
3.4. Теорема вириала в приближении Борна—Оппенгеймера ..	52

3.5. Теорема вириала и химическая связь	58
Библиографические заметки	59
Литература	61
Глава 3. Метод Ритца и ортогонализация по Лёвдину	63
1. Линейный вариационный метод (метод Ритца)	63
2. Симметричная ортогонализация по Лёвдину	71
2.1. Матрица $\mathbf{S}^{-1/2}$	71
2.2. Преобразование $\mathbf{S}^{-1/2}$	72
2.3. Лёвдиновский базис	73
2.4. Свойство экстремальности симметричной ортогонализации по Лёвдину	74
2.5. Ортогонализация по Лёвдину. Двумерный пример	78
3. Линейная независимость базиса и каноническая ортогонализация по Лёвдину	82
3.1. Собственные значения матрицы интегралов перекрывания. Мера линейной независимости базиса	82
3.2. Каноническая ортогонализация по Лёвдину	84
Библиографические заметки	87
Литература	88
Глава 4. Метод возмущений	90
1. Невырожденная теория возмущений Рэлея—Шрёдингера	90
1.1. Формулировка задачи	90
1.2. «Алгебраическое» разложение	93
1.3. Использование приведенной резольвенты в теории возмущений Рэлея—Шрёдингера	97
1.4. $2n + 1$ -Теорема Вигнера	102
1.4.1. Точность среднего значения энергии, вычисленного с волновой функцией n -го порядка теории возмущений	102
1.4.2. Вычисление точных поправок к энергии вплоть до порядка $2n + 1$ с использованием первых n поправок к волновой функции	104
1.4.3. Выражения для поправок к энергии $E^{(2n)}$ и $E^{(2n+1)}$	109
2. Вариационный метод и теория возмущений. Функционал Хиллерааса	110
3. Вырожденная теория возмущений Рэлея—Шрёдингера	115
4. Теория возмущений Бриллюэна—Вигнера	118
4.1. Проблема размерной согласованности	121
5. Размерная согласованность теории возмущений Рэлея—Шрёдингера	123
5.1. Формальное рассмотрение, основанное на свойствах степенного ряда	124
5.2. Размерная согласованность разложений в ряд теории возмущений	126

6. Метод разбиения по Лёвдину	139
Библиографические заметки	143
Литература	144
 Глава 5. Детерминантные волновые функции	146
1. Спин-орбитали	146
2. Многоэлектронные спиновые состояния	149
3. Детерминанты Слэтера	152
3.1. Двухэлектронные примеры	153
4. Оператор антисимметризации	155
4.1. Оператор антисимметризации как проекционный опера- тор	156
4.2. Коммутационные свойства оператора антисимметризации	160
4.3. Антисимметризация координат электронов в простран- ственно удаленных подсистемах	162
5. Инвариантность детерминантной волновой функции по отно- шению к «смешиванию» занятых орбиталей	165
6. Матричные элементы между детерминантными волновыми функциями: общие формулы Лёвдина для неортогональных ор- биталей	168
6.1. Перекрывание	168
6.1.1. Общий случай	168
6.1.2. Факторизация	169
6.1.3. Частный случай ортонормированных орбиталей (правила Слэтера)	172
6.2. Одноэлектронные операторы	174
6.2.1. Общий случай	174
6.2.2. Частный случай ортонормированных орбиталей (правила Слэтера)	176
6.3. Двухэлектронные операторы	178
6.3.1. Общий случай	178
6.3.2. Частный случай ортонормированных орбиталей (правила Слэтера)	180
7. Теорема парности Лёвдина и ее обобщение	183
7.1. Теорема парности Лёвдина	184
7.2. Расширенная теорема парности Карадакова	188
8. Теорема о существовании орбиталей специальной структуры .	191
8.1. Теорема существования	192
8.2. <i>A posteriori</i> определение	193
Библиографические заметки	195
Литература	196

Глава 6. Метод Хартри—Фока	197
1. Вариационный принцип для однодетерминантных волновых функций: теорема Бриллюэна	198
1.1. Теорема Бриллюэна для детерминанта, дающего абсолютный минимум энергии	199
1.2. Теорема Бриллюэна для детерминанта, имеющего стационарную энергию	200
1.3. Алгоритм для решения задачи Хартри—Фока, основанный на теореме Бриллюэна	202
2. Уравнения Хартри—Фока	203
2.1. Неограниченные по спину уравнения Хартри—Фока	203
2.2. Альтернативный вывод с использованием множителей Лагранжа	210
2.3. Альтернативный вывод с использованием специальных вариаций	214
3. Теорема Купманса	216
3.1. Орбитальные энергии и полная энергия	218
4. Метод ОХФ	222
4.1. Схемы ОХФ и НХФ	222
4.2. Симметрия и метод ОХФ	225
4.3. «Диссоциационная катастрофа» и различные варианты метода Хартри—Фока	227
4.4. Синглетные и триплетные возбуждения	234
5. Теория Хартри—Фока в конечном базисе	237
5.1. Уравнения Хартри—Фока—Рутана	237
5.2. Матрица Р	242
5.3. Пример использования проекционных операторов в методе ЛКАО. Уравнения НХФ для последовательной оптимизации орбиталей	244
5.4. Матрица Фока и энергия	247
6. Ограниченный метод Хартри—Фока для открытых оболочек ..	250
6.1. Уравнения ОХФО	252
6.2. Коэффициенты связи для некоторых систем с открытой оболочкой	256
7. Градиент энергии	258
Библиографические заметки	265
Литература	267
Глава 7. Анализ заселенностей	269
1. Анализ заселенностей по Малликену	270
1.1. Электронная плотность	270
1.2. Анализ заселенностей	273
2. Порядки связей и валентности	278
2.1. Индекс порядка связи	278
2.2. Индексы валентности	281
2.3. Обменная плотность и индекс порядка связи	284

2.4. Порядки связей в трехцентровых системах	290
Библиографические заметки	292
Литература	294
Глава 8. Электронная корреляция	295
1. Разложение КВ	295
2. Корреляционная энергия и теорема Несбета	297
3. Методы учета электронной корреляции	305
3.1. Метод КВ	305
3.2. Методы МК ССП	308
3.3. Методы многочастичной теории возмущений или теории возмущений Меллера—Плессета	310
3.4. Метод связанных кластеров	316
Библиографические заметки	327
Литература	329
Глава 9. Разное	331
1. Разложение по степеням $1/Z$	331
2. Граничные условия для волновой функции в точках сингулярности потенциала	333
2.1. Сингулярность потенциала взаимодействия электрона с ядром	333
2.2. Сингулярность потенциала электрон-электронного взаимодействия	336
3. Асимптотическое поведение волновой функции на больших расстояниях	337
4. Базисные функции: теорема о произведении гауссовых функций	338
5. Проблема преобразования интегралов	341
Библиографические заметки	342
Литература	343
Дополнение редактора перевода	345
Приложения	353
П1. Отделение движения центра масс в классической механике ...	353
П2. Переход от задачи двух тел к двум задачам одного тела в классической механике	354
П3. Аналогия между дифференциалами и вариациями	356
П4. Теорема Эйлера об однородных функциях	356
П5. Теорема вириала в классической механике	357
П5.1. Среднее полной производной физической величины по времени при финитном движении	357
П5.2. Теорема вириала	358
П6. Электронное уравнение Шрёдингера в атомных единицах	359
П7. «Бра-кет» формализм	359
П7.1. «Бра»- и «кет»-векторы Дирака	359
П7.2. Аналогия с матричным формализмом	361

П7.3. Неортогональный базис	362
П7.4. Пример использования бра-кет формализма: гипервири- альная теорема	363
П7.5. Проекционные операторы	363
П7.6. Разложение единицы	365
П7.7. Спектральное разложение эрмитовых операторов	366
П7.8. Неэрмитовы операторы — биортогональные наборы функций	366
П7.9. След проекционного оператора	367
П8. Сводка формул теории возмущений Рэлея—Шрёдингера (невы- рожденный случай)	368
П9. Прямое произведение матриц	369
П10. Перестановки	371
П11. Алгоритм ортогонализации	372
Предметный указатель	374