

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

Химико-технологический факультет
Кафедра физической химии

Н.П. Русакова

Квантовая механика и квантовая химия

Часть 2

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для химиков

Тверь 2026

УДК 530.145+544.18(075.8)

ББК В314я73-1

Р 88

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор
Тверского государственного университета
В.Г. Алексеев;

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)
П.В. Комаров

Русакова Н.П.

Квантовая механика и квантовая химия. Часть 2. Квантовая химия:
учебное пособие для студентов химико-технологического факультета ТвГУ
/ Н.П. Русакова. – Тверь: Тверской государственный университет, 2026. –
110 с.

ISBN 978-5-7609-2145-1

ISBN 978-5-7609-2147-5

Квантовая механика и квантовая химия является самостоятельным разделом физической химии. Учебное пособие отражает содержание читаемой студентам химикам дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия» и является вспомогательным при самостоятельной работе. Служит для подготовки к экзамену. Оно посвящено изложению основных понятий квантовой химии, ее приближениям, используемым для расчета химических соединений, кристаллов и реакций. Данное пособие предназначено для студентов направлений и специальностей третьего курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

*На основании решения учебно-методического совета ТвГУ присвоить
учебному изданию Русаковой Н.П. «Квантовая механика и квантовая химия.
Часть 2. Квантовая химия» гриф учебно-методического совета ТвГУ:
«Рекомендовано учебно-методическим советом ТвГУ
(протокол заседания № 4 от 10 июня 2026 г.)»*

ISBN 978-5-7609-2145-1

ISBN 978-5-7609-2147-5

Оглавление

Пояснительная записка.....	5
Введение.....	7
Список обозначений	8
Квантовая механика простых систем. Основные модели.....	10
Одномерная потенциальная яма с отвесными стенками бесконечной высоты (ящик)	11
Трехмерный потенциальный ящик с непроницаемыми стенками	15
Туннельный эффект	16
Использование туннельного эффекта	18
Квантовый гармонический осциллятор	20
Квантовый ротатор	25
Водородоподобный атом.....	28
Основные приближения квантовой химии.....	35
Приближение Борна-Оппенгеймера	36
Одноэлектронное приближение	40
Приближение МО ЛКАО	45
Методы квантовой молекулярной динамики	50
Неэмпирические методы квантовой химии.....	53

Полуэмпирические методы квантовой химии.	60
Метод CNDO	61
Метод INDO.....	62
Методы MINDO	64
Метод MNDO	65
Метод AM1	66
Метод PM3, PM5, PM6, PM 7 и PM7-MD	67
DFT-теория	69
Функционал B3LYP	74
Функционалы ω B97 и ω B97X.....	75
Функционал M06.....	76
Темы работ практикума.....	77
Вопросы для самоподготовки ко второй модульной работе:.....	79
Вопросы по квантовой химии в списке вопросов для подготовки к экзамену:	83
Вопросы студентов и ответы на них:	88
Список литературы	108

Пояснительная записка

Учебное пособие «Квантовая механика и квантовая химия. Часть 2. Квантовая химия» предназначено для обучающихся третьего курса химико-технологического факультета по направлениям подготовки 04.03.01 Химия и 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Учебное пособие является вспомогательным при самостоятельной работе и подготовке к экзамену в рамках изучения дисциплины «Квантовая механика и квантовая химия», которая входит в обязательную часть учебного плана. Пособие посвящено изложению основных понятий квантовой химии, ее приближениям, используемым для расчета химических соединений, кристаллов и реакций.

Практические знания по дисциплине направлены на формирование общепрофессиональных компетенций:

ОПК-3 Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием с использованием современной вычислительной техники (ОПК-3.1 Применяет теоретические и полуэмпирические модели при решении задач химической направленности; ОПК-3.2 Использует стандартное программное обеспечение при решении задач химической направленности).

ОПК-4 Способен планировать работы химической направленности, обрабатывать и интерпретировать полученные результаты с использованием теоретических знаний и практических навыков решения математических и физических задач (ОПК-4.1 Использует базовые знания в области математики и физики при планировании работ химической направленности).

ОПК-5 Способен понимать принципы работы современных информационных технологий и использовать их для решения задач профессиональной деятельности (ОПК-5.1 Использует современные IT-

технологии при сборе, анализе, обработке и представлении информации химического профиля).

ОПК-6 Способен представлять результаты своей работы в устной и письменной форме в соответствии с нормами и правилами, принятыми в профессиональном сообществе (ОПК-6.1 Представляет результаты работы в виде отчета по стандартной форме на русском языке; ОПК-6.4 Готовит презентацию по теме работы и представляет ее на русском и английском языках).

Введение

Вторая часть пособия является изложением основных приближений, используемых в квантовой химии. Рассматривает особенности методов исследования в теоретической химии, их разделение и выделяет наиболее популярные.

В конце пособия размещен список тем практических работ, особенности их оформления, список вопросов для самостоятельной подготовки к контрольной работе по темам раздела. В пункте «вопросы студентов и ответы на них», собраны пояснения к вопросам, наиболее часто возникающим у слушателей курса. При подготовке текста ответов был использован видео и аудио материал докладов доктора физико-математических наук Туровцева В.В. на Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика».

Раздел «Темы работ практикума» включает в себя только краткое содержание тем, без предоставления теоретического материала к его усвоению. Теоретический материал по каждой теме практикума подбирается, читается и рекомендуется к изучению преподавателем, обеспечивающим выполнение практикума. В связи с этим точка зрения автора пособия в распределении тем практикума может несколько отличаться от предлагаемой в его выполнении.

Для совершенного овладения общим математическим аппаратом и терминологией обучающимся необходимо обратиться к классическим учебникам, приведенным в разделе список литературы.

Список обозначений

$s-, p-, d-, f -$	орбитали, функции состояния электронов
$\psi(x), \psi(x, t)$	волновая функция по координате, по координате и времени
U	потенциальная энергия
T	кинетическая энергия
$\hat{H}$	оператор электронной энергии Гамильтона (гамильтониан)
∇	векторный оператор градиента
Δ	оператор Лапласа (лапласиан)
$\hbar$	приведенная планковская константа (постоянная планка)
m_e	масса электрона
η	колебательная константа
ν	колебательное квантовое число
ω	частота электромагнитного импульса (собственная частота осциллятора)
r_e	равновесное расстояние между ядрами
$h\nu$	квант (порция) энергии
L	орбитальный момент
$\hat{L}_z$	оператор проекции момента на соответствующую координатную ось
I	момент инерции
ξ	волновые функции электрона в модели квантовый ротатор
Z	порядковый номер химического элемента
e^2	заряд электрона
ε_0	диэлектрическая константа
μ	приведенная масса атома
$R(r)$	радиальная часть волновой функции частицы
$\Theta(\theta), \Phi(\varphi)$	угловые части волновой функции частицы
χ_i	одноэлектронная волновая функция (орбиталь)

$\hat{h}_i$	одночастичный (одноэлектронный) гамильтониан
$\varphi_i(\sigma_i)$	канонические орбитали Хартри-Фока
$\varphi_i(r)$	молекулярная орбиталь Рутаана-Холла
$\chi_\mu(r)$	атомная орбиталь Рутаана-Холла
$c_{i\mu}$	коэффициент разложения
$F_{\mu\nu}$	элементы детерминанта Фока (фокиан) $\hat{F}$
$S_{\mu\nu}$	интеграл перекрывания атомных орбиталей χ_μ и χ_ν
$P_{\mu\nu}$	элементы матрицы плотности (зарядов и порядков связей)
X_{nlm}	орбитали слейтеровского типа – СТО (STO, slater-type orbitals)
G^{**}	использование поляризационных функций
++	использование диффузных функций
$\rho(r)$	электронная плотность
$G[\rho]$	функционал электронной плотности

Квантовая механика простых систем. Основные модели.

Самой простой квантовой системой является система частиц атома водорода – ядра и его электрона. Свойства такой системы (основное состояние, возбужденное) обуславливает распределение электрона вокруг ядра и собственного центра. Оно характеризуется угловым и магнитным моментами, а также квантовыми числами и типом волновой функции (s -, p -, d –орбиталью). Уравнение Шредингера определяет полную энергию атома водорода.

Атом водорода легко переходит в возбужденное состояние и его единственный электрон, поглощая энергию, перемещается на вышележащие орбитали. При этом распределение электрона осуществляется дальше от ядра, нежели значение боровского радиуса, его энергия, орбитальный момент меняются, и функция состояния так же

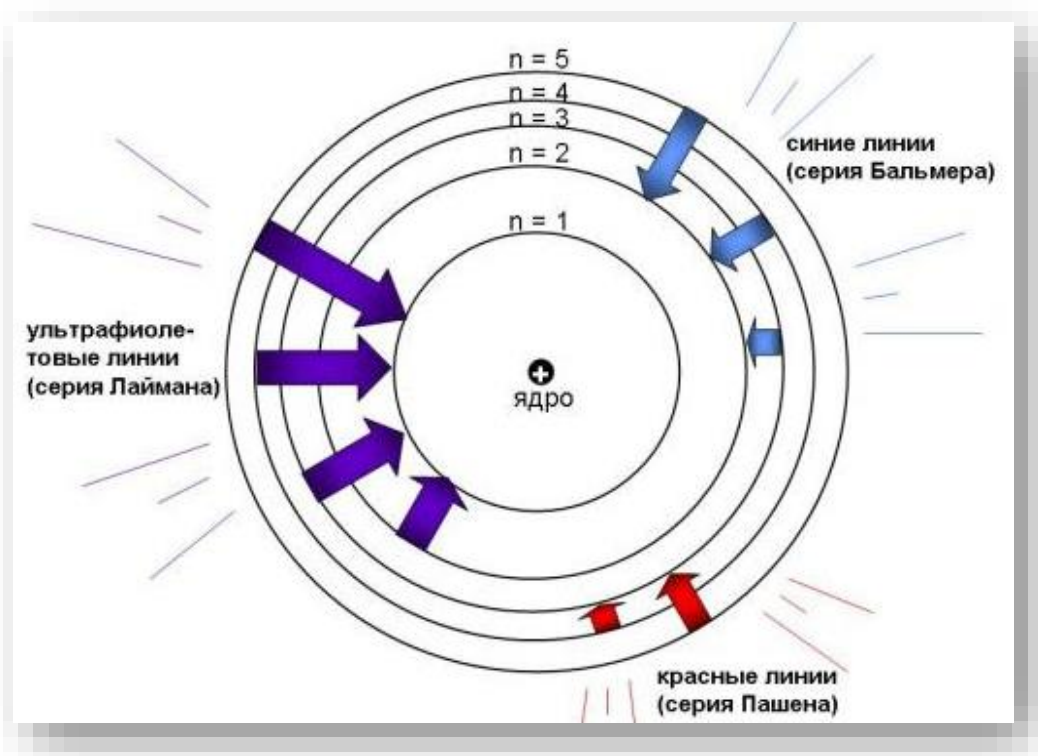


Рис. 1:

Электронные переходы в возбужденном атоме водорода на нижележащий уровень и тип излучения

претерпевает изменения: s –состояние преобразуется в p – функцию

внешних оболочек, которая при дальнейшем энергетическом возбуждении может стать s – или d – состоянием уровней выше. Активно происходят и обратные переходы с выделением квантов электромагнитной энергии (Рис. 1).

Электронные переходы в отдельных случаях можно увидеть (это обратные переходы на второй уровень), испускаемые при этом кванты электромагнитного излучения относятся по типу излучения к серии Бальмера, так называемым синим линиям. А вот переходы на первую оболочку (серия Лаймана) и третью (серия Пашена) фиксируют только приборы – ультрафиолетовые и красные линии соответственно.

Чтобы рассмотреть изменение этих электронных состояний существует ряд квантовых моделей, которые показывают трансформацию волновых функций электронов. К основным моделям относят потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, квантовый осциллятор и квантовый ротатор.

Одномерная потенциальная яма с отвесными стенками бесконечной высоты (ящик)

Состояние электрона в объеме атома водорода имеет ряд ограничений. В химически целой квантовой системе связанный электрон не может находиться в двух местах: на ядре и за пределами пространства, описываемого его волновой функцией (атомной орбиталью). Чтобы электрон оказался в этих областях пространства должно произойти изменение его потенциальной энергии равное бесконечному значению ($U =$

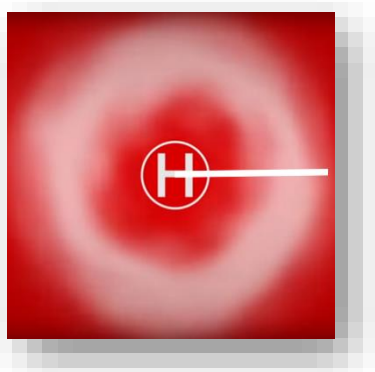
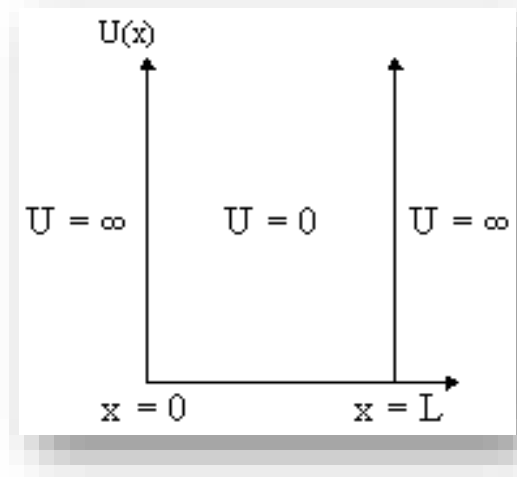


Рис. 2:
Выделение одномерного
потенциального ящика

∞). При перемещении внутри атома водорода изменений в потенциальной энергии частицы не происходит ($U = 0$). Выделив в объеме атома плоскость и взяв направление от ядра (центра координат) к внешнему краю атома (Рис. 2) получаем модель, описывающую распределение в пространстве электронной плотности квантовой частицы (электрона) – *одномерный потенциальный ящик с непроницаемыми стенками*. Вероятность распределения электрона позволяет найти его в любой момент времени в пределах луча (x) этого направления от начала координат (0) до значения L (Рис. 3).



Состояние электрона описывает точная волновая функция, которая является решением уравнения Шредингера. Гамильтониан этой модели:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x).$$

Рис. 3:
Одномерный потенциальный ящик

Изменение потенциальной энергии электрона – $U(x)$ будет определяться его координатами: внутри одномерного ящика при $0 < x < L$ величина $U(x) = 0$, а снаружи при $x > L$, $x < 0$ значение $U(x) = \infty$. За стенками потенциального ящика вероятность обнаружить электрон равна нулю, поэтому при $x > L$, $x < 0$ его функция состояния $\psi(x) = 0$. Уравнение Шредингера будет описывать частицу внутри потенциальной ямы $0 < x < L$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x).$$

Его решения – волновые функции для электрона в этом ящике будут иметь вид:

$$\psi(x) = N \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right),$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – главное квантовое число, N – нормировочный множитель:

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}},$$

тогда:

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right).$$

Подставляем решение $\psi(x)$ в уравнение Шредингера и получаем значение E для электрона в атоме водорода:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \right) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\pi^2 n^2}{L^2} = E.$$

Чтобы уйти от величины π заменим $\hbar$ на постоянную Планка - h выразив ее из $\hbar = h/2\pi$. Получаем энергию уровня равную:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}.$$

С учетом возможных значений квантового числа n получаем квантование энергии уровней:

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2}, \quad E_2 = \frac{4h^2}{8m_e L^2} = 4E_1, \quad E_3 = \frac{9h^2}{8m_e L^2} = 9E_1 \quad \text{и т. д.}$$

Функция состояния квантовой частицы тоже зависит от n :

$$\psi(x)_1 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L}x\right), \quad \psi(x)_2 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right),$$

$$\psi(x)_3 = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right).$$

Модель описания состояний электрона «потенциальный ящик с бесконечно высокими непроницаемыми стенками» подразумевает наличие стационарных состояний, каждое из которых описывается собственной

волновой функцией, а решением уравнения Шредингера являются дискретные значения энергии, кратные величине первого состояния E_1 на 4, 9, 16 и т.д. (n^2) Рис. 4, 5.

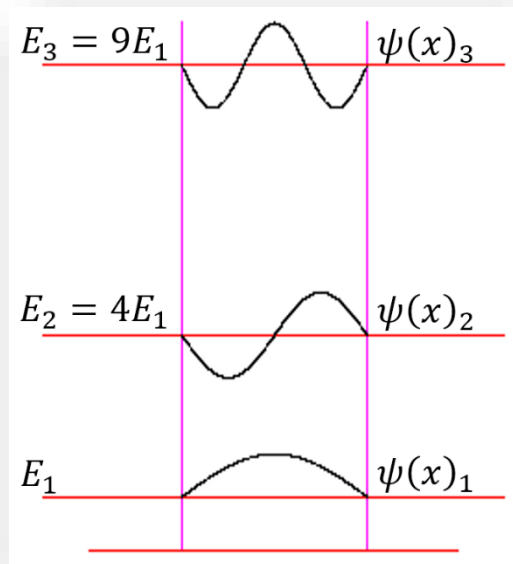


Рис. 4:
Функции состояния частицы в
одномерном потенциальном ящике

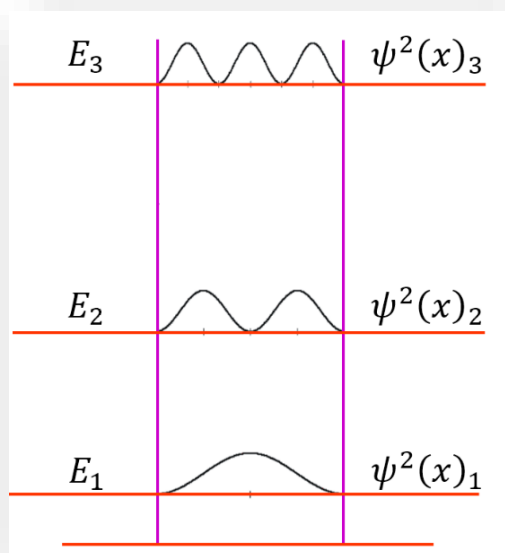


Рис. 5:
Квадрат функции состояния частицы в
одномерном потенциальном ящике

Величина E_1 – это *минимальное значение энергии частицы основного состояния (нулевая энергия)*. Таким образом, разница в энергии соседних состояний с $n = 1$ и $n = 2$ составляет $3E_1$, между $n = 2$ и $n = 3$ – она равна $5E_1$, между $n = 3$ и $n = 4$ составляет $7E_1$ и т.д. Выразить энергию перехода из состояния с главным квантовым числом n в состояние $n + 1$ можно по формуле:

$$\Delta E = (2n + 1)E_1.$$

Одновременно энергия состояния ($n + 1$), лежащего выше, вычисляется с помощью:

$$E_{n+1} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n + 1)^2.$$

Внутри потенциального ящика полная энергия частицы в основном состоянии E_1 (кинетическая энергия) минимальна – не равна нулю. Это означает, что физически частица находится в непрерывном движении, и, следовательно, классическое понятие траектории к ней не применимо.

Трехмерный потенциальный ящик с непроницаемыми стенками

Одномерный потенциальный ящик с бесконечно толстыми стенками – это самая простая модель, позволяющая найти волновую функцию квантовой частицы только по одной координате x на расстоянии L от ядра. Векторный оператор Лапласа кинетической энергии в этом случае не полный, в виду отсутствия переменных по координатам y и z :

$$\nabla \cdot \nabla = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad \text{так как:} \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial^2}{\partial z^2} = 0.$$

Усложнение модели до двухмерного потенциального ящика происходит введением дополнительной степени свободы посредством введения второй координаты и дополнением лапласиана вторым слагаемым:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}.$$

В трехмерной модели прибавляется еще одна степень свободы (x, y, z) и распределение электрона ограничивается внутренним пространством

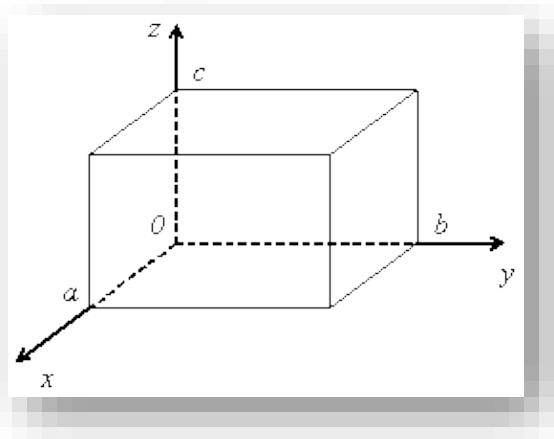


Рис. 6:
Трехмерный потенциальный ящик

ящика -шестью стенками в координатах a, b, c (Рис. 6). Внутри потенциального ящика выполняется условие $U(x, y, z) = 0$, за его стенками $U(x, y, z) = \infty$. За пределами ящика волновая функция частицы не существует, внутри ящика она ограничена условиями существования частицы:

$$\begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases}.$$

Уравнение Шредингера для этой модели содержит полный лапласиан:

$$\hat{H}\psi(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta\psi(x, y, z) \equiv E\psi(x, y, z).$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi(x, y, z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi(x, y, z)\right) \equiv E\psi(x, y, z).$$

Функция состояния $\psi(x, y, z)$ зависит от главного квантового числа n и для трехмерного пространства потенциального ящика имеет вид:

$$\psi(n_x, n_y, n_z) = \sqrt{\frac{8}{a \cdot b \cdot c}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{b} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{c} z\right),$$

где n_x, n_y, n_z – главные квантовые числа направлений

Применяем оператор Лапласа на $\psi(n_x, n_y, n_z)$, составляем гамильтониан, переходя от постоянной Дирака к планковской константе, и находим значение энергии по трем направлениям ящика:

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = \frac{\hbar^2}{8m_e} \frac{n_x^2}{a^2} + \frac{\hbar^2}{8m_e} \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{\hbar^2}{8m_e} \frac{n_z^2}{c^2},$$

$$E(n_x, n_y, n_z) = E_x + E_y + E_z.$$

Несмотря на более сложную форму $\psi(n_x, n_y, n_z)$ переход электрона в вышележащие состояния, как и в случае одномерного ящика, будет сопровождаться изменением E_x, E_y, E_z на $E_{n+1} = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (n+1)^2$.

Туннельный эффект

Модель потенциального ящика может описывать частично проницаемые стенки. Это могут быть достаточно узкие потенциальные барьеры бесконечной высоты. *Потенциальным барьером* называется область пространства, разделяющая две области с одинаковыми или

различающимися потенциальными энергиями. Потенциальный барьер обладает параметром – *высотой* - значением энергии, необходимым для его преодоления. Высота может быть конечной, но при этом для частицы потенциальный барьер может являться непреодолимым.

Другой критерий - *ширина* барьера (потенциальной стенки) – расстояние, которое надо преодолеть электрону, чтобы его функция состояния была слева и справа от высокоэнергетической области. Если мы считаем стенку бесконечной ширины, та такой потенциальный барьер

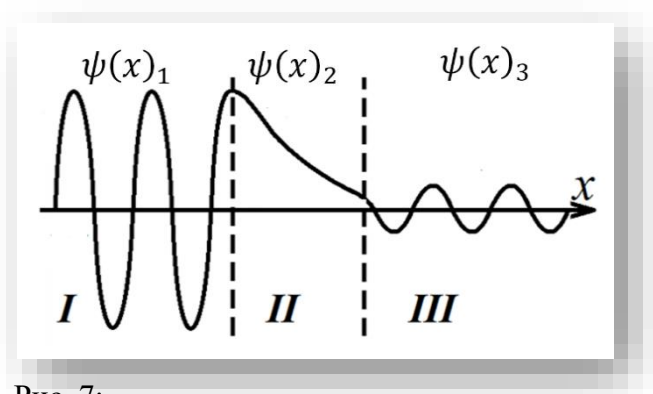


Рис. 7:
Функция состояния до (I), после (III) и в области потенциального барьера (II).

непреодолим. Однако встречаются и достаточно тонкие, чтобы функция состояния квантовой частицы находилась вне пределов рассматриваемого ящика (в другой области пространства) (Рис. 7).

Полная энергия туннелирующей частицы меньше высоты потенциального барьера, поэтому преодолеть его «сверху» частица не может, - она проходит сквозь него (как по туннелю). Прохождение квантовой частицы сквозь классически запрещенную область называется – *туннельным эффектом* или *туннелированием*.

На Рис. 7 показаны три области с разной потенциальной энергией, из которых I и III – разрешенные для квантовой частицы, а II – область с высокой потенциальной энергией является запрещенной, но не очень широкой. В классическом физическом опыте материальная точка с энергией меньше, чем необходима для преодоления высоты барьера, ударившись о зону II отразилась бы от стенки, а с энергией выше – перескочила бы. Квантовая частица ведет себя по другому – она туннелирует из области I через II в III, и для нее запрещенная зона не является непреодолимой по

ширине. Функция состояния частицы при туннелировании обнаруживается во всех областях.

$$\psi(x)_I \neq \psi(x)_{II} \neq \psi(x)_{III}.$$

Одновременно существуют две вероятности - вероятность отражения частицы от потенциального барьера и туннелирования сквозь него. Суммарная вероятность прохождения частицы через барьер и отражения равна *единице*. При потоке частиц: часть туннелируется, а часть отражается.

Вероятность обнаружения частицы справа и слева от потенциального барьера уменьшается с увеличением ширины, высоты барьера или с увеличением массы частицы. Так для частиц с массой $m = 10^{-6}$ г и энергией $E = 0,99$ эрг барьер высотой $U = 1$ эрг и шириной $a = 10^{-3}$ см имеет коэффициент пропускания D :

$$D \sim \exp(-2,7 \cdot 10^{20}).$$

Такая малая величина D делает этот энергетический барьер абсолютно непроницаемым для частицы с $m = 10^{-6}$ г. И пример частицы с очень малой массой – электрона ($m = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г): для него потенциальный барьер высотой $U = 1,6 \cdot 10^{-12}$ эрг и шириной $a = 2 \text{ \AA} = 2 \cdot 10^{-8}$ см имеет коэффициент пропускания $D \sim 0,13$. А это уже вполне наблюдаемое явление

Использование туннельного эффекта

Туннельный эффект – это хорошо наблюдаемое и изученное явление. Оно объясняет свойства контактного слоя в полупроводниках, особенности протекания α -распада, холодной эмиссии электронов, и т.д. Это квантовое свойство заложено в принцип работы сканирующего туннельного микроскопа, позволяющего проводить измерения расстояний на нанообъектах с высокой точностью.

[illegible]

Схема работы туннельного микроскопа: a – качественная схема (d – зазор между иглой и образцом – потенциальный барьер); b – проводящий образец и игла, как потенциальные ямы для электронов (A_1 – работа выхода электрона из иглы, A_2 – работа выхода электрона из образца); c – то же после приложения к игле положительного потенциала – V (происходит понижение уровней электронов в игле на eV). Штриховая стрелка от кружка показывает туннелирование электрона из образца в иглу, началом отсчета энергии электрона ($E = 0$) выбран уровень Ферми образца.

от 3 мВ до 4 В. При измерении работает цепь обратной связи, которая поддерживает постоянное значение туннельного тока, изменяя расстояние от иглы до образца. Запись данного сигнала формирует рельеф поверхности образца (Рис. 8).

Разрешение сканирующего туннельного микроскопа составляет доли ангстрема вглубь вещества и единицы ангстремов вдоль поверхности. Такие расстояния соизмеримы с межатомными расстояниями в жидкой фазе или кристаллической. А использование туннелирования в таких условиях позволяет получить качественный и надежный результат. Поэтому, микроскоп активно используется для наблюдения и реконструкции атомно-молекулярной структуры вещества, изучения адсорбции, исследования полупроводников и сверхпроводящих веществ, и т.д.

Квантовый гармонический осциллятор

Классическое понятие гармонического осциллятора – это модель движения материального тела (точки), на которое в положении равновесия не оказывают действие внешние силы, однако смещение тела из равновесия сопровождается действием на него возвращающей силы F , пропорциональной смещению x . Классический осциллятор описывает движение не заряженных частиц, поскольку стационарными будут любые допустимые состояния. У частиц с зарядом в классическом случае не может быть стационарных состояний, так как после того, как частица испустит электромагнитную волну она остановится.

Заряженные квантовые частицы, например, электроны, описывает модель ***квантового гармонического осциллятора*** или *потенциальной ямы с постепенно расширяющимися пологими стенками* – решается задача о поведении частицы в потенциальной яме параболической формы (Рис. 9).

Состояния квантового осциллятора описывают функции – $\psi(x, t)$. Точные $\psi(x, t)$ являются решением уравнения Шредингера. В этой квантовой модели уравнение Шредингера и его $\psi(x, t)$ преобразовываются в уравнение Эрмита и его решения функции – полиномы Эрмита. Последние дают дискретный набор колебательного квантового числа ν , $\nu = 0, 1, 2, \dots, \infty$ (Рис. 10)

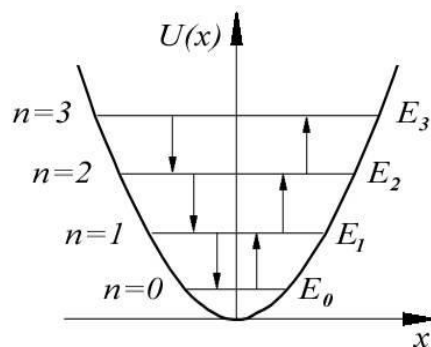


Рис. 9:
Энергетические уровни потенциальной ямы с постепенно расширяющимися пологими стенками

Колебательное квантовое число ν позволяет рассчитать энергию соответствующего стационарного состояния:

$$E_\nu = \eta\omega \left(\nu + \frac{1}{2} \right),$$

где $\eta \approx \hbar$ – колебательная константа, ν – колебательное квантовое число, ω – частота электромагнитного импульса (собственная частота осциллятора). Энергия квантуется и линейно растет с увеличением ν , поэтому расстояния между энергетическими уровнями одинаковы – *эквидистантны*.

На квантовый гармонический осциллятор можно воздействовать извне, в этом случае равновесная система переходит с более низкого на более высокий уровень энергии, а расстояние между соседними уровнями равно:

$$\Delta E \equiv E_{\nu+1} - E_\nu = \eta\omega.$$

Частота кванта $\omega_{\text{квант}}$, которым воздействуют на систему для перевода ее с нижнего уровня на верхний равна собственной частоте осциллятора ω . Таким образом, квантовый гармонический осциллятор реагирует только на кванты резонансной частоты.

Разные стационарные состояния осциллятора описывают различные по виду волновые функции (Рис. 10). Отличаются $\psi(x, t)$ количеством узлов (точек вдоль стоячей волны, где волна имеет минимальную амплитуду), число которых равно значению ν .

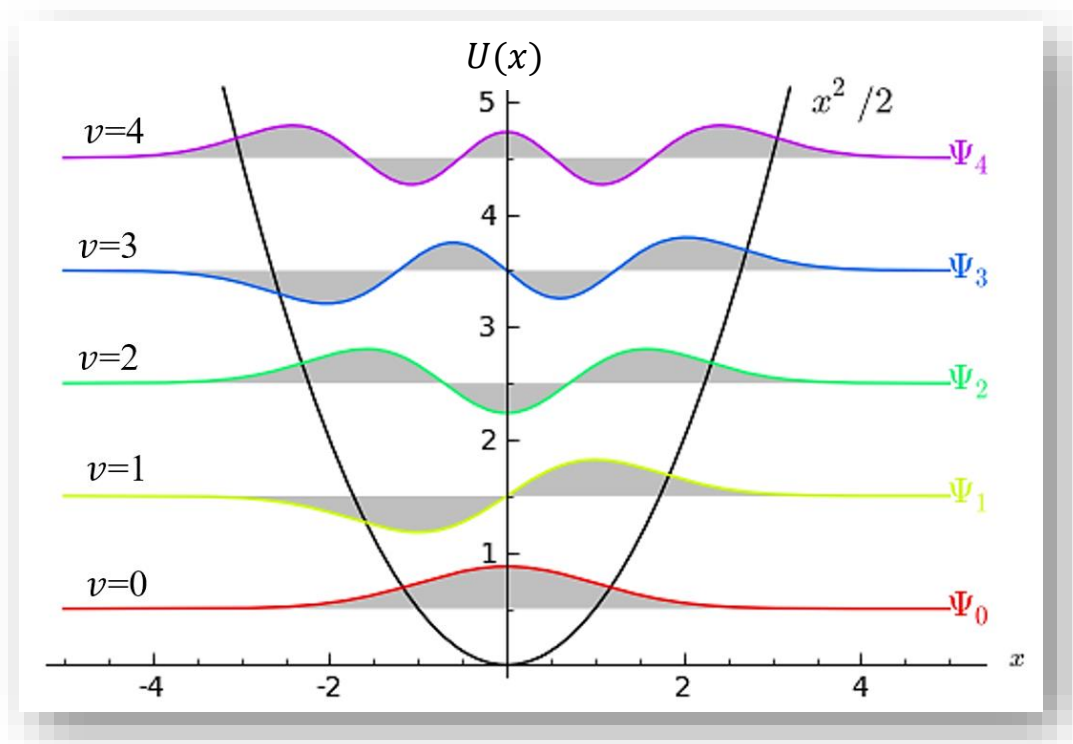


Рис. 10:

Квантовый гармонический осциллятор

Таким образом, **квантовый гармонический осциллятор** – это физическая модель в квантовой механике, представляющая собой параболическую потенциальную яму для частицы массой m , которая является аналогом простого гармонического осциллятора. При анализе поведения данной системы рассматривается ее гамильтониан, то есть полная энергия осциллятора, а не силы, действующие на частицу. Потенциальная энергия гамильтониана квадратично зависит от координат квантовой системы. Если зависимость в разложении потенциальной энергии по координате не квадратичная, то такой квантовый осциллятор является **ангармоническим**. Обе рассмотренные модели осцилляторов – это одномерные модели, зависящие только от одной координаты.

Реальные квантовые системы (многочастичные) описываются моделью многомерного осциллятора, поскольку они рассматривают множество различных типов колебаний. Ангармоническая модель наиболее полно и точно характеризует все движения молекулярных систем. Она нашла свое применение в одном из самых эффективных методов

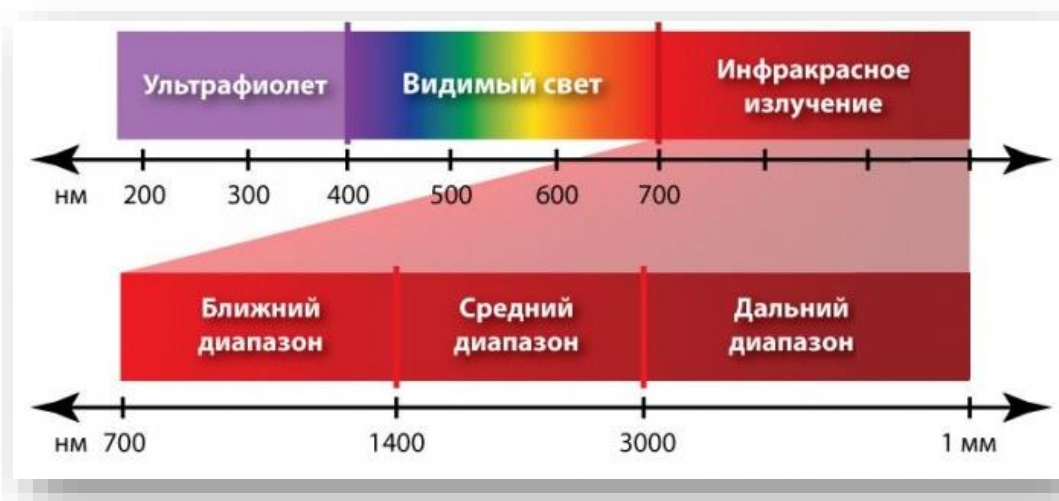


Рис. 11:

Спектр электромагнитного излучения

физической химии – **инфракрасной спектроскопии**, которая изучает взаимодействие инфракрасного излучения (диапазон λ от 700 нм до 1 мм) с веществом. Область инфракрасного излучения условно подразделяется на ближний, средний и дальний диапазоны (Рис. 11). Прохождение излучения через вещество приводит к возбуждению *колебательных степеней свободы* атомных ядер и сопровождается *поглощением* фотонов падающего света. Происходит падение интенсивности излучения на тех длинах волн, чья энергия соответствует энергии возбуждения колебаний ядер атомов соответствующих атомных групп. Результатом исследования становится **инфракрасный спектр** – функция интенсивности пропущенного излучения от его частоты – он содержит полосы поглощения, по интенсивности которых и положению в диапазоне дается основание о строении вещества.

Квантовая химия использует в своих методах как гармоническое, так и ангармоническое приближения при анализе молекулярных систем. Так валентное колебание ядер двухатомной молекулы в гармонической и ангармонической моделях показано на Рис. 12, где r_e равновесное расстояние между атомными ядрами, r – расстояние между ядрами. В гармонической одномерной модели с увеличением или уменьшением r возможны квантовые переходы только между соседними уровнями. В ангармонической – большинство переходов являются обертонами: переход через один уровень – первый обертон, через два – второй обертон и т.д. Поэтому основным отличием ангармонических колебаний является постепенное уменьшение ΔE между соседними энергетическими уровнями с увеличением колебательного квантового числа уровня. Также меняется и характер потенциальной ямы – одна из стенок расширяется равномерно, а вторая нет.

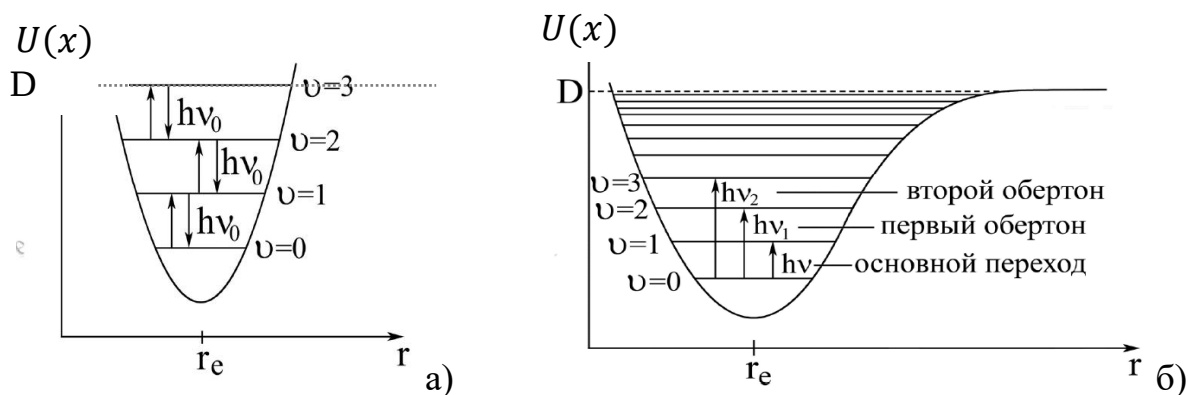


Рис. 12:

Модель а) гармонического и б) ангармонического квантового осциллятора валентных колебаний ядер двухатомной молекулы; D – энергия разрыва связи

Частота поглощения инфракрасного излучения на ИК-спектре – это основная энергетическая характеристика молекулы. Получаемая в обратных сантиметрах, она легко пересчитывается в атомные единицы и наоборот: $1 \text{ HF (a.e.)} = 27,21 \text{ эВ}$; $1 \text{ эВ} = 23,06 \text{ ккал/моль}$; $1 \text{ ккал/моль} = 4,18 \text{ кДж/моль}$; $1 \text{ кДж/моль} = 83,6 \text{ см}^{-1}$.

Квантовый ротатор

Вращение вокруг некоего центра квантовой частицы или системы частиц описывает модель **ротатора**. Если вращение происходит на неизменном расстоянии, но в одной плоскости, то ротатор **жесткий плоский**, если в объеме, то **жесткий сферический**, если меняется расстояние от частицы до центра вращения, то это движение описывается моделью **сферического нежесткого ротатора**. Жесткий плоский ротатор можно получить из одномерного потенциального ящика с длиной L (Рис. 13), соединив его противоположные стенки в яму в виде вертикального цилиндра с радиусом:

$$r = \frac{L}{2\pi}.$$

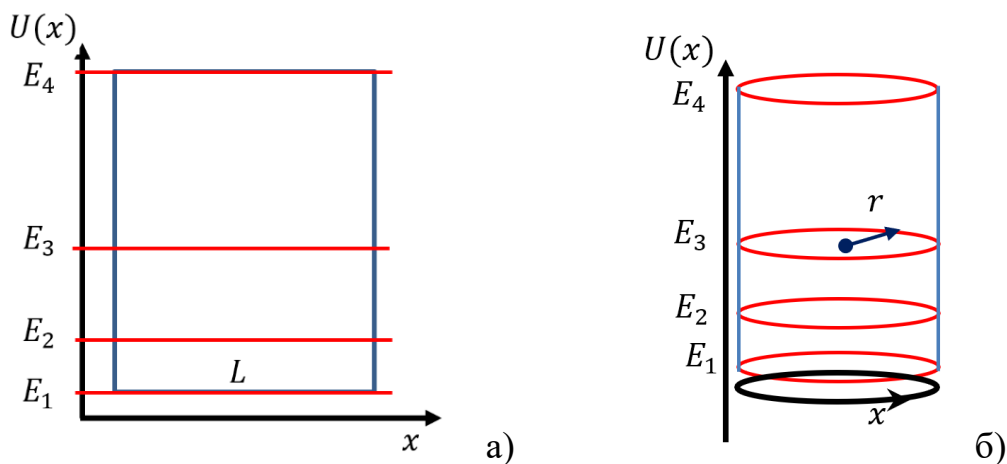


Рис. 13: Соотнесение а) потенциальной ямы и б) жесткого плоского ротатора

Жесткий ротатор хорошо описывает орбитальный момент электрона:

$$L = m\hbar.$$

Описывают ротатор с помощью волновых функций ξ , которые зависят только от угла φ . Стационарные состояния ротатора подчиняются уравнению Шредингера (аналогично для частицы в ящике, $x \rightarrow \varphi$). На ξ действует ряд граничных условий:

1. Волновая функция должна в точности повторяться через каждое приращение аргумента (угла φ) на величину 2π :

$$\xi(\varphi) = \xi(\varphi + 2\pi).$$

Таким образом, состояния ротатора, отличающиеся между собой целым числом оборотов физически неразличимы и $m = k$, где k – любое целое число.

2. Константа m может иметь только целочисленные значения: $m = 0, 1, 2, 3 \dots$, вследствие чего m называется **вращательным квантовым числом**. Вводится **вращательная постоянная** – η :

$$\eta = \frac{\hbar^2}{2I},$$

где I – момент инерции частицы.

Получаемая в итоге энергия уровней квантуется и набор стационарных состояний будет дискретен. Энергетические уровни плоского ротатора являются двукратно вырожденными (возможно вращение частицы в двух противоположных направлениях) (Рис. 14).

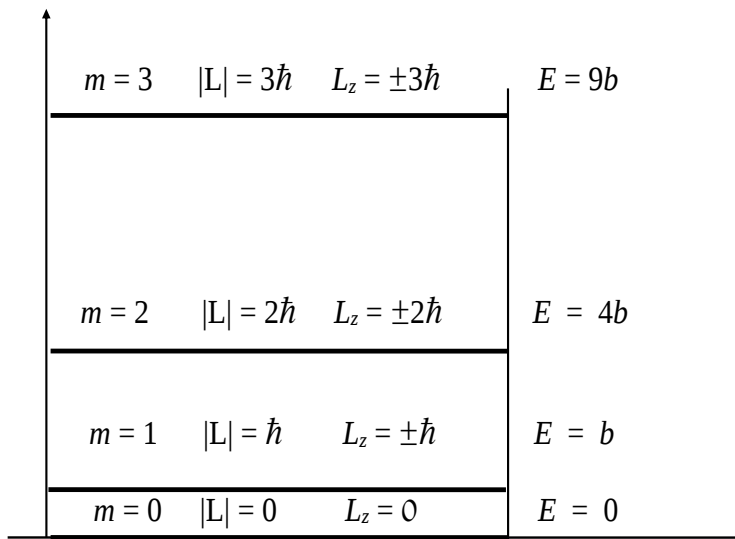


Рис. 14:
Вырожденность уровней энергии плоского ротатора.

Общее решение уравнения Шредингера – функция состояния ξ – это суперпозиция двух частных решений. В этих двух состояниях является строго определенным направление вращения частицы, а, следовательно, и ориентация вектора L , но совершенно неопределенна координата

частицы. При этом электрон "размазан" по окружности не равномерно: в

некоторых областях дуги он образует более плотное облако, а в некоторых – менее плотное.

Смысл квантования, проявляющегося в квантовом ротаторе, сводится к тому, чтобы на окружности помещалось целое число длин волн (Рис. 15).

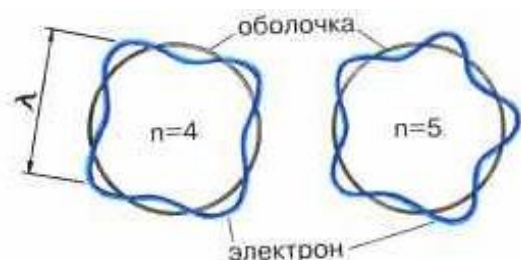


Рис. 15:

Сстоячая волна – модель состояния
электрона в атоме,
 n -число длин волн

Особенностью модели вращения сферический жесткий квантовый ротатор является использование уже двух углов – φ и θ , а следовательно, и двух квантовых чисел – орбитального l и магнитного m . Этот ротатор имеет дискретный набор стационарных

состояний, расположенных на расходящейся системе энергетических уровней, однако степень вырождения каждого уровня иная, чем в случае плоского ротатора.

В модели сферического нежесткого ротатора расстояние от частицы до центра вращения может изменяться, и в результате появляется еще одна степень свободы и еще одно квантовое число n (*главное квантовое число*). Если квантовый ротатор способен взаимодействовать с окружающей средой, он не остается в одном из стационарных состояний, а пробегает все доступные стационарные состояния с вероятностями, определяемыми значениями энергии (в соответствии с функцией Больцмана). Вырождение энергетических уровней ротатора может привести к тому, что максимальная вероятность может приходиться не на самый низший уровень энергии, а на некоторый возбужденный. Так, например, для вращений молекул при комнатной температуре максимально заселенными являются уровни с вращательными квантовыми числами $\eta = 5 - 8$.

Водородоподобный атом

Приближение водородоподобного атома удобно использовать для решения многоэлектронных атомов, применяя к ним основные уравнения квантовой механики, разработанные для атома водорода и описывающие катион гелия. Это приближение позволяет сильно упростить вид оператора кинетической энергии ($\hat{T}$), входящий в гамильтониан квантовой системы ($\hat{H}$). Оператор $\hat{T}$ представляет собой сумму соответствующих операторов для электрона e и ядра n :

$$\hat{T} = \hat{T}_n + \hat{T}_e.$$

И $\hat{T}_n$, и $\hat{T}_e$ включают трансляционную (t), вращательную (r) и колебательную составляющие (v):

$$\hat{T}_n = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \right)_t + \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \right)_r + \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta \right)_v = T_{n_t} + T_{n_r} + T_{n_v},$$

$$\hat{T}_e = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right)_t + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right)_r + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right)_v = T_{e_t} + T_{e_r} + T_{e_v},$$

где M – масса ядра, а m_e – масса электрона.

Смена системы отсчета с *лабораторной* на *систему центра масс*, расположенную на ядре водородоподобного атома, позволяет полностью обнулить составляющие $\hat{T}_n$ и трансляционный электронный вклад в кинетическую энергию - T_{e_t} . Обнуление $\hat{T}_n$ происходит вследствие центрирования системы центра масс в координатах ядра: $x = 0$, $y = 0$ и $z = 0$, что приводит к нулевым значениям лапласиана $\Delta = 0$ и $\hat{T}_n = 0$.

Перемещение электрона в пространстве происходит вместе с перемещением всего атома, атомного ядра и центрированной на нем системы координат. И T_{e_t} вклад в $\hat{T}_e$ таким образом тоже обнуляется. Для обнуления вклада T_{e_r} осуществляется переход в *систему центра масс*

вращающуюся, одно из направлений которой проходит через электрон, приводя к $T_{e_r} = 0$. Вид оператора кинетической энергии водородоподобного атома упрощается:

$$\hat{T} = \hat{T}_e = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right)_v = T_{e_v}.$$

Потенциальную энергию в водородоподобном атоме формирует только вклад электрон-ядерного взаимодействия $\hat{U}_{en}$. Этот вклад вместе с T_{e_v} входят в стационарное уравнение Шредингера, которое описывает заряженную частицу с зарядом e и приведенной массой μ , в системе центра масс:

$$\hat{H}\psi_{(x,y,z)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi_{(x,y,z)} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r} \psi_{(x,y,z)} = E\psi_{(x,y,z)}.$$

Вследствие того, что по массе ядро много больше, чем один электрон, то полностью пренебречь его вкладом в кинетическую энергию электрона некорректно. В уравнение вводится приведенная масса μ :

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \rightarrow \mu \approx m_e.$$

Для атома водорода (или катиона гелия) вводится несколько обязательных условий:

1. В положении ядра находится начало системы отсчета центра масс;
2. Ядро атома считается точечным, так как расстояние между ядром атома и его поверхностью много больше, чем радиус ядра (Рис. 16):
 $r \gg R$;
3. Поле, создаваемое ядром, называется центральным.

Поэтому состояние атома водорода можно рассматривать, как состояние электрона в центральном поле ядра. А в многоэлектронных

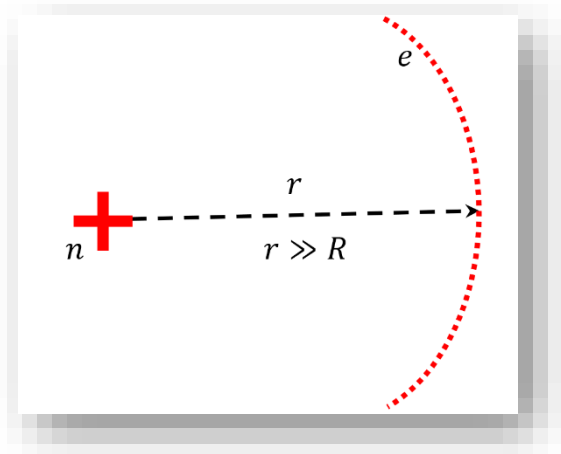


Рис. 16: Атом водорода

атомах – как состояние электрона в центральном поле, создаваемом ядром и остальными электронами. В последнем случае (это приближение водородоподобного атома) рассмотренные в предыдущей части модели распределения волновых функций успешно применяются и к многоэлектронным атомам.

Уравнение Шредингера для водорода зависит от трех координат одновременно:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{(x,y,z)} = E \psi_{(x,y,z)}.$$

Однако, если перейти от декартовой системы координат к сферической (Рис. 17), то волновая функция всей системы и ее гамильтониан могут быть выделены в виде независимых уравнений. Для этого положение исследуемого элемента объема задаем через радиус вектор r , направленный к нему. Математически переход между системами осуществляется с помощью следующих равенств:

$$x = r \cdot \sin\theta \cdot \cos\varphi, \quad y = r \cdot \sin\theta \cdot \sin\varphi, \quad z = r \cdot \cos\theta, \\ r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

В сферических координатах решения уравнения Шредингера (волновые функции) зависят от одного радиального параметра – r и двух угловых θ, φ :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} = E \psi_{(r,\theta,\varphi)}.$$

Перенесем правую часть уравнения влево:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} - E\psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

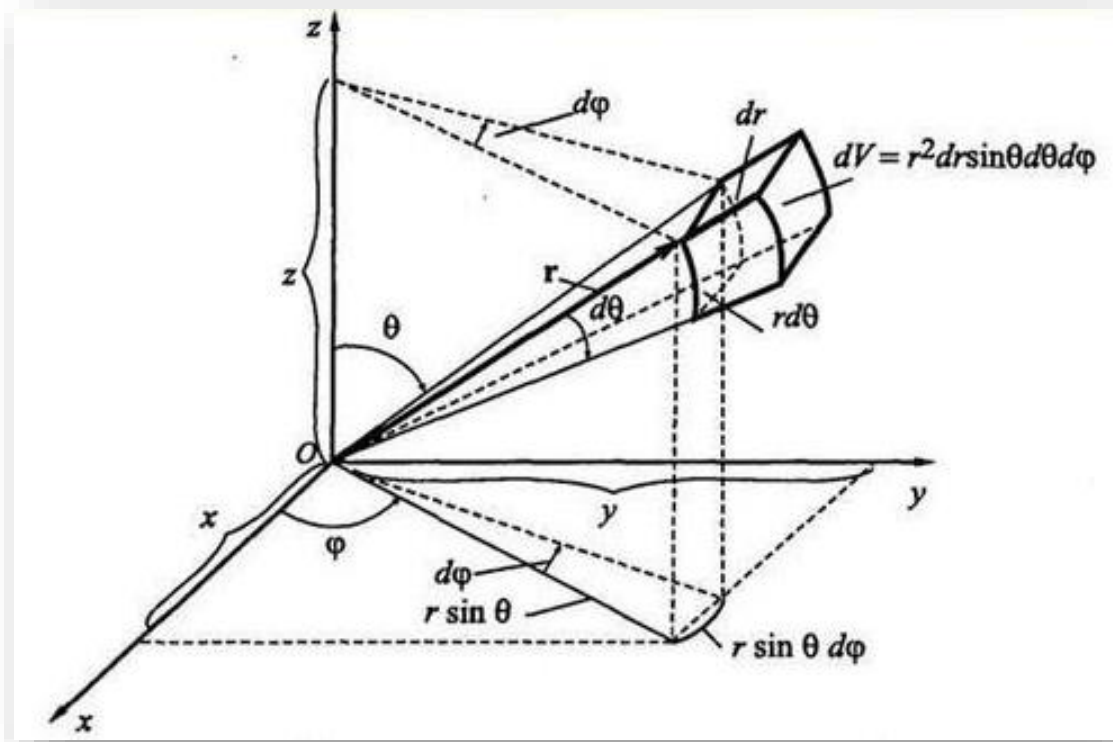


Рис. 17: Преобразование декартовой системы координат в сферическую систему координат. Выделение элемента объема в сферических координатах.

Оператор Гамильтона удовлетворяет условию линейности оператора, поэтому его можно записать в виде суммы операторов:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} - \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} - E\psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Умножим все слагаемые уравнения на $-\frac{2\mu}{\hbar^2}$:

$$\nabla^2 \psi_{(r,\theta,\varphi)} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E\psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Сгруппируем второе и третье слагаемые:

$$\nabla^2 \psi_{(r,\theta,\varphi)} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Распишем оператор Лапласа в сферических координатах:

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} +$$

$$+ \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Домножим все элементы уравнения на r^2 :

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} +$$

$$+ r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right] \psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Сгруппируем в квадратные скобки члены, зависящие только от расстояния r и только от углов θ и φ :

$$\left\{ \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \right. \left. + \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right] \right\} \psi_{(r,\theta,\varphi)} = 0.$$

Таким образом, получаем сумму операторов, каждый из которых действует только на «свои» переменные (θ, φ) или r . Это позволяет упростить поиск решения – вместо $\psi_{(r,\theta,\varphi)}$ использовать две независимые функций, одна из которых зависит от углов θ, φ - $Y(\theta, \varphi)$, а вторая от расстояния до исследуемого объема r - $R(r)$. Для этого в уравнение вводится постоянная разделения λ и оно разбивается на два – угловое и радиальное. Угловое:

$$\left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \lambda \right] Y(\theta, \varphi) = 0,$$

и радиальное:

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + E \right) \right] R(r) = \lambda R(r).$$

Если в угловой части уравнения домножить все операторы на $\sin^2 \theta$:

$$\left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \lambda \cdot \sin^2 \theta \right] Y(\theta, \varphi) = 0,$$

то угловую функцию $Y(\theta, \varphi)$ также можно представить в виде произведения:

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi).$$

Другая постоянная разделения m^2 позволяет выделить в угловом уравнении часть, зависящую только от угла φ :

$$\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = -m^2 \Phi(\varphi),$$

и от угла θ :

$$\left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + (\lambda - m^2) \sin^2 \theta \right] \Theta(\theta) = 0.$$

Таким образом, волновую функцию $\psi_{(r,\theta,\varphi)}$ можно представить в виде произведения

$$\psi_{(r,\theta,\varphi)} = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi),$$

что позволяет в сферических координатах разбить уравнение Шредингера на три уравнения, каждое из которых содержит один или два параметра. Решая уравнения по отдельности находим эти параметры, получаем волновую функцию и возможные значения энергии для атома водорода.

Условие нормировки всех частей волновой функции - $R(r), \Theta(\theta), \Phi(\varphi)$ позволяет получить плотность вероятности нахождения электрона в заданном элементе объема $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$:

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1,$$

$$\int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1,$$

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1.$$

Таким образом, мы получаем три степени свободы электрона. Радиальная степень свободы электрона r определяется главным квантовым числом n , две угловые степени свободы электрона по θ и φ определяются орбитальным l и магнитным m квантовыми числами соответственно.

Комплексные функции $Y(\theta, \varphi)$ называются *сферическими гармониками*. Они не зависят от вида центрального потенциала и приведенной массы μ , они не меняют своего знака при изменении направления осей декартовой системы. В сферической системе координат функции $Y(\theta, \varphi)$ могут являться собственными функциями операторов угловых моментов электрона: $\hat{L}^2$ и $\hat{L}_z$.

Радиальные функции $R(r)$ атома водорода с различными квантовыми числами n и l ортогональны. Поверхности в пространстве, где $R(r)$ обращаются в нуль называются *узловыми поверхностями*, или *узлами*. Вероятность найти электрон в узле равна нулю. Радиальные функции, определяющие плотность вероятности нахождения электрона в шаровом слое dr на расстоянии r от ядра, называются *радиальными функциями распределения*. С увеличением n амплитуда $R(r)$ уменьшается, а протяженность увеличивается.

В атоме водорода при малых значениях n волновые функции состояний локализованы вблизи ядра и быстро меняются при изменениях координат электронов. Поэтому средние кинетические энергии электрона достаточно велики, а средние потенциальные энергии достаточно малы для сохранения устойчивости состояния частицы. При увеличении n — кинетическая энергия электрона возрастает, что способствует отрыву частицы от атома.

Основные приближения квантовой химии

Квантовая механика была создана как стройная математическая теория, с помощью которой можно объяснить все свойства молекул и атомов. Уравнения и формулы, используемые для определения свойств таких систем, должны удовлетворять основным постулатам квантовой механики. Однако уравнение Шредингера не имеет точного решения для многоэлектронных систем, поскольку потенциальную энергию межэлектронных взаимодействий нельзя рассматривать только как классическое кулоновское взаимодействие, и это вносит неопределенность в вид волновой функции многоэлектронной (и многоядерной) квантовой системы. Таким образом, невозможно, исходя только из постулатов, получить точную волновую функцию, а соответственно, и вычислить свойства такого объекта.

Современное развитие квантовой механики не позволяет дать однозначного определения некоторых химических понятий, основными из которых являются «атом», «химическая связь», «валентность» и другие. У нее нет способа построить и задать операторы соответствующих свойств. Поэтому в квантовой химии были сформулированы свои приближения и теоретические подходы, которые позволяют: во-первых, решить уравнение Шредингера, а во-вторых, объяснить основные химические понятия.

Приближений и методов, используемых квантовой химией, очень много. Выделяют четыре группы методов: методы молекулярной динамики, полуэмпирические, неэмпирические и методы функционала плотности, а также три основных приближения: одноэлектронное, Борна-Оппенгеймера и МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей). Этими приближениями оперирует любая из перечисленных групп методов, а приближение Борна-Оппенгеймера уникально в использовании. Только оно позволяет вычислить гамильтониан всей

молекулярной структуры, выделяя в волновой функции ядерные и электронные составляющие.

Приближение Борна-Оппенгеймера

Квантовая химия представляет молекулу, как совокупность точечных ядер (ионов) и соответствующее ей распределение электронов (электронной плотности). Энергия всей молекулы связывает кинетические и потенциальные взаимодействия электронной и ядерной квантовых составляющих. Волновая функция молекулы зависит соответственно от координат всех частиц: ядер $\{R\}$ и электронов $\{r\}$, и для равновесного состояния - $\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\})$. В оптимизированном состоянии (равновесная геометрия молекулы) основным уравнением, описывающим квантовую систему, будет независящее от времени стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}) = E\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}).$$

Трансляционное и вращательное движения всей молекулы не представляют интереса, поэтому вся квантовая система рассматривается в координатах системы центра масс. И из точной волновой функции убирается часть, описывающая трансляционную энергию. Остается часть электронной функции, которая описывает внутримолекулярные движения и взаимодействия – $\Psi(\{r, R\})$.

Гамильтониан системы включает в себя оператор кинетической энергии ядер – $\hat{T}_n(R)$, кинетической энергии электронов – $\hat{T}_e(r)$, потенциальной энергии кулоновского межэлектронного – $\hat{U}_{ee}(r)$, электронно-ядерного – $\hat{U}_{en}(r, R)$ и межъядерного – $\hat{U}_{nn}(R)$ взаимодействий:

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

Все изменения этой системы будут происходить в очень ограниченной области пространства, ограниченной окрестностями ядер. Приближение Борна-Оппенгеймера представляет волновую функцию электронов $\Psi(\{r, R\})$ медленно меняющейся функцией координат ядер $\{R\}$ – $\Psi(\{r\}, \{R\})$ и, соответственно, позволяет пренебречь первой и второй производной по $\{R\}$. В случае различной геометрии молекулы (например, конформационных изомеров) их $\Psi_{\text{точн}}(\{r\}, \{R\})$ будут отличаться, как и значения полной энергии E , но построение операторов гамильтониана не меняется. Таким образом, происходит построение структуры молекулы.

Для использования приближения Борна-Оппенгеймера вводится ряд ограничений. Во-первых, ядра атомов молекулярной системы считаются точечными и малоподвижными (это значит, что подсистема ядер мало меняется при изменении положения электрона), тогда как электронная подсистема, наоборот, подвижна и изменение координат одного электрона приводит к мгновенному изменению состояний всех остальных электронов в системе. Во-вторых, состояние электронов рассматривается, как движение в поле, создаваемом неподвижными ядрами. Поэтому можно выделить в волновой функции молекулы $\Psi(\{r, R\})$ электронную $\Psi_e(\{r\}, \{R\})$ и ядерную $\Psi_n(\{R\})$ части:

$$\Psi(\{r, R\}) = \Psi_e(\{r\}, \{R\}) \cdot \Psi_n(\{R\}).$$

Положения ядер в электронной волновой функции входят не в число ее *аргументов* $\Psi(\{r, R\})$, а являются *параметрами* $\Psi(\{r\}, \{R\})$, поскольку рассматриваются как многомерный вектор $\{R\}$, который описывает совокупность всех межъядерных конфигураций (Рис. 18). Построение многомерного вектора происходит следующим образом: выбирается многомерное пространство признаков – координат ядер, каждая из осей соответствует одному из ядер квантовой системы.

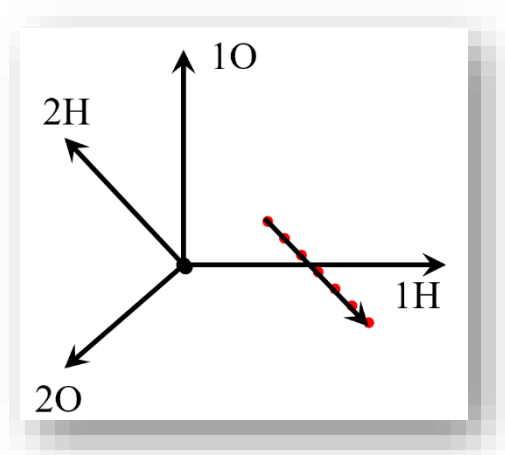


Рис. 18:
Схема построения многомерного вектора межъядерных конфигураций для координат ядер молекулы перекиси водорода (многомерное пространство признаков)

Например, для молекулы перекиси водорода пространство признаков включает 4 оси, поскольку в H_2O_2 четыре атомных ядра. Отдельные межъядерные конфигурации задаются точками, каждая из которых определена координатами всех ядер. Совокупность и последовательное изменение межъядерных конфигураций формируют многомерный вектор и его направление. Таким образом, все

межъядерные конфигурации описывает многомерный вектор, каждая конфигурация по отношению к электронной системе молекулы считается медленно изменяемой, практически неподвижной, что позволяет выделить в волновой функции электронную и ядерную составляющие и в электронной волновой функции вывести координаты ядер из аргументов в параметры $\Psi(\{r\}, \{R\})$.

Оператор Гамильтона тоже необходимо разбить на части, зависящие только от $\Psi_e(\{r\}, \{R\})$ либо от $\Psi_n(\{R\})$. В операторе кинетической энергии выделяется оператор $\hat{T}_e$, действующий только на $\Psi_e(\{r\}, \{R\})$, и $\hat{T}_n$, областью определения которого являются только $\Psi_n(\{R\})$. Таким образом, в гамильтониане выделяется ядерная часть:

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

и электронная:

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

В электронный гамильтониан входит слагаемое, описывающее межъядерные кулоновские взаимодействия – силы отталкивания - $\hat{U}_{nn}(R)$ и

зависящий от координат ядер. Но, поскольку электронную энергию получаем для фиксированной геометрии ядер (определяемой многомерным вектором), то этот элемент является *константой*. Оператор $\hat{U}_{en}(r, R)$ действует на $\Psi_e(\{r\}, \{R\})$: R параметры, а не аргументы, поэтому и первой, и второй производной волновой функции по ядерным координатам – можно пренебречь.

Полная энергия молекулы в приближении Борна-Оппенгеймера:

$$T_n + E_e = E,$$

T_n - колебательно-вращательная кинетическая энергия ядер, а E_e – *adiaбатический электронный терм молекулы (adiaбатический потенциал)*. Величины E_e ,

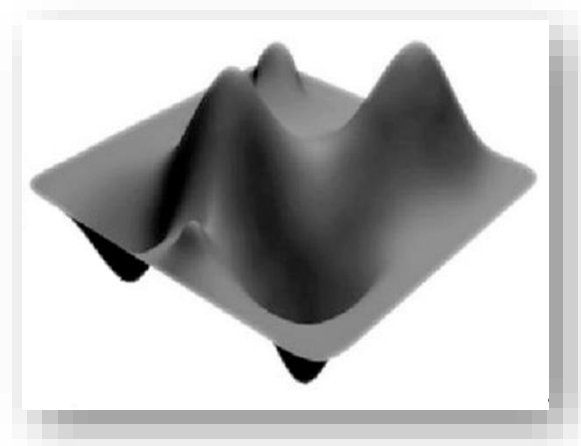


Рис. 19:
Трехмерный профиль поверхности
потенциальной энергии молекулы

полученные для разных ядерных геометрий молекулы формируют поверхность потенциальной энергии – *ППЭ* (Рис. 19). Вдоль профиля ППЭ перемещаются ядра молекулы в конфигурационном пространстве. Каждому значению многомерного вектора соответствует определенная

энергия на ППЭ и одна пространственная структура молекулы.

Поверхность потенциальной энергии обладает рядом свойств. Во-первых, она непрерывна и дважды дифференцируема; во-вторых, обладает глобальными и локальными минимумами, соответствующими стационарным состояниям; в-третьих, минимумы соединены кратчайшими путями, которые проходят через стационарные точки ППЭ седлового типа, выполняющие роль энергетических барьеров.

Наличие стационарных точек на ППЭ определяют по *первой производной* волновой функции (по координатам квантовых частиц) – она равна нулю. *Тип* самой точки (сигнатуру) получают решениями матрицы *вторых производных* волновой функции - гессиана (матрицы Гессе), которые определяют максимум, минимум или седловую точку.

Понятие ***молекулярной структуры*** в квантовой механике формирует только приближение Борна-Оппенгеймера. Молекулярная структура – *это равновесная ядерная конфигурация, соответствующая минимуму ППЭ, она устойчива относительно малых колебаний ядер*. Для описания молекулярной структуры часто используется декартова система и молекула представляет собой набор координат ядер. Второй, более удобный способ задать молекулу – это использование *внутренних координат*, когда каждый атом (ядро) описывается по отношению к остальным. Внутренними координатами считают расстояния между связанными химически атомными ядрами (длины связей), валентные (плоские) и торсионные (двугранные) углы.

Одноэлектронное приближение

Уравнение Шредингера точно решается только для атома водорода. В гамильтониане любого многоэлектронного атома присутствует оператор потенциальной энергии межэлектронных взаимодействий, который зависит от положений всех электронов системы и изменение координат одного из них приводит к мгновенному изменению положения всей электронной системы. Что в свою очередь приводит к трудностям с поиском точной волновой функции.

Одноэлектронное приближение, или *приближение независимых частиц*, полагает, что поведение каждого электрона не зависит от

положения остальных электронов в системе и описывается собственной волновой функцией $\chi_i(r_i)$. Таким образом, состояние каждого электрона является независимым от состояний остальных электронов в поле, создаваемом в атоме ядром и остальными электронами. Это приближение приводит к тому, что из гамильтониана многоэлектронного атома полностью убирается оператор потенциальной энергии электрон-электронных взаимодействий - $\hat{U}_{ee}$. Это позволяет разложить уравнение Шредингера на одноэлектронные уравнения, которые зависят только от координат одного электрона:

$$\hat{h}_i \chi_i(r_i) = \varepsilon_i \chi_i(r_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N,$$

где ε_i – это энергия электрона в i – состоянии. Получаем систему из N уравнений с одноэлектронным гамильтонианом в каждом, первое слагаемое которого оператор кинетической энергии электрона в i – состоянии, а второе – потенциальная энергия его притяжения к ядру:

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_i - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}.$$

Полный атомный гамильтониан – сумма всех одноэлектронных операторов:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{h}_i.$$

В одноэлектронных уравнениях $\chi_i(r_i)$ носят название *одноэлектронных волновых функций*, или *орбиталей*. В молекуле эти орбитали называются молекулярными в атоме – атомными, в кристалле – кристаллическими. При этом собственная функция гамильтониана всего атома – *функция Хартри*-раскладывается на произведение атомных орбиталей:

$$\Psi = \chi_1(r_1) \cdot \chi_2(r_2) \cdot \chi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(r_N).$$

Функция распределения электронов в пространстве (квадрат волновой функции):

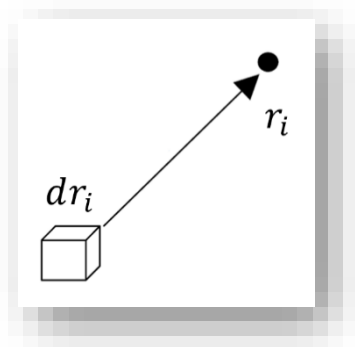


Рис. 20: Точка с координатами r_i и элемент объема атома dr_i , в котором проводят поиск i – электрона.

$$\Psi^*\Psi = |\chi_1(r_1) \cdot \chi_2(r_2) \cdot \chi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(r_N)|^2 = |\chi_1(r_1)|^2 \cdot |\chi_2(r_2)|^2 \cdot |\chi_3(r_3)|^2 \cdot \dots \cdot |\chi_N(r_N)|^2.$$

Структура функции распределения Хартри $\Psi^*\Psi$ позволяет вычислить вероятность найти i – электрон в элементе объема dr_i , вблизи точки с координатами r_i , независимо от того, где находятся остальные $(N - 1)$ электроны (Рис. 20). Вероятность найти электрон равна:

$$|\chi_i(r_i)|^2 dr_i.$$

Гамильтониан одноэлектронного приближения очень упрощен, поскольку энергия межэлектронного отталкивания достаточно велика и пренебрегать ею нельзя. Кроме того, эта энергия зависит от расстояний между всеми электронными парами и изменение положения одного электрона приводит к изменению всех расстояний и всех взаимодействий.

Корреляционным подходом в одноэлектронном приближении служит **метод самосогласованного поля** (ССП), предложенный Д.-Р. Хартри (Рис. 21). Силами межэлектронного отталкивания не пренебрегают, а заменяют действием на электрон среднего поля, которое воспроизводит суммарное действие всех электронов на данный. Особенностью такого поля является то, что его действие зависит только от координат рассматриваемого электрона. Соответственно, в одноэлектронном приближении переменные уравнения Шредингера можно разделить в сферической системе координат.

В одноэлектронный гамильтониан вводится слагаемое, описывающее межэлектронное отталкивание:



Рис. 21:
Дуглас-Рейнер Хартри

$$\hat{h}_i^{\text{ССП}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j,$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N \ (i \neq j),$$

слагаемое $\sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$ состоит из

членов $\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$, каждый из которых

описывает отталкивание между i и j электронами и зависит только от

координат i электрона, тогда как положение j усреднено. Таким образом третий элемент гамильтониана описывает взаимодействие электрона i с остальными $(N - 1)$, с *усредненным полем*.

Энергия отталкивания i электрона, усредненная по всем положениям j электрона, высчитывается как:

$$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\chi_j^2(r_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dr_j.$$

Проблема состоит в том, что для вычисления этого интеграла межэлектронных взаимодействий должны быть известны одноэлектронные функции Хартри - $\chi_j(r_j)$, но их то пока мы не вычислили. Это противоречие вполне преодолимо с помощью процедуры **самосогласования**.

На начальном этапе самосогласования задается первоначальный набор из N орбиталей, максимально близких к правильным - $\chi_j^0(r_j)$. С их помощью вычисляют интеграл для расчёта энергии отталкивания - $e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\chi_j^2(r_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dr_j$ и строят одноэлектронные гамильтонианы $\hat{h}_i^{\text{ССП}(0)}$.

Затем проводят решение всей системы уравнений $\Psi = \chi_1(r_1) \cdot \chi_2(r_2) \cdot \chi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(r_N)$. Полученные решения – волновые функции $\chi_i^1(r_i)$ используют в построении «скорректированного» оператора $\hat{h}_i^{\text{ССП}(1)}$ и оператор действует уже на систему $\chi_i^1(r_i)$ и получают $\chi_i^2(r_i)$ и т.д. Таким образом осуществляется поиск точной волновой функции системы – **процедура итерации**. Она продолжается до тех пор, пока значения $\chi_i^n(r_i)$ и $\chi_i^{(n-1)}(r_i)$, полученные на соседних этапах будут различаться на величину 10^{-6} а.е. и менее. В результате получаем поле, создающее усредненный потенциал $\sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$, которое и называется **самосогласованным полем**, давшим название методу.

На момент создания метод ССП обладал очень существенным недостатком – он не проводил учета спина электронов, описываемых одной атомной орбиталью, т.е. отсутствовало различие в магнитном моменте электронов. Русский ученый В.А. Фок (Рис. 22) устранил этот недостаток взяв в качестве пробной волновой функции квантовой системы не функцию Хартри ($\Psi = \chi_1(r_1) \cdot \chi_2(r_2) \cdot \chi_3(r_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(r_N)$), а *детерминант Слейтера*, который



Рис. 22:
Владимир Александрович
Фок

учитывает антисимметрию электронных состояний – спин ($\varphi_i(\sigma_i)$). При этом точный гамильтониан для решения системы одноэлектронных уравнений преобразуется в оператор Фока – *фокиан* ($\hat{F}_i$), в котором оператор усредненного кулоновского взаимодействия $- e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\chi_j^2(r_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) dr_j$ заменяется оператором взаимодействия каждого электрона со средним полем всех остальных электронов системы с учетом принципа Паули. Результирующее уравнение носит название – *уравнение Хартри-Фока*:

$$\hat{F}_i \varphi_i(\sigma_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\sigma_i).$$

Решением уравнения Хартри-Фока являются собственные функции фокиана – *канонические орбитали* – $\varphi_i(\sigma_i)$. Многоэлектронная функция состояния квантовой системы при этом остается *инвариантной* – она неизменна при замене канонических орбиталей на одноэлектронные орбитали Хартри – $\chi_i(r_i)$.

Определение свойств нейтральных молекул и радикалов сопровождается различными требованиями к волновой функции, описывающей квантовую систему: так молекулы рассматриваются как квантовые системы с замкнутыми оболочками, а радикалы – с открытыми оболочками. Квантовая химия проводит их расчеты разными приближениями метода Хартри-Фока (ХФ). *Ограниченный* (по спину) *метод Хартри-Фока* (ОХФ) используется для молекул, он описывает все электронные состояния дважды занятыми орбиталями (RHF – restricted Hartree-Fock). К радикалам применим *неограниченный* (по спину) *метод ХФ*, который все электронные состояния описывает однократно занятыми орбиталями (UHF – unrestricted Hartree-Fock). Однако, считается, что UHF-метод дает функцию состояния с нестабильными решениями, поэтому для систем с открытыми оболочками чаще используется гибридный вариант метода: *ограниченный метод ХФ для открытых оболочек* (ОХФ-ОО или OSRHF open shell restricted Hartree-Fock method). OSRHF описывает низколежащие по энергии состояния дважды занятыми орбиталями, а внешние – однократно занятыми спин-орбиталями.

Приближение МО ЛКАО

Численное решение уравнений Хартри-Фока для молекул дает молекулярные спин-орбитали в виде таблиц, чтение которых и выделение

из них химической информации довольно затруднены. Для ее извлечения используется приближение МО ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей), позволяющее значительно упростить решение уравнений ХФ. В основе метода лежит выделение вклада электрона в свойства каждого отдельного атома в молекуле.

Двигаясь по молекуле (например, молекуле SO_2 (Рис. 23)), каждый электрон попадает под преимущественное влияние поля ядра, вблизи которого он находится в данный момент. Соответственно, вблизи данного ядра пространственная часть молекулярной орбитали (МО), описывающая этот электрон, будет близка к центрированной на этом ядре соответствующей атомной орбитали (АО).

Следовательно, пространственную часть каждой МО можно представить как *линейную комбинацию всех АО системы* (МО ЛКАО), число которых равно М:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(r),$$

где $\varphi_i(r)$ – молекулярная орбиталь, $\chi_{\mu}(r)$ – атомные орбитали, $c_{i\mu}$ – коэффициент разложения. Коэффициенты разложения $c_{i\mu}$ определяют вклад каждой χ_{μ} в φ_i . Одна и та же АО входит в каждую МО, но в разных МО ее вклад различен, поэтому и ее $c_{i\mu}$ для каждой МО отличаются. Полученные таким образом МО остаются многоцентровыми, как и *канонические* молекулярные орбитали, полученные прямым решением уравнения Хартри-Фока.

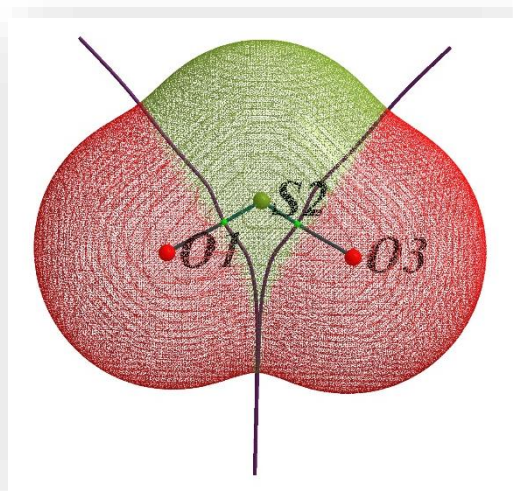


Рис. 23:
Молекула SO_2 (выделены ядра и границы атомов серы и кислорода)

Функция состояния записывается в виде детерминанта Слейтера:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\chi_1) & \varphi_1(\chi_2) & \cdots & \varphi_1(\chi_n) \\ \varphi_2(\chi_1) & \varphi_2(\chi_2) & \cdots & \varphi_2(\chi_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varphi_n(\chi_1) & \varphi_n(\chi_2) & \cdots & \varphi_n(\chi_n) \end{vmatrix}.$$

Проводится учет ортонормированности всех МО: $\int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dr = \delta_{ij}$.

Эти действия и условие стационарности энергии в приближение МО ЛКАО позволяют преобразовать уравнение Хартри-Фока в *уравнения Хартри-Фока Рутаана*, или *уравнения Рутаана*, сохраняя общие свойства метода Хартри-Фока:

$$\sum_{v=1}^M c_{iv} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}), \quad \mu = 1, 2, \dots, M,$$

где $F_{\mu v} = \int \chi_\mu F \chi_\nu dr$ – элементы матрицы оператора Фока $\hat{F}$ в базисе атомных орбиталей, $S_{\mu v} = \int \chi_\mu \chi_\nu dr$ – интеграл перекрывания АО χ_μ и χ_ν , ε_i – энергия i -ой МО. Поскольку элементами фокиана являются АО в количестве M , то матрица оператора квадратная, с размерностью $M \times M$. Матрица коэффициентов разложения N молекулярных орбиталей по M атомным орбиталям c_{iv} имеет размерность $M \times N$ (N – число электронов в молекуле равно количеству МО). Матрица энергий МО ε_i диагональная с размерностью $N \times N$.

Упрощение уравнений Рутана проводится введением *матрицы зарядов и порядков связей (матрицы плотности)* $\hat{P}$, размерностью $M \times M$, с элементами:

$$P_{\mu\nu} = \sum_j^{\text{занятые МО}} c_{j\mu}^* c_{j\nu}.$$

В $P_{\mu\nu}$ суммирование проводится только по занятым молекулярным орбиталям. Сама же $\hat{P}$ описывает распределение электронной плотности в молекуле.

Чтобы построить оператор Фока задают пробные волновые функции и решают уравнения Рутаана методом ССП как для атома, так и для молекулы. Критериями сходимости является разность энергий двух последовательных итерации меньшая, чем 10^{-6} а.е. и малое отличие следа матрицы порядков-связей (сумм собственных значений оператора $\hat{P}$).

Полученные методом Рутаана многоэлектронная волновая функция и полная энергия молекулы инвариантны относительно ортогонального преобразования занятых электронами спин-орбиталей. Они не зависят от вида АО: канонические или гибридные, и остаются неизменными даже при замене АО на локализованные МО, учитывающие особенности электронного строения молекул, такие как неподеленные электронные пары, электроны связи и т.д.

Конечное число атомных орбиталей, используемое в методе МО ЛКАО снижает точность компьютерных вычислений методом Хартри-Фока. Получение точного решения требует бесконечное количество функций, что на практике недостижимо и носит название *хартри-фоковского предела*.

Решение уравнений Рутаана в приближении МО ЛКАО обладает рядом недостатков. Первый: использование приближения независимых частиц приводит к *невозможности учета кулоновской корреляции*, вызванной мгновенным взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов. Второй: самосогласование одно-детерминантной функции Хартри-Фока приводит к отсутствию *кулоновской сингулярности*: $\frac{1}{|r_i - r_j|} \rightarrow \infty$, при $|r_i - r_j| \rightarrow 0$. Третий: среди решений уравнений Хартри-Фока всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы и в вычислениях возникает проблема выбора, что лучше – более низкая энергия структуры или правильная симметрия орбиталей; таким образом проявляется *дилемма симметрии*.

Причиной всех недостатков является использование одноэлектронного приближения и одно-детерминантной функции состояния, в то время как межэлектронное взаимодействие учитывается, как сумма взаимодействий каждого электрона со средней электронной плотностью остальных электронов. В реальности движение всех электронов скоррелировано силами мгновенного кулоновского отталкивания. Эти мгновенные кулоновские взаимодействия приводят к изменению энергии системы на *энергию корреляции*:

$$E_{\text{корр}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{хф}} .$$

Учет электронной корреляции, позволяющий более точно определить энергию молекулы, проводится в разных приближениях, существенно утяжеляющих квантово-химические расчеты. Наиболее используемыми являются: *метод конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационный метод ССП, метод связанных кластеров, метод валентных схем, теория возмущений.*

Методы квантовой молекулярной динамики

Основой методологии квантовой молекулярной динамики является классическая механика, с помощью которой успешно описываются движения атомов и молекул в выбранной среде. В классической молекулярной динамике межатомные взаимодействия (короткодействующие атом-атомные и ван-дер-ваальсовы) задаются в виде классических потенциалов, из которых наиболее известными являются потенциалы: *Леннарда-Джонса*, *Борна-Хоггинса-Мейера*, *Морса*, *потенциал гармонической связи* и др. Моделируется возмущение вещества или приложенная сила и проводится анализ смещений атомов (вычисляются характеристики смещения), по которому определяются макроскопические параметры состояния вещества.

Метод классической молекулярной динамики хорошо работает на наносистемах, размеры которых составляют десятки нанометров. Так в системах легких атомов (водород, гелий), для которых длина волны Де Бройля больше или сравнима с межатомным расстоянием расчеты молекулярной динамикой проводить нельзя. Это утверждение актуально и для систем, в которых определяющую роль играют квантовые эффекты – отдельных молекул, радикалов. Кроме этого, геометрия молекул выбранной системы должна пройти оптимизацию ещё до использования молекулярной динамики.

Парный потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = \varepsilon \left(\left(\frac{b}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{b}{r} \right)^6 \right)$$

является сферически симметричным и действующим на коротком расстоянии между частицами - r , а при увеличении этого расстояния стремится к нулю (b – межатомное расстояние, а ε – глубина

потенциальной ямы). Это ограничение позволяет уменьшить объем расчетов.

Парные потенциалы хорошо описывают системы со сравнительно слабым взаимодействием атомов, такие как инертные газы. С их помощью можно вычислить такие термодинамические свойства инертных газов, как теплота плавления и испарения, критические параметры, поверхностное натяжение и т.д. рассмотреть особенности фазовых переходов в системах с парным взаимодействием, а также в кластерах различных типов. Задается ансамбль частиц с постоянным количеством частиц – в этом случае используется алгоритм NVE, постоянной температурой - NVT, энтропией - NST, давлением - NVP и т.д. Этот тип ансамбля рассматривается в пространственной ячейке, свойства которой и размер так же могут быть постоянными, а могут динамически меняться. При этом траектории движения атомов, которые генерируются в заданном ансамбле, должны полностью соответствовать термодинамическим условиям в ячейке. При учете изменений параметризации ячейки так же используют различные алгоритмы, например, SHAKE

Минус классических потенциалов состоит в том, что они описывают молекулярную систему (ансамбль) с небольшим количеством степеней свободы (координаты центра масс, полный импульс, угловой момент). В связи с этим, они эффективно применяются для описания структур, обладающих плотной упаковкой (треугольная решетка в двумерном случае и гранецентрированная кубическая в трехмерном), и не подходят для других структурных типов. Для моделирования систем с ковалентными связями приходится вводить в дополнение к парному взаимодействию потенциалы, которые включают и межчастичные расстояния, и величины валентных углов. Кроме того, когда среднее расстояние между молекулами (атомами) становится сравнимым с длиной волны де Бройля, такой подход перестает быть адекватным, поскольку не учитывает статистику Ферми (квантовые

эффекты взаимодействующих частиц). В этом случае применимы *квантовые методы молекулярной динамики*, основанные на решении эволюционного уравнения Шредингера. Их эффективность также зависит от размера исследуемых частиц.

В случае квантовой молекулярной динамики решение многочастичной задачи о нахождении состояний электронов в атомах сводят к одночастичным задачам определения состояний валентных электронов в поле всех ядер и электронов внутренних оболочек. Иными словами, это подход, при котором атомы двигаются по законам классической физики (как шарики на пружинках), но сила их взаимодействия в каждый момент времени рассчитывается не из эмпирических формул, а «на лету» путем решения квантового уравнения Шредингера для электронов. Это позволяет моделировать разрыв и образование химических связей с высокой точностью.

Для определения состояний подсистемы электронов чаще всего используется гамильтониан Кона и Шема для построения оператора Лагранжа (метод Кара-Паринелло), в котором все положения ионов зависят от параметров ячейки моделирования: температуры, давления, объема и т.д. Волновые функции электронов лагранжиана ортонормируются, добавляются множители Лагранжа и в результате получаются гамильтоновы «уравнения движения» каждого электрона:

$$\mu\ddot{\psi}_i = -H\psi_i + \sum_j \Lambda_{i,j} \psi_j.$$

Число таких уравнений равно количеству электронов в моделируемой системе. Гамильтоны электронные уравнения ансамбля упрощают, ортогонализируя ψ_i после каждой итерации, и интегрируют. В результате последовательных итераций энергия ансамбля минимизируется, геометрия оптимизируется и ее можно использовать для дальнейших расчетов классическими методами молекулярной динамики.

Неэмпирические методы квантовой химии

Расчетные методы, которые использует квантовая химия, основаны на приближении МО в форме схемы ЛКАО - молекулярные орбитали Хартри-Фока-Рутаана. Эта схема может упрощаться или совершенствоваться в зависимости от поставленной вычислительной задачи. При квантово-химических вычислениях упрощение схемы приводит к снижению временных затрат и компьютерных ресурсов, усложнение схемы повышает и то, и другое. Часть методик по упрощению схемы использует такие приемы, как замена ряда интегралов в уравнениях эмпирическими параметрами и/или пренебрежение частью интегралов перекрывания. Такие приемы относятся к методам *полуэмпирической* квантовой химии, они довольно гибки и обладают хорошей предсказательной способностью ряда свойств при небольших затратах машинного времени.

Неэмпирические методы расчета основаны на точном решении уравнений Хартри-Фока-Рутаана, они *не используют никаких экспериментальных параметров*, кроме фундаментальных физических констант. Это достаточно ресурсно-затратные модели и объем затрат определяется выбором базиса орбиталей: чем полнее базис, тем точнее воспроизводится полная энергия молекулы, тем больше времени занимает ее вычисление.

Решениями квантово-химических уравнений (в том числе Шредингера, Хартри-Фока, Хартри-Фока-Рутаана) являются волновые функции ψ – *атомные орбитали*, которые несут всю информацию об электроны и имеют очень сложный вид (Рис. 24). Сложный вид атомных орбиталей (с выделением в них одной радиальной и двух угловых составляющих) не позволяет эффективно использовать их в уравнениях квантовой механики. Их *аппроксимируют* – используют приближение –

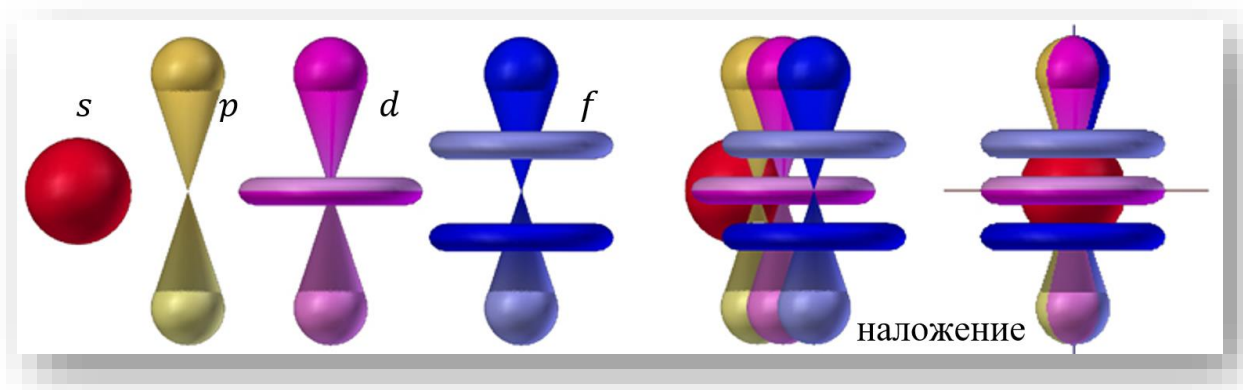


Рис. 24:

Вид s-, p-, d-, f- атомных орбиталей по координате x и их совмещение в пространстве

заменяют более простыми или более удобными математическими функциями, близкими к исходным – **аналитическими функциями**. Аналитическая функция может быть в виде *степенного ряда* (ряд Тейлора, Коши, Римана) и должна иметь *область определения*. Для полноты соответствия АО на аналитические функции накладываются два граничных условия:

1. на ядре;
2. на границе.

Выполнение этих условий на аналитических функциях позволяет описать пространственное распределение электронов в молекуле в достаточной степени.

Одна атомная орбиталь может заменяться сразу несколькими аналитическими функциями – в этом случае говорят, что задают **набор** функций. Если набор позволяет вычислить все атомные и молекулярные орбитали электронов в молекуле, то задают вычислительный **базис**. Базис может состоять из разного количества и вида аналитических функций, чем шире базис, тем больше функций он в себя включает. Таким образом, **базисом** называется *набор аналитических функций*, которыми в квантовых вычислениях аппроксимируют АО.

Первые аналитические функции для описания атомных орбиталей были предложены Д.К. Слейтером в 1930 (Рис. 25). Это были экспоненциальные функции, известные в настоящее время как *орбитали слейтеровского типа* – СТО: STO, Slater-type orbitals.

$$X_{nlm} = N_n \cdot r^{n^*-1} \cdot \exp(-\xi \cdot r) Y_{lm}(\theta, \phi).$$

Значение экспоненты дает заряд ядра, частично экранированный электронами системы. С помощью СТО проводится аппроксимация радиальной составляющей волновой функции.

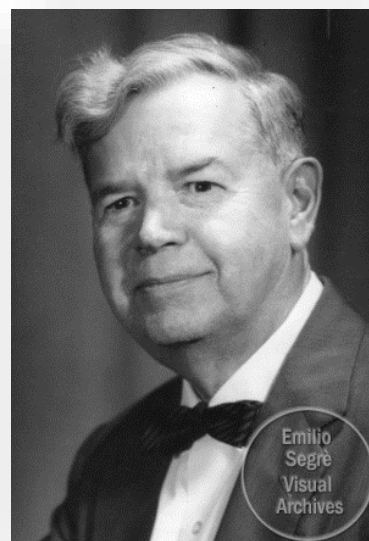


Рис. 25:
Джон Кларк Слейтер
22.12.1900 – 25.07.1976

Преимуществом орбитали слейтеровского типа является то, что СТО полностью совпадает с решением уравнения Шредингера для атома водорода. Таким образом, получаемые при использовании СТО результаты являются достоверными. Это преимущество СТО приводит к их громоздкости (сложному виду), и поэтому они не подходят для быстрых и массовых расчётов. Другим недостатком является отсутствие учета кулоновского взаимодействия между электронами. Кроме того, СТО подходят для расчета отдельных атомов и не годятся для вычисления многоядерных систем, поскольку атомные орбитали должны центрироваться на ядре, а множественность ядер приводит к тому, что все СТО будут заданы в разных системах координат.

Другой вид аналитических функций, используемый во всех видах вычислений – это *орбитали гауссового типа* (гауссовы примитивы). Они очень просты и не являются точным приближением к атомной орбитали, но позволяют ускорить решение интегралов различных расчётных методов и приближений, и подходят для расчета многоядерных систем.

Все используемые *базисы классифицируются* на два основных типа: *слейтеровского* и *гауссова*. Базисы *слейтеровского типа* представляют собой *минимальные* или *одноэкспоненциальные* базисы. Базисы *гауссова типа* могут иметь различный размер: *минимальные* или *расширенным базисы*. Расширенные включают в себя *двухэкспоненциальные* или *трех-, четырех-, пятиэкспоненциальные базисы* на каждый атом, также можно использовать *валентно-расщепленные расширенные базисы*. Отдельной группой стоят *попловские базисные наборы*, позволяющие проводить одним базисом вычисления по всей молекуле или *корреляционно-согласованные валентные наборы*, которые очень точны и очень тяжелы в использовании.

Атомные орбитали гауссова типа (ОГТ) – для s-электронов это функции вида $\exp(-\alpha r^2)$; для p-электронов – $x^* \exp(-\alpha r^2)$, $y^* \exp(-\alpha r^2)$, $z^* \exp(-\alpha r^2)$; для d-орбиталей – $x^{2*} \exp(-\alpha r^2)$, $y^{2*} \exp(-\alpha r^2)$, $z^{2*} \exp(-\alpha r^2)$, $xy^* \exp(-\alpha r^2)$ и тому подобные. Основным свойством ОГТ является произведение пары орбиталей: произведением двух гауссовых примитивов, центрированных в точках $A(A_x, A_y, A_z)$ и $B(B_x, B_y, B_z)$, есть гауссиан, центрированный в точке P :

$$P = \frac{(\alpha_1 A + \alpha_2 B)}{(\alpha_1 + \alpha_2)}.$$

Сама P лежит на линии AB :



Если ОГТ для A и B являются s-орбиталями, то $A \cdot B$:

$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \cdot \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp\left[\frac{-(\alpha_1 \alpha_2 r_{AB}^2)}{(\alpha_1 + \alpha_2)}\right] \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2) r_P^2].$$

Вычислительный базис таким образом будет состоять из набора линейных комбинаций ОГТ или – набора **COGT** (*сгруппированных*

орбиталей гауссова типа). СОГТ могут быть минимальными и расширенными.

Минимальный набор СОГТ представляет собой одноэкспоненциальный базисный набор – **SZ**. В нем каждая атомная орбиталь аппроксимируется одной базисной функцией (и валентная АО, и невалентная АО). Число используемых базисных функций равно количеству подоболочек электронного заселения атома. Так минимальный набор для всех атомов второго периода (*Li, Be, B, C, N, O, F, Ne*) состоит из пяти функций: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; для атомов третьего периода (*Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar*) – из девяти функций (к предыдущим добавляются одна s - и три p -орбитали третьей валентной оболочки); для атомов четвертого периода (главной подгруппы) – из 13 ОГТ и т.д. Квантово-химические вычисления с таким базисом очень ненадежны и редко используются.

Расширенные наборы СОГТ используются очень широко и в зависимости от поставленной вычислительной задачи их уровень может сильно различаться. В *двух экспоненциальном* базисе – **DZ** каждая атомная орбиталь задается двумя базисными ОГТ, в *трёх экспоненциальном* базисе – **TZ** каждая АО задается тремя функциями, могут быть и четырёх-, пяти экспоненциальные базисы и т. д. с соответствующим количеством экспонент на одну орбиталь.

Для ускорения вычислений состояний молекулы можно использовать - *валентно-расщеплённый базис*: только орбитали валентных оболочек атомов задаются **DZ** или **TZ** базисом, а внутренних оболочек – минимальным набором СОГТ.

Точность описания атомных орбиталей гауссовыми примитивами достигается использованием разных функций, описывающих размер и параметры одной АО по-разному. Однако их общее решение и повышает точность расчёта. Так в расширенный базис СОГТ для описания химической

связи включают **поляризационные функции**. Они позволяют провести учёт смещения центра тяжести электронного заряда, описать возбуждённых состояний и т.п. При их использовании к типу базиса добавляется P: DZP , TZP и т.д.; когда наборов несколько, например, два: DZ_2P , TZ_2P . Чтобы описать поляризацию d -орбитали используют f - функции, поляризация s -орбитали показывается p - функциями. В широко используемых базисных наборах Попла поляризационные функции обозначаются звездочкой - *, например, 6-311++G**.

Чтобы полнее описать анионы и слабые химические взаимодействия в расширенный базис *СОГТ* включают **диффузные функции**. Они отлично описывают Ван-дер-Ваальсовы связи, водородные внутри и межмолекулярные взаимодействия и т.п. В качестве диффузных функций используются гауссианы s - и p - типа, с малой величиной $\exp$. Их применение позволяет найти электрон дальше от ядра атома, чем это делают функции стандартного расширенного набора СОГТ. Наличие диффузных функций в расчете отмечается в базисе знаком +, например, в поповском базисном наборе 6-311++G** (первый знак + показывает использование диффузных функций на тяжелые атомы, второй - на атомы водорода).

Недостаток у всех базисов СОГТ один - для каждого атома в молекуле - функции задаются индивидуально. Этот недостаток был устранен в работах Джона Попла (Рис. 26) и его группы, основной вклад которые внесли в формирование и развитие методов полуэмпирической квантовой химии: метод полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO), метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (INDO), метод пренебрежения

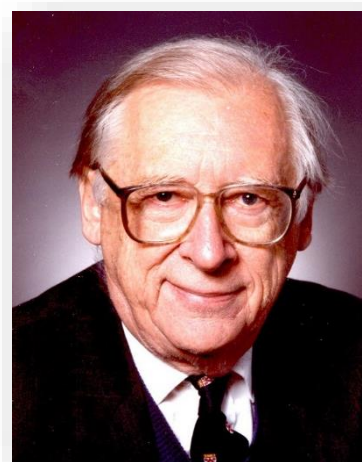


Рис. 26: Джон Попл
31.10.1925 – 15.03.2004

двухатомным дифференциальным перекрыванием (NDDO),
полноэлектронные методы самосогласованного поля (SCF).

Дж. Попл предложил использовать набор базисных функций, представив орбиталь слейтеровского типа в виде линейной комбинации гауссовых функций и оптимизировав их с помощью метода наименьших квадратов. На этой основе группа Дж. Попла создала несколько **базисных валентно-расщепленных наборов**, каждый из которых был пригоден для единовременного вычисления всех атомов в молекуле:

$$n - ijG \quad \text{или} \quad n - ijkG,$$

где n – задает число орбиталей гауссова типа для описания внутренних оболочек атомов; ij или ijk – число *ОГТ* (две (ij - *DZ* набор) или три (ijk - *TZ* набор) экспоненциальные функции на одну АО), входящих в *СОГТ* для описания валентных оболочек. При включении поляризационных и/или диффузных функций добавляют * и/или + (6-311++G**)

Корреляционно-согласованные валентные базисные наборы используют достаточно редко, поскольку они ориентированы на расчёт тяжёлых элементов с сохранением точности. За счет своего размера (очень объёмные) они сопровождаются большими затратами машинного времени и требуют высокой производительности компьютеров.

Полуэмпирические методы квантовой химии.

Полуэмпирические методы объединяют подходы, в которых часть электронных взаимодействий заменяется параметрами, полученными сравнением для реперных структур экспериментальных и расчетных данных. Применение полуэмпирических подходов приводит к упрощению решений уравнения Шредингера в той или иной степени и уменьшает время компьютерных вычислений до нескольких порядков. Такая эффективность расчетов сопровождается меньшей строгостью, а иногда и непредсказуемостью, получаемого результата.

Данные методы хороши, очень удобны и обладают достаточной точностью при вычислениях больших молекул (например, белковых структур, нуклеиновых цепей, ДНК и т.д.), физико-химические свойства которых уже детально исследованы, а геометрия получена в результате экспериментов. В случаях исследования короткоживущих соединений или свободных радикалов предсказательная способность моделей, рассчитанных с их помощью, очень мала.

Как и большинство подходов, основная часть полуэмпирических методов основана на решении уравнений Рутаана. Уравнения Рутаана описывают все межчастичные взаимодействия в квантовой системе. И самое большое время компьютерных вычислений занимает расчет молекулярных интегралов, описывающий взаимодействия пары электронов (двухэлектронные интегралы):

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \varphi_{\mu}(r_1)\varphi_{\nu}(r_1)\frac{1}{r_{12}}\varphi_{\lambda}(r_2)\varphi_{\sigma}(r_2)dr_1dr_2.$$

Процедура самосогласования в квантовохимическом расчете на каждом шаге задает матрицу оператора Фока (фокиан уточняется на каждом шаге). Элементами фокиана являются двухэлектронные интегралы, возникающие на каждом шаге. Их количество зависит от взятого расчетного

базиса: для базиса с N-функциями на каждом шаге самосогласования возникает $N^4/8 (\mu\nu|\lambda\sigma)$. Таким образом, чем больше квантовая система, тем больше времени уходит на их расчет. Эта проблема решается за счет сокращения количества учитываемых в вычислениях интегралов.

Разные приближения полуэмпирического подхода обнуляют разные двухэлектронные интегралы. Кроме этого, вместо расчета некоторых двухэлектронных, одноэлектронных интегралов и интегралов перекрывания проводится их оценка по экспериментальным данным. И как следствие возможен расчет органических молекул до 200 атомов, и для отдельных классов с точностью не ниже, а иногда и выше, чем у методов *ab initio* с малым базом.

Метод CNDO

Первый полуэмпирический метод, был разработан и предложен в 1965 г. группой Дж. Попла. Представляет собой совокупность приближений и удачную схему параметризации. CNDO – *Complete Neglect of Differential Overlap* – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (ППДП). Последующие методы только улучшали схему параметризации.

Метод CNDO использует приближения: МО ЛКАО, валентное, нулевого дифференциального перекрывания, высчитывает двухэлектронные интегралы типа $(\mu\mu|\nu\nu)$, одноцентровые кулоновские интегралы и одноцентровые резонансные ($S_{\mu\nu}$ – интегралы перекрывания). Одноэлектронные кулоновские интегралы разделяют на две группы. Первая группа включает интегралы, решающие энергию электрона, который описывается атомной орбиталью φ_μ в поле ядра атома М. Интегралы второй группы описывают взаимодействие электрона с остальными атомами молекулы, кроме М.

Решением интегралов первой группы в *приближении Геппет-Майер и Склера* будет величина U_μ , имеющая физический смысл полной энергии электрона, описываемого атомной орбиталью φ_μ в изолированном атоме М. И величину U_μ оценивают через параметр, полученный из эксперимента. В начальном методе CNDO (CNDO/1) в качестве U_μ использовался потенциал ионизации атома:

$$U_\mu = -I_\mu.$$

В улучшенной схеме CNDO/2 в параметризацию было включено сродство к электрону A_μ :

$$U_\mu = \frac{A_\mu + I_\mu}{2}.$$

Вычисление одноцентровых интегралов перекрывания проводят, считая φ_μ и φ_ν собственными функциями одноэлектронного гамильтониана:

$$\langle \varphi_\mu | \hat{H} | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} S_{\mu\nu}, \quad \text{где } \beta_{MN} = \frac{1}{2}(\beta_M + \beta_N).$$

Параметры β_M и β_N зависят только от природы атомов и их получают из неэмпирических расчетов (значения $H_{\mu\nu}$ и $S_{\mu\nu}$) двухатомных гомоядерных молекул.

Параметризация более поздних полуэмпирических методов более совершенна, что дает лучшую сходимость результата. Метод CNDO обладает самой высокой скоростью расчета среди них и используется для расчета больших квантовых систем, таких как ДНК, не содержащих неспаренных электронов.

Method INDO

Метод INDO был разработан той же группой через два года – в 1967 г. INDO – *Intermediate Neglect of Differential Overlap* – *частичное*

пренебрежение дифференциальным перекрыванием (ЧПДП). Он использовался для расчета соединений, обладающих ненулевым спиновым моментом (неспаренными электронами). К таким структурам относятся атомы, радикалы, возбужденные состояния и переходные комплексы, возникающие в химических реакциях.

Основным недостатком CNDO является приближение *нулевого дифференциального перекрывания* - НДП, которое обнуляет все двухэлектронные интегралы, что приводит к высоким расчетным скоростям. НДП физического смысла не имеет, но обладает математическим отображением и вкратце формулируется так - любые две атомные орбитали не перекрываются:

$$\varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} dV = 0, \quad \text{при условии } \mu \neq \nu.$$

Таким образом, интегрирование φ_{μ} и φ_{ν} по одному элементу объема будет равно нулю. Нулевое значение имеют все трех- и четырехцентровые интегралы, а также одно- и двухцентровые двухэлектронные, за исключением кулоновских $(\mu\mu|\nu\nu)$ и $(\mu\mu|\mu\mu)$. Корректность использования приближения НДП в квантово-химических полуэмпирических вычислениях подтверждается лишь физико-химической адекватностью полученных расчетных данных.

Использование НДП в CNDO приводит к одинаковой энергии атомных термов. Это действительно так, поскольку разность в энергиях термов определяется обменными одноцентровыми двухэлектронными интегралами вида $(\mu\nu|\mu\nu)$, которые в данном методе равны нулю.

В INDO приближение НДП используется не полностью. Все двухэлектронные интегралы вида $(\mu\nu|\mu\nu)$ учитываются, они параметризуются из экспериментальных атомных спектров и определяют разность между энергиями термов атомов (каждая полоса поглощения атомного спектра отвечает определенному значению энергии). Частичное

использование НДП и позволяет применять INDO к расчету радикалов, возбужденных состояний и т.д.

Следующие полуэмпирические схемы расчета используют частичный или полный отказ от приближения нулевого дифференциального перекрывания, что позволяет ещё больше увеличить точность расчета. Повышение корректности и точности результата кардинально увеличивает время вычислений, приближая его к временным затратам неэмпирический методов.

Методы MINDO

Группа методов MINDO стала активно развиваться с конца 60-х годов группой ученых под руководством М.Дьюара (MINDO/1 – 1969 г., MINDO/2 – 1970 г., MINDO/3 – 1975 г., и т.д.). MINDO – *Modified INDO* – модифицированный метод ЧПДП (МЧПДП). Данные методы являются очень удачной модификацией схемы параметризации INDO и активно используются по настоящее время для изучения свойств органических соединений.

Параметризация MINDO включает:

1. Оценку кулоновских интегралов через межъядерное расстояние - R_{MN}^2 и электронные параметры γ_{MM} и γ_{NN} соответствующих ядер по формуле:

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0,25 \left(\frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}} \right)^2}},$$

где γ_{MN} кулоновский интеграл, отвечает энергии отталкивания двух электронных облаков

2. Проводится оценка энергии отталкивания атомных остовов не по закону Кулона, как в предыдущих методах, а по формуле, включающей в себя ряд параметров:

$$E_{rep} = \sum_{M < N} Z'_M Z'_N \left[\gamma_{MN} + \left(\frac{1}{R_{MN}} - \gamma_{MN} \right) e^{-\alpha_{MN} R_{MN}} \right],$$

где электронные облака формально имеют заряды остовов Z'_M и Z'_N , а α_{MN} параметр, зависящий от типа взаимодействующих атомов

3. Рассчитываются одноэлектронные резонансные интегралы по формуле:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) \beta_{MN},$$

где β_{MN} параметр, зависящий от типа связи.

В наиболее удачной и сложной схеме параметризации, использующейся и в настоящее время MINDO/3, содержится 102 различных параметра для элементов двух первых периодов. Молекулярные свойства, рассчитанные с помощью MINDO, обладают точностью, сравнимой с экспериментально полученными данными.

Метод MNDO

Создан группой М. Дьюара в 1977 г. MNDO – *Modified Neglect of Diatomic Overlap* – модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием (МПДП). В MNDO вместо НДП используется приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (НДДП).

Приближение НДДП обнуляет все интегралы, описывающие взаимодействия электронов *разных* атомов (не перекрываются), тогда как любая пара атомных орбиталей *одного и того же атома* может

перекрываться. Это перекрывание учитывается в результате расчета всех одноцентровых интегралов вида $(\mu\nu|\lambda\sigma)$.

Расчет кулоновских интегралов $(\mu\mu|vv)$ в MNDO проводится в зависимости от типа орбиталей (функций φ_μ и φ_ν). Это позволяет высчитывать валентные углы с высокой точностью, поскольку учитывается тип гибридизации атомных орбиталей.

Схема параметризации MNDO в целом аналогична методу MINDO/3, исключение составляет расчет одноэлектронных резонансных интегралов. В них вместо параметра β_{MN} используется функция $f(R_{MN})$, которая зависит только от межъядерного расстояния:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_\mu + I_\nu)f(R_{MN}).$$

Это уменьшает количество параметров в MNDO по сравнению с MINDO/3. Так для атомов первых двух периодов их количество сокращается со 102 до 41. MNDO не подходит для вычисления слабых взаимодействий: водородных связей, ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Дает значительную ошибку при расчете барьеров внутреннего вращения.

Метод AM1

Предложен группой М. Дьюара в 1985 г. AM1 – *Austin Model 1* – «Остиновская модель №1» (название методу дал город Остин, США, в университете которого работает группа М. Дьюара). В AM1 устранялись основные недостатки MNDO, и AM1 дает корректный расчет торсионных барьеров и водородных связей. AM1 активно используется и в настоящее время, являясь из полуэмпирических методов наиболее популярным.

В AM1 проведена коррекция завышения межостовного отталкивания, присутствующего в MNDO при межъядерных расстояниях свыше трех ангстрем. AM1 использовал параметры для атомов первых двух периодов,

Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg и для 100 молекул. В 2006 г. была проведена репараметризация AM1 в новую версию RM1. Параметры RM1 определялись по 1736 биомолекулам, в состав которых кроме C и H входят такие элементы, как N, O, P, S, F, Cl, Br и I. Дальнейшая работа над усовершенствованием схемы НДП привела к методу RM3.

Метод PM3, PM5, PM6, PM 7 и PM7-MD

Последний из методов полуэмпирики, использующий более совершенную схему на основе модернизации НДП разработан той же группой сотрудников в конце 80-х. RM3- *Parameter Model 3* – *параметрическая модель 3*. Проведено некоторое усовершенствование параметров AM1, относящееся к способу выбора параметров и их большему числу. Параметры метода RM3 определялись по 6657 молекулам и атомам первых четырех периодов за исключением инертных газов, а также Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Rb. RM3 годен для расчета соединений переходных элементов и гипервалентных соединений, однако обладает недостатками: дает некорректный расчет потенциалов ионизации, завышает величину барьера переноса протона, энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия. Такими же недостатками обладает и рассмотренный выше AM1.

В 2008 году проведена репараметризация метода в RM5 и RM6. Проведено усовершенствование формулы, описывающей межкостовое отталкивание, в набор атомных параметров включены щелочные, щелочноземельные и переходные элементы, которые входят в состав биомолекул. В 2013 году Дж. Стюартом было проведено дальнейшее улучшение метода – RM7. Он параметризован для 86 химических элементов, учитывает такие нековалентные межмолекулярные взаимодействия, как водородные связи и дисперсионные взаимодействия, лучше определяет

структуру параметрического пространства. РМ7 предназначен для расчета инфракрасных спектров, потенциалов ионизации, термодинамических свойств квантовых систем, таких как теплота образования, энтропия, теплоемкость и т.д. С 2014 года существует и модификация метода для молекулярной динамики В.В. Чабаном – РМ7-MD. Подход РМ7-MD позволяет моделировать разные типы квантовых электронных эффектов, такие как туннелирование, электронная поляризация и химические связи.

DFT-теория

Методы основанные, на вычислении точной волновой функции являются не вполне удобными с точки зрения количества аргументов; каждая орбиталь $\Psi(\{x\})$ зависит от $4N$ переменных – координат ($r_i = (x_i, y_i, z_i)$) и спинов s_i каждого из N электронов системы:

$$\Psi(\{x\}) = \Psi(r_1, s_1; r_2, s_2; \dots; r_N, s_N).$$

Получаемая таким образом $\Psi(\{x\})$ – это всего лишь математическая конструкция, которая позволяет провести вычисление средних значений физических величин. Иное дело электронная плотность $\rho(r)$ – свойство атомов, молекул, кристаллов, измеряемое экспериментально, с помощью дифракции рентгеновского излучения. Другим несомненным достоинством функции $\rho(r)$ является ее простота, т.к. $\rho(r)$ – это плотность распределения в пространстве одного электрона, умноженная на их количество, поскольку все N электронов неразличимы. Следовательно, $\rho(r)$ зависит только от пространственного положения точки r с координатами x, y, z , в которой и проводится вычисление электронной плотности. В однодетерминантном приближении $\rho(r)$ выражается тоже довольно просто – через сумму орбитальных плотностей χ_i^2 :

$$\rho(r) = \sum_i^N \chi_i^2.$$

Достоинства использования $\rho(r)$ привели к созданию квантовой теории, рассматривающей в качестве основной переменной электронную плотность системы. В основу новой теории легла возможность выразить $\rho(r)$ через $\Psi(\{x\})$ в равновесном состоянии с помощью дельта-функции Дирака $\delta(r - r_i)$:

$$\rho(r) = \langle \Psi \left| \sum_i^N \delta(r - r_i) \right| \Psi \rangle.$$

Основным уравнением *теории функционала плотности* (ТФП или DFT – Density Functional Theory) стало выражение электронной энергии квантовой системы через электронную плотность:

$$E[\rho] = \int U_n \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + G[\rho],$$

где $\int U_n \rho(r) dr$ содержит *потенциал ядра* U_n и описывает притяжение электронов к ядру (в атомах) или ядрам (в многоядерных системах); слагаемое $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$ описывает *классическое* (кулоновское) *межэлектронное отталкивание*; $G[\rho]$ – **функционал электронной плотности**, который является суммой *кинетической энергии электронов* и *неклассической энергии межэлектронного взаимодействия*, связанной с электронным обменом и их кулоновской корреляцией. Обменный вклад – это взаимодействие между *дыркой Ферми* и электронной плотностью того же спина. Уравнение DFT решается методом самосогласованного поля, в рамках которого исходная электронная плотность $\rho^{(0)}(r)$ задается с помощью орбиталей Кона-Шема $\phi_i(r)$: аналитических функций, описывающих невзаимодействующие электроны и хорошо воспроизводящих электронную плотность основного состояния:

$$\rho^{(0)}(r) = \sum_i (\phi_i^2(r))^{(0)}.$$

Методы Кона-Шема, как и Хартри-Фока могут быть ограниченными по спину или неограниченными (спин-поляризованными). Волновую функцию системы можно выбрать в виде детерминанта Слейтера, а полную энергию определить как в приближении МО ЛКАО, так и одноэлектронном приближении Хартри:

$$E = \sum_i \varepsilon_i.$$

Одноэлектронное уравнение Хартри и DFT официально появились в 1964 году с публикацией работы Хоэнберга и Кона, доказывающей две фундаментальные теоремы, ставшие основой DFT. Первая теорема Хоэнберга-Кона доказывает, что *электронная плотность единственным образом определяет оператор Гамильтона и, следовательно, все свойства системы*. Т.е., не могут существовать два разных внешних потенциала, приводящих к одной и той же плотности основного квантового состояния, или плотность квантового состояния однозначно определяется внешним потенциалом U_{ext} .

Поскольку полная энергия основного квантового состояния является функционалом электронной плотности, то функционалами могут быть и отдельные слагаемые этого функционала – кинетическая энергия $T[\rho]$ и энергии взаимодействия электронов $E_{ee}[\rho]$:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{ne}[\rho].$$

Первые два слагаемые объединяются в функционал Хоэнберга-Кона – $G[\rho]$, который универсален для всех многоэлектронных систем, но вид которого неизвестен. Тем не менее, в слагаемое $E_{ee}[\rho]$ входят обмен $E_x[\rho]$ и кулоновская корреляция $E_c[\rho]$. Отсюда следует, что нахождение все более точных выражений для неизвестных функционалов $T[\rho]$ и $E_c[\rho]$, представляет главную проблему в ТФП, что в свою очередь приводит к разнообразию построения этих функционалов.

Вторая теорема Хоэнберга -Кона устанавливает, что *функционал $G[\rho]$, определяет минимальную энергию тогда и только тогда, когда электронная плотность, входящая в функционал, является реальной плотностью основного квантового состояния*. Таким образом, эта теорема позволяет соотнести геометрию ядер в минимуме потенциальной энергии и

соответствующее этому минимуму распределение электронной плотности квантовой системы.

DFT объединяет методы расчета электронной структуры атомов, молекул, кристаллов, основанные на минимизации функционала электронной плотности $G[\rho]$. Все приближения DFT связаны со способами вычисления обменно-корреляционной $E_{ee}[\rho]$ части функционала Хоэнберга-Кона $G[\rho]$. Значимость $E_{ee}[\rho]$ определяется соотношением обменной и корреляционной составляющих функционала: $E_x[\rho] \gg E_c[\rho]$. В зависимости от выбранной квантовой системы $E_c[\rho]$ может составлять 40-40*10³ кДж/моль, а $E_x[\rho]$ при этом будет выше минимум на порядок.

Практически все приближения для описания невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле ядер, используют модель невырожденного газа и поправки к ней – *приближение локальной плотности (local density approximation – LDA)*. Полагают, что электронная плотность – это медленно меняющаяся функция координат и, поэтому в каждой точке квантовой системы – r в формулы, справедливые для однородного электронного газа, можно подставить значение электронной плотности реальной системы в этой точке. Выражение для обменной энергии, в случае молекул (спиновые плотности равны $\rho_{\downarrow} = \rho_{\uparrow} = \frac{1}{2}\rho$), полученное Блохом и Дираком:

$$E_x^{LDA}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr = \int \varepsilon_x^{LDA}(r) \rho(r) dr, \quad \varepsilon_x^{LDA} = C_x \rho^{\frac{1}{3}},$$

где ε_x^{LDA} – это обменная энергия, приходящаяся на один электрон в системе. LDA-приближение позволяет максимально точно описать кинетическую часть гамильтониана для реальных систем, дальнотдействующую часть кулоновского взаимодействия и вычислять параметры квантовых моделей.

Обменная энергия для неравных спиновых плотностей вычисляется, как сумма вкладов от электронов, имеющих разные спины, в приближении локальной спиновой плотности (*local spin density approximation* - *LSDA*):

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left(\rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}} + \rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}} \right) dr, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}.$$

Корреляционную энергию одного электрона ε_c^{LSDA} высчитывают более сложным способом – численным квантовым методом Монте-Карло, а затем проводят аппроксимацию результата аналитическим выражением с использованием нескольких констант. Получаем корреляционный функционал в приближении LSDA, которые называются по первым буквам фамилий авторов, предложивших его.

Модель однородного газа очень грубо и неточно описывает реальные квантовые системы – молекулы, атомы, кристаллы. В этих структурах распределение электронной плотности неоднородно, поэтому вместо LSDA необходимо использовать *обобщенное градиентное разложение плотности* (*generalized gradient approximation* – *GGA*). В приближении GGA обменно-корреляционная энергия электрона имеет вид:

$$\varepsilon_i^{GGA}[\rho] = \varepsilon_i^{LSDA}[\rho] + \Delta\varepsilon_i(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \dots), \quad i = x, c.$$

Вид и структура поправки $\Delta\varepsilon_i$ не известны – они различны, в зависимости от авторов, разработавших ее приближенную форму. К функционалам, разработанным в приближении GGA, относятся и два из рассмотренных далее – это B3LYP и ω B97X.

Дальнейшим усовершенствованием функционалов GGA – являются функционалы, выведенные в мета-GGA (MGGA) приближении, - в них включен член g , связанный с кинетической энергией:

$$\varepsilon_i^{MGGA}[\rho] = \varepsilon_i^{LSDA}[\rho] \{1 + F_i(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, g)\}, \quad i = x, c.$$

Таким образом, используемые в квантовых расчетах функционалы построены в одном из двух приближений (GGA или MGGA). Существует и другое разделение всех известных функционалов на две большие группы: *локальные* функционалы и *гибридные* функционалы. Вторая группа более сложных обменно-корреляционных функционалов построена на использовании концепции адиабатического связывания (*концепции адиабатического включения межэлектронного взаимодействия*). Дальнейшая работа по улучшению функционалов велась в направлении добавления к функционалу *дисперсионной поправки*.

Функционал B3LYP

Первый глобальный гибридный функционал, B3PW91, был разработан Бекке в 1993 году путем подгонки трех линейных параметров к 56 энергиям атомизации, 42 потенциалам ионизации и 8 значениям сродства к протону, а также энергиям атомов с $Z \leq 10$. B3LYP почти идентичен B3PW91, с той лишь разницей, что корреляционный функционал PW91 заменен обменно-корреляционным функционалом LYP соответственно. B3LYP назван по первым буквам фамилий авторов, его предложивших – Бекке, Ли, Янга и Парра, в нем эмпирически смешаны разные способы описания обмена и корреляции:

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{LSDA} + (1 - a)E_x^{HF} + bE_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_{xc}^{LYP}.$$

Этот популярный полуэмпирический глобальный гибридный GGA функционал с точным обменом 20%. Обменная часть функционала состоит из трех слагаемых $aE_x^{LSDA} + (1 - a)E_x^{HF} + bE_x^{B88}$. Коэффициенты a, b, c (три линейных параметра) равны 0,80, 0,72 и 0,81 соответственно. Функционал с градиентными поправками работает значительно лучше, чем предыдущие

функционалы только, и соответствует экспериментальным энергиям атомизации с впечатляюще малым средним абсолютным отклонением 2,4 ккал/моль.

Функционалы ω B97 и ω B97X

Глобальные гибридные функционалы, в том числе и B3LYP лишь частично решают проблему самовзаимодействия. Более строгий подход к этой проблеме заключается в разделении диапазонов, где точный обменный вклад разделяется на компоненты короткого и дальнего действия, каждый из которых имеет свои отклонения. Для уменьшения этих отклонений функционалы дальнего и короткого диапазонов масштабируются.

Известные гибридные функционалы GGA с разделением диапазонов включают полуэмпирические функционалы ω B97 и ω B97X (разработаны Чаи и Гордоном в 2008 г.), которые показывают 100% точного обмена дальнего действия и 0% (ω B97) и 15,77% (ω B97X) точного обмена в коротком обменном диапазоне. Функционалы имеют эмпирические значения для ω , причем первый имеет значение $\omega = 0,4$, а второй — значение $\omega = 0,3$. Схемы масштабирования обоих функционалов направлены на исправление отклонений дальнего диапазона (LR), но в ω B97X более совершенен и короткий диапазон (SR), что делает его очень более точным для предсказаний термодинамических, кинетических особенностей молекул, а так же описания нековалентных взаимодействий по сравнению с обычными гибридными функционалами плотности, например B3LYP. Качественные ошибки B3LYP в описании диссоциации симметричных радикальных катионов и возбуждения с переносом заряда на большие расстояния, значительно уменьшены в ω B97 и ω B97X. Схемы построения ω B97 и ω B97X:

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97},$$

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97}.$$

Функционал $\omega B97X$ имеет 17 подобранных параметров, 3 заимствованных или предустановленных параметра и использует 3 ограничения, тогда как в $\omega B97$ подобранных параметров на 1 меньше, ограничения и предустановленные параметры остаются теми же.

Функционал M06

Два глобальных корреляционных гибридных функционала плотности M06 и M06-2X, разработанные в рамках приближения мета-GGA, были предложены Чжао и Труларом в 2008 году. Они представляют собой группу функционалов, которые начали разрабатываться с 2005 года учеными университета Миннесоты: серии функционалов M05, M06, M08, M11, M12 и M15. Функционал M06 параметризован, и подходит для вычисления свойств переходных металлов и неметаллов. Он показывает 27% обменной энергии, посчитанный в приближении Хартри-Фока и широко используется для массовых расчетов. Однако, он плохо подходит для вычислений термодинамических и кинетических свойств, требующих высокого процента обмена E_x^{HF} . В этих случаях отлично подходит функционал M06-2X, который является функционалом высокой нелокальности с удвоенным количеством нелокального обмена (54% обмена E_x^{HF}). Минус M06-2X состоит в том, что он параметризован только для неметаллов. M06-2X рекомендуется для приложений, включающих термодинамику основной группы, кинетику, нековалентные взаимодействия и энергии электронного возбуждения в валентных и ридберговских состояниях. Функционалы M06 построены с эмпирической подгонкой их параметров, но с ограничением до однородного электронного газа.

Темы работ практикума

На практических занятиях во втором модуле производится детальный разбор пяти тем, сопровождающийся квантово-химическими вычислениями выбранных молекул и их анализом. Методическая литература по этим темам подбирается непосредственно преподавателем, отвечающим за реализацию данной части дисциплины, и который также регламентирует, подготавливает и обсуждает с обучающимися сами темы и тайминг их выполнения.

Список объектов для работы включает молекулы органических веществ, в которых общее количество атомов не должно быть меньше 8 и превышать 15, а сами атомы являются неметаллами, например: H, C, N, P, S, F, O, Cl, Br. Следует помнить, что чем больше тяжелых атомов, тем дольше проводится расчет, поэтому лучше ограничить их количество. Объектами для практикума могут быть молекулы на основе алканов, алкенов, алкинов, диенов, спиртов, карбоновых кислот, альдегидов, кетонов, тиолов, циклических предельных структур, ароматических и т.д. У каждого обучающегося свой объект и общая тема практикума.

Темы:

1. Базисы и их использование в квантово-химических вычислениях. Классификация, сходство, различие, влияние на качество результата. Примеры использования двухэкспоненциальных базисов, трехэкспоненциальных базисов и базисов с диффузными и поляризационными функциями.
2. Прогностическая способность выбранной модели. Сравнение заданной и полученной геометрии, сравнение вычисленных ИК-частот с экспериментальными данными (поиск экспериментальных частот в базах данных). Вывод о стабильности полученного состояния (основное или переходное).

3. Критические точки молекул. Программы вычисления свойств электронной плотности в молекулах. Вычисление в AIMQb интегральных электронных характеристик атомов и свойств критических точек.
4. Аддитивность свойств электронной плотности атомов в молекулах по результатам квантово-химических вычислений: заряд, энергия, объем.
5. Метод МО-ЛКАО (молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей) и особенности его применения в уравнениях Хартри-Фока и Хартри-Фока-Рутаана. Сравнение результатов вычисления разными методами в идентичных базисах.

Каждая тема сдается преподавателю в виде отдельной работы с результатами анализа своей молекулы. В оформлении работы указаны номер и название темы, цель, задачи, вопросы для самостоятельного изучения и ответы на них, ход работы с иллюстрациями проведения расчета, таблицами, анализом результатов и выводом. Все пять работ сдаются до внесения результатов модульной работы в ведомости.

Вопросы для самоподготовки ко второй модульной работе:

1. Вид оператора кинетической энергии частицы (электрона) в описании его движения:
 - одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками;
 - двухмерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками;
 - трёхмерный потенциальный ящик.
2. Вид электронного уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера.
3. Вид ядерного уравнения Шредингера в приближении Борна-Оппенгеймера.
4. Вид электронного уравнения Шредингера для катиона гелия.
5. Чем отличаются волновые функции Слейтера от волновых функций Хартри?
6. Чем отличаются волновые функции Слейтера от волновых функций Хартри-Фока? Поясните.
7. Чем отличаются волновые функции Хартри-Фока от волновых функций Хартри-Фока-Рутаана?
8. Чем отличаются волновые функции Хартри-Фока-Рутаана от волновых функций Хартри?
9. Чему равен оператор кинетической энергии полного гамильтониана атома водорода? Почему?
10. Чему равен оператор потенциальной энергии полного гамильтониана атома водорода? Почему?
11. Чему равен оператор кинетической энергии полного гамильтониана катиона гелия? Почему?
12. Чему равен оператор кинетической и потенциальной энергии полного гамильтониана атома водорода?

13. Чему равен полный электронный оператор Гамильтона в приближении Борна-Оппенгеймера (напишите уравнения).
14. Чему равна полная волновая функция многоэлектронного атома в приближении Борна-Оппенгеймера (напишите уравнение).
15. Чему равна волновая функция электрона и её квадрат, если движение этой частицы описывается одномерным потенциальным ящиком главным квантовым числом энергетического уровня $n=1,2,3,4$ (напишите уравнение).
16. Определение межъядерной конфигурации.
17. Вид оператора потенциальной энергии уравнения Шредингера для электронной и ядерной составляющих.
18. Определение квантового гармонического осциллятора.
19. Опишите OSRHF метод Хартри-Фока.
20. Дайте отличия UNF и RNF методов Хартри-Фока.
21. Условие нормировки для функций по элементу объёма определяет угловую и радиальную степень свободы электрона. Вид уравнения для каждой из степеней.
22. Вид операторов кинетической и потенциальной энергии одноэлектронного гамильтониана уравнения Хартри. Как изменится вид оператора потенциальной энергии уравнения Шредингера при переходе к одноэлектронному гамильтониану в многоэлектронной системе.
23. Преимущества и достоверность метода Хартри-Фока.
24. Каким методом проводят решение системы уравнений Хартри-Фока для радикалов?
25. Каким методом проводят решение системы уравнений Хартри-Фока для молекул?
26. Чему равен оператор P ? Охарактеризуйте его необходимость в приближении МО ЛКАО.

27. Что такое процедура итерации?
28. Дайте описание атома гелия, как простой квантовой системы.
29. Что такое самосогласованное поле?
30. Вид оператора потенциальной энергии одноэлектронного гамильтониана.
31. Какие типы систем отсчёта используются для описания движения квантовых систем: атомов, молекул, реакционных смесей.
32. Различие лабораторной системы координат от системы центра масс невращающейся и системы центра масс вращающейся, от сферической системы координат.
33. Перечислите методы квантовой химии, позволяющие провести учёт электронной корреляции.
34. Одним из недостатков приближения МО ЛКАО является *невыполнение условия сингулярности квантовой системы*, т.е.: $\frac{1}{|r_i - r_j|} \rightarrow \infty$, при $|r_i - r_j| \rightarrow 0$. Что обозначают - r_i и r_j ?
35. Одним из недостатков приближения МО ЛКАО является *невыполнение учёта кулоновской корреляции*. Напишите формулу, отражающую эту корреляцию.
36. Одним из недостатков приближения МО ЛКАО является возможность *потери правильной симметрии молекулы по отношению к экспериментальным данным*. Какими координатами записывается симметрия (дайте название и перечислите)?
37. Напишите волновую функцию в виде детерминанта Слейтера для атома лития (2 пер. 1 гр.), атома берилия (2 пер. 2 гр.), атома бора (2 пер. 3 гр.), для атома углерода (2 пер. 4 гр.).
38. Определение самосогласования.
39. Дайте описание атома водорода, как простой квантовой системы.

40. Для чего необходимо приближение Борна-Оппенгеймера? Напишите его формулу, поясните.
41. Для чего необходимо приближение МО ЛКАО? Напишите его формулу, поясните.
42. Для чего необходимо приближение Хартри? Напишите его формулу, поясните.

**Вопросы по квантовой химии в списке вопросов для
подготовки к экзамену:**

1. Адиабатический электронный потенциал, его физический смысл. ППЭ и её свойства, стационарные точки и конформации молекул.
2. Типы движения квантовой частицы: одномерный потенциальный ящик, волновая функция частицы, оператор Гамильтона.
3. Орбитальный момент атома, магнитный момент атома, магнитный момент электрона. Квантование всех моментов.
4. Постулаты квантовой механики №4, №5. Принцип Паули и правило Хунда для квантовой системы, показать на примере атома серы-S (3 период, VI группа) и молекулы азота –N₂ (2 период, V-группа).
5. Постулат квантовой механики № 6. Кинетическая энергия квантовой системы, векторные операторы и их физический смысл, кинетическая энергия атома водорода.
6. Кинетическая энергия вращения в квантовой механике, её связь с моментами инерции и импульса.
7. Постулат квантовой механики №3. Тензор момента инерции в главных осях эллипсоида энергии, главные оси тензора инерции молекулы, главные моменты инерции квантовой системы.
8. Собственные функции операторов квантовой механики, их свойства. Планковская константа, физический смысл, соотношение с приведённой постоянной Планка, скорость движения электрона в атоме.
9. Операторы квантовой механики, их свойства и область определения. Коммутация операторов. Примеры и решения некоммутирующих и коммутирующих операторов квантовой механики.
10. Постулат квантовой механики №7. Особенности различных систем координат в квантовой механике. Опишите систему координат,

используемую для многоэлектронных атомов и систему координат, используемую для молекул.

11. Постулат квантовой механики №1. Кинетическая энергия квантовой системы, векторные операторы и их физический смысл, кинетическая энергия атома водорода.
12. Эволюция представлений о строении атома в опытах от Бора до Шредингера. Основной постулат квантовой механики №3.
13. Постулат квантовой механики №1. Волновая функция, квадрат волновой функции, её решения.
14. Постулат квантовой механики №2. Общий вид основного уравнения квантовой механики, общий вид основного уравнения квантовой химии, основное уравнение для атома водорода.
15. Постулат квантовой механики №7. Матрица, типы матриц, элементы матриц. Становление квантовой теории атома от неделимости к системе квантовых частиц.
16. Тензор в квантовой механике, типы координат для определения в двухмерном пространстве любого вектора, собственный вектор оператора в квантовой механике. Тензор момента инерции, что представляют собой элементы его матрицы?
17. Принцип неопределённостей Гейзенберга, его физический смысл, математическое отображение. Планковская константа, её физический смысл, математическое отображение.
18. Основной постулат квантовой механики №3. Условия, накладываемые на волновую функцию.
19. Для чего и как вводиться в квантовую систему эллипсоид энергии? Тензор момента инерции в главных осях эллипсоида энергии, главные оси тензора инерции молекулы, главные моменты инерции квантовой системы.

- 20.Тензор в квантовой механике, типы координат для определения в двухмерном пространстве любого вектора, собственный вектор оператора в квантовой механике. Тензор момента инерции, что представляют собой элементы его матрицы.
- 21.Одноэлектронное приближение Хартри: физический смысл, математическое отображение, недостатки.
- 22.Атом водорода в квантовой механике.
- 23.Приближение Борна-Оппенгеймера. Уравнение Шредингера и его вид для ядерной и электронной составляющей многоэлектронного атома.
- 24.Метод ССП.
- 25.Кулоновское взаимодействие в квантовых системах. Методы корреляции кулоновских сил квантовой системы.
- 26.Метод МО ЛКАО.
- 27.Краткая характеристика основных приближений квантовой химии.
- 28.Типы движения квантовой частицы: одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками. Волновые функции, энергетические уровни.
- 29.Типы движения квантовой частицы: квантовый гармонический осциллятор, волновая функция.
- 30.Типы движения квантовой частицы: трехмерный потенциальный ящик, волновая функция, энергия перехода.
- 31.Уравнение Хартри-Фока-Рутаана и его упрощение для метода МО ЛКАО.
- 32.Метод Хартри-Фока, физический смысл, математическое отображение, подразделение на виды в зависимости от объекта исследования.
- 33.Одноэлектронное приближение Хартри физический смысл, математическое отображение, недостатки.
- 34.Типы движения квантовой частицы: ротатор. Квантовые числа в описании данного типа движения.

35. Детерминант Слейтера. Объяснить учёт антисимметричности волновых функций в матричной форме оператора на примере атома углерода (2 период, IV группа).
36. Описание молекулы в приближениях квантовой химии.
37. Аналитические функции. Базис. Типы базисов. Базисный набор Попла.
38. Квантовая теория атомов в молекулах. Основные элементы.
39. Информация, содержащаяся в выходном файле используемой квантово-химической программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).
40. Расшифровка входного файла используемой квантово-химической программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).
41. Z-матрица, запись. Соотношение с внутренними координатами молекул.
42. Электронная плотность. Первая и вторая производные функции электронной плотности по координатам.
43. Определение межатомной поверхности в квантовой теории атомов в молекулах.
44. Дайте характеристику методу B3LYP, с которым Вы проводили вычисления в лабораторных работах.
45. В лабораторных работах Вы проводили вычисления молекул. Каким методом Вы рассчитывали молекулу и как он определен во входном файле? Его обозначение в строке команд.
46. Методы молекулярной динамики: особенности и их использование.
47. Аналитические функции. ОСТ и ОГТ. Основная характеристика, особенности, применение.
48. Методы теории функционала плотности: особенности и их использование.
49. Пакет AIMALL. Программа AIMQB и AIMSTUDIO. Краткая характеристика и назначение.
50. Методы молекулярной динамики: особенности и их использование.

51. Программы-визуализаторы: HyperChem, Avogadro, GaussView и др.
Краткая характеристика и назначение.
52. Полуэмпирические методы квантово-химических вычислений:
особенности и их использование.
53. Состав широкого Попловского базиса и особенности его применения.
54. Равновесная геометрия молекулы. Характеристика. Свойства
оптимизированной молекулы, получаемые в результате квантово-
химических вычислений в используемой квантово-химической
программы (Gamess, Gaussian, Jaguar и т.д.).

Вопросы студентов и ответы на них:

В этой части рассматриваются основные вопросы, возникающие у студентов в процессе освоения квантовой механики, и пояснения на них доктора физико-математических наук, заведующего кафедрой медицинской биофизики Тверского государственного медицинского университета Туровцева В.В., отобранные автором методического пособия из материалов докладов на Международной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», дополненные и скорректированные. Пояснения носят образный характер, более удобный для понимания, поэтому в чем-то не совсем точные, а иногда и не вполне корректные. Тем не менее, они в доступной форме объясняют ряд сложных квантово-механических понятий.

1. *Что такое квантовая механика? Как её понимать?*

Квантовая механика — это теория, которая объясняет поведение материи и энергии в микромире атомов, электронов, фотонов. Это наука, все понятия и формулы которой записаны в виде уравнений, это система уравнений.

Графики, рисунки, диаграммы и картинки не могут дать точного описания понятиям квантовой механике — ее понимание требует отказа от привычной логики и принятия нескольких ключевых, но необычных принципов. Такими принципами являются квантование, суперпозиция, принцип неопределенности, квантовая запутанность, волновая функция и вероятность, которую несет волновая функция.

Свойства квантовых систем, такие, как энергия, импульс и другие не существуют в виде непрерывного континуума, они измеряются дискретными порциями — квантами. Сами квантовые системы могут вести себя и как частицы: обладать массой и находится в определенной точке пространства, и как волны, например, проявлять интерференцию. Это

зависит от того, что измеряется. Так же, квантовой частице свойственна суперпозиция – она находится во многих состояниях одновременно. Когда происходит измерение – оно «вынуждает» частицу «выбрать» одно состояние и суперпозиция состояний разрушается. Состояния двух и более частиц квантовой системы запутанны – квантовая запутанность (спутанность) – они связаны и измерение одной частицы мгновенно влияет на состояние другой, даже если они далеко друг от друга.

Состояние каждой квантовой частицы описывается волновой функцией, которая предсказывает лишь вероятность найти частицу в определённом месте или состоянии, а не точное положение. Поскольку, согласно принципу неопределенности Гейзенберга, невозможно одновременно и с одинаковой точностью знать и положение, и импульс (скорость) частицы. Чем точнее измеряем одну величину, тем менее точной получаем другую.

В качестве иллюстрации для понимания можно привести такой пример: представить электрон в виде «облака вероятности». Электрон находится в этом облаке везде одновременно (суперпозиция) и может так существовать бесконечно долго. Но, если электрон попробовать измерить («поймать»), – он «схлопывается» в одну точку (выбирает одно состояние).

2. *Зачем тогда все рисунки, графики?*

Большинство людей уравнениями мыслить не могут, а надо друг другу объяснить свои мысли в области квантовой механики и квантовой химии. И получается, что проще это нарисовать. Но, сразу стоит отметить, что если вы можете в своей голове представить это квантовое явление, этот процесс, а тем более его нарисовать на бумаге в виде рисунка или схемы, то это не точное представление квантовой механики.

Несмотря на то, что наше представление, рисунок или схема несколько отличаются от истины, тем не менее это методически очень грамотный прием для объяснений – предельно упростить задачу, но объяснить. Здесь действует принцип дополнительности Бора: *при упрощении задачи появляется ясность, но теряется точность*. Точная задача описывается уравнениями, а рисунки, графики, картинки вносят ясность. Поэтому в квантовой химии мы рисуем стрелки и называем их спином, рисуем кружки и говорим, что это электроны.

3. Как понять квантовую механику с точки зрения здравого смысла?

В классической механике здравый смысл – это один из критериев науки, без здравого смысла классической механики просто быть не может. Квантовая механика описывает микрочастицы, которые ведут себя не так, как наш повседневный мир, поэтому привычный здравый смысл здесь тоже применим. Но можно просто принять ключевые идеи квантовой механики: всё дискретно (кванты энергии), частицы ведут себя как волны и частицы одновременно (корпускулярно-волновой дуализм), их состояние описывается вероятностной волновой функцией (квадрат модуля - вероятность), и невозможно точно знать всё одновременно (принцип неопределенности Гейзенберга). Это значит, реальность на микроуровне не определена, пока мы её не измерим, и «здравый смысл» здесь не работает – нужно принять неинтуитивные, но математически точные правила игры микромира.

Это дискретность (квантование): энергия и другие величины существуют не в виде непрерывной шкалы, а как порции (кванты). Представьте лестницу, а не пандус: можно стоять только на ступеньках, а не между ними. Корпускулярно-волновой дуализм: электрон или фотон - это одновременно и частица (имеет массу/импульс), и волна (интерферирует,

распространяется). Это не «либо-либо», а «и то, и другое», зависящее от эксперимента. Вероятность: нельзя точно предсказать, где частица находится или куда полетит. Волновая функция описывает вероятность найти частицу в определённом месте, а квадрат ее модуля - это плотность вероятности. Суперпозиция: до измерения частица находится во всех возможных состояниях одновременно (как волна, «размазанная» в пространстве). Измерение «заставляет» её выбрать одно состояние (происходит коллапс волновой функции). Принцип неопределенности: нельзя одновременно точно знать положение и импульс (скорость и массу) частицы. Чем точнее измеряем одно, тем менее точно знаем другое. Запутанность: две частицы могут быть связаны так, что состояние одной мгновенно определяет состояние другой, независимо от расстояния. Это «жуткое дальное действие», как говорил Эйнштейн. Чтобы это «переварить» отбросьте классическую интуицию: микромир подчиняется другим законам. Мысленно «прикиньте», что это как правила новой игры, а не продолжение старой.

Весь фокус на математику: квантовая механика - это невероятно успешная математика. Формулы работают, предсказывают явления. Вместо того, чтобы «представить», что такое волновая функция, примите, что это математический инструмент для расчёта вероятностей. Можно провести аналогию с водой: волны на воде, волны света - это знакомо. Представьте, что частицы тоже "расплываются" как волны и только при встрече с чем-то (экраном, детектором) «схлопываются» в точку. Принцип неопределенности - это не недостаток: это фундаментальное свойство природы, а не наших приборов.

Здравый смысл классической говорит, что мяч летит по одной траектории. Квантовая механика говорит, что электрон «размазан» волной вероятности, и только когда мы его «ловим», он становится точкой. Это не

«смысл», а правила игры в квантовом мире, которые нужно принять, чтобы понять, как работает Вселенная на самом базовом уровне.

4. *А что же квантовая механика объясняет при таком подходе?*

Квантовая механика объясняет, как ведёт себя материя и энергия систем на уровне атомов и субатомных частиц, открывая такие явления и концепции, как дуализм волна-частица (объекты могут быть и волнами, и частицами), суперпозиция (частица может находиться в нескольких состояниях одновременно), квантовая запутанность (мгновенная связь между частицами) и квантовое туннелирование (прохождение через барьеры). Она предсказывает не точные значения, а вероятности исходов, заменяя детерминизм классической физики.

Квантовая механика предсказывает и объясняет устойчивость атомов (почему электроны не падают на ядро), спектры излучения и поглощения атомов и молекул, свойства полупроводников и функциональных материалов, ядерные процессы и многое другое. Эта наука лежит в основе современных технологий: лазеров, магнитно-резонансной томографии (МРТ), квантовых компьютеров, криптографии, а также объясняет работу электроники.

5. *Квантовая механика может всё?*

Нет, квантовая механика не "может всё", но она описывает поведение материи на фундаментальном уровне и лежит в основе современных технологий (лазеры, компьютеры) и будущих (квантовые компьютеры), предсказывая вероятности, а не точные исходы, и раскрывая странные явления как суперпозиция, запутанность и туннелирование, которые недоступны в классическом мире. Однако она не дает ответов на все

вопросы бытия и не может отменить законы физики, а скорее описывает мир микрочастиц, где действуют иные правила, чем в макром мире.

Квантовая механика не может описать макром мир так же точно, как классическая физика, и не «контролирует» реальность в смысле создания чего угодно, а описывает принципы работы этой самой реальности на микроуровне. Не решает всех загадок: интерпретации квантовой механики до сих пор вызывают споры (например, роль наблюдателя). Она не отменяет причинности: хотя и делает ее вероятностной, а не детерминированной. Квантовая механика — это мощнейшая, но всё же теория, описывающая одну (фундаментальную) часть реальности, со своими правилами и ограничениями, а не всемогущая сила, способная на любое «волшебство».

6. *Что же делает квантовую механику такой особенной?*

В квантовой механике есть несколько базовых принципов, самым универсальным из которых, на взгляд автора, является принцип тождественности. По тому, есть взаимодействие между частицами или нет взаимодействия, науку можно разделить на квантовую механику и статистическую квантовую физику. Если частицы взаимодействуют, то это механика, если частицы не взаимодействуют, то это статистическая физика, а принцип тождественности находится в граничной зоне между ними.

В учебниках этот принцип занимает не меньше страницы, но можно его представить короче:

Состояния системы частиц, получаемое перестановкой частиц местами нельзя различить. Более того, это одно, единственное состояние или единое состояние. Если у нас есть система электронов, и эти электроны не взаимодействуют — это разные электроны, а вот если электроны взаимодействуют, то эти электроны различить в принципе невозможно. Т.е. все электроны одинаковые: круглые, одного цвета, размера и т.д. Если

взаимодействующие электроны летят слева направо, то они все летят слева направо, а если какой-то электрон имеет спин альфа, то все электроны имеют спин альфа и бета-электронов среди них нет. В статистике электроны не взаимодействуют и их можно различить и присвоить номера, спин: альфа, бета и т.д.

Очень часто задачу квантовой механики пытаются свести к задаче статистики, т.е.: пусть частицы взаимодействуют, но пусть на данном этапе считаем, что взаимодействия нет, а потом это взаимодействие можно будет учесть задним числом. Либо введением странного эффективного поля неведь откуда взявшегося, либо по теории возмущений, либо ещё как-то, но это необходимо, чтобы попытаться вернуться к первоначальной задаче.

В этот момент решается не первоначальная, а другая физическая задача и обязательно возникают какие-то вещи, которые к задаче абсолютно никакого отношения не имеют – артефакты. Но их нужно проверить. В математике для их проверки разработан специальный метод, когда решаются нелинейные уравнения (как в квантовой механике) и пишут: проверка. Берут решение и подставляют его обратно в исходное нелинейное уравнение. Если нелинейное уравнение превращается в тождество, то это подтверждается правильность найденного решения, а если не превращается, то это артефакт, который нужно откинуть, и он к этой задаче отношения не имеет – это случайный результат. Поэтому при переходе из одной задачи и обратно нужно делать проверку, которая соотносится с физической задачей.

7. *Как принцип тождественности связан с уравнением Шредингера?*

Принцип тождественности говорит: если у нас есть система одинаковых частиц (электронов) и они взаимодействуют, то все эти частицы тождественны по свойствам. Можно считать, что это одна и та же частица, которая пребывает в разных положениях и в разных состояниях. Если у Вас

возникнет обменная энергия – обменное взаимодействие, то это не так суть важно. Раз это одна, единая частица, пусть даже у неё есть какая то внутренняя структура, то описать её можно только одним уравнением. В квантовой химии и квантовой механике этим уравнением является уравнение Шредингера. Если Вы систему описываете одним уравнением Шредингера, то такое состояние называется чистым, если есть несколько вариантов, то состояние смешанное (нечистое). Система взаимодействующих частиц описывается только одним уравнением, (потому что больше их никак нельзя описать – они совершенно одинаковы, и не просто одинаковы, а тождественны по свойствам, и не просто тождественны – это одна единая частица в разных состояниях) это уравнение - уравнение Шредингера!

Принцип тождественности в квантовой механике требует, чтобы волновая функция системы тождественных частиц оставалась симметричной (для бозонов) или антисимметричной (для фермионов) при перестановке любых двух частиц, и уравнение Шрёдингера описывает эволюцию этой функции во времени, сохраняя её симметричный характер, что приводит к законам статистики (бозоны и фермионы) и запрету Паули для фермионов.

Принцип тождественности и симметрии волновой функции — это фундаментальное требование к решениям уравнения Шрёдингера для систем, состоящих из одинаковых частиц. Уравнение Шрёдингера описывает динамику, а принцип тождественности накладывает ограничение на допустимые решения этого уравнения, определяя, какие частицы являются бозонами, а какие — фермионами, и объясняя их различные статистические свойств

8. *Что такое - уравнение Шредингера?*

В силу тождественности оно должно быть одно. Уравнение Шредингера оно для частицы вообще без спина. Вы спросите, может в этом уравнении спин «нуль»? Нет, уравнение со спином «нуль» — это другое уравнение: Клейна-Гордона-Фока. Может уравнение для частиц со спином $\frac{1}{2}$? Нет! Уравнение для частиц со спином $\frac{1}{2}$ — это уравнение Паули либо Дирака.

Все вышеперечисленные уравнения – это тоже уравнения состояния системы электронов. Но уравнение Шредингера для частиц без спина. Спина там нет и поделаться ничего нельзя. В принципе можно ввести функции в это уравнение, обозвать их спинowymi функциями, но уравнение написано настолько хитро, что эти функции сократятся и в решении их уже не будет. Правда их можно потом опять в решении вернуть, но это искусственный прием, - нет там спина.

Было предположение, что если увеличивать базис и совершенствовать метод электронной корреляции, то в конце концов можно получить точное решение уравнения Шредингера. Однако как не улучшай уравнение Хартри-Фока, как ни увеличивай базис расчета – получить из него точное решение уравнения Шредингера нельзя. Потому что уравнение Хартри – Фока – это уравнение частиц со спином, а уравнение Шредингера – это уравнение частиц без спина.

Второе предположение гласило, что полное конфигурационное взаимодействие в бесконечном базисе даст все-таки точное решение уравнения Шредингера. Но – нет, оно дает значение энергии, а решение – это функция, которую оно точно не даёт. Потому, что наши квантовые объекты - химические частицы (молекулы) в большинстве своем состоят из четного числа электронов. Четное число любых частиц, взаимодействующих между собой, дает систему – «бозон». У бозона есть

такое свойство, что функция, получаемая при решении – четная, т.е. перестановка двух частиц местами ничего в ней не меняет.

Напомню, что уравнение Хартри–Фока для частиц невзаимодействующих, (а мы пытаемся это взаимодействие в нем учесть), поэтому, что бы мы ни делали, функция остается нечетной, она изначально так записана. И как ни переставляй эти частицы – будет меняться знак этой функции при каждой перестановке. Это разные решения уравнения. А вот энергию квантовой системы можно получить с какой угодно точностью.

9. *Что является решениями уравнения Шредингера?*

Итак, уравнение Шредингера дает нам некую функцию, «пси» - Ψ . Она и является решением этого уравнения. Возникает вопрос: что же это такое - функция «пси»? Что это за решение такое? Ответ вполне в стиле квантовой механики: физического смысла эта функция не имеет.

Её называли волновой функцией и это исторически так сложилось. Никаких волн в этой системе нет. Правда у частиц, которые она описывает волновые свойства есть и им можно соотнести некие волны. Но самой функции эти волны приписать нельзя. Поэтому физического смысла там нет, а есть математический смысл.

Волновая функция — это амплитуда вероятности. Квадрат модуля волновой функции «пси», которая получается при решении уравнения Шредингера, есть плотность вероятности, а сама функция «пси» - амплитуда вероятности. Аналогично статистике, в которой есть функция распределения плотности вероятности. Другой математический смысл – это информационная функция: в волновой функции содержится вся информация о системе. Чтобы эту информацию извлечь на эту функцию надо подействовать разными операторами. Каким оператором на неё подействовать – такую информацию из неё можно и извлечь.

11. Что означают координаты $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ в этой функции (решении) $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n)$?

При получении решения уравнения Шредингера многочастичного, электронного — в самом решении есть координаты. Что означают координаты $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$?

Согласно принципу соответствия изначально r было координатой частицы. Потом, в квантовой механике, при решении уравнения Шредингера, была получена волновая функция взаимодействующих частиц. Однако, взаимодействующие частицы тождественны по свойству, поэтому индексами один, два, три их обозначать нельзя (поскольку это одна и та же частица только в разных положениях). Таким образом, $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ это не координаты конкретных частиц, а координаты функции в гильбертовом многомерном пространстве. Или координаты волнового вектора: эту функцию можно рассматривать, как вектор, проекции вектора на оси вот в этом пространстве $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$. И когда мы действуем на волновую функцию разными операторами, вектор в пространстве поворачивается. Получается, что волновая функция описывает некую единую частицу, у которой есть своя внутренняя структура. Что существует уже вне здравого смысла.

Так как в квантовой механике здравый смысл совершенно не действует, и по отношению к здравому смыслу в ней могут возникать некоторые бредовые вещи, то единственный способ проверки и их подтверждения — это эксперимент. Если эксперимент покажет, что возникшая бредовая вещь существует и не является бредом, значит она доказана, даже вне здравого смысла. Если итогом будет — да, бред, то никакой здравый смысл не поможет, - получен артефакт!

12. Как решается уравнение Шредингера для молекул?

Есть молекула, состоит из ядер и электронов. Можно записать уравнение Шредингера для этой молекулы. Уравнение в принципе простое, сложно то, что решить его прямо нельзя. Что тогда делать? Упрощать задачу!

Одним из упрощений поставленной задачи является использование модели разделения движений. В ней один вид движения высчитывается отдельно от другого: вращательное от поступательного, колебательное от вращательного. В колебательном можно выделить отдельные колебания.

В адиабатическом приближении можно разделить эти движения по скоростям: некоторые частицы у нас движутся медленно (ядра), а некоторые быстро (электроны). Системы квантовых частиц отделяются одна от другой на две подсистемы. Это разделение не точное, даже поступательное движение от остальных видов полностью не отделяется. Но обычно этого разделения достаточно, чтобы решить электронное уравнение Шредингера с достаточной точностью. Если полученной точности недостаточно, то решить это уравнение нельзя. Тогда можно прибегнуть к другой модели разделения движений, а сами взаимодействия между движениями можно учесть после каким-то дополнительным образом или рассмотреть движения отдельно.

Когда движения разделяют, возникает *факторизация* волновой функции. Факторизация, это превращение одной функции в произведение других функций. Т.е. волновая функция становится произведением других волновых функций: ядерной и электронной, и для решения электронного уравнения Шредингера наибольший интерес представляет электронная составляющая. Электронное уравнение Шредингера не решается (за исключением атома водорода): частиц много и разбить уравнение на отдельные нельзя — это единое уравнение с огромным количеством координат. Это количество координат приводит к тому, что его решить его

прямо нельзя. Значит, задачу надо опять упрощать и следующим этапом упрощения стало использование орбиталей. Орбитали – это просто математические абстрактные функции, возникающие при упрощении задачи.

13. Как возникают орбитали?

С точки зрения математики, что может быть проще: представить многокоординатную функцию в виде произведения функций от отдельных координат. В.И. Арнольд и его коллеги доказали, что любую функцию многих переменных можно представить либо в виде произведения функций от одной переменной, либо суперпозицию таких произведений.

С точки зрения физики, которая из всего набора решений выделяет и рассматривает только некоторые из них – физически осмысленные, разбить многочастичную функцию на суперпозицию произведений функций отдельных переменных нельзя. Потому что тогда вместо задачи механики будет решаться задача статистики, а при этом происходит потеря взаимодействий между частицами. Да, эти взаимодействия можно включить в уравнение позже, но тогда опять будут решаться разные задачи. Результат использования решения одной задачи в другой – это появление артефактов, которые будут только запутывать и никакого отношения к задаче не имеют. Чтобы отсеивать артефакты всегда надо делать проверку и подставлять полученные решения либо в обратные уравнения, либо экспериментально проверять такие решения (как уже говорилось выше).

В решении физической задачи функцию многих переменных нельзя преобразовать в конечное произведение – суперпозицию функций одной переменной (одиночных функций). В рамках выполнения квантовой задачи решения уравнения Шредингера тем не менее приходится это делать и это преобразование сопровождается возникновением орбиталей – волновых функций электронов. Значит, орбиталь – это функция от одной частицы.

Можно говорить, что это волновая функция от отдельной частицы, но это определение не совсем корректно, в нем нет смысла, поскольку это определение не подразумевает наличие взаимодействия. А квантовая частица не сама по себе, а в молекуле находится. *Орбиталь – это одночастичная волновая функция и больше ничего.*

Способов решения таких одночастичных задач много и поэтому отсюда много разных названий орбиталей. Все названия орбиталей относятся к тому, исходному уравнению, которым они были получены, или к той задаче, из которой они были получены. Так при решении задачи для атома водорода получаем водородные орбитали; для определителя Слейтера – это будут слейтеровские орбитали; если решаем уравнение Хартри-Фока, получим канонические орбитали, из которых можно сделать натуральные; если уравнение Кона-Шема - получаем кона-шемовские орбитали и т.д. От одних орбиталей к другим можно переходить унитарными преобразованиями. Сколько унитарных образований будет применено, столько и будет орбиталей разных видов. Унитарных преобразований бесконечно много, поэтому и типов орбиталей тоже бесконечно много. Единственное, не существует обыкновенных уравнений и обыкновенной модели, поэтому обыкновенных орбиталей не существует. Поэтому, когда в учебниках пишут об орбиталях, имеется в виду какой-то тип орбиталей – он обозначается где-то вначале, где говорится о задачах, а потом название снова опускается.

14. Какой метод используют химики для решения уравнения Шредингера?

В квантовой химии в основном решается электронное уравнение Шредингера. Самый первый метод, который создали именно химики – это *метод валентных связей*. В современных квантовохимических программах метода валентных связей, к сожалению, нет. Из него сделали *обобщенный*

метод валентных связей, а это немного разные вещи. В начальном методе валентных связей: во-первых, есть атомы, а во-вторых, эти атомы связаны химической связью.

15. Как получить модель метода валентных связей?

Два атома x и y – ядра, около которых находятся электроны. Функции, которые описывают один электрон – атомные орбитали. Описывая всю молекулу с помощью атомных орбиталей, надо комбинировать их в молекулярные орбитали. Молекула, которую рассматриваем в квантовой химии – это система фермионов, которые не взаимодействуют между собой. Поэтому основным свойством фермиона является антисимметричность волновой функции и при перестановке любых двух частиц, она должна менять знак. Что бы каждый раз функция оставалась фермионного типа молекулярные орбитали составляют в виде определителя. При его разложении симметрия не меняется, что будет результатом самосогласования.

16. Как составить определитель из орбиталей?

Расчет молекулы сопровождается решением электронной задачи, в этом случае ядра покоятся – они неподвижны, а двигаются только электроны. Из атомных орбиталей (функций) для всех электронов собираем молекулярную орбиталь – составляем определитель для всех ядер в порядке, выражаемом химической необходимостью (структурной формулой). Атомным орбиталям можно соотнести энергию. В детерминант задают и орбитали остова (остовных пар электронов), орбитали неподеленных пар.

Два валентных электрона, отвечающих за химическую связь, собираются в молекулярную орбиталь либо суммой атомных орбиталей, либо разностью – сохраняется принцип суперпозиции. Две функции

(суперпозиции атомных орбиталей) – две молекулярные орбитали. Мы используем одну для определителя, но поскольку их две, то komponуем все атомные орбитали в детерминант, как и предыдущем случае, но уже с другой второй суперпозиционной функцией. Получаем два определителя. А так как электроны не различимы и за химическую связь может отвечать любая пара валентных электронов, то таким же образом получаем и второй и третий детерминант и т.д. Требуется много детерминантов (нельзя получить только один определитель даже для пары электронов) – это многодетерминантный метод.

Метод валентных связей многодетерминантный. В молекуле может быть огромное количество электронов. И их каждый можно по-разному компоновать друг с другом, а если считать, что они могут и взаимодействовать – появляется невероятное количество определителей. Расчеты становятся неподъемными, поэтому в настоящее время метод валентных связей не используется.

17. Почему метод валентных связей считается чисто химическим методом?

Потому, что есть прямые аналогии с классической химией, с теорией строения молекул. Но только аналогии. Метод валентных связей объясняет нам как из двух электронов получаем химическую связь в молекуле (суперпозиция волновых функций), но немного теряется точность. Зато получаем атомы, которые связаны ковалентной связью: ядро к ядру валентным электроном, даже эти ковалентные связи немного разные по энергии – одна выше, другая ниже. А если считать, что электроны заряжены и находятся ближе к какому то ядру, то получаем ионную связь, а второе ядро притягивается к первому (с электронной парой) с помощью электростатики.

Точно так же этот многодетерминантный метод позволяет выделять неподеленные пары электронов, разрыхляющие и связывающие орбитали, и др. А орбитали - это электроны, которые записаны в виде функции.

И вот тут возникают артефакты: для чего нужно составлять такое количество детерминантов, если в итоге у нас есть все эти типы орбиталей? Потому что нужно было учесть тождественность электронов – одинаковых квантовых частиц.

В методе валентных связей принцип тождественности нарушается. – появляются σ - и π - орбитали. Электроны молекулы делятся по сортам: часть электронов относится к одному сорту, а часть к другому. Физика такое не допускает – принцип тождественности абсолютен, но квантовая химия такой подход использует, хотя это не логично, и появляются разные типы орбиталей. Этот артефакт возникает, потому что при использовании метода валентных связей происходит переход от задачи механики к задаче статистики.

Второй артефакт - возникают функции, где электронов нет – пустые орбитали, их называют *виртуальными* орбиталями, т.е. фактически они в уравнение есть, но на самом деле их нет. Каждая орбиталь – это электрон, электрон несет заряд и согласно фундаментальному физическому закону (закону сохранения заряда) – каждая орбиталь – это заряды – орбитали должны сохраняться – лишних орбиталей быть не может. Следовательно, количество орбиталей должно совпадать с количеством электронов. Поэтому виртуальная орбиталь – это второй артефакт метода валентных связей, который используется для облегчения решения поставленной задачи.

18. *Есть еще недостатки у метода валентных связей (кроме выше рассмотренных артефактов)?*

Есть, и это использование атомных *не ортогональных* орбиталей. Ортогональность проверяется интегрированием произведения разных функций и результат равен нулю. Их неортогональность (рассматриваются все интегралы перекрывания, в том числе дающие не нулевой результат) приводит к тому, что требуется хранить в памяти и пересчитывать на каждом шаге самосогласования оптимизации возникающие интегралы произведений. А это очень ресурсозатратный процесс, поэтому от метода валентных связей перешли к *обобщенному методу валентных связей*

В обобщенном методе валентных связей сначала для составления определителей используется метод валентных связей, а потом орбитали ортогонализируются. При этом, к орбиталям, что были в определителях, добавляются другие молекулярные орбитали (от других электронов). Метод становится более компактным, более эффективным, но теряется ясность и наглядность.

19. *Можно ли решить электронное уравнение Шредингера другим методом?*

Можно и даже несколькими. Один из них - это метод Хартри, или метод Хартри-Фока. Хартри, это когда многочастичная функция квантовой системы решается в виде произведения одночастичных волновых функций, взаимодействиями между электронами учитывается в виде некоторого эффективного поля, среднего поля, самосогласованного поля. Источник поля неизвестен, но поле есть и в нем движется только один электрон.

Чтобы учесть принцип тождественности, надо составить определитель, который и задает электрон разными орбиталями (разными способами). Это проводится в более усовершенствованном методе Хартри-

Фока. Уравнение Хартри-Фока решает физическую задачу, не химическую, поэтому ни о каких связях атомов, σ - и π -электронов в нем речи нет.

Уравнение Хартри-Фока является наилучшим приближением (нулевым приближением), с которого может стартовать теория возмущений. Поэтому, в уравнении волновая функция представлена в виде определителя размерностью $n \times n$, где n – число электронов или орбиталей, все орбитали совершенно одинаковые и принцип тождественности соблюден. Все получаемые орбитали хартри-фоковские, или канонические. Ни σ -, ни π -орбиталей в методе ХФ нет – все орбитали совершенно одинаковые по виду. Достаточно написать одно уравнение, все остальные такие же, только цифры меняются.

Уравнение ХФ это однодетерминантный метод с одним определителем. Число электронов равно числу орбиталей, соблюдается закон сохранения заряда, все орбитали заняты с числом заполнений 1 или 2, но никаких виртуальных орбиталей нет и не образуется.

Другой популярный метод, позволяющий найти решения волнового уравнения Шредингера - это уравнение Кона-Шема, и в нем тоже строится определитель размерностью $n \times n$ по числу электронов в системе. Все орбитали в нем кона-шемовские и совершенно одинаковые. Соблюдается принцип тождественности.

Решения методом Хартри-Фока получаются в целом неплохие, но недостаточно точные, поскольку имеет всего один очень негибкий подгоночный коэффициент (функцию). Увеличить точность решения можно, используя уравнение Рутаана-Холла. Гибкость метода повышается за счет представления орбитали в виде суперпозиции других функций, т.е. происходит разложение орбитали в ряд. На функции ряда накладывается только одно ограничение – они должны быть нормированы и центрированы на ядрах. В методах Хартри-Фока и Кона-Шема функции, центрированные на ядрах называются атомными орбиталями. И поэтому метод,

использующий уравнение Рутаана-Холла так и называется: *молекулярная орбиталь – линейная комбинация атомных орбиталей – МО ЛКАО*.

Что происходит? В методах Хартри-Фока и Кона-Шема составляется определитель из атомных орбиталей – квадратная матрица, в уравнение Рутаана-Холла в матрице вместо каждой функции мы записали ряд функций – разложили её в ряд. Математическое решение элементов приводит к прямоугольной матрице p_{hm} (p – число строк, m – число используемых атомных орбиталей). Это уже не определитель и с такой формой работать неудобно. Поэтому после раскрытия скобок уравнение компануется относительно атомных орбиталей и получен определитель m_{hm} , где m – число атомных орбиталей и оно больше p . Это уже уравнение Рутаана-Холла, при его решении возникнут интегралы перекрывания, но оно все равно считается немного быстрее.

Наличие лишних орбиталей возникающих в методе Рутаана-Холла немного нарушает закон сохранения энергии. Виртуальные орбитали есть, но смысла в них никакого нет, их не находят из самосогласованного поля, их нигде не учитывают при решении этого уравнения, они просто получаются, при раскрытии определителя. Они выстроены по возрастанию и ортонормализованы, но остаются случайными числами со случайными функциями.

Таким образом, в методах Хартри-Фока, Кона-Шема и Рутаана-Холла никаких атомов нет. Там есть ядра и орбитали, которые размазаны по всей-всей молекуле. Никакой химической связи орбиталям приписать нельзя атомов там нет, там есть только атомные ядра.

Список литературы

1. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебн. пособие для вузов, 6-е изд / В.Г. Цирельсон / М.: «Лаборатория знаний». 2026. - 496 с.
2. Блохинцев, Д.И. Основы квантовой механики: учеб. пособие, 5-е изд./ Д.И. Блохинцев/ ЛЕНАНД. 2023. – 672 с.
3. Барановский, В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учебн. пособие для студентов вузов / В.И. Барановский / Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 428 с.
4. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия/ Н.Ф. Степанов; Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 441 с.
5. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 1. Квантовая механика: учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков / — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 183 с.
6. Ермаков, А. И. Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 2. Квантовая химия: учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков. — Москва: Издательство Юрайт, 2025. — 402 с.
7. Милантьев, В.П. История возникновения квантовой механики и развитие представлений об атоме/ В.П. Милантьев; -М.: URSS, 2023. – 246 с.
8. Зелевинский, В.Г. Квантовая физика: учеб. пособие/ В.Г. Зелевинский; Новосиб. гос. ун-т.—Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014: Т. 1. Основные понятия квантовой механики. Симметрии. - 502 с.
9. Зелевинский, В.Г. Квантовая физика: учеб. пособие/ В.Г. Зелевинский; Новосиб. гос. ун-т.—Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015: Т. 2. Центральное поле. Атом во внешних полях. - 434 с.

10. Сасскинд, Л. Квантовая механика. Теоретический минимум/ Л. Сасскинд, А. Фридман/ пер. с англ. А. Сергеев. - СПб.: Питер, 2015. - 400 с.
11. Карлов, Н.В. Начальные главы квантовой механики/ Н.В. Карлов, Н.А. Кириченко; -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 360 с.
12. Байков, Ю.А. Квантовая механика [Электронный ресурс]: учебное пособие / Ю. А. Байков, В. М. Кузнецов. - Эл. изд. -М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2024. - 294 с.
13. Шкловский, А.Г. Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул: монография/ А.Г. Шкловский, А.В. Береговой; -Белгород: ИД «Белгород» НИУ «БелГУ». 2014. - 188 с.
14. Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев / Ростов-на-Дону: «Феникс». 1997. - 560 с.
15. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер / М.: Мир, 2001. - 532 с.

Учебное издание

Русакова Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии. Читает базовые и профильные дисциплины на химико-технологическом факультете Тверского государственного университета на направлениях 04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 04.04.01 Химия. Осуществляет научное руководство выпускных работ бакалавров, специалистов и магистров. Область научных интересов – прогнозирование свойств и структуры органических соединений методами квантовой химии.

Квантовая механика и квантовая химия

Часть 2

Квантовая химия

Учебное пособие для химиков

Подписано в печать 24.08.2026. Формат 60x84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л6,40. Тираж 100. Заказ № 135.
Издательство Тверского государственного университета.
Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.
Тел. (4822) 35-60-63.