

А.К. ШИРЯЕВ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

3-е издание, дополненное и переработанное

Самара

Самарский государственный технический университет

2020



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Кафедра органической химии

А. К. ШИРЯЕВ

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие
3-е издание, дополненное и переработанное

Самара
Самарский государственный технический университет
2020

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 539.19.01

Рецензент: доктор хим. наук В.А. Блатов

Ширяев А.К.

Квантовая химия: учебное пособие, 3-е издание, дополненное и переработанное / *А.К. Ширяев*. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2020. – 134 с.

ISBN 5-7964-

Рассмотрены основные положения квантовой механики и методы квантовой химии, используемые в настоящее время для расчётов органических молекул. Приведены основные команды квантово-химической программы GAMESS, а также примеры расчёта электронной структуры и ИК спектров простых молекул, энергии активации и барьеров вращения.

Предназначается для студентов и аспирантов химических и химико-технологических специальностей.

УДК 539.19.01

ISBN 5-7964-

© А.К. Ширяев, 2020

© Самарский государственный

технический университет, 2020

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от традиционной химии, рассматривающей молекулу как систему связанных атомов, квантовая механика описывает молекулу как набор ядер и электронов. Электроны и ядра принципиально отличаются от частиц классической механики, что экспериментально было обнаружено в начале XX века Резерфордом, Франком, Герцем, Вавиловым и др. Введение кванта действия Планком для объяснения спектра излучения абсолютно чёрного тела, объяснение Эйнштейном фотоэффекта с помощью постоянной Планка, определение Резерфордом размера атомного ядра, построение Бором модели атома водорода, опыты Франка и Герца, Штерна и Герлаха, вывод принципа неопределенности Гейзенбергом, – всё это в итоге привело к возникновению новой науки – квантовой механики. В результате развития квантовой механики и компьютерной техники были разработаны численные методы расчёта, позволяющие исследовать структуру и превращения сложных молекул, и появилась новая наука – квантовая химия.

Квантовая механика теоретически обосновала основные химические представления и закономерности, включая периодический закон Д.И. Менделеева. Точность компьютерных расчётных методов квантовой химии в настоящее время превышает экспериментальную для простейших систем. Квантовая химия использует эти методы для теоретического исследования химических частиц и их превращений. В результате квантовых расчётов можно получить геометрическое строение молекулы и относительные энергии её возможных изомеров, рассчитать скорость превращения одной молекулы в другую, а также различные свойства молекулы – дипольный момент, поляризуемость, константы спин-спинового взаимодействия и пр.

В настоящее время квантово-химические расчёты все чаще используются химиками-исследователями, поэтому целью данного пособия является развитие навыков самостоятельного проведения расчётов, для чего изложение основных понятий квантовой химии объединено с примерами расчётов и расчётными учебными заданиями [1].

1. ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Чем же отличается квантовая механика от классической механики, основанной на трёх законах Ньютона? Для полного описания состояния классической физической системы необходимо задать уравнения движения тел и начальные значения их координат и скоростей. Используя эти данные, всегда можно полностью определить поведение системы во времени, т.е. предсказать её будущее. Начальные значения координат и скоростей необходимо измерить, и уже здесь возникает коренное различие между классической и квантовой механикой. Классическая механика, во-первых, допускает возможность *неограниченного уточнения любого измерения* и, во-вторых, отрицает *изменение объекта при его измерении* [2].

В квантовой механике измерение какого-либо свойства микрочастицы неизбежно вызывает изменение её состояния. При этом измерение одного свойства делает невозможным измерение другого. Эта особенность описания микрочастиц сформулирована *Гейзенбергом* в *принципе неопределенности*: нельзя со сколь угодно высокой точностью одновременно измерить координату и импульс микрочастицы ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$; $\Delta y \Delta p_y \geq \hbar$; $\Delta z \Delta p_z \geq \hbar$). Другими словами, локализация частицы в какой-либо малой области пространства требует физических условий, неблагоприятных для измерения её количества движения; и наоборот, условия, необходимые для точного измерения количества движения частицы, исключают возможность локализации её в достаточно малой области пространства. Эйнштейн ввёл подобное соотношение для энергии и времени ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$): чем точнее мы измеряем изменение энергии системы, тем менее точно мы знаем интервал времени, когда это изменение произошло. И наоборот: чем точнее измерен интервал времени, тем менее точно мы знаем изменение энергии системы, произошедшее за этот период. (Отсюда, например, следует, что для очень малых интервалов времени энергия системы самопроизвольно изменяется, и чем меньше интервал, тем больше флуктуация энергии. Это значит, что в течение очень малых интервалов времени не соблюдается закон сохранения энергии, и

можно говорить об энергии вакуума.) Уточнение одной физической величины всегда увеличивает неопределенность другой, и в результате описание микрочастиц осуществляется меньшим числом физических величин, т. е. является *менее подробным*.

Другая особенность эксперимента над микрочастицами заключается в том, что мы в принципе *не можем предсказать результат единичного измерения*. Поэтому квантовая механика не может делать строго определенных предсказаний относительно будущего поведения микрообъекта. Но если провести множество однотипных экспериментов, то мы получим *распределение вероятностей результатов измерений* [2]. Отсюда задача квантовой механики заключается в определении вероятности получения того или иного результата при измерении в каждой точке пространства. Поэтому для описания системы частиц в квантовой механике используется некая *волновая функция*, квадрат модуля которой есть вероятность события/измерения в заданной точке (плотность вероятности). Например, значение квадрата модуля волновой функции в какой-либо точке пространства определяет вероятность обнаружения частицы в данной точке. Если отталкиваться от эксперимента, то волновая функция – это квадратный корень из плотности вероятности (вероятности получения экспериментального значения в заданной точке). Свойства волновой функции отражены в следующих постулатах, определяющих способ описания микрочастиц [3,4].

Постулат 1. Состояние частицы (или системы частиц) задано, если известна волновая функция $\Psi(q)$. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(q)|^2 dq$ определяет распределение вероятностей значений координат частицы (или системы частиц).

Волновая функция должна удовлетворять следующим требованиям:

- функция должна быть *непрерывной*;
- функция должна быть *однозначной*;
- квадрат ее модуля должен быть интегрируемым, т.е. должен

существовать интеграл $\int |\Psi(q)|^2 dq$

– функция должна быть нормированной, т. е. этот интеграл по всему диапазону изменения переменных должен быть равен единице:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(q)|^2 dq = 1$$

Функция $\Psi(q)$ зависит от координат q всех частиц исследуемой системы и может быть как действительной, так и комплексной.

Постулат 2. Волновые функции подчиняются *принципу суперпозиции*: если в состоянии с волновой функцией $\Psi_1(q)$ некоторое измерение приводит к результату X_1 , а в состоянии $\Psi_2(q)$ – к результату X_2 , то система может находиться в состоянии суперпозиции, которое описывается волновой функцией вида $\Psi = c_1\Psi_1(q) + c_2\Psi_2(q)$; в этом состоянии измерение даёт либо результат X_1 с вероятностью $|c_1|^2$, либо результат X_2 с вероятностью $|c_2|^2$.

Постулат 3. Всякой физической величине G в квантовой механике сопоставлен линейный самосопряженный оператор $\hat{G}$. Единственно возможными величинами, которые может иметь эта физическая величина, являются собственные значения g оператора $\hat{G}$, которые находятся из операторного уравнения $\hat{G}\Psi = g\Psi$. То есть собственные значения g оператора $\hat{G}$ – это результаты экспериментальных измерений физической величины.

Постулат 4. Возможная волновая функция состояния системы получается при решении стационарного уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

где $\hat{H}$ – оператор Гамильтона, представляющий собой сумму операторов кинетической и потенциальной энергии $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$; E – энергия системы, которая может принимать как дискретные, так и непрерывные значения, являющиеся собственными значениями оператора Гамильтона.

Постулат 5. Если произвести многократные экспериментальные измерения какой-либо динамической переменной g системы, находящейся в состоянии Ψ , и на основании результатов этих измерений определить её среднюю величину $\bar{g}$, то эта средняя величина будет равна значению, вычисленному по формуле:

$$\bar{g} = \frac{\int \Psi^* \hat{G} \Psi dq}{\int \Psi^* \Psi dq} = \frac{\langle \Psi^* | \hat{G} | \Psi \rangle}{\langle \Psi^* | \Psi \rangle} \quad (1.2)$$

где Ψ^* и Ψ – комплексно-сопряжённые функции.

Таким образом, для описания микрочастиц используется универсальная математическая конструкция – **уравнение на поиск собственных значений и собственных функций** линейного самосопряжённого оператора физической величины. Например, стационарное уравнение Шрёдингера ($\hat{H}\Psi = E\Psi$) – это уравнение на поиск собственных значений и собственных функций оператора полной энергии (оператора Гамильтона $\hat{H}$). **Собственные значения** – это числа, совпадающие с экспериментальными измерениями данной физической величины. **Собственные функции**, возведённые в квадрат, – это вероятности получения тех или иных экспериментальных значений физической величины.

Уравнение на собственные значения и собственные функции универсально, и для разных физических величин оно отличается только видом оператора физической величины. Оператор физической величины выводится либо из принципа соответствия, либо он представляется в виде матрицы, построенной на основе экспериментальных измерений физической величины. Первый способ применяется для физических величин, имеющих классический аналог, а второй – для тех, которые подобного аналога не имеют, например, спин.

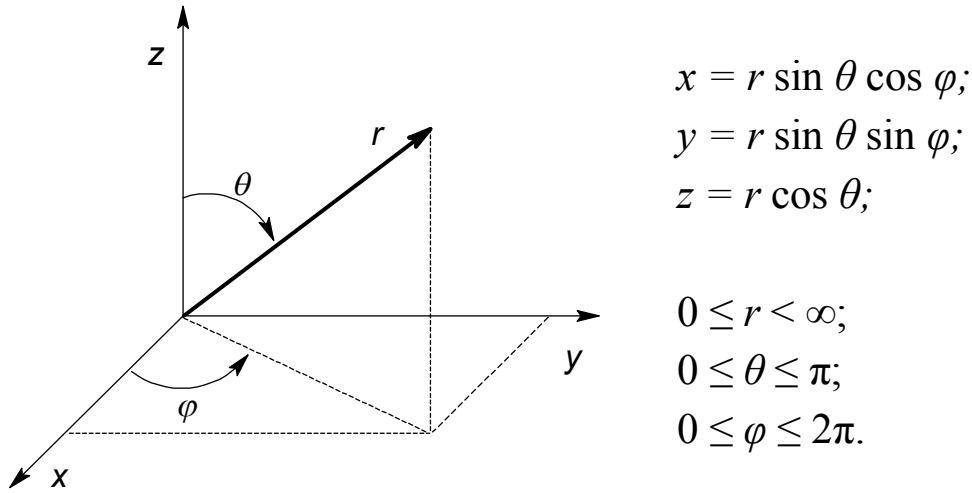
2. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

В атоме водорода единственный электрон движется вокруг положительно заряженного ядра (протона). Поэтому оператор Гамильтона для атома водорода состоит всего из двух слагаемых – оператора кинетической энергии электрона ($\hat{T}$) и оператора потенциальной энергии притяжения электрона к ядру ($\hat{V}$). Первый представляет собой оператор Лапласа (в атомных единицах), а второй, в соответствии с

законом Кулона, имеет вид $1/r$ (также в атомных единицах; r - расстояние от электрона до ядра; x, y, z - координаты электрона):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{1}{r}. \quad (2.1)$$

Так как атом водорода обладает сферической симметрией, то для решения уравнения необходимо перейти к сферическим координатам (рис. 2.1, θ - полярный угол, φ - азимутальный угол):



Р и с. 2.1. Связь сферических координат с декартовыми

Уравнение Шрёдингера в декартовых координатах:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) - \frac{1}{r}\Psi = E\Psi \quad (2.1a)$$

Уравнение Шрёдингера в сферических координатах:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\Psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right) - \frac{1}{r}\Psi = E\Psi \quad (2.1b)$$

Видно, что в уравнении Шрёдингера отсутствуют смешанные частные производные, поэтому его решение ищут в виде произведения трёх функций, каждая из которых зависит только от одной переменной: $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. При решении уравнения Шрёдингера в сферических координатах (2.1b) переменные (r, θ, φ) легко разде-

ляются, и вместо одного уравнения, зависящего от трёх переменных, получают три уравнения, каждое из которых зависит от одной переменной: Φ -, Θ - и R -уравнения. При решении этих уравнений возникают целые числа n , l и m , которые определяют вид волновой функции атома водорода:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = NR_{nl}(r)\Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\varphi) = NR_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.2)$$

где N – нормировочный множитель, $R_{nl}(r)$ – радиальная часть функции, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – часть функции, зависящая только от угловых переменных (сферическая гармоника).

Радиальная часть функции определяется целыми числами n и l :

$$R_{nl}(r) = e^{-r/n} \left(\frac{2r}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right), \quad (2.3)$$

где $L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right)$ – присоединенный полином Лагерра степени $(n+l)$, порядка $(2l+1)$. Полиномы Лагерра с различными n и l ортогональны между собой, что определяет ортогональность радиальных функций.

Сферическая гармоника является произведением угловых функций $\Theta(\theta)$ и $\Phi(\varphi)$ и определяется целыми числами l и m :

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) = P_l^{|m|}(\cos \theta)e^{im\varphi}, \quad (2.4)$$

где $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ – присоединенный полином Лежандра степени l , порядка $|m|$.

Нормировочный множитель определяется квантовыми числами n , l , m ($n = 1, 2, 3, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$; $|m| = 0, 1, 2, \dots, l$):

$$N = \left\{ \frac{4(n-l-1)!}{n^4 [(n+l)!]^3} \cdot \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!} \right\}^{1/2}. \quad (2.5)$$

Таким образом, *общий вид волновой функции атома водорода* определяется тремя квантовыми числами:

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = N e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho) P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{\pm im\varphi} \quad (2.6)$$

где $n = 1, 2, \dots$; $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$; $|m| = 0, 1, 2, \dots, l$;

$\rho = \frac{2}{n} r$ (в атомной системе единиц);

$L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ – полином Лагерра,

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ – полином Лежандра,

N – нормировочный множитель.

Число n называется *главным* квантовым, и оно определяет энергию атома водорода (или водородоподобного атома).

Квантовое число l называется *орбитальным*. Оно определяет величину углового момента и, следовательно, форму орбиталей, которые обозначаются латинскими буквами: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$). Буквенные обозначения связаны с английскими названиями спектральных линий в атомных спектрах: *sharp* (резкий), *principal* (главный), *diffuse* (диффузный), *fundamental* (основной).

Квантовое число m характеризует значение проекции углового момента на выбранную ось (проекционное квантовое число). В конкретном физическом эксперименте такая ось задаётся направлением магнитного поля, и поэтому это квантовое число называют *магнитным*.

Функции с главным квантовым числом до 2 для атома водорода (табл. 2.1) и водородоподобного атома (табл. 2.2) имеют простой вид [5], и их объёмное изображение реализовано в компьютерной программе *Quantum Atomica* (<https://quantum-atomica.software.informer.com/2.0/>).

Радиальные части функций показывают, что электронная плотность спадает до нуля по экспоненциальному закону при удалении от ядра (рис. 2.2). При этом функция становится равной нулю на бесконечном расстоянии от ядра и в узловых точках.

Таблица 2.1

Функции (орбитали) атома водорода ($\rho = 2r/n$, атом. ед.)

$n \ l \ m$	Обозначение	Ψ_{nlm}
1 0 0	1s	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\rho}$
2 0 0	2s	$\Psi_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$
2 1 0	2p _z	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \rho e^{-\rho/2} (\cos\theta)$
2 1 ± 1	2p _x /2p _y	$\Psi_{2p_{x/y}} = \frac{1}{4\sqrt{4\pi}} \rho e^{-\rho/2} (\sin\theta) e^{\pm i\varphi}$

$$R_{10} = 2e^{-\rho}$$

$$Y_{00} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$$

$$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} (\cos\theta)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$$

$$Y_{1\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} (\sin\theta) e^{\pm i\varphi}$$

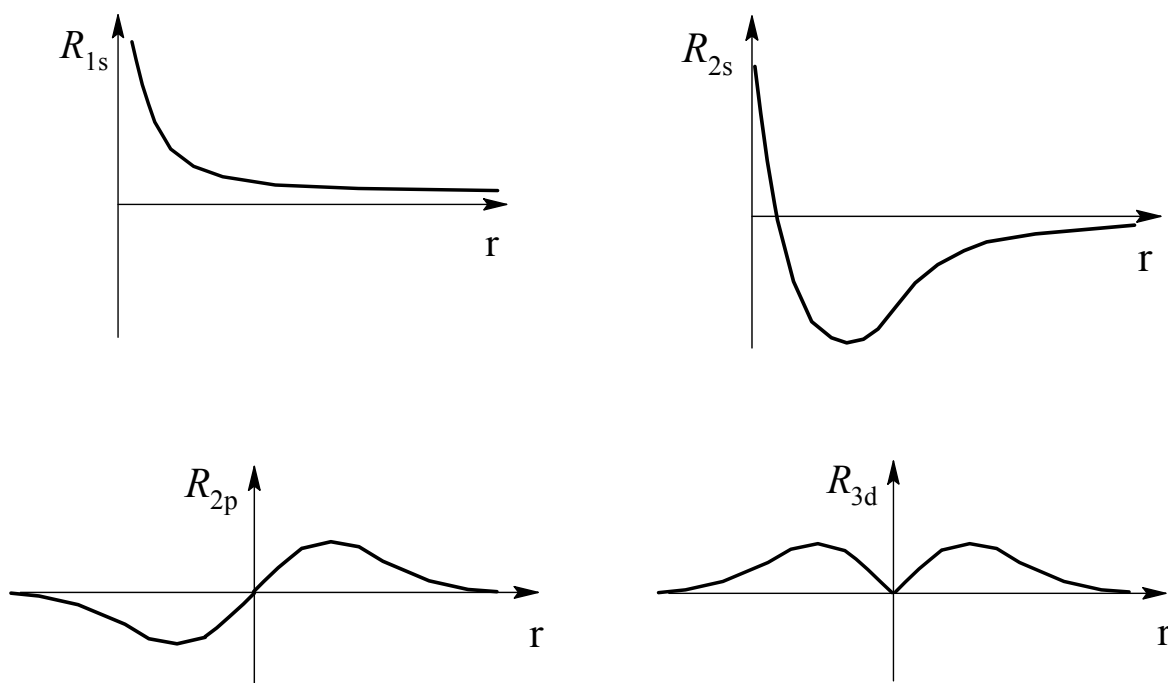
Радиальные функции

Сферические гармоники
(угловые функции)

Таблица 2.2

Функции водородоподобного атома ($\rho = 2zr/n$, ат. ед., z – заряд ядра)

$n \ l \ m$	Обозначение	Ψ_{nlm}
1 0 0	1s	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} z^{3/2} e^{-\rho}$
2 0 0	2s	$\Psi_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} z^{3/2} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\rho/2}$
2 1 0	2p _z	$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} z^{3/2} \rho e^{-\rho/2} (\cos\theta)$
2 1 ± 1	2p _x /2p _y	$\Psi_{2p_{x/y}} = \frac{1}{4\sqrt{4\pi}} z^{3/2} \rho e^{-\rho/2} (\sin\theta) e^{\pm i\varphi}$



Р и с. 2.2. Радиальные функции водородоподобного атома

3. РЕШЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

Для того чтобы вычислить свойства молекулы, *состоящей из ядер и электронов*, необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера (1.1) $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Если решение ищется без привлечения каких-либо экспериментальных данных, то соответствующие методы называются *неэмпирическими*, или *ab initio* (лат.: "от начала"). Если для расчётов привлекаются экспериментальные данные, то соответствующие методы называют *полуэмпирическими* [3,6]. Неэмпирические методы включают различные приближения, которые характеризуются: 1) теоретическим уровнем, определяющим степень учёта корреляционной энергии, и 2) размером базиса. Основными приближениями являются: пренебрежение релятивистскими поправками, приближение Борна-Оппенгеймера, одноэлектронное приближение (метод Хартри-Фока, или метод самосогласованного поля), вариационный метод, корреляционные методы (конфигурационное взаимодействие, теория возмущений, метод связанных кластеров).

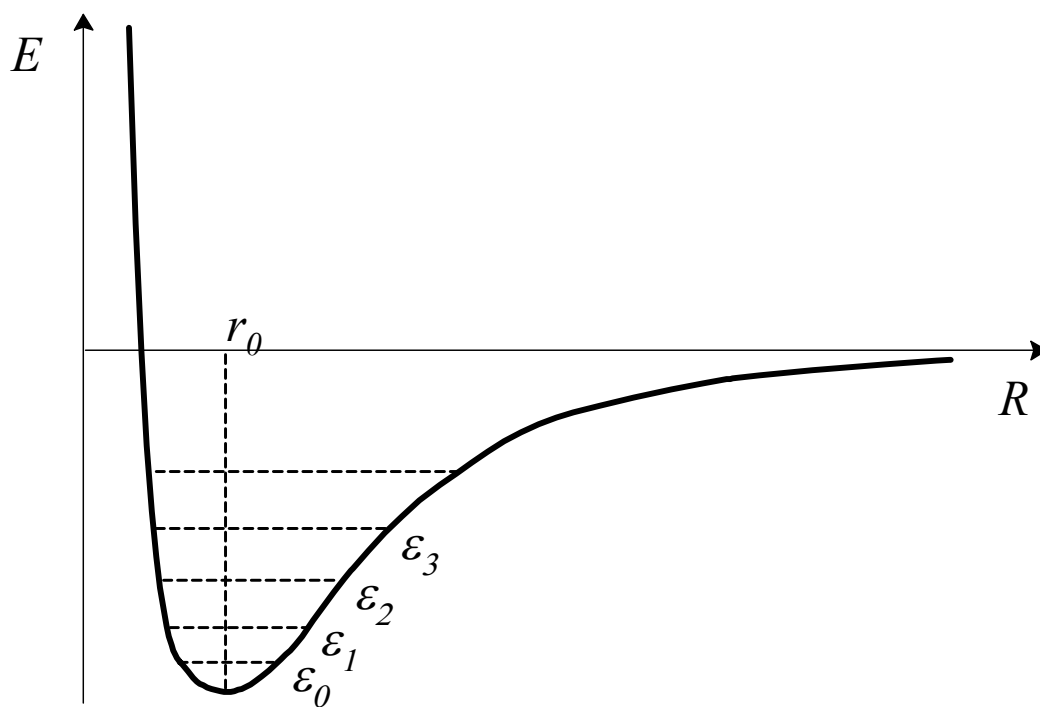
Пренебрежение релятивистскими эффектами оправдано для элементов первых трёх рядов периодической таблицы – для атомов с зарядом ядра до 36. Релятивистские эффекты становятся важными для элементов 4-го и 5-го периодов и для переходных металлов. Релятивистские эффекты заключаются в изменении свойств основных электронов тяжёлых атомов в связи с приближением скорости движения этих электронов к скорости света.

Приближение Борна-Оппенгеймера. В отличие от атомов, молекула представляет собой систему нескольких ядер и нескольких электронов. Ядра имеют существенно бóльшую массу в сравнении с электронами (масса протона ≈ 1840 масс электрона). Поэтому можно считать, что электроны движутся в поле покоящихся ядер, и можно раздельно решать электронное и ядерное уравнения, при этом координа-

ты ядер являются параметрами для электронной функции. В этом физический смысл приближения Борна-Оппенгеймера [3,7].

В приближении Борна-Оппенгеймера ядра движутся по **поверхности потенциальной энергии** (ППЭ), которая является решением электронного уравнения Шрёдингера. При рассмотрении диссоциации двухатомной молекулы ППЭ превращается в двумерную функцию (рис. 3.1; каждой точке кривой соответствует решение электронного уравнения Шрёдингера).

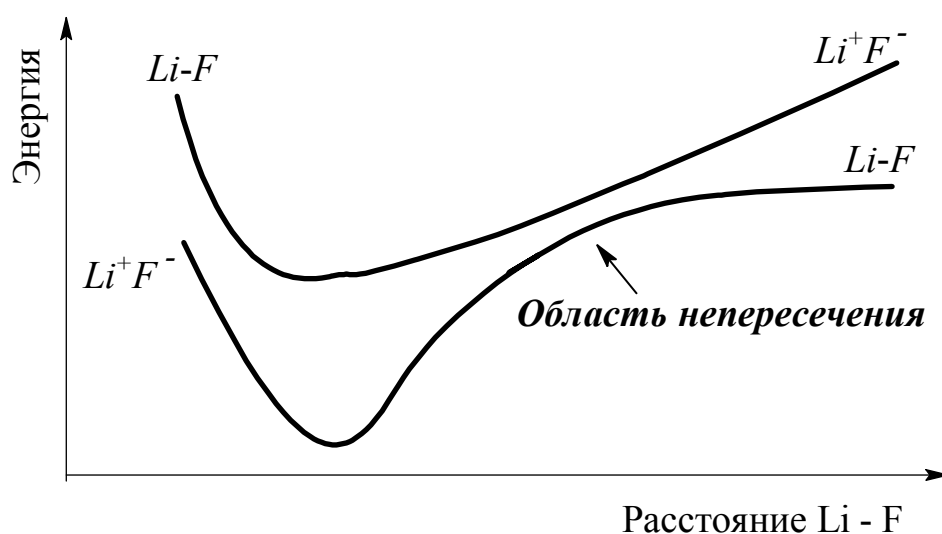
ППЭ не зависит от масс ядер – она неизменна для изотопных молекул, и нельзя использовать приближение Борна-Оппенгеймера для изучения свойств молекул с разными изотопами. Решение уравнения для ядерной волновой функции даёт колебательные и вращательные молекулярные уровни энергии, что позволяет рассчитывать ИК, КР и микроволновые спектры.



Р и с. 3.1. Зависимость энергии от расстояния между ядрами (кривая диссоциации) для молекулы водорода

Приближение Борна-Оппенгеймера обычно является достаточно хорошим приближением. Но оно неприменимо, если два или более реше-

ний электронного уравнения Шрёдингера близки друг к другу по энергиям [5]. Это можно показать на примере расчёта разрыва связи в молекуле LiF (рис. 3.2). В районе равновесного межатомного расстояния молекула сильно поляризована и может быть описана ионной волновой функцией – Li^+F^- . Но молекула диссоциирует на два нейтральных атома – связь рвётся гомолитически в газовой фазе, т.е. на большом межъядерном расстоянии её волновая функция является ковалентной – Li-F . При равновесном состоянии энергия ковалентной волновой функции выше энергии ионной, и ситуация становится прямо противоположной при больших межъядерных расстояниях. В какой-то точке функции должны пересечься. Но они имеют одинаковую симметрию и не должны в действительности пересекаться. Они образуют **область непересечения**. В этой области тип волновой функции изменяется от преимущественно ионного до преимущественно ковалентного на коротком отрезке. Приближение Борна-Оппенгеймера в данном случае не применимо.



Р и с. 3.2. Кривые диссоциации молекулы Li-F [4]

Для большинства систем приближение Борна-Оппенгеймера вносит только очень малую ошибку. Как только приближение Борна-Оппенгеймера сделано, проблема решения волнового уравнения сводится к решению электронного уравнения Шрёдингера для набора ядерных геометрий.

3.1. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

Решением дифференциального уравнения Шрёдингера является волновая функция, и для ее поиска используется вариационный метод, основанный на следующей теореме [3]:

*Пусть самое низкое собственное значение оператора Гамильтона для исследуемой системы равно E_1 , а Ψ_1 – **точная** волновая функция, соответствующая этому собственному значению; т. е. точная функция Ψ_1 определяет основное состояние системы с энергией E_1 . В этом случае для любой произвольной нормированной функции Ψ выполняется условие:*

$$\bar{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr \geq \int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_1 dr = E_1 \quad (3.1.1)$$

(условимся, что r – набор координат всех рассматриваемых частиц, а знак интеграла – многомерный интеграл с пределами интегрирования по всему пространству: от $-\infty$ до $+\infty$).

Согласно вариационному принципу, **энергия любой пробной функции будет не меньше энергии точной функции**. Действительно, произвольная функция Ψ может быть представлена в виде разложения в ряд по собственным функциям оператора Гамильтона:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i. \quad (3.1.2)$$

Будем считать эти функции ортонормированными (здесь δ_{ij} – символ Кронекера):

$$\int \Psi_i \Psi_j dr_i dr_j = \delta_{ij}, \text{ где } \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq j \\ 1 & \text{при } i = j \end{cases} \quad (3.1.3)$$

Если функция Ψ нормирована, то

$$\int \Psi^* \Psi dr = \sum_i c_i^* c_i \int \Psi_i^* \Psi_i dr = 1. \quad (3.1.4)$$

Отсюда следует, что

$$\sum_{i=1}^{\infty} |c_i^* c_i| = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = 1. \quad (3.1.5)$$

Подставим разложение неизвестной функции по собственным функциям (3.1.2) в уравнение для средней энергии (см. постулат 5; будем считать для простоты все функции и коэффициенты c_i вещественными):

$$\bar{E} = \int \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i \hat{H} \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i dr = \sum_i \sum_j c_i c_j \int \Psi_i \hat{H} \Psi_j dr. \quad (3.1.6)$$

Здесь интеграл отличен от 0 только при равных i и j , т.к. функции ортогональны (3.1.3). С учётом того, что

$$\int \Psi_i \hat{H} \Psi_i dr = E_i, \quad (3.1.7)$$

получаем:

$$\bar{E} = \sum_i c_i c_i E_i = \sum_i c_i^2 E_i. \quad (3.1.8)$$

Теперь надо показать, что разность между средней энергией ($\bar{E}$) и энергией основного состояния ($E_1 = E_1 \sum_i c_i^2$) больше или равна нулю:

$$\bar{E} - E_1 = \sum_i c_i^2 (E_i - E_1) \geq 0. \quad (3.1.9)$$

Действительно, выражение под знаком суммы всегда положительно или равно нулю, т.к. $c_i^2 \geq 0$ и E_i всегда больше энергии основного состояния.

Приближённая функция Ψ называется **пробной волновой функцией**. ***Чем лучше пробная функция аппроксимирует точную, тем ближе вычисленное значение энергии к точному.*** При этом вычисленное значение всегда будет не меньше точного, и чем меньше энергия, тем точнее соответствующая ей волновая функция.

Коэффициенты C_i находят из условия минимума энергии, т.е. равенства нулю частных производных энергии по коэффициентам:

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1.10)$$

Однако в действительности полный набор собственных функций оператора Гамильтона неизвестен. Найти полный набор невозможно хотя бы потому, что он бесконечен. Поэтому Ритц предложил использовать пробную волновую функцию в виде линейной комбинации некоторых независимых функций φ_i . При этом число этих функций **конечно** и равно n , а сами функции **не являются ортонормированными**:

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i, \quad (3.1.11)$$

где c_i – варьируемые параметры, которые определяют пробную волновую функцию и которые нужно найти. Подставляем эту сумму в выражение для полной энергии (см. 5-й постулат):

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dr}{\int \Psi \Psi dr} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dr}{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \varphi_i \varphi_j dr} = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}, \quad (3.1.12)$$

где H_{ij} и S_{ij} – матричные элементы оператора Гамильтона и матрицы перекрывания соответственно ($H_{ij} = \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dr$, $S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dr$).

Перепишем уравнение в другом виде (3.1.13) и продифференцируем его по коэффициентам c_i (3.1.14):

$$\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} - E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = 0; \quad (3.1.13)$$

$$\sum_j c_j H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_i} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0. \quad (3.1.14)$$

Так как $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$, то получаем:

$$\sum_j c_j H_{ij} - E \sum_j c_j S_{ij} = 0, \quad (3.1.15)$$

или

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0. \quad (3.1.16)$$

Полученная система однородных линейных уравнений имеет нетривиальное решение только тогда, когда её детерминант равен нулю:

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0. \quad (3.1.17)$$

Уравнения (3.1.16) называются *секулярными*, или *вековыми*. Из условия равенства детерминанта системы уравнений нулю (3.1.17) находят корни $E_1, E_2, \dots, E_n$. Наименьший корень соответствует энергии основного состояния, остальные – энергиям возбуждённых состояний. Для нахождения волновых функций $\Psi_j = \sum_i^n c_{ij} \varphi_i$ необходимо подставить в систему уравнений (3.1.16) каждое из найденных значений E_j и найти соответствующие коэффициенты c_{ij} .

3.2. МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА

Волновая функция может быть найдена с помощью вариационного метода при решении системы уравнений (3.1.16). Но вычисление матричных элементов оператора Гамильтона H_{ij} становится проблематичным, если в системе присутствует не менее двух электронов.

Рассмотрим оператор Гамильтона для молекулы. Межъядерное отталкивание не зависит от координат электронов (в приближении Борна-Оппенгеймера) и является константой для заданной геометрии ядер. Притяжение электронов к ядрам представляет собой сумму вкладов, каждый из которых зависит от координат только одного электрона. То же самое относится и к оператору кинетической энергии. **Проблемой является взаимодействие электронов друг с другом**, так как электрон-электронное отталкивание зависит от координат **двух** электронов. Составные части оператора Гамильтона в атомных единицах можно выразить следующим образом для N электронов и M ядер:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{eA} + \hat{V}_{AA}, \quad (3.2.1)$$

где

$\hat{T}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ – оператор кинетической энергии электронов,

$\hat{V}_{\varepsilon\gamma} = -\sum_i^N \sum_a^M \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}$ – оператор потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам (Z_a – заряд a -го ядра),

$\hat{V}_{\varepsilon\varepsilon} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}$ – оператор потенциальной энергии электрон-электронного отталкивания,

$\hat{V}_{\gamma\gamma} = \sum_a^M \sum_{b>a}^M \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$ – оператор потенциальной энергии межъядерного отталкивания.

Далее можно выделить три типа операторов: операторы, зависящие от координат только одного электрона (3.2.2), операторы, зависящие от координат двух электронов (3.2.3), и операторы, не зависящие от координат электронов (оператор межъядерного отталкивания $\hat{V}_{\gamma\gamma}$):

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a^M \frac{Z_a}{|R_a - r_i|}; \quad (3.2.2)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.2.3)$$

В результате оператор Гамильтона можно представить в виде:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} + \hat{V}_{\gamma\gamma}. \quad (3.2.4)$$

Одноэлектронный оператор $\hat{h}_i$ описывает движение i -го электрона в поле всех ядер. Оператор $\hat{g}_{ij}$ является двухэлектронным оператором, описывающим электрон-электронное отталкивание. Этот оператор зависит от координат **двух** электронов, что исключает возможность точного расчёта матричного элемента оператора Гамильтона. Поэтому для систем с двумя и более электронами используются только приближенные методы, которые включают некоторые допущения и имеют определенные ограничения.

Впервые метод вычисления матричных элементов оператора Гамильтона и последующего решения уравнения Шрёдингера для систем с несколькими электронами был предложен *Дугласом Хартри* в

1927 г. [2]. Для простоты рассмотрим многоэлектронный атом с зарядом ядра Z и количеством электронов n . Оператор Гамильтона можно записать в следующем виде ($\hat{V}_{\text{яя}} = 0$):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2.4a)$$

где $\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}$ – одноэлектронный оператор

$V(r_i, r_j) = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ – точный потенциал межэлектронного отталкивания

Проблема заключается в последнем слагаемом уравнения (3.2.4a), являющемся оператором энергии межэлектронного отталкивания $\frac{1}{r_{ij}}$.

Идея метода Хартри заключается в том, что *взаимодействие каждой пары электронов заменяется взаимодействием электрона с усреднённым полем, создаваемым остальными электронами*. Это является интерпретацией формулы одноэлектронного потенциала межэлектронного взаимодействия (3.2.19). Этот эффективный потенциал ($V_{\text{eff}}(r_i) = \sum_j^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j$) зависит от координат только одного электрона и заменяет точный потенциал $V(r_i, r_j) = \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}}$, зависящий от координат двух электронов. Поэтому это приближение называется также *одноэлектронным*.

Хартри нашёл приближённое решение многоэлектронного уравнения Шрёдингера путём построения многоэлектронной волновой функции молекулы, содержащей n электронов, в виде *произведения одноэлектронных функций* (3.2.5). Это в конечном итоге привело от одного многоэлектронного уравнения Шрёдингера к набору n одноэлектронных уравнений (3.2.18), которые решаются методом итераций.

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \quad (3.2.5)$$

(Каждая одноэлектронная функция $\varphi_i(r_k)$ зависит от координат только одного электрона (r_k), и для простоты в уравнении (3.2.5) в качестве аргумента функции указан просто номер k -го электрона.)

Будем считать одноэлектронные функции **ортонормированными**, т.е. $\int \varphi_i(1)\varphi_j(2)dr_1dr_2 = \delta_{ij}$. Тогда выражение для энергии, в соответствии с 5-м постулатом ($E = \int \Psi \hat{H} \Psi dq$), принимает следующий вид:

$$E = \int \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \hat{H} \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (3.2.6)$$

Подставим в уравнение (3.2.6) оператор Гамильтона (3.2.4а):

$$E = \int \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \left\{ \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) dr_1 dr_2 \dots dr_n$$

Выносим знак суммы перед знаком интеграла и разделяем выражение на две части:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^n \int \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \left\{ \hat{h}_i \right\} \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) dr_1 \dots dr_n + \\ & + \sum_{i=1}^n \int \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) \left\{ \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n) dr_1 \dots dr_n. \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

Так как i -й оператор действует только на i -ю функцию, то выражение (3.2.7) можно переписать в виде сумм произведений интегралов:

$$\begin{aligned} E = & \sum_{i=1}^n \int \varphi_1(1)\varphi_1(1) dr_1 \dots \int \varphi_i(i) \hat{h}_i \varphi_i(i) dr_i \dots \int \varphi_n(n) \varphi_n(n) dr_n + \\ & \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \int \varphi_1(1)\varphi_1(1) dr_1 \dots \int \varphi_i(i) \varphi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(i) \varphi_j(j) dr_i dr_j \dots \int \varphi_n(n) \varphi_n(n) dr_n \end{aligned}$$

Функции $\varphi_i(i)$ нормированы, то есть $\int \varphi_i(i) \varphi_i(i) dr_i = 1$, и в результате остаются только интегралы, включающие оператор:

$$E = \sum_{i=1}^n \int \varphi_i(i) \hat{h}_i \varphi_i(i) dr_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \int \varphi_i(i) \varphi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(i) \varphi_j(j) dr_i dr_j, \quad (3.2.8)$$

или, вследствие тождественности электронов:

$$E = \sum_i^n \int \varphi_i(i) \hat{h}_i \varphi_i(i) dr_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \int \varphi_i(1) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dr_1 dr_2$$

В более компактной форме:

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J_{ij}, \quad (3.2.9)$$

где

$$H_i = \int \varphi_i(i) \hat{h}_i \varphi_i(i) dr_i; \quad (3.2.10)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i(1) \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) dr_1 dr_2 \quad (3.2.11)$$

Если в выражении для энергии (3.2.9) проводить суммирование по всем j , не равным i , то перед двойной суммой возникает коэффициент $\frac{1}{2}$, так как суммируются обе недиагональные части матрицы $\mathbf{J}$:

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n J_{ij}. \quad (3.2.12)$$

В выражении для энергии (3.2.9 или 3.2.12) интеграл H_i называется **основным интегралом** и представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали $\varphi_i(i)$ и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Интеграл J_{ij} называется **кулоновским** и представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания двух электронов, находящихся на орбиталях $\varphi_i(1)$ и $\varphi_j(2)$. При этом мы вводим ещё одно приближение: мы **пренебрегаем всеми типами взаимодействий, кроме электростатического**.

Неизвестные функции $\varphi_i(i)$ находятся методом Лагранжа путём построения функционала Φ (ε_i – множители Лагранжа, $\int \varphi_i^2 dr_i = 1$):

$$\Phi = E - \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \varphi_i^2 dr_i. \quad (3.2.13)$$

Функции находятся из равенства нулю первой вариации (3.2.14), что является условием экстремальности функционала (3.2.13):

$$\delta\Phi = \delta E - \delta \left(\sum_{i=1}^n \varepsilon_i \int \varphi_i^2 dr_i \right) = 0. \quad (3.2.14)$$

Подставляем выражение для энергии (3.2.8) в (3.2.14) и получаем:

$$\begin{aligned} \delta\Phi = & \delta \left(\sum_{i=1}^n \int \varphi_i(i) \hat{h}_i \varphi_i(i) dr_i + \sum_{i=1}^n \sum_j^n \int \varphi_i(i) \varphi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(i) \varphi_j(j) dr_i dr_j \right) - \\ & - \delta \left(\sum \varepsilon_i \int \varphi_i^2 dr_i \right) = 0 \end{aligned} \quad 3.2.15$$

или:

$$\sum_{i=1}^n \int \delta\varphi_i \left(\hat{h}_i + \sum_j^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j - \varepsilon_i \right) \varphi_i dr_i = 0 \quad 3.2.16$$

Выражение (3.2.16) равно нулю для любых вариаций $\delta\varphi_i$ только тогда, когда коэффициенты при этих вариациях равны нулю, т.е.

$$\left(\hat{h}_i + \sum_j^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j - \varepsilon_i \right) \varphi_i = 0 \quad 3.2.17$$

или:

$$\left(\hat{h}_i + \sum_{j \neq i}^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad 3.2.18$$

Уравнения (3.2.18) были впервые получены Дугласом Хартри и названы его именем. Эти уравнения называются одноэлектронными, так как каждое из них зависит от координат только одного электрона. Из вида уравнений (3.2.18) следует, что множители Лагранжа ε_i описывают энергию электрона на i -й орбитали с гамильтонианом Хартри. Этот оператор отличается от точного оператора Гамильтона заменой электростатического взаимодействия электронов (3.2.20) эффективным потенциалом (3.2.19):

$$V_{eff}(r_i) = \sum_j^n \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j \quad (3.2.19)$$

вместо

$$V(r_{ij}) = \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2.20)$$

Эффективный потенциал (3.2.19) представляет собой усреднённое электростатическое отталкивание i -го электрона от **всех** остальных электронов, поэтому суммирование нужно проводить **по всем** $j \neq i$.

Формула для эффективного потенциала электрон-электронного отталкивания (3.2.19) интерпретируется как **отталкивание каждого электрона от усреднённого поля, создаваемого остальными электронами**.

Чтобы получить выражение для орбитальных энергий, нужно умножить уравнения Хартри слева на φ_i и проинтегрировать, что даёт (3.2.21):

$$\varepsilon_i = H_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n J_{ij}. \quad (3.2.21)$$

Здесь H_i — основной интеграл (3.2.10), J_{ij} — кулоновский интеграл (3.2.11).

Сумма орбитальных энергий равна:

$$\sum_{i=1}^n \varepsilon_i = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n J_{ij}. \quad (3.2.22)$$

Из сравнения выражения (3.2.22) с выражением для полной энергии (3.2.12) получим соотношение между суммой орбитальных энергий и полной энергией системы:

$$E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n J_{ij}. \quad (3.2.23)$$

Каждое из уравнений Хартри зависит от координат только одного электрона. Но чтобы составить эти уравнения, нужно знать эффективный потенциал, который зависит от искомых функций φ_i . То есть, с одной стороны, одноэлектронные функции φ_i необходимы для построения уравнений Хартри, а с другой, – они являются его решениями. Таким образом, *уравнения Хартри зависят от своих собственных решений*. Устранить это противоречие можно только при использовании метода последовательных приближений – путём итераций. В качестве начальных волновых функций выбирают какие-либо пробные функции $\varphi_i^{(0)}$, например функции водородоподобного атома. С исходным набором функций рассчитывают орстовный и кулоновский интегралы, а затем решаются уравнения для каждого значения i . Другими словами, решается задача на собственные значения и собственные функции оператора Хартри, который приближённо считается равным оператору Гамильтона.

Найденные функции 1-го приближения $\varphi_i^{(1)}$ используются вновь для расчёта орстовного и кулоновского интегралов, и процедура повторяется – вычисляют функции $\varphi_i^{(2)}$, $\varphi_i^{(3)}$, ... и соответствующие им энергии $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, Повторение вычислений проводят до тех пор, пока для функций двух последовательных итераций $\varphi_j^{(n)}$ и $\varphi_j^{(n+1)}$ величины эффективных потенциалов (и соответствующие им энергии $E^{(n)}$ и $E^{(n+1)}$) не будут совпадать с заданной точностью. Это требование обуславливает название *метода самосогласованного поля* (ССП, **SCF** – *Self Consistent Field*). И действительно, если в процессе итераций функции $\varphi_j^{(K)}$ и полная энергия молекулы $E^{(K)}$ перестают

изменяться, то продолжение итерационной процедуры теряет смысл, и решение уравнений считается найденным.

Недостатком метода Хартри является неправильный вид общей **многоэлектронной волновой функции** $\Psi(1, 2, \dots, n)$, представленной в виде произведения одноэлектронных функций φ_i (3.2.6). Электроны являются фермионами – частицами с полуцелым спином, и, в соответствии с принципом Паули, система из нескольких электронов должна описываться **антисимметричной многоэлектронной волновой функцией**. Это значит, что при перестановке двух электронов многоэлектронная функция должна менять знак на противоположный:

$$\Psi(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_n) = -\Psi(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_n).$$

Многоэлектронная волновая функция, представленная в виде произведения одноэлектронных волновых функций (3.2.6: $\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n)$), не удовлетворяет этому условию. Но если из одноэлектронных функций построить определитель, то полученная функция будет антисимметричной. Обмен координатами двух электронов равнозначен перестановке соответствующих столбцов определителя. Как известно, при этом определитель меняет знак. Впервые такое представление многоэлектронной функции было предложено Джоном Слэйтером (*John Clarke Slater*) [8]:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) & \dots & \phi_n(3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \phi_3(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.2.24)$$

В **определителе Слэитера** одноэлектронная функция $\phi_i(j)$ представляет собой произведение пространственной функции $\varphi_i(r_j)$ на спиновую функцию σ_j ($\sigma_j = \alpha$ или β ; r_j – совокупность пространственных координат). Такая орбиталь зависит от пространственных (r_j) и

спиновых (σ_j) координат и называется *спин-орбиталью*: $\phi_i(j) = \varphi_i(r_j)\sigma_j$ (например: $\phi_k(k) = \varphi_k(r_k)\alpha$, или $\phi_m(m) = \varphi_m(r_m)\beta$).

Профессор Ленинградского университета **Владимир Александрович Фок*** усовершенствовал метод Хартри, предложив вместо произведений одноэлектронных функций (3.2.6), в качестве приближённой многоэлектронной волновой функции использовать определитель Слэйтера (3.2.24) [2]. В каждом столбце определителя располагается одна спин-орбиталь, а в каждой строчке – набор спин-орбиталей, зависящих от координат одного и того же электрона.

При раскрытии определителя (3.2.24) образуется ряд произведений одноэлектронных функций с разными знаками, в чем, собственно, и состоит отличие функции Слэйтера от функции Хартри. С учётом ортогональности функций, преобразования, в соответствии с методом, Хартри приводят к появлению нового вклада – *обменного интеграла* K_{ij} , отличающегося от кулоновского (J_{ij}) перестановкой функций. Обменный интеграл не имеет классической аналогии, он имеет чисто квантовую природу. Можно считать, что он отражает понижение энергии отталкивания пары электронов вследствие того, что каждый электрон может находиться одновременно на двух орбиталях ϕ_i и ϕ_j , в соответствии с принципом суперпозиции. Увеличение области локализации (или "области обитания") двух электронов несколько увеличивает расстояние между ними, что уменьшает энергию их отталкивания. Это также следует из неразличимости (тождественности) электронов.

* **Владимир Александрович Фок** ((10(22).12.1893-27.12.1974) – физик-теоретик, чл.-корр. АН СССР по отделению математических и естественных наук (физика) с 29.03.1932, академик по тому же отделению с 29.01.1939. В 1922 г. закончил Петроградский университет, где в 1932 г. стал профессором и возглавил кафедру теоретической физики. Основные работы Фока относятся к квантовой механике, квантовой электродинамике, теории дифракции света, распространению радиоволн, к общей теории относительности, математической физике. Фок был арестован в ночь с 10 на 11 февраля 1937 г. по одному из ответвлений "пулковского дела". П.Л. Капица, узнав об аресте, немедленно обратился письмом к Сталину в защиту Фока. В результате Фок был этапирован в Москву и после беседы с Н.И. Ежовым отпущен, отсидевшись лишь несколькими месяцами "отсидки".

Для интегралов используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \int \phi_i(i) \phi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_i(i) \phi_j(j) dr_i dr_j = \int \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 = \\ &= \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \right\rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j \rangle = \langle ij | ij \rangle \end{aligned} \quad (3.2.25)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \phi_i(i) \phi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_j(i) \phi_i(j) dr_i dr_j = \int \phi_i(1) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) dr_1 dr_2 = \\ &= \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1) \phi_i(2) \right\rangle = \langle \phi_i \phi_j | \phi_j \phi_i \rangle = \langle ij | ji \rangle \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

В отличие от уравнений Хартри, в уравнениях Хартри-Фока (3.2.27 или 3.2.27a) появляется обменный оператор $\hat{K}_j$:

$$\left\{ \hat{h}_i + \sum_j^n \left(\int \frac{\phi_j(j) \phi_j(j)}{r_{ij}} dr_j - \int \frac{\phi_j(j) \phi_i(j)}{r_{ij}} dr_j \right) \right\} \phi_i(i) = \varepsilon_i \phi_i(i) \quad (3.2.27)$$

или:

$$\left\{ \hat{h}_i + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.2.27a)$$

в кратком виде:

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.2.28)$$

где $\hat{F}_i$ – оператор Фока, $\hat{h}_i$ – одноэлектронный оператор, $\hat{J}_j$ – кулоновский оператор, $\hat{K}_j$ – обменный оператор:

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (3.2.29)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (3.2.30)$$

$$\hat{J}_j = \int \frac{\phi_j(j) \phi_j(j)}{r_{ij}} dr_j \quad (3.2.31)$$

$$\hat{K}_j = \int \frac{\phi_j(j) \phi_i(j)}{r_{ij}} dr_j \quad (3.2.32)$$

Уравнение для общей энергии (3.2.33) отличается от соответствующего уравнения Хартри (3.2.12) также присутствием обменного интеграла K_{ij} :

$$E = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.2.33)$$

Уравнения Хартри-Фока, также как и уравнения Хартри, относятся к уравнениям самосогласованного поля, зависят от своих собственных решений (собственных функций оператора Фока ϕ_i) и решаются методом итераций. Орбитали, полученные в результате решения уравнений Фока (собственные функции оператора Фока ϕ_i), называются **каноническими**. Канонические молекулярные орбитали, как правило, многоцентровые, и их вид не соответствует представлениям о наличии в молекулах σ - и π -связей. После вычисления канонических орбиталей могут быть рассчитаны и другие типы орбиталей – локализованные и гибридные, вид которых лучше согласуется с представлениями о σ - и π -связях.

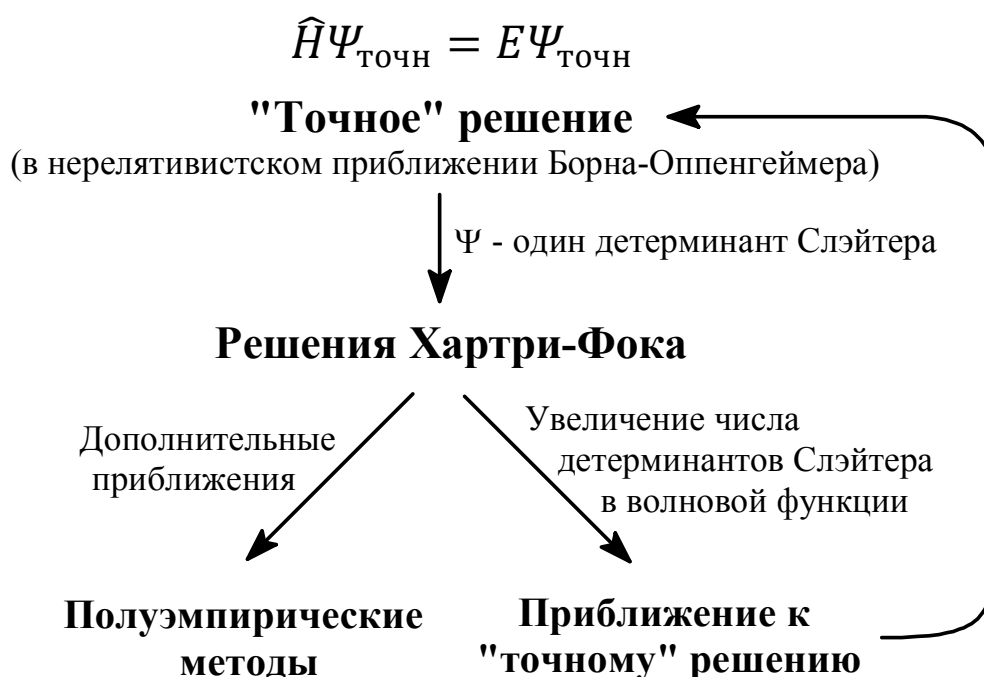
Таким образом, метод Хартри-Фока является одноэлектронным приближением, для которого волновая функция представлена в виде одного определителя Слэйтера. Представление многоэлектронной волновой функции в виде единственного детерминанта Слэйтера называется **однодетерминантным приближением**, и это – основной недостаток метода Хартри-Фока. Однодетерминантное приближение не позволяет учесть взаимозависимого, или согласованного, движения электронов – **электронную корреляцию**.

Решения Хартри-Фока могут быть улучшены введением дополнительных детерминантов Слэйтера, что позволяет учесть электронную корреляцию. Для построения дополнительных детерминантов Слэйтера в детерминанте Хартри-Фока заменяют одну или несколько занятых орбиталей свободными. Это соответствует переносу одного или нескольких электронов на свободные орбитали в результате воз-

буждения молекулы. При этом расстояния между парами электронов несколько возрастают, что снижает общую энергию межэлектронного отталкивания. Вероятность перехода молекулы в возбуждённое состояние очень мала, но подобных состояний огромное множество, и включение их в волновую функцию позволяет вычислить энергию электронной корреляции. Таким образом, "точная" волновая функция представляет собой линейную комбинацию детерминантов Слэйтера. В этой сумме коэффициент перед детерминантом Хартри-Фока наибольший ($a_0 \approx 0.99$), а сумма остальных коэффициентов составляет около 0.01 (функция нормирована, то есть сумма квадратов всех коэффициентов a_k^2 равна 1):

$$\Psi_{\text{точн}} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \Phi_i \quad (3.2.34)$$

Модель Хартри-Фока является границей, разделяющей неэмпирические и полуэмпирические методы; последние получаются при введении дополнительных приближений. Таким образом, иерархию квантово-химических методов можно представить в следующем виде (рис. 3.3).



Р и с. 3.3. Иерархия квантово-химических методов

3.3. ВЫБОР БАЗИСНОГО НАБОРА, УРАВНЕНИЯ РУТААНА-ХОЛЛА

В качестве базисных можно выбрать любой набор функций, из которых формируется детерминант Слэйтера, – экспоненциальные, гауссовы функции, полиномы, объёмные и плоские волны и пр. При выборе базисных функций руководствуются следующими двумя правилами:

1) функции должны соответствовать физической модели: *функции должны стремиться к нулю при увеличении расстояния между ядрами и электронами до бесконечности*; это обеспечивает быстрое завершение итераций самосогласования;

2) выбранные функции должны позволять легко вычислять все необходимые интегралы.

Первый критерий предполагает предпочтительное использование экспоненциальных функций, локализованных на ядрах, например, функций водородоподобного атома или функций Слэйтера-Зенера [3]. Но, к сожалению, расчёт интегралов в базисе этих функций достаточно трудоёмок. Гауссовы функции достаточно просто позволяют вычислять интегралы, но они достаточно плохо описывают электронную структуру. Однако простота вычисления интегралов в данном случае имеет большее значение, т.к. плохое описание электронной плотности гауссовыми функциями можно компенсировать увеличением их количества.

Гауссовы функции отличаются от функций Слэйтера в своей радиальной части ($e^{-\zeta r^2}$ вместо $e^{-\zeta r}$, ζ (дзэта) – *экспоненциальный множитель, или просто "экспонента"*):

– функции Слэйтера в сферических координатах

$$\chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r};$$

– функции Гаусса в сферических и декартовых координатах

$$\chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{(2n-2-l)}e^{-\zeta r^2};$$

$$\chi_{\zeta l_x l_y l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}.$$

Каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде разложения по базисным орбиталям/функциям. Если в качестве базисных функций взять атомные орбитали (M функций в (3.3.1)), то **молекулярные орбитали будут являться линейными комбинациями атомных орбиталей** (МО – ЛКАО):

$$\phi_i = \sum_j^M c_{ij} \chi_j. \quad (3.3.1)$$

Уравнения Хартри-Фока при этом приобретают следующий вид:

$$\hat{F}_i \sum_j^M c_{ij} \chi_j = \varepsilon_i \sum_j^M c_{ij} \chi_j. \quad (3.3.2)$$

Умножение слева на базисную функцию χ_i и интегрирование даёт **уравнения Рутаана-Холла** (3.3.3). Фактически это **уравнения Хартри-Фока в базисе атомных орбиталей**:

$$\sum_j^M \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle c_{ij} = \varepsilon_i \sum_j^M \langle \chi_i | \chi_j \rangle c_{ij} \quad (3.3.3)$$

или в матричной форме $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$,

где $F_{ij} = \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle$, $S_{ij} = \langle \chi_i | \chi_j \rangle$.

Матрица $\mathbf{S}$ содержит интегралы перекрывания между атомными орбиталями, матрица $\mathbf{F}$ – элементы матрицы Фока (матричное представление оператора Фока). Каждый матричный элемент F_{ij} (3.3.4) содержит две части оператора Фока: 1) интегралы, соответствующие одноэлектронному оператору; 2) сумму по занятым МО произведений коэффициентов c_{ij} на двухэлектронные интегралы электрон-электронного отталкивания. Последние можно представить как произведение матрицы плотности P_{kl} (3.3.5) и матрицы двухэлектронных интегралов ($\hat{g} = 1/r_{12}$):

$$F_{ij} = \langle \chi_i | \hat{F} | \chi_j \rangle = \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_k^{\text{зан.МО}} \langle \chi_i | \hat{J}_k - \hat{K}_k | \chi_j \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_p^{\text{зан.МО}} (\langle \chi_i \phi_p | \hat{g} | \chi_j \phi_p \rangle - \langle \chi_i \phi_p | \hat{g} | \phi_p \chi_j \rangle) = \\
&= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_p^{\text{зан.МО}} \sum_k^{AO} \sum_l^{AO} c_{kp} c_{lp} (\langle \chi_i \chi_k | \hat{g} | \chi_j \chi_l \rangle - \langle \chi_i \chi_k | \hat{g} | \chi_l \chi_j \rangle) = \\
&= \langle \chi_i | \hat{h} | \chi_j \rangle + \sum_k^{AO} \sum_l^{AO} P_{kl} (\langle \chi_i \chi_k | \hat{g} | \chi_j \chi_l \rangle - \langle \chi_i \chi_k | \hat{g} | \chi_l \chi_j \rangle); \quad (3.3.4)
\end{aligned}$$

где $P_{kl} = \sum_p^{\text{зан.МО}} c_{kp} c_{lp}$ – элементы матрицы плотности $\mathbf{P}$. (3.3.5)

Выражение (3.3.6) – более компактная форма матричного элемента матрицы Фока:

$$F_{ij} = h_{ij} + \sum_{kl} P_{kl} G_{ijkl}; \quad (3.3.6)$$

или:

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{P}. \quad (3.3.7)$$

Таким образом, **матрица Фока** равна **сумме матрицы одно-электронных интегралов и произведения матрицы двухэлектронных интегралов на матрицу плотности**.

Общая энергия в терминах интегралов базисных функций принимает следующий вид (3.3.8):

$$E = \sum_i^N H_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\text{яя}} \quad (3.3.8)$$

или (здесь N – число базисных функций, M – число занятых МО):

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i^N \sum_{km}^M c_{ki} c_{mi} \langle \chi_k | \hat{h}_i | \chi_m \rangle + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij}^N \sum_{klmn}^M c_{ki} c_{lj} c_{mi} c_{nj} (\langle \chi_k \chi_l | \chi_m \chi_n \rangle - \langle \chi_k \chi_l | \chi_n \chi_m \rangle) + V_{\text{яя}} \\
E &= \sum_{km}^M P_{km} h_{km} + \frac{1}{2} \sum_{klmn}^M (P_{km} P_{ln} - P_{kn} P_{lm}) \langle \chi_k \chi_l | \chi_m \chi_n \rangle + V_{\text{яя}}
\end{aligned}$$

При решении уравнений Рутаана-Холла вычисляют собственные значения и собственные вектора матрицы Фока (т.е. коэффициенты c_{ij} разложения молекулярных орбиталей по атомным). Но для построения матрицы Фока должны быть известны эти коэффициенты разложения МО по АО, так как они используются для расчёта матричных элементов матрицы Фока. А поскольку они первоначально не известны, то нужно выбрать какие-то **начальные** коэффициенты. После выбора начальных коэффициентов строится матрица Фока и вычисляются её собственные значения (орбитальные энергии) и собственные вектора (произведение собственных векторов на базисные функции есть молекулярные орбитали). Собственные вектора далее используются для построения матрицы Фока, и процедура повторяется. Вычисления повторяют до тех пор, пока значения собственных векторов не перестанут изменяться в пределах определённой точности. Подобная вычислительная процедура называется **итерационной**. Итерации прекращаются тогда, когда для двух последовательных итераций оказываются равны собственные вектора, элементы матрицы Фока, полные энергии. Дальнейшие итерации продолжать бессмысленно, так как при этом ничего не изменяется. Полученные коэффициенты (c_{ij} , собственные вектора матрицы Фока) и орбитальных энергий (ε_i , собственные значения матрицы Фока) являются решениями уравнений Хартри-Фока. Каждому набору коэффициентов (собственному вектору) соответствует собственное значение – энергия молекулярной орбитали.

Матрица Фока и, следовательно, полная энергия системы зависит **только от занятых МО**. При решении уравнений Рутаана-Холла мы используем N базисных функций, из которых M функций занято электронами. Остальные $(N - M)$ функций не заняты электронами и называются **виртуальными** молекулярными орбиталями. Виртуальные МО ортогональные ко всем занятым МО и **не имеют прямой физической интерпретации**, так как они не оптимизируются при однодетерминантном приближении. Энергии занятых орбиталей, в

соответствии с *теоремой Купманса*, приблизительно равны потенциалам ионизации.

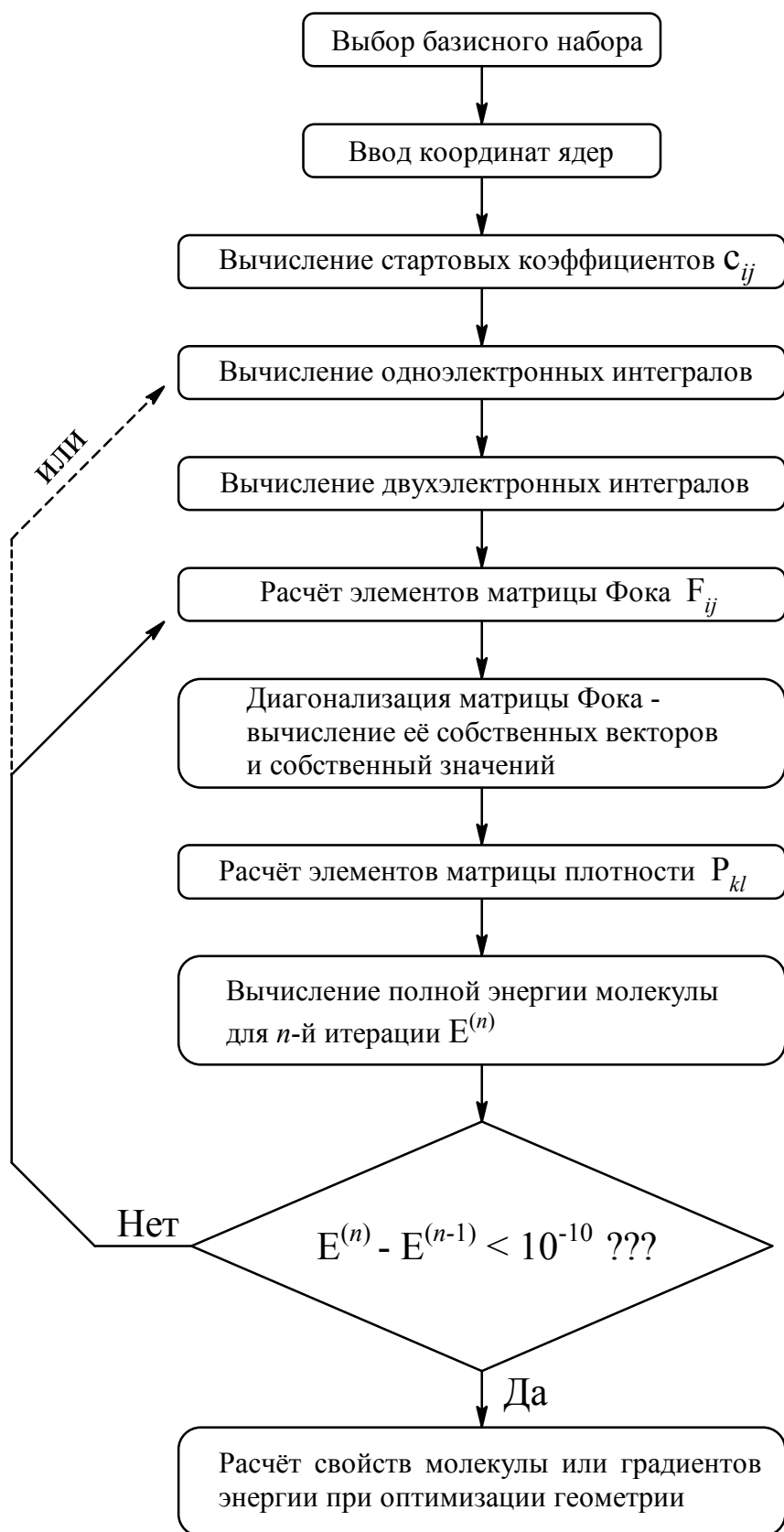
Для построения матрицы Фока необходимо вычислить ряд интегралов:

1) интегралы от двух функций и одноэлектронного оператора $\hat{h}$ (для M базисных функций потребуется вычислить M^2 таких интегралов) – эти одноэлектронные интегралы называют *базисными*, и они описывают кинетическую энергию электрона и (потенциальную) энергию его взаимодействия со всем набором ядер;

2) интегралы от четырёх функций и двухэлектронного оператора $\hat{g}$; их количество пропорционально M^4 , они называются *двухэлектронными* и описывают (потенциальную) энергию межэлектронного отталкивания. Для двухэлектронных интегралов 4 базисные функции могут быть локализованы на 1, 2, 3 или 4 различных атомных центрах. Соответствующие интегралы называются *одно-, двух-, трёх- и четырёхцентровыми*. Подобные интегралы гораздо проще вычисляются при использовании функций Гаусса.

Таким образом, формально сложность решения уравнений Рутаана-Холла пропорциональна *четвёртой* степени размера базиса ($\sim M^4$), и процесс вычислений завершается после ряда итераций (Рис 3.3.1) [3,5].

С увеличением числа базисных функций точность вычисления МО улучшается. Количество базисных функций представляет собой теоретический критерий точности метода Хартри-Фока, поэтому данный метод относится к "одномерным". В предельном случае, при использовании бесконечного базиса, получается результат, идентичный численному решению уравнений Хартри-Фока. Этот результат называется *пределом теории Хартри-Фока*. Но этот предел не является точным решением уравнения Шрёдингера. Хартри-фоковский предел соответствует лишь наилучшей однодетерминантной волновой функции.



Р и с. 3.3.1. Алгоритм итерационного решения уравнений Хартри-Фока

3.4. ОГРАНИЧЕННЫЙ И НЕОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОДЫ ХАРТРИ-ФОКА

Детерминант Слэйтера строится из спин-орбиталей, являющихся произведением пространственной функции на спиновую (α или β). Если не накладывается никаких ограничений на формы спин-орбиталей, то подобная волновая функция называется неограниченной, а соответствующий метод – **неограниченным методом Хартри-Фока** (*Unrestricted Hartree-Fock, UHF*) [3].

Если мы исследуем систему с чётным числом электронов и синглетной волновой функцией, что справедливо для систем с замкнутыми оболочками, то на волновую функцию накладывается определённое ограничение. Оно заключается в том, что **на каждой** орбитали должно располагаться **два электрона** с разными спинами. Подобная волновая функция называется ограниченной, а соответствующий метод – **ограниченным методом Хартри-Фока** (*Restricted Hartree-Fock, RHF*).

Молекулы с открытыми оболочками (имеющие нечётное количество электронов) также можно описывать с помощью ограниченных функций. Для дважды занятых орбиталей используется по одной функции для каждой пары электронов с противоположными спинами. Неспаренный электрон располагается на одной из орбиталей. Такой метод называется **ограниченным методом Хартри-Фока для открытых оболочек** (*Restricted Open-shell Hartree-Fock, ROHF*). Для частиц с открытыми оболочками метод UHF даёт хорошо определённые орбитальные энергии, которые можно рассматривать как ионизационные потенциалы. В методе ROHF невозможно преобразовать матрицу множителей Лагранжа в диагональную. Это значит, что орбитальные энергии, полученные методом ROHF, не являются хорошо определёнными, и их нельзя приравнять к потенциалу ионизации, пользуясь теоремой Купманса.

3.5. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Недостатком метода Хартри-Фока является представление о движении электрона в *усреднённом* поле всех остальных электронов. Но движение электронов является взаимозависимым – электроны стремятся расположиться как можно дальше друг от друга в каждый момент времени. В результате электроны в среднем располагаются несколько дальше друг от друга в сравнении с моделью усредненного поля Хартри $\left(V_{eff}(r_i) = \sum_j \int \frac{\varphi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j\right)$, что снижает энергию их отталкивания. Поэтому метод Хартри-Фока всегда дает завышенное значение общей энергии. *Разность между энергией, вычисленной методом Хартри-Фока, и минимальной энергией, которую можно рассчитать в данном базисе, называется энергией электронной корреляции* [3,5].

Метод Хартри-Фока даёт правильное решение на 99%, и логично его использовать за основу для дальнейшего улучшения. В общем, мультидетерминантную функцию можно записать в следующем виде:

$$\Psi = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{i=1} a_i \Phi_i. \quad (3.5.1)$$

Здесь коэффициент a_0 обычно близок к единице; Φ_{HF} – детерминант Слэйтера, используемый в методе Хартри-Фока; Φ_i – возбуждённый детерминант Слэйтера, получаемый из Φ_{HF} заменой одной или нескольких связывающих молекулярных орбиталей на виртуальные, что соответствует возбуждённой конфигурации.

Корреляционные методы отличаются тем, каким образом вычисляются коэффициенты a_i перед детерминантами Φ_i . К корреляционным методам относятся:

- 1) метод конфигурационного взаимодействия;
- 2) методы теории возмущений и
- 3) метод связанных кластеров.

Метод **конфигурационного взаимодействия** основан на вариационном принципе, аналогично методу Хартри-Фока. Пробная функция записывается в виде линейной комбинации детерминантов, и коэффициенты определяются из условия минимума энергии. Детерминанты классифицируют на однократно (s), двукратно (d), трёхкратно (t) и т.д. возбужденные, и функция конфигурационного взаимодействия приобретает следующий вид:

$$\Psi_{KB} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i. \quad (3.5.2)$$

Применяя вариационный принцип, получаем набор секулярных уравнений:

$$(\mathbf{H} - E\mathbf{I})\mathbf{a} = 0; \quad (3.5.3)$$

или:

$$\begin{pmatrix} H_{00} - E & H_{01} & \dots & H_{0j} & \dots \\ H_{10} & H_{11} - E & \dots & H_{1j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{j0} & \dots & \dots & H_{jj} - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \dots \\ a_j \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix} \quad (3.5.4)$$

Здесь $\mathbf{H}$ – матрица конфигурационного взаимодействия (KB), $\mathbf{I}$ – единичная матрица.

Матричный элемент матрицы KB вычисляется из детерминантов: $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$. Если два детерминанта отличаются друг от друга более чем двумя пространственными молекулярными орбиталями (МО), то всегда будет существовать интеграл перекрывания между двумя разными МО, который равен нулю. Элементы матрицы KB могут быть, следовательно, отличны от нуля, если два детерминанта одинаковы или отличаются одной или двумя МО, и они могут быть выражены через интегралы одно- и двухэлектронных операторов и МО. Эти соотношения известны как **правила Слэитера-Кондона**.

Для вычисления элементов матрицы KB необходимы одно- (3.5.5) и двухэлектронные (3.5.6) интегралы между МО, которые вы-

ражаются через соответствующие интегралы атомных орбиталей (АО) и коэффициенты c_{ij} :

$$\langle \phi_i | h | \phi_j \rangle = \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta}^M c_{\alpha i} c_{\beta j} \langle \chi_{\alpha} | h | \chi_{\beta} \rangle; \quad (3.5.5)$$

$$\langle \phi_i \phi_j | \phi_k \phi_l \rangle = \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta}^M \sum_{\gamma}^M \sum_{\delta}^M c_{\alpha i} c_{\beta j} c_{\gamma k} c_{\delta l} \langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\gamma} \chi_{\delta} \rangle. \quad (3.5.6)$$

Эти интегралы необходимы для всех методов, учитывающих электронную корреляцию. Двухэлектронные интегралы $\langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\gamma} \chi_{\delta} \rangle$ наиболее многочисленны, и соответственно время вычислений пропорционально 8-й степени размера базиса M^8 . Однако если выполнять трансформацию одного индекса за раз, то время счёта сокращается до M^5 .

При численной реализации метода *KB* ограничивают число возбуждённых детерминантов. Согласно *теореме Бриллюена*, матричные элементы между детерминантом Хартри-Фока и однократно возбуждёнными состояниями (детерминантами) равны нулю. Поэтому включать только однократно возбуждённые детерминанты бессмысленно. Только дважды возбуждённые детерминанты дают отличные от нуля матричные элементы. Поэтому самым грубым приближением является включение в расчёт только двукратно возбуждённых детерминантов – модель **CID** (*Configuration Interaction with Doubles*). Включение однократно возбуждённых детерминантов даёт модель **CISD** (*CI with Singles and Doubles*). Хотя однократно возбуждённые детерминанты и дают нулевые матричные элементы с детерминантом Хартри-Фока, но они дают отличные от нуля матричные элементы с двукратно возбуждёнными детерминантами. Для больших базисов время счёта методом *CISD* пропорционально 6-й степени размера базиса ($\sim M^6$).

Следующая ступень улучшения – включение трижды возбуждённых детерминантов – метод *CISDT* (время счёта пропорционально M^8). Для метода *CISDTQ* время счёта пропорционально уже 10-й

степени размера базиса ($\sim M^{10}$). Метод *CISDTQ* даёт результат, близкий к методу полного учёта КВ, но он применим только к небольшим молекулам. Единственный метод, широко применяемый в настоящее время для средних систем, – это **CISDT**. Он учитывает порядка 80-90% корреляционной энергии, хотя с увеличением размера молекулы процент учёта корреляционной энергии уменьшается.

Метод многоконфигурационного взаимодействия (**Multi-Configurational Self-Consistent Field – MCSCF**) можно рассматривать как метод КВ, в котором оптимизируются не только коэффициенты перед детерминантами (a_{ij}), но, одновременно с ними, и коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по атомным (c_{ij}).

Идея методов **теории возмущений** состоит в том, что решаемая проблема только немного отличается от уже решённой (точно или приближённо). При этом искомое решение должно быть в некотором смысле очень близко к решению уже известной системы. С точки зрения математики, оператор Гамильтона искомой системы состоит из двух частей: исходный гамильтониан ($\hat{H}_0$) и оператор возмущения ($\hat{H}'$). Допущением методов возмущения является то, что оператор возмущения $\hat{H}'$ достаточно мал в сравнении с $\hat{H}_0$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'. \quad (3.5.7)$$

Если $\lambda = 0$, то $\hat{H} = \hat{H}_0$, $\Psi = \Psi_0$ и $W = E_0$. При возрастании возмущения (λ) от нуля до какой-то конечной величины новая энергия и новая волновая функция также должны постоянно изменяться. Значение энергии (W) и волновую функцию можно разложить в ряд Тэйлора по степеням параметра возмущения λ ($0 < \lambda < 1$):

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (3.5.8)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots \quad (3.5.9)$$

Функции Ψ_1 , Ψ_2 , ... и энергии W_1 , W_2 , ... являются **поправками** первого, второго и т.д. порядка. Если параметр $\lambda = 1$, то энергия или

волновая функция n -го порядка становится суммой всех вкладов вплоть до n -того. Но искомая система (оператор $\hat{H}$ в 3.5.7) должна лишь незначительно отличаться от известной (оператор $\hat{H}_0$ в 3.5.7), а это возможно лишь при малых значениях параметра λ . При этом вклады высшего порядка становятся исчезающе малыми, и ими можно пренебречь.

Для расчёта поправок к энергиям с помощью теории возмущений должен быть выбран невозмущённый оператор Гамильтона. Логично выбрать его в виде суммы операторов Фока (3.5.10), что приводит к теории возмущений Мёллера-Плессе (*Møller, Plesset – MP*). Сумма операторов Фока учитывает среднее электрон-электронное отталкивание дважды, и возмущение становится точно равно оператору V_{ee} минус оператор $\langle V_{ee} \rangle$, умноженный на 2 (V_{ee} – потенциал 3.2.19; $\langle V_{ee} \rangle$ – потенциал 3.2.19 с включением виртуальных орбиталей). Оператор, связанный с этой разностью, называют **потенциалом флуктуаций**.

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + 2\langle V_{ee} \rangle = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle; \quad (3.5.10)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0 = V_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) = V_{ee} - 2\langle V_{ee} \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle. \quad (3.5.11)$$

Учёт энергии корреляции начинается с вычислений поправок 2-го порядка. Уравнение для поправок 2-го порядка включает матричные элементы оператора возмущений между функциями Хартри-Фока и всеми возможными возбуждёнными состояниями. Так как оператор возмущения является двухэлектронным, то все матричные элементы, включающие трижды, четырежды и более возбуждённые состояния, равны нулю. При использовании канонических орбиталей Хартри-Фока, матричные элементы с однократно возбуждёнными состояниями также равны нулю. Поправка 2-го порядка к энергии, которая является первым вкладом в энергию корреляции, следовательно, включает только суммы над двукратно возбуждёнными детерми-

нантами Φ_{ij}^{ab} . Они могут быть построены заменой двух занятых орбиталей i и j на виртуальные a и b в детерминанте Хартри-Фока. Суммирование должно быть ограниченным, чтобы учитывать каждый детерминант только один раз (*occ* – занятые МО; *vir* – вакантные МО):

$$W_2 = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \ vir} \frac{\langle \Phi_0 | H' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | H' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}. \quad (3.5.12)$$

Матричные элементы между детерминантом ХФ и дважды возбуждёнными состояниями можно представить через двухэлектронные интегралы по МО. Разность энергий двух детерминантов Слэйттера является разностью энергий МО, согласно теореме Купманса. В результате формула Мёллера-Плессе для поправки 2-го порядка к энергии принимает следующий вид:

$$E(MP2) = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \ vir} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (3.5.13)$$

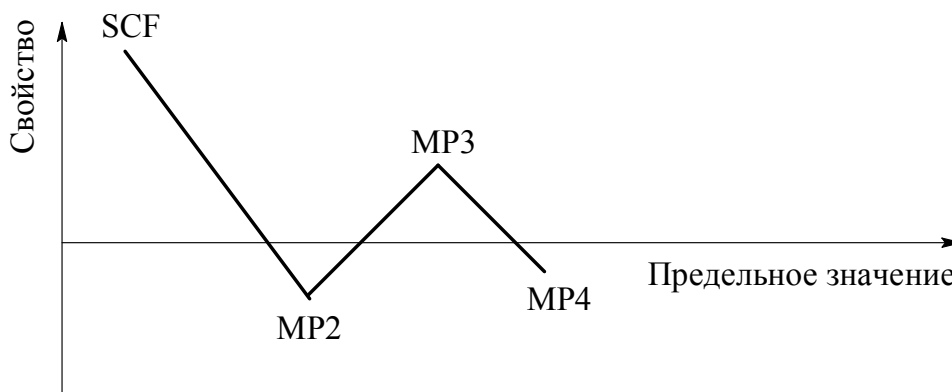
Время расчёта методом *MP2* пропорционально M^4 . Но трансформация интегралов из базиса АО в базис МО требует затрат времени M^5 .

Формулы для расчёта поправок 3-го и 4-го порядков более сложны; время расчёта поправок по *MP3* пропорционально M^6 , при этом вычисляется 90-95% корреляционной энергии. В методе *MP4* вычисляется 95-98% корреляционной энергии, но время расчёта пропорционально $M^6 - M^7$. По затратам времени метод *MP4* сравним с *CISDQ* и реально может быть использован для расчётов.

Методы *KV* рассчитывают энергию с помощью вариационной процедуры, которая гарантирует, что полученная энергия является верхним пределом истинного значения. Но методы возмущения этого не гарантируют, так как они не являются вариационными. Энергия, полученная методом возмущений, может быть ниже истинной, в чем и состоит основной недостаток метода. Поэтому часто метод *MP2* даёт лучшие результаты, чем *MP3*. Кроме того, если исходная волновая

функция претерпевает изменение симметрии при расчёте, то метод Мёллера-Плессе даёт абсурдные результаты.

Если методы $MP2$, $MP3$ и $MP4$ дают сходящийся результат, то можно грубо оценить результат предельного возмущения $MP\infty$, который эквивалентен полному учету конфигурационного взаимодействия. Если наблюдается осцилляция решений (рис. 3.4), то неизвестно, какому результату следует доверять.



Р и с. 3.4. Зависимость энергии (или другого результата расчёта) от уровня теории возмущений [4]

Методы теории возмущений учитывают все типы вкладов (S, D, T, Q и др.) данного порядка (2-го, 3-го и т.д.) в исходную волновую функцию. В отличие от них, идея **метода связанных кластеров** состоит в том, чтобы включить все вклады данного типа неограниченного порядка. При этом волновая функция связанных кластеров получается при действии экспоненциального оператора на детерминант Хартри-Фока (3.5.14):

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Phi_0; \quad (3.5.14)$$

где Φ_0 – детерминант Слэйтера в методе Хартри-Фока ($\Phi_0 \equiv \Phi_{HF}$), $e^{\hat{T}}$ – экспоненциальный оператор (3.5.15), $\hat{T}$ – кластерный оператор (3.5.16):

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k; \quad (3.5.15)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N. \quad (3.5.16)$$

Действующий на исходную волновую функцию Хартри-Фока оператор $\hat{T}$ генерирует все возможные i -е возбуждённые детерминанты Слэйтера (3.5.17):

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i \sum_a^{occ \ vir} t_i^a \Phi_i^a ; \quad \hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \ vir} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} . \quad (3.5.17)$$

Детерминант Φ_i^a получается заменой i -й занятой МО на a -ю виртуальную МО в детерминанте Хартри-Фока Φ_0 ; детерминант Φ_{ij}^{ab} – заменой i -й и j -й занятых МО на a -ю и b -ю виртуальные.

Для коэффициентов t_i^a, t_{ij}^{ab} используется термин "амплитуды", и эти коэффициенты эквивалентны коэффициентам a_i в методе *KB*.

При подстановке кластерного оператора в экспоненциальный оператор и группировке полученных произведений по степеням получим (3.5.18):

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} = & \hat{1} + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \\ & + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \end{aligned} \quad (3.5.18)$$

В этой формуле 1-е слагаемое даёт исходную волновую функцию Хартри-Фока, 2-й – все однократно возбуждённые состояния. Первая скобка даёт все дважды возбуждённые состояния, которые можно рассматривать как связанные ($\hat{T}_2$) и несвязанные ($\hat{T}_1^2$). Вторая скобка даёт трижды возбуждённые состояния, которые могут быть истинными ($\hat{T}_3$) или произведением трижды возбуждённых состояний ($\hat{T}_2 \hat{T}_1, \hat{T}_1^3$). **Физический смысл операторов заключается в следующем:** операторы связанного типа ($\hat{T}_2, \hat{T}_4$) соответствуют двум или четырём совместно взаимодействующим электронам (электронным "кластерам"), оператор $\hat{T}_2^2$ соответствует двум невзаимодействующим парам двух взаимодействующих электронов.

С функцией связанных кластеров уравнение Шрёдингера принимает следующий вид (3.5.19):

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0. \quad (3.5.19)$$

Так как детерминанты Слэйтера построены из функций Хартри-Фока, то, по теореме Бриллюэна, первые матричные элементы равны нулю, а вторые матричные элементы являются просто двухэлектронными интегралами по МО. Таким образом, корреляционная энергия связанных кластеров полностью определяется амплитудами одно- и двукратно возбуждённых состояний и двухэлектронными интегралами по МО (3.5.20):

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{occ} \sum_{i < j}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle). \quad (3.5.20)$$

Это точная формула. Она соответствует полному учёту конфигурационного взаимодействия и, по аналогии с этим методом, может быть использована для расчёта только небольших систем. Так же как и в случае метода *KB*, кластерный оператор может быть урезан до определённого уровня возбуждения. По **теореме Бриллюэна**, матричные элементы между исходным детерминантом Хартри-Фока и однократно возбуждённым детерминантом равны нулю. Поэтому низшим уровнем теории связанных кластеров является приближённое равенство $\hat{T} = \hat{T}_2$, и соответствующий метод получил название связанных кластеров дважды возбуждённых состояний – **CCD** (*Coupled Cluster with Doubles*). Несмотря на небольшое количество однократно возбуждённых состояний, их отбрасывание исключает матричные элементы между однократно- и дважды возбуждёнными состояниями. Эти матричные элементы не равны нулю. Использование оператора $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ даёт метод **CCSD** (*CC with Singles and Doubles*). Время счёта с помощью обоих этих методов пропорционально M^6 при достаточно большом базисе.

Время расчёта кластерным методом более высокого уровня, **CCSDT**, пропорционально уже M^8 , что превосходит затраты метода **CISDT**.

С точки зрения точности вычислений, при использовании базиса среднего размера наиболее часто используемые методы можно расположить в следующем порядке:

$$HF \ll MP2 < CISD < MP4 \sim CCSD < MP4 < CCSD(T).$$

Для корреляционных методов существует два теоретических критерия точности: (1) размер базиса и (2) процент вычисления корреляционной энергии, и эти методы относят к "двумерным".

3.6. БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Выбор базиса представляет собой компромисс между вычислительными возможностями и желаемой точностью. Существует два типа базисных функций (атомных орбиталей) – орбитали слэйтеровского типа (**STO** – *Slater Type Orbitals*) (3.6.1) и гауссова типа (**GTO** – *Gaussian Type Orbitals*) (3.6.2):

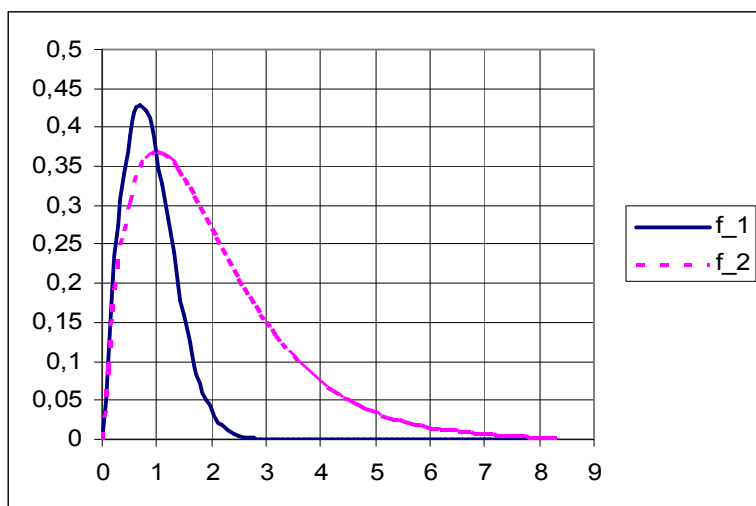
$$STO: \quad \chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.6.1)$$

$$GTO: \quad \chi_{\zeta nlm}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} \quad (3.6.2)$$

где N – нормировочный множитель, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – сферическая гармоника.

Экспоненциальная зависимость от расстояния между ядром и электроном отражает точный вид орбитали атома водорода. Экспоненциальная зависимость гарантирует хорошую сходимость с увеличением числа функций. Но многочисленные трёх- и четырёхцентровые интегралы нельзя рассчитать аналитически в базисе этих функций. Поэтому функции *STO* используются в основном для расчётов атомных или двухатомных систем, где нужна высокая точность, а также в полуэмпирических методах, где трёх- и четырёхцентровые интегралы отбрасываются.

Экспоненциальная зависимость от r^2 отличает *GTO* от *STO* в двух аспектах: 1) гауссовы функции плохо описывают поведение электрона вблизи ядра и 2) слишком быстро спадают с удалением от ядра по сравнению с слэйтеровскими, вследствие чего "хвост" волновой функции плохо описывается с помощью *GTO* (рис. 3.5).



Р и с. 3.5. Вид функций слэйтеровского и гауссового типов

GTO:

$$f_1(r) = re^{-r^2}$$

STO:

$$f_2(r) = re^{-r}$$

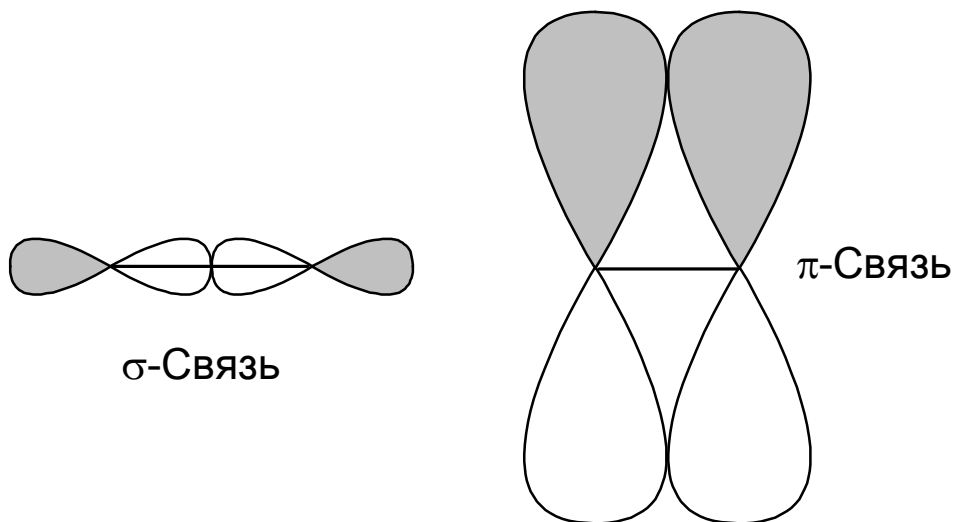
3.7. КЛАССИФИКАЦИЯ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ

Одним из важнейших факторов квантово-химического расчёта является количество используемых функций. Наименьшее число функций образует **минимальный базисный набор** [3,5]. Этот набор соответствует числу функций, достаточных для размещения электронов в нейтральном атоме. Для водорода и гелия минимальный базисный набор включает одну *s*-функцию. Для атомов 2-го периода – пять функций: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.

Простейшим улучшением базисного набора является удваивание числа функций. Такой базис называется "дабл-зета" (*Double Zeta* – *DZ*; термин "зета" происходит от греческой буквы ζ , которая обозначает орбитальную экспоненту). Этот базис содержит две $1s$ -функции для атомов водорода и гелия, а также четыре s -функций и шесть p -функций для атомов 2-го периода (всего – 10). Каждая пара функций ($1s$ и $1s'$, $2s$ и $2s'$, $2p_x$ и $2p'_x$, $2p_y$ и $2p'_y$, $2p_z$ и $2p'_z$) отличается величиной экспоненты ζ , поэтому этот базис называется также **двух-экспоненциальным**.

Базис *DZ* имеет двойное количество орбиталей **с различными экспонентами**, что позволяет лучше описывать химические связи. Более компактная функция с бóльшим значению экспоненты вносит больший вклад в образование σ -связи. Более диффузная функция

имеет меньшее значение экспоненты и лучше описывает π -связь. Таким образом, двойной набор функций позволяет лучше описывать распределение электронной плотности (рис. 3.6).



Р и с. 3.6. Вклад p -функций с разными экспонентами в σ - и π -связи

Химическая связь образуется валентными электронами. Удваивание числа функций позволяет также лучше описывать и основные $1s$ -электроны, но они практически не вносят вклад в образование связей. Поэтому почти всегда удваивают количество только валентных орбиталей. Такой базис называется **валентно расщеплённым** (*split valence basis*) и обозначается как **VDZ** (*Valence Double Zeta*). Для атомов водорода и гелия он включает две $1s$ -функции, а для атомов 2-го периода – 9 функций: $1s$, $2s$ и $2s'$, $2p_x$ и $2p'_x$, $2p_y$ и $2p'_y$, $2p_z$ и $2p'_z$.

Существуют также трижды, четырежды и более валентно-расщеплённые базисы, из которых чаще всего используется базис **VTZ** (*Valence Triple Zeta*).

Пока мы рассматривали только s - и p -функции для атомов 1-го и 2-го периодов. Во многих случаях функции с большим значением углового момента (квантовое число l) также играют важную роль. Такие функции называются **поляризационными**. Включение поляризационных функций, например, d - и f -функций для элементов 2-го периода, очень важно для корреляционных методов. Электронная корреляция описывает понижение энергии за счёт того, что электроны стремятся "избегать" друг друга. Можно выделить два типа корреля-

ции: 1) *радиальную*; 2) *угловую*. Радиальная корреляция (*in-out*) относится к ситуации, когда один электрон располагается близко к ядру, а другой – далеко от ядра. Для описания подобного типа корреляции базисный набор должен содержать функции одинакового типа, но с разными орбитальными экспонентами. Угловая корреляция относится к такой ситуации, когда два электрона располагаются по разные стороны от ядра. Для описания угловой корреляции в базисный набор необходимо включить функции с одинаковыми экспонентами, но с разными угловыми моментами. Например, для описания угловой корреляции *s*-функции необходимо использовать *p*-функции, а также *d*-, *f*- и т.д. Угловая корреляция так же важна, как и радиальная, поэтому функции с более высоким угловым моментом (квантовым числом *l*) необходимы для расчёта корреляционной энергии.

Поляризационные функции добавляются к выбранному *sp*-базису. Добавление единичного набора поляризационных функций – *p*-функций водорода и *d*-функций тяжёлых атомов, например, к *DZ*-базису даёт *DZ*-поляризационный базис (***PDZ***). Возможен вариант добавления поляризационных функций только к неводородным атомам. Но это не означает, что поляризационные функции не важны для атомов водорода. Однако, если атомы водорода не важны для решаемой задачи, т.е. не участвуют в рассматриваемых взаимодействиях, то для них можно не включать поляризационные функции. Это правомерно в случае вычисления относительных энергий, когда возникающие вследствие этого ошибки компенсируются. Поскольку атомов водорода обычно достаточно много, то экономия времени получается значительной. Если атомы водорода играют важную роль в расчёте, то нельзя исключать поляризационные *p*-функции атомов водорода.

К *sp*-базису можно добавлять несколько поляризационных функций с различными экспонентами. При добавлении двойного набора поляризационных функций к базису *TZ* получается *TZ*-базис с двойной поляризацией – *TZ2P*. Для расчётов на уровне Хартри-Фока обычно использование большего числа поляризационных функций не даёт более точных результатов. Например, даже базис *DZP* даёт хорошие результаты в сравнении с пределом метода Хартри-Фока. Кор-

реляционные методы требуют большего числа поляризационных функций, а также функций с бóльшим угловым моментом для достижения того же уровня сходимости.

При введении поляризационных функций необходимо соблюдать **баланс базисного набора**. Нельзя добавлять много поляризационных функций к небольшому *sp*-базису. Существует следующее правило выбора сбалансированного базиса: **число функций данного типа должно быть как минимум на единицу меньше, чем число функций с меньшим на единицу угловым моментом**. Например, базис $3s2p1d$ – сбалансированный, а базис $3s2p2d2f$ – слишком сильно поляризован.

Базисные наборы отличаются выбором экспонент, обозначаемых греческой буквой "дзета" (ζ). Величины экспонент могут быть рассчитаны исходя из минимума энергии для отдельных атомов. Оптимизация экспонент вариационными методами показала, что отношение между двумя соседними экспонентами почти постоянно:

$$\frac{\zeta_n}{\zeta_{n+1}} \approx const.$$

Этот факт можно использовать для упрощения процеду-

ры оптимизации экспонент. Базисные наборы, полученные таким образом, называются **чётно темперированными**. Но, с точки зрения химии, наибольший интерес представляют валентные электроны и валентная часть базисного набора. Базисные наборы, которые лучше описывают валентную область, называются **хорошо темперированными**.

3.8. КОНТРАКТИРОВАННЫЕ (СЖАТЫЕ) БАЗИСНЫЕ НАБОРЫ

Недостатком всех базисов, оптимизированных по энергии, является то, что они главным образом зависят от волновой функции внутренних электронных слоёв. Энергия электронов орбитали $1s$ включает бóльшую часть общей энергии. Поэтому минимизация энергии в большей степени оптимизирует базисный набор для *ó*стовных электронов, чем для валентных. Но с точки зрения химии последние наиболее важны. Кроме того, такие свойства, как поляризуемость, зави-

сят в основном от "хвоста" волновой функции, который не важен для расчёта энергии. Базисные наборы, хорошо описывающие внешнюю часть волновой функции ("хвост"), должны быть очень большими. Это не самый эффективный способ построения базисного набора для описания внешней части волновой функции. Вместо этого в энергетически оптимизированные базисы включают **диффузные функции** – функции с малыми экспонентами ζ . Диффузные функции необходимы тогда, когда в структуре присутствуют слабо связанные электронные пары, как, например, в анионах или в возбуждённых состояниях. Диффузные функции необходимы также для исследования свойств, зависящих от "хвоста" функции (например, поляризуемость).

Вследствие того, что много базисных функций описывают остов – энергетически важную часть системы, но химически не значимую, то **остовные электроны** являются основой для **сгруппированных (сжатых, или контрактированных) базисных наборов**. Рассмотрим, например, базисный набор, состоящий из 10 s -функций и 12 p -функций для атома углерода (всего 22 функции). В результате вариационных вычислений оказывается, что 6 из 10 s -функций описывают преимущественно $1s$ -орбиталь (в терминах минимального базисного набора). Из оставшихся 4 функций 3 описывают внутреннюю часть $2s$ -орбитали, а 1 функция – внешнюю часть $2s$ -орбитали. Из 12 p -функций 9 также описывают внутренние части $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталией, а 3 функции – внешние валентные области этих орбиталей. Так как время счёта пропорционально 4-й или более степени размера базиса, то подобные базисные наборы очень неэффективны. Поэтому проводят группировку (сжатие) функций. Будем считать теперь, что коэффициенты перед "внутренними" (остовными) функциями являются константами, т.е. их не нужно определять с помощью вариационного метода. В результате $1s$ -орбиталь описывается **фиксированной линейной комбинацией**, например, из 6 базисных функций.

В приведённом выше примере составляют следующие группы: (1) группа из шести s -функций с большими значениями экспонент описывает $1s$ -орбиталь; (2) группы из трёх s -функций и из трёх p -функций

каждого вида описывают внутренние части $2s$ - и трёх $2p$ -орбиталей ($2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$); (3) "группы" из одной функции s - или p -типа описывают внешние части $2s$ - и трёх $2p$ -орбиталей. Итого, вместо базиса из 22 функций получаем базис из 9 функций: $1s$ (группа из 6 гауссовых "примитивных" функций), $2s$ (группа из 3), $2s'$ ("группа" из 1), $2p_x$ (группа из 3), $2p'_x$ ("группа" из 1), $2p_y$ (группа из 3), $2p'_y$ ("группа" из 1), $2p_z$ (группа из 3), $2p'_z$ ("группа" из 1). В результате получился дважды валентно-расщеплённый базис, построенный из контрактированных (сжатых) функций.

Объединение полного базисного набора, состоящего из гауссовых примитивов (PGTO), в меньшие наборы функций, образованные фиксированными линейными комбинациями, даёт сжатые (контрактированные) базисные наборы – CGTO (contracted GTO – сгруппированные примитивы):

$$\chi(\text{CGTO}) = \sum_i^k a_i \chi_i(\text{PGTO}). \quad (3.8.1)$$

Наиболее популярными являются **базисные наборы Попла**, которые подразделяются на два типа. (Для упрощения условимся далее называть **орбиталями** функции минимального базисного набора, а **примитивами** – простейшие функции гауссова типа.)

1. Базисные наборы **STO- n G** являются минимальными. В них слэйтеровская орбиталь представлена в виде n гауссовых функций, и экспоненты примитивов определяются подгонкой к **STO**. Базис может включать от 2 до 6 **GTO** ($n = 2 - 6$), но увеличение примитивов более 3 практически не даёт улучшения. Поэтому базис **STO-3G** используется как минимальный. Этот базис определён для многих элементов периодической таблицы.

2. Базисные наборы **k - n lmG** являются дважды (**k - nl G**) или трижды (**k - n lmG**) валентно-расщеплёнными и контрактированными. Число **k** перед дефисом обозначает, сколько примитивов используется для представления **остовных орбиталей**. Числа **n lm** после дефиса обозначают количества примитивов, которые включают контрактированные

базисные валентные функции. Два числа (nl) обозначают дважды валентно-расщеплённый базис, три числа (nlm) – трижды валентно-расщеплённый базис. Значения перед буквой **G** (*Gaussian*) относятся к s - и p -функциям базиса. Поляризационные функции располагают после буквы **G**. Этот базисный набор имеет в качестве ограничения то, что для валентных s - и p -функций используются одинаковые экспоненты. Это увеличивает эффективность расчёта, но делает базисный набор менее гибким. Экспоненты в примитивах оптимизируются с помощью вариационного метода.

Базис **3-21G**. Это валентно-расщеплённый базис, где σ -орбитали построены из 3 сгруппированных примитивов, внутренняя часть валентных орбиталей построена из 2 примитивов, а внешняя часть валентных орбиталей представлена в виде одной гауссовой функции. Этот базис содержит столько же гауссовых функций, как и базис STO-3G, но он существенно более гибок, так как содержит в два раза больше валентных функций, которые формируют МО. Он включает две базисные $1s$ функции для водорода (функция из 2 примитивов + функция из 1 примитива) и 9 базисных функций для атомов 2-го периода (одна $1s$ -функция из 3 примитивов + $2s$ -функция из 2 прим. + $2s'$ -функция из 1 прим. + $2p_x$ из 2 прим. + $2p'_x$ из 1 прим. + $2p_y$ из 2 прим. + $2p'_y$ из 1 прим. + $2p_z$ из 2 прим. + $2p'_z$ из 1 прим.). Более компактное обозначение для атомов водорода: (2+1); для атомов 2-го периода: (3)+(2+1)+(2+1)+(2+1)+(2+1).

Базис **6-31G** тоже дважды валентно-расщеплённый, как и 3-21G. В базис 6-31G σ -орбитали построены из 6 сгруппированных примитивов, внутренняя часть валентных орбиталей построена из 3 примитивов, а внешняя часть валентных орбиталей представлена в виде одной гауссовой функции (примитива). Этот базис содержит столько же сгруппированных функций, как и базис **3-21G**, но представление каждой функции лучше, так как в каждую из этих функций входит больше примитивов. Он включает две базисные $1s$ функции для водорода ($1s$ -функция из 3 примитивов + $1s'$ -функция из 1 примитива) и 9 базисных функций для атомов 2-го периода (одна $1s$ -

функция из 6 примитивов + $2s$ -функция из 3 прим. + $2s'$ -функция из 1 прим. + $2p_x$ из 3 прим. + $2p'_x$ из 1 прим. + $2p_y$ из 3 прим. + $2p'_y$ из 1 прим. + $2p_z$ из 3 прим. + $2p'_z$ из 1 прим.). Более компактное обозначение для атомов водорода: (3+1); для атомов 2-го периода: (6)+(3+1)+(3+1)+(3+1)+(3+1).

Базис **6-311G** представляет собой трижды валентно-расщеплённый базис, где основные орбитали построены из 6 сгруппированных примитивов, а валентные орбитали расщеплены на три функции, представленные 3, 1 и 1 гауссовыми примитивами. Для водорода получаем три функции: (3+1+1); для атомов 2-го периода – 13: (6)+(3+1+1)+(3+1+1)+(3+1+1)+(3+1+1).

К каждому базисному набору можно добавить поляризационные и диффузные функции. Диффузные функции являются s - или p -функциями, и их обозначают знаком "+" перед буквой G. Один "+" означает, что добавлены диффузные функции к тяжёлым атомам; два ++ – добавлены ещё и диффузные функции к атомам водорода. Диффузные функции добавляют только к тяжёлым атомам в том случае, если исследуемые процессы не включают атомы водорода.

Наличие поляризационных функций в базисе обозначается после буквы G в скобках, отдельно для тяжёлых атомов и атомов водорода. Например:

6-31+G(d) – валентно расщеплённый базис с диффузными функциями на тяжёлых атомах и с поляризационными d -функциями также только на тяжёлых атомах;

6-311++G(2df, 2pd) – трижды валентно-расщеплённый базис с диффузными s - и p -функциями на тяжёлых атомах, с диффузными s -функциями на атомах водорода, а также с поляризационными функциями: 2d и 1f – на тяжёлых атомах, 2p и 1d – на атомах водорода.

Самый большой стандартный базис Попла – 6-311++G(3df, 3pd). (Этот базис не сбалансирован, т.к. к 3 p -функциям добавлено столько же поляризационных d -функций.) Базисы Попла разработаны для водорода, элементов 2-го периода и для некоторых более тяжёлых атомов.

Базисные наборы *MINI*, *MIDI* и *MAXI*. Татеваки и Хузинага оптимизировали минимальный базисный набор для многих элементов периодической таблицы. Базисы *MINI-i* ($i = 1-4$) содержат 3 примитива в сгруппированных $2s$ -функциях и различное число примитивов в $1s$ - и $2p$ -функциях. Эти базисы аналогичны базисным наборам Попла *STO-nG*. В терминах примитивных гауссовых функций эти базисы можно представить в следующем виде:

MINI-1 ($3s, 3s, 3p$),

MINI-2 ($3s, 3s, 4p$),

MINI-3 ($4s, 3s, 3p$),

MINI-4 ($4s, 3s, 4p$).

В общем, эти базисы дают лучшие результаты по сравнению с базисом *STO-3G*, но они всё-таки являются минимальными.

Базисы *MIDI-i* аналогичны базисам *MINI-i*, за исключением того, что внешняя часть валентных функций не является сгруппированной.

Базисы *MAXI-i* включают 4 примитива для сгруппированных $2s$ -функций и от 5 до 7 примитивов – для $1s$ - и $2p$ -функций (СГТО). Валентные орбитали расщеплены на 3 или 4 функции, и данные базисы можно представить в следующем виде:

MAXI-1 – ($9s5p$) $\rightarrow$ [$4s3p$], группировка 5,2,1,1 и 3,1,1;

MAXI-3 – ($10s6p$) $\rightarrow$ [$5s4p$], группировка 6,2,1,1,1 и 3,1,1,1;

MAXI-5 – ($11s7p$) $\rightarrow$ [$5s5p$], группировка 7,2,1,1,1 и 4,1,1,1.

Базис *MAXI-1* аналогичен наибольшему *sr*-базису Попла 6-311G, остальные являются четырежды валентно-расщеплёнными.

Базисные наборы атомных натуральных орбиталей (ANO) и корреляционно-согласованные базисные наборы (Correlation Consistent Basis Sets – cc). Все ранее рассмотренные базисные наборы относятся к наборам *сегментированного типа*, для которых каждая гауссова функция входит только в один сгруппированный набор. Можно также построить достаточно точную волновую функцию по схеме *общей группировки*, где каждая гауссова функция входит в каждый сгруппированный набор, но с разными коэффициентами. Базис-

сы натуральных атомных орбиталей (*ANO*) и корреляционно-согласованные базисы (*cc*) являются базисами общей группировки.

Идея построения базисных наборов атомных натуральных орбиталей (*ANO*) заключается в группировке большого количества примитивов в небольшое число хороших сгруппированных функций с использованием *натуральных орбиталей*, полученных из корреляционных расчётов свободного атома на уровне CISD. Натуральные орбитали – это такие орбитали, которые диагонализуют матрицу плотности, и полученные собственные значения являются *орбитальными заселённостями*.

Основным недостатком базисных наборов натуральных орбиталей является необходимость использования большого числа функций для экстраполяции предела базисного набора. Хузинага оптимизировал несгруппированные базисные наборы до размеров (*14s9p*) и (*18s13p*) для элементов 2-го периода, а Даннинг использовал примитивы Хузинага для составления различных сгруппированных функций, которые получили название *базисных наборов Даннинга – Хузинага*. Для данных базисных наборов отсутствует ограничение, связанное с использованием одинаковых экспонент для *s*- и *p*-функций, и поэтому эти базисы более гибкие, но требуют больших затрат вычислительного времени.

Даннингу удалось уменьшить число примитивов и при этом получить результаты, сравнимые с базисом *ANO*. *Корреляционно-согласованный базис* (*correlation-consistent*, *cc*-базис) разработан для расчёта корреляционной энергии валентных электронов. Название "корреляционно-согласованный" отражает тот факт, что базис формируется так, чтобы функции, вносящие равный вклад в корреляционную энергию, вводились одновременно независимо от их типа. Например, 1-я *d*-функция даёт большое понижение энергии, но вклад 2-й *d*-функции подобен вкладу 1-й *f*-функции. Понижение энергии от 3-й *d*-функции подобно понижению от 2-й *f*-функции и от 1-й *g*-функции.

Таким образом, поляризационные функции добавляются в следующем порядке: $1d \rightarrow 2d1f \rightarrow 3d2f1g$.

Корреляционно-согласованные базисные наборы являются валентно-расщеплёнными. Если базис дополнен диффузными функциями, то название базиса начинается с приставки **aug-** (*augmented* – расширенный). Обозначения корреляционно-согласованных наборов:

cc-PVDZ, aug-cc-PVDZ, cc-PVTZ, aug-cc-PVTZ и т.д.

Основным достоинством корреляционно-согласованных базисных наборов является возможность формирования последовательного ряда базисов для аппроксимации базисного предела. Кроме того, эти базисы включают поляризационные функции всегда сбалансированы, так что не надо думать, сколько поляризационных функций добавлять к основному *sp*-базису.

В отличие от данных наборов, базисные наборы Попла не приводят к какому-либо пределу энергии при увеличении числа функций в наборе, например, в следующем ряду:

$$3-21G \rightarrow 6-31G(d,p) \rightarrow 6-311G(2d,2p) \rightarrow 6-311++G(3df,3pd).$$

Необходимо помнить, что все рассмотренные базисы позволяют учесть корреляционную энергию только для валентных электронов, т.е. используется приближение "замороженного" остова. По мере вычисления всё большей доли корреляционной энергии оставшаяся ошибка становится сравнимой с ошибкой приближения "замороженного" остова – для базиса *cc-pV5Z*. Улучшения, достигаемые при расчёте в базисе *cc-pV6Z*, уже сравнимы с релятивистскими поправками. Дальнейшие улучшения при переходе от базиса *cc-pV7Z* к *cc-pV8Z* могут быть сравнимы с корректировкой при отказе от приближения Борна-Оппенгеймера. Для нерелятивистских случаев, следовательно, практически не нужно использовать базисы, бóльшие чем *cc-pV6Z*.

3.9. АНАЛИЗ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

При решении уравнения Шрёдингера мы получаем значение энергии и волновую функцию. Молекулы обладают разнообразными свойствами, некоторые из которых можно вычислить из волновой функции. В квантовой механике молекулярная система представляется в виде совокупности ядер, окружённых электронным облаком. Но в практической химии используется понятие атома как составной части молекулы и понятие связи, соединяющей атомы. Возникает вопрос: как от волновой функции перейти к описанию молекулы через атомы и связи? Как определить, связаны ли два атома и насколько прочно?

Для обсуждения реакционной способности часто используется понятие заряда на атоме. В квантовой химии существует три общих метода для определения зарядов: 1) разбиение волновой функции в рамках базисных функций; 2) различные схемы аппроксимации; 3) разбиение молекулярной волновой функции, основанное на самой этой функции.

Анализ заселённости, основанный на базисных функциях, был разработан Робертом Малликеном (*Mulliken*). Он предложил использовать произведение матриц плотности и интегралов перекрывания DS для распределения электронов по атомным вкладам. Диагональный матричный элемент $D_{\alpha\alpha}S_{\alpha\alpha}$ соответствует числу электронов на АО α , недиагональный элемент $D_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}$ – числу электронов, разделённых двумя АО – α и β . Суммирование вкладов всех АО, локализованных на атоме А, даёт число электронов, находящихся на этом атоме. **В схеме Малликена вклады базисных функций разных атомов делятся поровну между этими атомами:**

$$\rho_A = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta}^{AO} D_{\alpha\beta} S_{\alpha\beta}. \quad (3.9.1)$$

Заряд на атоме А равен сумме электронных и ядерных вкладов:

$$Q_A = Z_A - \rho_A. \quad (3.9.2)$$

Метод Малликена – это лишь один из многочисленных методов анализа заселённости [9]. Лёвдин (*Löwdin*) предложил использовать

для анализа ортогональные АО, которые получаются из канонических путём умножения слева на матрицу $S^{-1/2}$:

$$\chi' = S^{-1/2} \chi; \quad (3.9.3)$$

или, что то же самое, вместо матрицы DS используется матрица $S^{1/2}DS^{1/2}$.

Методы Малликена и Лёвдина дают разные заряды на атомах, но математически оба они равноценны – нельзя сказать, какой из них лучше. У метода Малликена больше всего недостатков, основные из которых следующие:

1) диагональные элементы матрицы DS могут быть больше 2, что противоречит принципу Паули;

2) недиагональные элементы могут быть отрицательными, что невозможно с физической точки зрения;

3) деление недиагональных вкладов поровну между атомами ничем не оправдано; более логично, например, делить эти вклады в соответствии с электроотрицательностью атомов;

4) базисная функция может иметь малую экспоненту, что соответствует хорошему описанию электронной плотности далеко от этого атома, а электронная плотность на этой функции полностью приписывается данному атому.

У метода Лёвдина первые три из вышеперечисленных недостатков отсутствуют. Значения атомных зарядов зависят от метода их вычисления и, в частности, от выбранного базиса, поэтому с их помощью нельзя рассчитать дипольные, квадрупольные и другие моменты.

Матрица плотности может быть также использована для расчёта порядков связей. В соответствии с моделью Малликена, порядок связи (BO_{AB}) между атомами А и В может быть определён из матрицы плотности:

$$BO_{AB} = \sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta \in B}^{AO} (DS)_{\alpha\beta} (DS)_{\beta\alpha}. \quad (3.9.4)$$

Порядок связи по Малликену также зависит от базисного набора, но в меньшей степени, чем заряды на атомах.

3.10. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЁННОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Значительная часть несвязных взаимодействий между полярными молекулами описывается как электростатическое взаимодействие между фрагментами с несимметрично распределённой электронной плотностью. С фундаментальной точки зрения рассматривается взаимодействие между *электростатическим потенциалом* (ESP), генерированным одной молекулой, и заряженными частицами другой. Электростатический потенциал в данной точке вычисляется как сумма вкладов ядер и электронной волновой функции:

$$V_{ESP}(r) = \sum_A^{nuclei} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} dr_i. \quad (3.10.1)$$

Первая часть потенциала вычисляется обычным способом из зарядов ядер и их координат. Электронный вклад требует знания волновой функции.

Электростатический потенциал напрямую зависит от волновой функции. Поэтому при вычислениях наблюдается его сходимость по мере увеличения размера базиса и степени вычисления энергии корреляции. Так как потенциал напрямую зависит от электронной плотности, то в общем он не сильно зависит от теоретического уровня вычислений. Например, на уровне Хартри-Фока в дважды расщеплённом поляризованном базисе DZP получаются достаточно хорошие результаты.

Стоуном (*Stone*) был разработан метод распределённого мультипольного анализа (**DMA** – *Distributed Multipole Analysis*). Этот метод основан на том факте, что электростатический потенциал, возникающий из зарядового перекрытия двух базисных функций, может быть описан в виде ряда мультиполей относительно некоторой точки между двумя ядрами. Эти моменты можно рассчитать непосредст-

венно из матрицы плотности и базисных функций. Мультипольный ряд конечен. Наибольший не исчезающий член определяется суммой орбитальных моментов двух функций. Например, две p -функции дают мультиполи только до квадруполь. Для гауссовых орбиталей центр мультиполей между ядрами А и В вычисляется из координат ядер и гауссовых экспонент по простой формуле:

$$R_C = \frac{\alpha R_A + \beta R_B}{\alpha + \beta}. \quad (3.10.2)$$

Если подобные вычисления мультиполей провести для каждой пары функций, то мы получим точный электростатический потенциал. Таких вычислений нужно провести M^2 . Для элементов 1-го и 2-го периодов достаточно рассмотреть s - и p -функции. При этом центры зарядов, диполей и квадруполь будут располагаться на ядрах или на центрах связей.

3.11. АНАЛИЗ ЗАСЕЛЁННОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СОБСТВЕННО ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

Волновая функция позволяет рассчитать вероятность нахождения электрона в определённой точке пространства, т.е. волновая функция даёт пространственное распределение заряда. Для вычисления зарядов на атомах в молекуле остаётся только разделить всё её пространство на части, принадлежащие отдельным "атомам". Но атомов фактически в молекулах нет, т.к. квантовая механика рассматривает молекулу как совокупность ядер и электронов. Поэтому нужно решить, как разделить пространство молекулы на части, соответствующие разным ядрам. При этом нет необходимости рассматривать базисные функции, как в методе Малликена или Лёвдина.

Метод разделения пространства молекулы на атомные области был предложен Ричардом Бэйдером (*Richard Bader*) и получил название метода "**атомов в молекуле**" (*AIM – Atoms In Molecule*) [10]. В этом методе атомные области разделены граничными поверхностями,

для которых градиент электронной плотности по отношению к ближайшим ядрам равен нулю, т.е. на этой поверхности электрон испытывает одинаковое притяжение к обоим ближайшим ядрам. Таким образом формируются области вокруг ядер, которые считаются атомами в составе молекулы – атомные бассейны. Далее проводится интегрирование квадрата волновой функции по атомным бассейнам, и находятся соответствующие заряды.

Ещё один метод анализа волновой функции предложен Циословским (*Cioslowski*). Полученные этим методом заряды на атомах называются *зарядами обобщённого атомного полярного тензора (GAPT – Generalized Atomic Polar Tensor)*.

$$V(APT) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z} \end{pmatrix}. \quad (3.11.1)$$

Атомный полярный тензор (АПТ – *Atomic Polar Tensor*) представляет собой матрицу 3×3 производных дипольного момента по координатам (3.11.1). Он определяет интенсивность поглощения инфракрасного излучения.

Эта матрица зависит от выбора системы координат, но её след не зависит от этого. Поэтому Циословски предложил вычислять заряд на атоме А как $1/3$ следа этой матрицы (3.11.2):

$$Q_A(GAPT) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right). \quad (3.11.2)$$

Так как дипольный момент сам по себе является первой производной от энергии, то необходимо вычислять соответствующие вторые производные. Это требует большого объема вычислений. Но если проводится расчёт ИК-спектров, для чего необходимо вычислять эти

вторые производные (матрицу Гессе), то попутно вычисляются и соответствующие заряды.

Кроме больших вычислительных затрат, недостатком зарядов GAPT является их чувствительность к степени учёта корреляции. Эти два недостатка ограничивают использование зарядов GAPT.

3.12. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ОРБИТАЛИ

Волновую функцию Хартри-Фока можно написать в виде детерминанта Слэйтера, составленного из набора ортонормированных МО. Для расчётных целей лучше использовать канонические МО, т.е. те, которые приводят матрицу множителей Лагранжа к диагональному виду и которые являются собственными функциями оператора Фока. Но после завершения процедуры самосогласования мы можем выбрать другой набор орбиталей путём составления линейных комбинаций канонических МО (3.12.1) [5]. Общая волновая функция и все наблюдаемые свойства будут идентичны для такого преобразования (вращения) МО.

$$\phi' = U\phi \quad \text{или} \quad \phi'_i = \sum_{j=1}^N u_{ij} \phi_j. \quad (3.12.1)$$

Традиционно считается, что *химическая связь объясняется возрастанием вероятности нахождения электрона между двумя ядрами в сравнении с суммой вкладов чистых атомных орбиталей*. Канонические МО делокализованы по всей молекуле и не отражают этого. Канонические МО не отражают также и концепцию функциональных групп. Одной из целей вычисления *локализованных молекулярных орбиталей* (ЛМО) является получение таких МО, которые будут почти неизменны для подобных структурных (функциональных) групп в различных молекулах. Набор ЛМО может быть получен оптимизацией значения математического ожидания двухэлектронного оператора (3.12.2):

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | \hat{\Omega} | \phi_i' \phi_i' \rangle. \quad (3.12.2)$$

Практически локализацию проводят с помощью ряда орбитальных вращений размерности 2×2 . Так как наблюдаемые свойства зависят от общей электронной плотности, а не от плотности на некоторой МО, то двухэлектронный оператор $\hat{\Omega}$ можно выбрать различными способами.

В схеме локализации Бойса (*Boys*) в качестве двухэлектронного оператора используется квадрат расстояния между двумя электронами, т.е. набор ЛМО определяется путём минимизации пространственных экспонент (3.12.3):

$$\langle \hat{\Omega} \rangle_{Boys} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | (r_1 - r_2)^2 | \phi_i' \phi_i' \rangle. \quad (3.12.3)$$

Схема Эдмистона-Руденберга (*Edmiston-Ruedenberg*) использует в качестве двухэлектронного оператора величину, обратную расстоянию между двумя электронами (3.12.4), что соответствует определению набора ЛМО путём нахождения максимума энергии отталкивания:

$$\langle \hat{\Omega} \rangle_{ER} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \phi_i' \phi_i' \rangle. \quad (3.12.4)$$

Метод фон-Ниссена (*von Niessen*) использует дельта-функцию от расстояния между двумя электронами в качестве оператора и максимизирует его математическое ожидание:

$$\langle \hat{\Omega} \rangle_{VN} = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i' \phi_i' | \delta(r_1 - r_2) | \phi_i' \phi_i' \rangle. \quad (3.12.5)$$

Метод Пайпека-Мезей (*Pipek-Mezey*) соответствует нахождению максимума суммы атомных зарядов Малликена, т.е. находят максимум следующей функции:

$$\langle \hat{\Omega} \rangle_{PM} = \sum_{A=1}^{Atoms} \left[\sum_{\alpha \in A}^{AO} \sum_{\beta}^{AO} c_{\alpha i} c_{\beta i} S_{\alpha \beta} \right]^2. \quad (3.12.6)$$

Реже всего используется схема фон-Ниссена. Остальные три метода дают очень близкие результаты. Главным исключением являются

ся системы, содержащие как σ -, так и π -связи, – например этилен. Схема Пайпека-Мезей сохраняет различия между σ - и π -связями, в то время как схемы Бойса и Эдмистона-Руденберга дают изогнутые "банановые" связи. С другой стороны, для плоских молекул с неподелёнными парами, например для воды, схема Пайпека-Мезей даёт одну неподелённую пару в плоскости молекулы, а вторую – π -типа вне плоскости. Методы Бойса и Эдмистона-Руденберга дают в этом случае правильную картину – обе неподелённых пары эквивалентны и представляют собой "заячьи уши".

Скорость вычислений методом Бойса пропорциональна M^3 , для метода Эдмистона-Руденберга – M^5 , для метода фон-Ниссена – также M^5 , для метода Пайпека-Мезей – M^3 .

В методе Эдмистона-Руденберга используется более фундаментальный энергетический критерий локализации по сравнению с другими методами. В методе Бойса критерием локализации служат расстояния, в методе Пайпека-Мезей – заряды. Но методы Бойса и Пайпека-Мезей более быстрые и поэтому они используются чаще, тем более что полученные разными методами ЛМО мало отличаются друг от друга.

Натуральные (естественные) орбитали получают диагонализацией матрицы плотности. Собственные векторы матрицы плотности представляют собой натуральные орбитали, а собственные значения – орбитальные заселённости. Для функции Хартри-Фока заселённости могут быть равны 0 или 2, для корреляционных функций – любому значению от 0 до 2. Анализ заселённостей на основе натуральных орбиталей проводится аналогично процедуре Лёвдина. При этом общая волновая функция строится в виде детерминанта (или детерминантов) Слэйтера, составленных из натуральных атомных орбиталей.

3.13. ПРИМЕРЫ: МЕТАН И ВОДА

Методы Малликена и Лёвдина не приводят к какому-либо определённому значению для зарядов с увеличением базиса (табл. 3.1 и

3.2) [5]. Значения зарядов в этом случае непредсказуемы. Если в базис включены диффузные функции, то результат вообще может быть абсурдным.

Таблица 3.1

Атомные заряды на углероде в CH_4 [4]

Базис	Малликен	Лёвдин	ESP	NAO	AIM
STO-3G	-0.26	-0.15	-0.38	-0.21	+0.25
3-21G	-0.80	-0.38	-0.45	-0.89	-0.01
6-31G(d,p)	-0.47	-0.43	-0.36	-0.88	+0.26
6-311G(2d,2p)	-0.14	-0.13	-0.36	-0.69	+0.19
6-311++G(2d,2p)	-0.18	-0.20	-0.36	-0.71	+0.19
cc-pVDZ	-0.13	-0.76	-0.31	-0.79	+0.32
cc-pVTZ	-0.37	-0.21	-0.35	-0.72	—
cc-pVQZ	-0.27	-0.07	-0.36	—	—
aug-cc-pVDZ	-0.63	-0.43	-0.35	-0.77	+0.33
aug-cc-pVTZ	-1.20	+0.05	-0.37	-0.72	—

Таблица 3.2

Атомные заряды на кислороде в H_2O [4]

Базис	Малликен	Лёвдин	ESP	NAO	AIM
STO-3G	-0.39	-0.27	-0.65	-0.41	-0.89
3-21G	-0.74	-0.46	-0.90	-0.87	-0.93
6-31G(d,p)	-0.67	-0.44	-0.81	-0.97	-1.24
6-311G(2d,2p)	-0.52	-0.00	-0.74	-0.91	-1.24
6-311++G(2d,2p)	-0.47	-0.12	-0.76	-0.93	-1.25
cc-pVDZ	-0.29	-0.58	-0.76	-0.91	-1.27
cc-pVTZ	-0.48	-0.11	-0.75	-0.92	—
cc-pVQZ	-0.51	+0.23	-0.75	—	—
aug-cc-pVDZ	-0.26	-0.39	-0.74	-0.96	-1.26
aug-cc-pVTZ	-0.41	+0.12	-0.74	-0.93	—

Заряды, вычисленные методами электростатического потенциала (ESP), "атомов в молекуле" (AIM) и в базисе натуральных АО (NAO), являются вполне определёнными величинами при увеличении базисного набора. Но, к сожалению, заряды, определённые этими тремя мето-

дами, значительно различаются между собой. Например, атому углерода в метане может быть приписан заряд от +0.2 (AIM) до -0.7 (NAO).

Таким образом, понятие заряда на атоме является теоретически неопределенным, и обсуждать заряды если и можно, то только для близких по структуре молекул, расчёт которых проводился одинаковыми методами. То же относится и к порядкам связей (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Порядки связей в CH₄ и H₂O [4]

Базис	CH ₄ , DS	CH ₄ , AIM	H ₂ O, DS	H ₂ O, AIM
STO-3G	0.99	1.00	0.95	0.81
3-21G	0.93	1.00	0.83	0.80
6-31G(d,p)	0.98	1.00	0.89	0.62
6-311G(2d,2p)	1.00	1.00	0.99	0.63
6-311++G(2d,2p)	1.00	1.00	0.96	0.62
cc-pVDZ	1.00	0.99	1.03	0.60
cc-pVTZ	0.98	—	1.01	—
cc-pVQZ	0.98	—	1.01	—
aug-cc-pVDZ	0.91	0.99	1.11	0.62
aug-cc-pVTZ	0.86	—	1.04	—

3.14. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полуэмпирические методы предполагают введение ряда дополнительных приближений в метод Хартри-Фока [3,5,12]. Первым шагом является включение в расчёт только валентных электронов в рамках минимального базисного набора – *валентное приближение*. Роль *б*стовных электронов сводится к понижению эффективного заряда ядра. В результате водороды имеют по одной базисной функции, а атомы 2-го и 3-го периодов имеют только по 4 базисных функции – одну *s*- и три *p*-функции. Большинство современных полуэмпирических методов использует только *s*- и *p*-функции, которые выбираются в виде орбиталей Слэйтера, т.е. являются экспоненциальными.

Центральным звеном всех полуэмпирических методов является приближение *нулевого дифференциального перекрывания* (НДП, ZDO

– *Zero Differential Overlap*). В этом приближении отбрасываются все произведения базисных функций, зависящие от координат одного и того же электрона и локализованные на разных атомах. Если обозначить атомную орбиталь на атоме А как μ_a , а атомную орбиталь на атоме В как ν_b , то это приближение математически можно выразить как

$$\mu_a(i) \cdot \nu_b(i) = 0.$$

Необходимо отметить, что нулю считается равным произведение функций, а не интеграл этого произведения. Это приближение приводит к следующим упрощениям:

- 1) матрица перекрывания **S** становится единичной;
- 2) одноэлектронные трёхцентровые интегралы (два центра от базисных функций и один от оператора) становятся равными нулю;
- 3) все трёх- и четырёхцентровые двухэлектронные интегралы также становятся равными нулю.

Чтобы компенсировать эти три приближения, остальные интегралы считаются параметрами и их значения вычисляются на основе экспериментальных данных или приравниваются к каким-либо экспериментальным величинам. Таким образом, различия между полуэмпирическими методами определяются следующим: 1) сколько интегралов считается равными нулю; 2) каким образом проводится параметризация оставшихся интегралов.

В настоящее время наиболее распространен модифицированный метод пренебрежения двухатомным перекрыванием (***Modified Neglect of Diatomic Overlap – MNDO***), разработанный группой Дьюара (*M.J.S. Dewar*). В модифицированных методах частично отказываются от приближения нулевого дифференциального перекрывания, но интегралы вычисляют с помощью какой-либо параметризации. Модификации метода Дьюара различаются: (1) способом расчёта межъядерного отталкивания и (2) тем, как определяются параметры.

Одноэлектронные одноцентровые интегралы имеют значение, соответствующее энергии притяжения электрона к ядру (U_s , U_p) плюс вклады притяжения к остальным ядрам системы. Последние параметризуются в виде произведения зарядов (пониженных) ядер на двухэлектронный интеграл:

$$h_{\mu\nu} = \langle \mu_A | h | \nu_A \rangle = \delta_{\mu\nu} U_\mu - \sum_{b \neq A} Z'_b \langle \mu_A s_b | \nu_A s_b \rangle; \quad (3.14.1)$$

$$U_\mu = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu_A \rangle; \quad (3.14.2)$$

где μ_A и ν_A – s - или p -функции атома А.

Двухцентровые одноэлектронные интегралы вычисляются как произведение соответствующего интеграла перекрывания на среднее значение двух атомных "резонансных параметров" β :

$$\langle \mu_A | h | \nu_B \rangle = \langle \mu_A | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | \nu_B \rangle = S_{\mu\nu} \frac{\beta_\mu + \beta_\nu}{2}; \quad (3.14.3)$$

где μ_A и ν_B – s - или p -функции атомов А и В; интеграл перекрывания $S_{\mu\nu} = \langle \mu_A | \nu_B \rangle$ рассчитывается численным интегрированием. Последнее не относится к приближению *НДП*, и поэтому метод называется "модифицированным".

В методе *MNDO* остаётся только 5 типов одноцентровых двух-электронных интегралов в sp -базисе:

$$\langle ss | ss \rangle = G_{ss}; \quad (3.14.4)$$

$$\langle sp | sp \rangle = G_{sp}; \quad (3.14.5)$$

$$\langle ss | pp \rangle = H_{sp}; \quad (3.14.6)$$

$$\langle pp | pp \rangle = G_{pp}; \quad (3.14.7)$$

$$\langle pp' | pp' \rangle = G_{p2}. \quad (3.14.8)$$

Параметры G -типа являются кулоновскими интегралами, а параметры H – обменными интегралами; интеграл G_{p2} включает две разных p -функции.

Межъядерное (остов-остовное) отталкивание в методе *MNDO* вычисляется по формуле (3.14.9):

$$V_{\text{яя}}^{MNDO}(A, B) = Z'_A Z'_B \langle s_A s_B | s_A s_B \rangle (1 + e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}); \quad (3.14.9)$$

где экспоненты α являются параметрами.

Взаимодействия, включающие О-Н и N-Н связи, рассчитываются по другой формуле (3.14.10):

$$V_{\text{яя}}(A, H) = Z'_A Z'_H \langle s_A s_H | s_A s_H \rangle \left(1 + \frac{e^{-\alpha_A R_{AH}}}{R_{AH}} + e^{-\alpha_H R_{AH}} \right). \quad (3.14.10)$$

В дополнение к этому, *MNDO* предполагает равенство экспонент для *s*- и *p*-орбиталей: $\zeta_s = \zeta_p$. Параметры G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} , H_{sp} взяты из атомных спектров, а значения других параметров подобраны так, чтобы наилучшим образом воспроизводить свойства молекул.

Параметры метода *MNDO* оптимизированы для следующих элементов: H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg и Pb.

Остиновская модель 1 (AM1 – Austin Model 1). После проведения расчётов методом *MNDO* стало ясно, что он даёт ряд систематических ошибок. Например, отталкивание между двумя атомами, находящимися на расстоянии 2-3 Å, слишком велико. Из этого следует, что энергии активации также слишком высоки. Это является следствием завышенного отталкивания остова. Поэтому остовная функция была модифицирована добавлением гауссовых функций и вся модель была репараметризована. В результате получилась остиновская модель *AM1*, названная в честь переезда группы Дьюара в университет Остина (*Austin, Texas*). Остов-остовное отталкивание в *AM1* имеет следующий вид (3.14.11):

$$V_{\text{яя}}(A, B) = V_{\text{яя}}^{\text{MNDO}}(A, B) + \frac{Z'_A Z'_B}{R_{AB}} \times \left(\sum_k a_{kA} e^{-b_{kA}(R_{AB} - c_{kA})^2} + \sum_k a_{kB} e^{-b_{kB}(R_{AB} - c_{kB})^2} \right); \quad (3.14.11)$$

где величина k равна от 2 до 4, в зависимости от типа атома.

Как и для *MNDO*, параметры G_{ss} , G_{sp} , G_{pp} , G_{p2} , H_{sp} взяты из атомных спектров. Другие параметры, включая константы a_k , b_k и c_k , подобраны для наилучшего воспроизведения свойств молекул.

Параметры метода *AM1* оптимизированы для следующих элементов: H, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I и Hg.

Параметризация методов *MNDO* и *AM1* была проведена вручную, вследствие чего было взято очень небольшое число соединений в качестве “обучающего” набора. Стюарт разработал способ автоматической параметризации, основанный на вычислении производных от ошибок по отношению к параметрам. Далее все параметры были вновь автоматически подобраны, включая двухэлектронные вклады. Обучающий набор был выбран достаточно большим – несколько сотен соединений. Для этой репараметризации формула метода *AM1* для остова-остовного отталкивания была сохранена, за исключением того, что для каждого атома оставались **только две** гауссовых функции ($k = 2$). В результате метод получил соответствующее название, которое далее было сокращено до *PM3* (*MNDO-PM3* – *MNDO*, *Parametric Method №3*). По сути это тот же метод *AM1* с полной оптимизацией всех параметров. Можно считать, что получился наилучший набор параметров. Но на результат оптимизации повлиял и человеческий фактор: были отобраны для обучающего набора только определённые соединения, выбирался фактор значимости для каждого набора экспериментальных свойств.

Параметры метода *PM3* оптимизированы для следующих элементов: H, Li, C, N, O, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At.

Можно сформулировать следующие общие ограничения для методов *MNDO*, *AM1*, *PM3* и им подобных.

1. Барьеры вращения вокруг связей, имеющих частично двоевязанный характер, существенно занижены. Это касается вращения вокруг связи C–N в амидах, где для соответствующих барьеров получены значения всего 5-10 ккал/моль. Неэмпирический расчёт даёт величины 20-25 ккал/моль, что соответствует экспериментальным данным. Для барьера вращения вокруг центральной связи бутадиена полуэмпирические методы также дают низкое значение – только 0.5-2.0 ккал/моль, тогда как экспериментальное значение – 5.9 ккал/моль.

2. Слабые взаимодействия, такие как ван-дер-ваальсовы, водородные связи, предсказываются плохо. При этом и взаимодействие слишком слабое, и геометрия неправильная.

3. Слишком низкое значение длины связи с нитрозильной группой. Например, связь N-N в N_2O_3 получается короче на 0.7 Å.

4. Хотя методы *MNDO*, *AM1* и *PM3* имеют параметры для некоторых металлов, эти параметры вычислены лишь на небольшом наборе экспериментальных данных, поэтому нужно осторожно относиться к расчётам структур, содержащих атомы металлов.

Так как метод *AM1* содержит больше варьируемых параметров, чем *MNDO*, а метод *PM3* является версией *AM1* с полностью оптимизированными всеми параметрами, то следует ожидать, что ошибка будет уменьшаться в ряду:

$$MNDO > AM1 > PM3.$$

Но эта закономерность относится, во-первых, лишь к *средней* ошибке, и в каждом конкретном случае любой из методов может быть лучшим. Во-вторых, эта закономерность относится лишь к тем *свойствам, по которым проводилась параметризация*. Например, при вычислении зарядов на атомах метод *AM1* даёт более реальные результаты, особенно для соединений с атомами азота.

Для химиков наиболее интересны относительные энергии для ряда структур. Поэтому, несмотря на сравнительно хорошую точность воспроизведения теплоты образования – 5-10 ккал/моль – это, к сожалению, лишь средняя ошибка. При сравнении энергий двух соединений средние ошибки должны складываться, что даёт уже более существенную ошибку – до 20 ккал/моль. Это является существенным отличием полуэмпирических методов от неэмпирических. Методы *ab initio* обычно *лучше воспроизводят относительные энергии*, чем абсолютные. Это объясняется преобладанием систематических ошибок в этих методах, которые компенсируются при сравнении энергий подобных систем.

4. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (*DENSITY FUNCTIONAL THEORY*)

Методы теории функционала электронной плотности (*ТФП*, *Density Functional Theory*, *DFT*) разработаны сравнительно недавно и также позволяют учесть электронную корреляцию. Но эти методы можно отнести к корреляционным лишь частично, так как они принципиально отличаются от всех методов квантовой химии [5].

Теория функционала плотности основана на доказательстве Хоэнбергом и Коном (*Hohenberg, Kohn*) следующей теоремы: **электронная энергия основного состояния полностью определяется распределением электронной плотности $\rho(r)$** . Другими словами, существует однозначное соответствие между энергией и электронной плотностью:

$$E(r) \leftrightarrow \rho(r). \quad (4.1)$$

Важность этого положения можно показать из сравнения с анализом системы на основе волновой функции. Волновая функция для N -электронной системы содержит $3N$ координат – по 3 на каждый электрон. Электронная плотность является квадратом волновой функции, интегрированной по $N-1$ электронным координатам. Поэтому электронная плотность является функцией **только трех** координат независимо от числа электронов. Единственной проблемой остаётся то, что функционал, связывающий энергию и электронную плотность, неизвестен. Таким образом, задача методов *ТФП* (*DFT*) состоит в построении подобного функционала.

Возможность применения метода *ТФП* в компьютерной химии появилась с введением орбиталей Коном и Шамом (*Kohn, Sham*). Ключевым положением теории Кона-Шама является расчёт кинетической энергии в предположении невзаимодействующих электронов. Это является аналогией одноэлектронного приближения Хартри-Фока. В действительности, электроны взаимодействуют между собой, и уравнение для функционала кинетической энергии T_S не включает всю кинетическую энергию. Однако, аналогично методу Хартри-Фока, она учитыва-

ет 99% энергии. Разница между вычисленной и реальной энергией очень мала. Оставшуюся кинетическую энергию Кон и Шам включили в **обменно-корреляционный вклад** $E_{XC}[\rho]$. В результате получилось следующее выражение для полной энергии в методе $T\Pi\Pi$:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (4.2)$$

Приравнивая E_{DFT} к точной энергии, это выражение можно рассматривать как определение для обменно-корреляционной энергии. Обменно-корреляционная энергия – это часть энергии, которая остаётся после вычитания кинетической энергии, не учитывающей взаимодействия электронов, а также энергии притяжения электронов к ядрам (E_{ne}) и энергии кулоновского отталкивания (J):

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (4.3)$$

Достоинством метода $T\Pi\Pi$ является то, что необходимо рассчитать только полную электронную плотность. Но чтобы рассчитать кинетическую энергию, всё же необходимо ввести орбитали. Несмотря на это, метод $T\Pi\Pi$ по затратам времени сравним с методом Хартри-Фока, но даёт более точные результаты.

Главной проблемой в методе $T\Pi\Pi$ является выбор формул для обменно-корреляционного вклада. Если функционал найден, то вычисления проводятся аналогично волновой механике: определяется набор ортогональных орбиталей путём минимизации энергии. Фактически проводится расчёт псевдо-собственных значений и собственных функций, называемых каноническими орбиталями Кона-Шама. Соответствующие уравнения называются уравнениями Кона-Шама:

$$\hat{h}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i; \quad (4.4)$$

где
$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}; \quad (4.5)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{XC}(r). \quad (4.6)$$

Множители Лагранжа (ε_i) здесь также можно рассматривать как энергии молекулярных орбиталей, а энергию высшей занятой орбитали считать энергией ионизации, в соответствии с *теоремой Купманса*. Это справедливо только в случае точного обменно-корреляционного функционала, но так как в реальных вычислениях это невозможно, то орбитальные энергии имеют не совсем то же значение, как и в методе Хартри-Фока. Неизвестные орбитали Кона-Шама могут быть определены численными методами или распространены на набор базисных функций аналогично методу Хартри-Фока. *Различия в методах ТФП состоят в выборе формы функционала обменно-корреляционной энергии.*

4.1. ТИПЫ ФУНКЦИОНАЛОВ – *LDA*, *GGA* И ГИБРИДНЫЕ

В функционале *приближения локальной плотности* (*LDA* – *Local Density Approximation*) считается, что локально электронную плотность можно рассматривать как однородный электронный газ. Это эквивалентно тому, что плотность является медленно изменяющейся функцией. Обобщением метода *LDA* является метод *LSDA*, который отдельно рассматривает электронную плотность для электронов с разным значением спиновой переменной (*LSDA* – *Local Spin Density Approximation*).

Приближение *LSDA* в общем переоценивает обменную энергию примерно на 10%, что превышает ошибку, связанную с пренебрежением корреляции электронов. Электронная корреляция также переоценивается примерно в 2 раза, сила связи завышается. Методы *LSDA* дают результаты, сравнимые по точности с методом Хартри-Фока.

Методы градиентной корректировки (GGA). Для усовершенствования метода *LSDA* необходимо рассматривать модель неоднородного электронного газа. Шагом в этом направлении является введение зависимости обменной и корреляционной энергии не только от электронной плотности, но и от производных от плотности (градиен-

та плотности). Подобные методы известны как **методы градиентной коррективки** или приближения обобщённого градиента (*GGA – Generalized Gradient Approximation*). Большинство из них связано с модификацией функционала *LSDA*. Методы получили названия по именам разработчиков и по году опубликования. Наиболее известные из них – *PW86* и *PW91* (*Perdew, Wang*), *B88* (*Becke*), *LYP* (*Lee, Yang, Parr*). Последний функционал обычно используется для расчёта органических соединений. В методах градиентной коррективки в функционал плотности корреляционной энергии ε_c включены 4 параметра. Их значения подобраны так, чтобы наилучшим образом воспроизводились экспериментальные данные для атома гелия.

Наиболее совершенными в настоящее время являются **гибридные методы**. Из уравнения Гамильтона и определения обменно-корреляционной энергии можно получить точное соотношение между обменно-корреляционной энергией и соответствующим потенциалом, связывающим невзаимодействующую систему с реальной системой. Полученное таким образом уравнение называется **формулой адиабатической связи**, в которой проводится интегрирование по параметру λ , включающему электрон-электронное взаимодействие:

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \quad (4.7)$$

В первом приближении можно считать, что потенциал V_{xc} линейно зависит от λ и может быть представлен как среднее от двух предельных значений:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle. \quad (4.8)$$

При $\lambda = 0$ получаем предельный случай, соответствующий невзаимодействующим электронам. При этом учитывается только обменная энергия, энергия корреляции отбрасывается. Точной волновой функцией в этом случае является один детерминант Слэйтера, составленный из орбиталей Кона-Шама. Обменная энергия точно соответствует теории Хартри-Фока. Величина второго вклада (соответствующего $\lambda = 1$) неизвестна. Применение данного подхода в рамках

приближения *LSDA* называется методом "*половина-на-половину*" – *Half-and-Half* ("H+H"):

$$E_{xc}^{H+H} = \frac{1}{2} E_x^{exact} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}). \quad (4.9)$$

Модели, включающие точную обменную энергию, называются *гибридными методами*, которые соответствуют адиабатически связанной модели. Примером является функционал Бека, включающий 3 параметра:

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA}. \quad (4.10)$$

Параметры *a*, *b* и *c* подбирают таким образом, чтобы лучше воспроизводить экспериментальные данные. Значения параметров определяются формой корреляционного функционала E_c^{GGA} , и типичные их значения: $a \approx 0.2$, $b \approx 0.7$, $c \approx 0.8$. Процедура *B3* была обобщена путём включения большего числа параметров, что, однако, не дало существенных улучшений.

4.2. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДОВ *ТФП*

По точности результатов методы *GGA* сравнимы с методом *MP2* или лучше него. Но методы *GGA* требуют меньше времени счёта – столько же, сколько обычный метод Хартри-Фока. Метод *ТФП* позволяет провести вычисления для систем, к которым метод *MP2* неприменим, а полученные результаты при этом сравнимы с результатами кластерных методов.

Другим достоинством является то, что методы *ТФП*, основанные на неограниченных детерминантах, не подвержены спиновой засорённости. Это является следствием того, что электронная корреляция оказывается включённой в однодетерминантную функцию (в виде E_{xc}). Другим следствием включения электронной корреляции в однодетерминантную функцию является устойчивость вычислительного процесса к потере симметрии неограниченного детерминанта по сравнению с функциями Хартри-Фока. Например, при расчёте молекулы озона нельзя получить более низкую энергию, соответствующую функции *UHF* для "чистых" методов *ТФП* (*LSDA*, *BLYP*, *BPW91*). Но функционалы,

включающие точную обменную энергию (*B3LYP*, *B3PW91*), показывают триплетную нестабильность молекулы озона.

Слабые взаимодействия (например, ван-дер-ваальсовы) плохо описываются существующими функционалами. Например, функционал *LDA* переоценивает силу связи и предсказывает притяжение между атомами разреженного газа. Водородные связи имеют в основном электростатическую природу и хорошо описываются методами *ТФП*. По некоторым данным, относительные энергии не очень хорошо предсказываются методами *ТФП* и переходные состояния плохо описываются с помощью этих методов.

И, наконец, методы *ТФП* плохо описывают возбуждённые состояния, имеющие одинаковую с основным состоянием симметрию. Отсутствие волновой функции в описании системы делает затруднительным гарантировать ортогональность между основным и возбуждёнными состояниями.

Величины абсолютных ошибок методов *ТФП* минимальны для функционала *B3LYP*, который используется наиболее часто (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Ошибки методов *ТФП* (*DFT*)

Метод / функционал	Минимальное абсолютное отклонение (ккал/моль)	Максимальное абсолютное отклонение (ккал/моль)
G2	1.6	8.2
G2(MP2)	2.0	10.1
G2(MP2, SVP)	1.9	12.5
SVWN	90.9	228
BLYP	7.1	28.4
BPW91	7.9	32.2
B3LYP	3.1	20.1
B3PW91	3.5	21.8

В общем можно считать, что методы *ТФП*, особенно градиентные и гибридные, являются значительно более точными по сравнению с полуэмпирическими группы *MNDO*. В методах *ТФП* ошибки ближе к систематическим. И, таким образом, **методы *ТФП* можно считать хорошим инструментом для расчёта систем, где высокая точность не требуется.**

5. ВЫПОЛНЕНИЕ РАСЧЁТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*)

Программа *GAMESS* создана на принципе кодов свободного доступа (<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>). Программа развивается группой Марка Гордона в университете штата Айова, и в настоящее время в ней реализованы расчёты с помощью следующих методов:

- неэмпирические (*ab initio*) методы с широким набором базисов;
- полуэмпирические методы *MNDO*, *AM1*, *PM3*;
- методы функционала плотности (*DFT*);
- методы молекулярной механики.

Для подготовки исходного файла и визуализации результатов расчётов, выполненных с помощью программы *GAMESS*, разработано несколько специализированных программ, и наиболее удачной является программа Бретта Боуда *MacMolPlt* (*Brett Bode*, университет штата Айова).

5.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОГРАММЫ GAMESS

В программе используются следующие типы волновых функций:

- функции Хартри – Фока (RHF, ROHF, UHF, GVB), CASSCF;
- функции конфигурационного взаимодействия CI, MRCI;
- методы связанных кластеров для закрытых оболочек;
- теория возмущений 2-го порядка MP2;
- локализованные орбитали (SCF, MCSCF).

Энергетические свойства молекулы:

- общая энергия как функция координат ядер (ППЭ – поверхность потенциальной энергии) для всех видов функций;
- аналитический градиент энергии (для RHF, ROHF, UHF, MCSCF, CI, MP2, DFT);
- аналитический гессиан (для RHF, ROHF, TCSCF/GVB, MCSCF);
- численный гессиан из аналитического градиента;

- полные численные производные для всех методов;
- энергии и структуры переходных состояний (для расчёта необходимых гессианов);

- внутренняя координата реакции;
- динамическая координата реакции;
- нахождение глобального минимума методом Монте-Карло.

Другие свойства:

- спин-спиновое взаимодействие.

Методы интерпретации:

- локализованные молекулярные орбитали (методы Бойса, Эдмистона-Руденберга, Пайпека-Мезей);
- локализованное зарядовое распределение.

Ядерные и спектральные свойства:

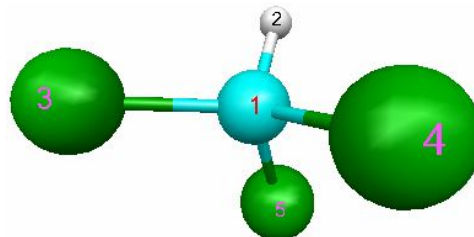
- спиновые плотности на ядрах (ЭПР);
- спин-спиновое взаимодействие в ЯМР (разрабатывается);
- химические сдвиги в ЯМР;
- поляризуемости и гиперполяризуемости;
- инфракрасные и рамановские спектры;
- вероятности электронных переходов, франк-кондоновские перекрытия.

Методы QM/MM:

- метод эффективного потенциала фрагмента (EFP) для кластерного изучения жидкостей, сольватационных эффектов, ферментов, белков, твердых тел;
- методы SIMOMM – QM/MM-методы для исследования поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), где квантово-химической частью может выступать любой из методов программы GAMESS, а молекулярно-механической частью — программа TINKER (автор – *Jay Ponder*).

5.2. ПОДГОТОВКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ (на примере CHCl_3 , базис 6-31G(d))

Структура молекулы хлорметана и
порядок нумерации атомов:



Исходные данные для расчёта содержатся в файле с расширением **".inp"**. Файл можно либо подготовить самостоятельно с помощью любого текстового редактора, либо создать с помощью специализированной графической программы *MacMolPlt*. Исходный файл ("**имя.inp**") для молекулы CHCl_3 выглядит следующим образом:

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE EXETYP=RUN
MAXIT=30 MULT=1 COORD=ZMT $END

$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=1000000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=20 $END
$DATA
Title TRICHLOROMETHANE, RHF/6-31G(d)
C1
C
H 1 1.06709
Cl 1 1.82012 2 107.7751
Cl 1 1.82012 2 107.7589 3 -120.0150
Cl 1 1.82007 2 107.7916 4 -119.9788
$END
```

Команды в файле "**имя.inp**" разбиты на группы. Каждая группа начинается с названия (**\$CONTRL**, **\$BASIS**, **\$DATA**) и заканчивается командой **\$END**. Порядок задания групп команд и самих команд в группах изменению не подлежит. Первая строка – 1-я группа, вторая

строка – 2-я группа, от **\$DATA** до **\$END** – группа, содержащая исходные данные молекулы.

1-я группа команд – \$CONTRL включает следующие команды:

SCFTYP= (тип волновой функции);

= **RHF** – расчёт ограниченным методом Хартри-Фока;

= **UHF** – расчёт неограниченным методом Хартри-Фока,

другие функции – **ROHF**, **MCSCF**, **GVB**;

RUNTYP= ENERGY – минимизация энергии (тип расчёта);

= **OPTIMIZE** – оптимизация геометрии молекулы;

= **GRADIENT** – расчёт 1-й производной энергии по координатам;

= **HESSIAN** – расчёт 2-х производных энергии по координатам, колебательных частот, термодинамических свойств, в результате также генерируется группа **\$HESS** в файле "имя.dat";

= **SADPOINT** – вычисление геометрии и энергии переходного состояния (в этом случае необходим ввод группы **\$HESS**);

ICHARG=0 или **1**, или **-1** и т.д. – заряд системы; если **ICHARG=0**, то эту команду можно пропустить;

MULT=1 – синглет или **2** – дублет, или **3** – триплет и т.д. – мультиплетность электронного состояния; если **MULT=1**, то эту команду можно пропустить;

COORD=ZMT – Z-матрица длин связей, валентных и двугранных углов;

=**CART** – декартовы координаты – тип системы координат в командной группе **\$DATA** (см. ниже);

NPRINT.=7 – стандартный вывод;

=**9** – вывод на печать матрицы зарядов и порядков связей;

EXETYP=CHECK – проверка исходного файла на ошибки,

=**RUN** – расчёт (по умолчанию);

MPLEVL = 0 – не используется теория возмущений (по умолчанию);

= **2** – используется теория возмущений 2-го порядка для функций **RHF**, **ROHF**, **MCSCF**, **GVB**;

CSTYP = NONE – не используется метод связанных кластеров;

= **LCCD** – линейный метод связанных кластеров двукратно возбужденных состояний;

= **CCD** – метод связанных кластеров двукратно возбужденных состояний;

= **CCSD** – метод связанных кластеров одно- и двукратно возбужденных состояний;

= **CCSD(T)** – метод связанных кластеров однократно, дважды и трижды возбужденных состояний; самый популярный метод из данной группы.

2-я группа команд – \$BASIS включает команды, определяющие выбор одного из стандартных базисных наборов для неэмпирического расчёта или метод полуэмпирического расчёта:

GBASIS=STO – минимальный базисный набор STO-NG;

=**N21** – валентно-расщепленный базис N21-G;

=**N31** – валентно-расщепленный базис N31-G;

=**N311** – валентно-расщепленный базис N311-G;

=**MNDO** – минимальный валентный базис для расчёта по методу MNDO;

=**AM1** – минимальный валентный базис для расчёта по методу AM1;

=**PM3** – минимальный валентный базис для расчёта по методу PM3;

NGAUSS=2, 3, 4, 5, 6, если **GBASIS=STO**;

=**3, 6**, если **GBASIS= N21**;

=**4, 5, 6**, если **GBASIS= N31**;

=**6**, если **GBASIS= N311** – число гауссовых функций в разложении АО;

NPFUNC=1, 2, 3 – число поляризационных *p*-функций на атомах H или He (если в молекуле этих атомов нет, то команда пропускается);

NDFUNC=1, 2, 3 – число поляризационных *d*-функций на тяжелых атомах (начиная с Na; если в молекуле этих атомов нет, то команда пропускается);

DIFFSP = .TRUE. – использование *sp*-диффузных функций для тяжелых атомов;

DIFFS = .TRUE. – использование *s*-диффузных функций для атомов водорода.

Группа команд – \$DATA состоит из ряда строк, содержащих сведения о точечной группе симметрии, координатах атомов – картезианских (декартовых) при **COORD=CART** или внутренних при **COORD=ZMT** (см. группу **\$CONTRL**):

строка 1 – название молекулярной системы;

строка 2 (может отсутствовать) – задание точечной группы симметрии по классификации Шёнфлиса: C1, CS, CI, CN, S2N, CNH, CNV, DN, DNH, DND, T, TH, TD, O, OH. После задания точечной группы через пробел указывается максимальный порядок оси вращения. Например, CNV 3 – точечная группа C_{3v} ;

строка 3 пустая, если в строке 2 задана симметрия, отличная от C1; если C1, то строка опускается;

строки с 4 (или с 3, если C1) по **M** (**M** – число атомов) – картезианские координаты (при **COORD=CART**) или **Z-матрица внутренних координат** (при **COORD=ZMT** в первой группе команд). Для её задания выбирается некоторая нумерация атомов;

строка 4 – для атома № 1 задаётся химический символ (в нашем примере C для 1-го атома молекулы хлороформа);

строка 5 – для атома № 2 (в нашем примере – атом H) запись 1 – химический символ, запись 2 – номер атома, с которым он связан согласно выбранной нумерации (этот атом должен быть описан ранее), запись 3 – длина связи между рассматриваемой парой атомов;

строка 6 – для атома № 3 (в нашем примере – атом хлора): запись 1 – химический символ (*Cl*), запись 2 – номер атома, с которым он связан (заданного предварительно), запись 3 – длина связи с атомом в позиции 2, запись 4 – номер атома (заданного предварительно), с которым данный атом образует валентный угол через атом из записи 2, запись 5 – численное значение этого валентного угла;

строки 7 – M – задание координат для всех остальных атомов, начиная с атома №4, производится одинаково; содержание записей 1-5

аналогично представленному в строке 6; запись 6 – номер атома (этот атом должен быть описан ранее), с которым атомы из записей 2 и 4 образуют плоскость, а данный атом образует с этой плоскостью двугранный угол, запись 7 – численное значение этого двугранного угла.

Если численные значения всех длин связей (Å), валентных и двугранных углов (град.) задаются непосредственно, командная группа **\$DATA** заканчивается.

Если те координаты, которые при оптимизации геометрии должны оставаться равными друг другу, задаются буквенными выражениями, командная группа **\$DATA** продолжается следующими строками:

- пустая строка;
- задание численных значений расстояний и углов, определенных буквенными выражениями.

Другие группы команд. Команды группы **\$SYSTEM** контролируют память (**MWORDS**) и время (**TIMLIM=600** мин. по умолчанию), необходимые для расчёта. Другие группы команд, которые могут присутствовать в исходном файле, определяются задачами расчёта: **\$GUESS**, **\$SCF**, **\$FORCE**, **\$HESS**, **\$VEC**, **\$IRC**, **\$VIB**.

Совет: если экспериментальные данные о геометрии молекулы отсутствуют, начальное приближение геометрических параметров следует вычислить методом молекулярной механики. Для этого молекулу рисуют в редакторе ChemSketch (Free Home Edition), преобразуют двухмерную структуру в трёхмерную, оптимизируют последнюю и сохраняют в виде файла "**имя.mol**", который далее загружают в программу MacMolPlt. Лучшая предварительная оптимизация геометрии проводится методом молекулярной механики с помощью программы Avogadro, силовое поле MMFF.

Выходные файлы. Основная информация накапливается в файле "**ИМЯвремя.out**" (для версии GAMESS-2003) или "**имя.log**" (для версии GAMESS-2016). Кроме этого файла, в папке, содержащей исходный файл, создается файл "**имя.log**", а в папке "**data**" – файл "**ИМЯ.dat**".

Файл **"ИМЯ.dat"** содержит базисный набор, координаты, орбитали (группа **\$VEC**), градиент (группа **\$GRAD**), гессиан (группа **\$HESS**), исходный файл для программы AIMAll, в зависимости от типа расчёта.

Файл **"ИМЯ.irc"** содержит группу **\$VIB** для продолжения расчёта численного гессиана, а также группу **\$IRC**.

Файл **"ИМЯ.log"** содержит следующую информацию (в зависимости от типа расчёта и параметра вывода информации **NPRINT** в группе **\$CONTRL**):

- исходный файл;
- описание типа базиса;
- **Z**-матрицу и картезианские координаты;
- матрицу межъядерных расстояний;
- количество и тип базисных функций (**ATOMIC BASIS SET**);
- параметры расчёта;
- кодированную **Z**-матрицу и внутренние координаты;

далее следует протокол расчёта:

- номер геометрической итерации (**1NSERCH=**);
- координаты (картезианские, внутренние, **Z**-матрица);
- итерации **SCF**;
- матрица производных энергии по координатам (градиентов энергии, **GRADIENT (HARTREE/BOHR)**);
- **RMS** градиент (*Root Mean Square* – среднеквадратичный градиент);
- максимальный градиент (**MAX GRADIENT**; геометрия считается оптимизированной при значении этого параметра меньшем, чем **OPTTOL**; **OPTTOL** – параметр малости градиента, по умолчанию он равен 0.0001 и задаётся в группе команд **\$STATPT** – **Stationary Point** – "стационарная точка").

Протокол расчёта заканчивается сообщением о локализации равновесной геометрии (**EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED**) при её оптимизации или переходного состояния (**SADDLE POINT LOCATED**) при оптимизации его геометрии.

Далее в файле располагаются результаты расчёта:

- оптимизированная геометрия (картезианские, внутренние координаты, Z-матрица);
- межъядерные расстояния;
- молекулярные орбитали;
- компоненты энергии;
- анализ заселенностей по Малликену и Лёвдину;
- дипольный момент (ELECTROSTATIC MOMENTS).

Файл заканчивается информацией о времени работы компьютера и загруженности процессора.

Запуск вычислений. Для запуска вычислений используется программа *Cygamser.exe* (GAMESS 2003 года) или ей подобная. Для некоторых версий применяется программа создания файла заданий (“**имя.bat**”), который может включать несколько последовательных вычислительных заданий. Для версии GAMESS-2016 вычисления запускаются путём накладывания файла "ИМЯ.INP" на файл "Drag-Drop-Run.BAT" с помощью мыши. Также можно включить очередь из выполняемых файлов "*.INP" в пакетный файл "RUNALL.BAT".

5.3. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛЫ

Оптимизация геометрии молекулы задаётся путём указания команды RUNTYP = OPTIMIZE в группе \$CONTRL. Геометрия молекулы представляет собой набор координат ядер, и оптимальными координатами являются такие, для которых все частные производные полной энергии молекулы равны нулю. Например, для декартовых (картезианских) координат:

$$\frac{\partial E}{\partial x_i} = 0 ; \quad \frac{\partial E}{\partial y_i} = 0 ; \quad \frac{\partial E}{\partial z_i} = 0$$

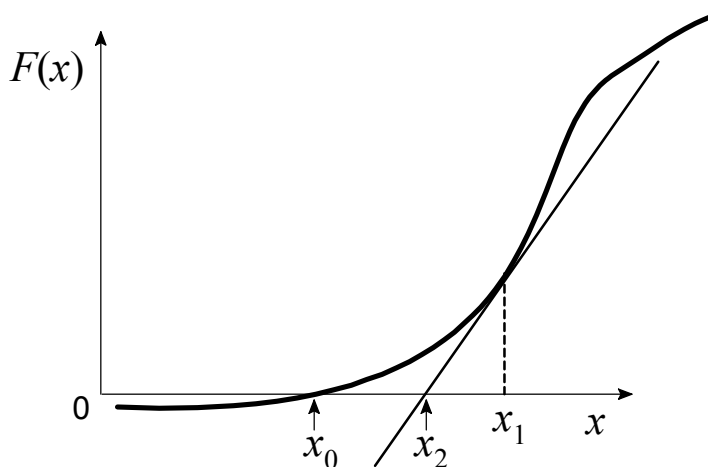
Частные производные энергии молекулы по координатам называются *градиентами*. Каждые три производных для каждого

ядра образуют вектор градиента энергии ($\overrightarrow{Grad}_i(E) = \frac{\partial E}{\partial x_i} \vec{i} + \frac{\partial E}{\partial y_i} \vec{j} + \frac{\partial E}{\partial z_i} \vec{k}$), направленный в сторону уменьшения градиента, и для "оптимальной" геометрии молекулы градиент каждого ядра должен быть равен нулю. Таким образом, задача оптимизации геометрии заключается в поиске значений координат ядер, для которых все градиенты равны нулю ($\mathbf{Grad}(E) = 0$). Если представить градиент энергии как некую функцию, зависящую от координат ядер ($\mathbf{Grad}(E) = F(x, y, z)$), то нужно найти значения аргументов (координаты x, y, z всех ядер), при которых данная функция равна нулю, или, другими словами, – корни этой функции ($F(x, y, z)$, здесь (x, y, z) – координаты всех ядер молекулы).

Для нахождения корней функции используется метод Ньютона-Рафсона (метод касательных). В случае функции одной переменной нужно найти значения этой переменной, при которых функция обращается в ноль:

$$F(x) = 0 ; x = x_0$$

Функция $F(x)$ должна быть дифференцируема, и нам должно быть известно значение аргумента x_1 , близкое к x_0 . Представим эту ситуацию в виде рисунка:



Р и с. 5.3.1. Иллюстрация метода касательных: x_0 – корень функции, x_1 – начальное приближение, x_2 – приближение 1-й итерации

Из рисунка видно, что касательная, проведённая в точке 1-го приближения $F(x_1)$ пересекает нулевую линию ближе к точке x_0 , чем исходная точка x_1 . Если вычислить значение функции во 2-й точке ($F(x_2)$) и провести в этой точке касательную, т.е. вычислить производную, то мы получим ещё более близкое к x_0 значение аргумента. Таким образом, с помощью простых итераций можно получить сколь угодно близкое приближение к корню функции x_0 . Итерационная формула легко выводится из рис. 5.3.1 (первая производная функции в заданной точке равна тангенсу угла наклона касательной в этой точке):

$$x_{n+1} = x_n - \frac{F(x_n)}{F'(x_n)}$$

Для многомерной задачи оптимизации геометрии, с учётом того, что мы ищем нули первой производной энергии по координатам ядер, формула преобразуется следующим образом (здесь x – какая-либо координата одного из ядер, $E'(x_n)$ и $E''(x_n)$ – 1-я и 2-я производные энергии молекулы по координатам ядер):

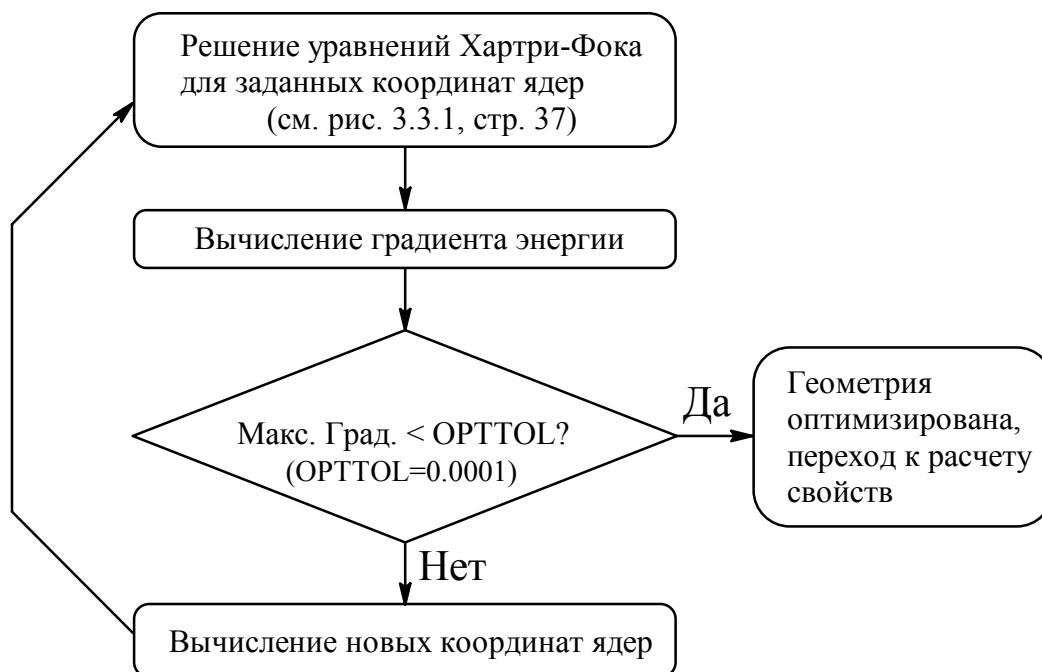
$$x_{n+1} = x_n - \frac{\partial E / \partial x_n}{\partial^2 E / \partial x_n^2}$$

Первые производные энергии – вектора градиента, вторые представляют собой матрицу Гессе, или гессиан:

$$Hess = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_3} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_3} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n \partial x_3} & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

Вычисление элементов матрицы Гессе требует значительных затрат компьютерного времени, поэтому при оптимизации, вычисленные диагональные элементы гессиана используются для нескольких итерациях подряд. Это эквивалентно параллельному переносу касательной в следующую итерационную точку. Данное приближение несколько ухудшает сходимость итераций, но существенно сокращает время расчёта. Для улучшения сходимости гессиан вычисляется снова через некоторое количество итераций.

Малость градиента задаётся параметром OPTTOL из группы \$STATPT, по умолчанию равным 0.0001. **Условием окончания оптимизации геометрии** является достижение величины максимального градиента, меньшей параметра OPTTOL:



Р и с. 5.3.2. Алгоритм оптимизации геометрии молекулы

На каждом шаге итераций решаются уравнения Хартри-Фока, и обычно число итераций само-согласованного поля уменьшается по мере оптимизации геометрии. Найденный минимум для координат ядер соответствует выбранному теоретическому методу и базису. Для других теоретических уровней и базисов минимум будет другим. При использовании более точных методов изменения в геометрии после её оптимизации достаточно малы.

Чем менее точно задана стартовая геометрия молекулы, тем более грубый метод расчёта следует применять. Для больших молекул сочетание плохой геометрии с высокоточным методом расчёта часто требует большого числа итераций или итерационная процедура вовсе не завершается из-за осцилляций градиента. Поэтому наиболее рациональный путь – постадийная оптимизация геометрии, например, сначала в минимальном базисе методом Хартри-Фока, а затем – в расширенном с применением одного из корреляционных методов.

5.4. РАБОТА №1. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЫ

В лабораторной работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчёт молекулы, выбираемой из списка молекул, наиболее интересных с точки зрения специализации студента. Отчет по работе должен состоять из трех частей, содержащих следующий материал:

1. Формулировка цели и задач квантово-химического расчёта.
2. Характеристика неэмпирического расчёта. Обоснование выбора метода расчёта и базиса для решения поставленной задачи. Описание способа построения базисного набора.
3. Интерпретация результатов расчёта.

Интерпретация результатов расчёта

1. Оценка стабильности молекулы. Энергия образования молекулы, например, трихлорметана CHCl_3 , из простых веществ (энтальпия образования молекулы при 0 °K в бесконечно разреженном газе без учета энергии нулевых колебаний, колебательной и вращательной энергии) вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta_f H^0 (\text{CHCl}_3) = E(\text{CHCl}_3) - 1/2E(\text{C}_2) - 3/2E(\text{Cl}_2) - 1/2E(\text{H}_2), \quad (5.4.1)$$

где $E(\text{CHCl}_3)$ – полная энергия молекулы, полученная в данной работе, а $E(\text{C}_2)$, $E(\text{Cl}_2)$, $E(\text{H}_2)$ – энергии молекул C_2 , Cl_2 , H_2 , вычисленные в том же базисе, что и изучаемая молекула трихлорметана.

Внимание! В программе GAMESS полная энергия молекулы выражается в атомных единицах энергии (Hartree):

$$1 \text{ a.e. (Hartree)} = 27.212 \text{ эВ} = 627.51 \text{ ккал/моль} = 2625.5 \text{ кДж/моль}$$

Сравните $\Delta_f H^0(\text{CHCl}_3)$ с экспериментом (табл. П1.1, стр. 127). При отсутствии экспериментальных данных можно сравнить вычисленное значение с $\Delta_f H^0$ подобных соединений и на основании величины и знака энергии сделать вывод о стабильности.

2. Свойства связей молекулы. Сравните геометрию молекулы (межъядерные расстояния и валентные углы) с экспериментальными данными. При их отсутствии сравните с геометрией подобных соединений.

Сопоставляя длины связей, порядки связей и валентности атомов с соответствующими значениями в ковалентных и ионных соединениях, качественно оцените степень ковалентности/ионности связей в исследуемой молекуле.

3. Построение диаграммы энергетических уровней. С помощью программы MacMolPlt выведите на экран энергетические уровни молекулы и формы граничных орбиталей (нижней вакантной молекулярной орбитали НВМО и высшей занятой молекулярной орбитали ВЗМО – меню Subwindow – Surfaces) и скопируйте эти данные в файл отчета.

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы осуществляется по знаку энергии НВМО (нижней вакантной МО) молекулы: знак “+” – нуклеофил; знак “-” – электрофил (объясните, почему).

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Реагент считается мягким, если его граничная МО (ВЗМО нуклеофила или НВМО электрофила) отделена от других МО энергетической щелью более 1 эВ. Реагент считается жестким, если его граничная МО (ВЗМО

нуклеофила или *НВМО* электрофила) близка по энергии к другим МО (энергетическая щель менее 1 эВ; **1 a.e.(Hartree) = 27.212 эВ**).

Жесткость молекулы рассчитывается по формуле

$$h = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2. \quad (5.4.2)$$

Мягкость молекулы связана с жёсткостью соотношением $s = \frac{1}{2h}$ и рассчитывается по формуле

$$s = 1/(E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}}). \quad (5.4.3)$$

6. Определение положения реакционных центров. Положение реакционных центров в жёстких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Приведите распределение зарядов на атомах исследуемой молекулы по Малликену и на основании их величин и знаков сделайте вывод о наиболее вероятных направлениях атак.

Положение реакционных центров в мягких реагентах определяется граничной плотностью электронов на атомах. Граничная плотность электронов на атоме *A* рассчитывается по формуле $f_A = 2 \sum_{\mu \in A} c_{i\mu}^2$, где $c_{i\mu}$ – коэффициенты разложения граничной МО

(*ВЗМО* нуклеофила или *НВМО* электрофила) по АО, центрированным на атоме *A*. Рассчитайте величины f_A и на их основании сделайте вывод о наиболее вероятных направлениях атак.

7. Оценка растворимости производится сравнением электрического дипольного момента молекулы с дипольными моментами известных растворителей, например:

$$\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1.83 \text{ D}, \mu(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.69 \text{ D} \text{ (полярные растворители)}.$$

На основании близости дипольных моментов делается вывод о преимущественной растворимости в полярном или в неполярном растворителе.

5.5. ПРИМЕР ОТЧЕТА. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЫ CHCl_3

Цели расчёта: Определение критериев выбора и изучение принципов построения стандартного базисного набора для расчёта молекулярных систем. Изучение методов интерпретации результатов расчёта. Знакомство с программным комплексом GAMESS.

Задачи расчёта: Выбор наименьшего из возможных оптимального базиса для неэмпирического расчёта длин связей и валентных углов молекулы CHCl_3 , обеспечивающего точность порядка 0.01 Å для длин связей и 1 градус для валентных углов в сравнении с экспериментальной. Оценка на основании результатов расчёта стабильности молекулы и факторов, определяющих её реакционную способность.

Характеристика и обоснование метода расчёта

Расчёт молекулы CHCl_3 осуществлен по программному комплексу GAMESS в стандартном базисном наборе Попла 6-31G(d) (файл приведен выше). Этот базис является дважды валентно-расщепленным. Валентные МО представлены линейными комбинациями двух сжатых комбинаций гауссовых орбиталей, *ó*стовные МО – одной. На каждом неводородном атоме также центрировано по 6 компонент поляризационных *d*-функций. Таким образом, базис для расчёта молекулы CHCl_3 состоит из 74 функций:

$$\begin{aligned} &1 \cdot \text{C} (1(1s) + 2 \times 4(2s \ 2p_x 2p_y 2p_z) + 6(3d)) + \\ &3 \cdot \text{Cl} (1(1s) + 4(2s \ 2p_x 2p_y 2p_z) + 2 \times 4(3s \ 3p_x 3p_y 3p_z) + 6(3d)) + \\ &1 \cdot \text{H} (2(1s)) = 15 + 3 \cdot 19 + 2 = 74 \end{aligned}$$

Все валентные базисные функции *двухэкспоненциальны* (6-**31**G(d)), *ó*стовные 1s МО – *одноэкспоненциальны*. *s*- и *p*-Сжатия (группировки), соответствующие (с формальной точки зрения) одному главному квантовому числу *n*, свернуты в *sp-оболочки* [(2s + 2p), (3s + 3p)] и представлены различными линейными комбинациями гауссовых примитивов с одинаковыми экспоненциальными множителями.

Каждая экспонента *ó*стовного сжатия представлена линейной комбинацией из **6 гауссовых примитивов** (**6**-31G(d)). Каждая экспо-

нента сжатия для валентных электронов представлена линейной комбинацией из 3 (6-31G(d)) и из 1 (6-31G(d)) гауссова примитива.

Базис 6-31G(d) является наименьшим из возможных базисов для расчёта длин связей и валентных углов молекулы CHCl_3 с экспериментальной точностью. Включение в базис поляризационных d -функций (6-31G(d)) учитывает поляризацию “рыхлых” электронных оболочек атомов галогенов при образовании связей, что обеспечивает уменьшение длины связей на величину около 0.05 Å.

Оптимизируйте геометрию трихлорметана в базисах 6-31G и STO-3G и сравните длины связей C–H и C–Cl с полученными в базисе 6-31G(d) и с экспериментальными значениями. Нарисуйте соответствующую таблицу в программе Microsoft Word.

Интерпретация результатов расчёта

1. Оценка стабильности молекулы. Энтальпия образования молекулы CHCl_3 из простых веществ равна:

$$\begin{aligned}\Delta_f H^0 (\text{CHCl}_3) &= E(\text{CHCl}_3) - 1/2 E(\text{C}_2) - 3/2 E(\text{Cl}_2) - 1/2 E(\text{H}_2) = \\ &= -1416.86971 + 1/2 \cdot 75.37903 + 3/2 \cdot 918.91282 + 1/2 \cdot 1.12683 = \\ &= -0.24755 \text{ a.e.} = -155.12 \text{ ккал/моль} = -649.9 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Вывод: Молекула CHCl_3 стабильна в стандартных условиях.

2. Свойства связей молекулы CHCl_3 . Уточненная геометрия и порядки связей молекулы CHCl_3 :

Связь, ее длина (Å) и порядок			Валентный угол (град.)
C–Cl	1.763	0.971	
C–H	1.071	0.880	Cl–C–Cl 111.3

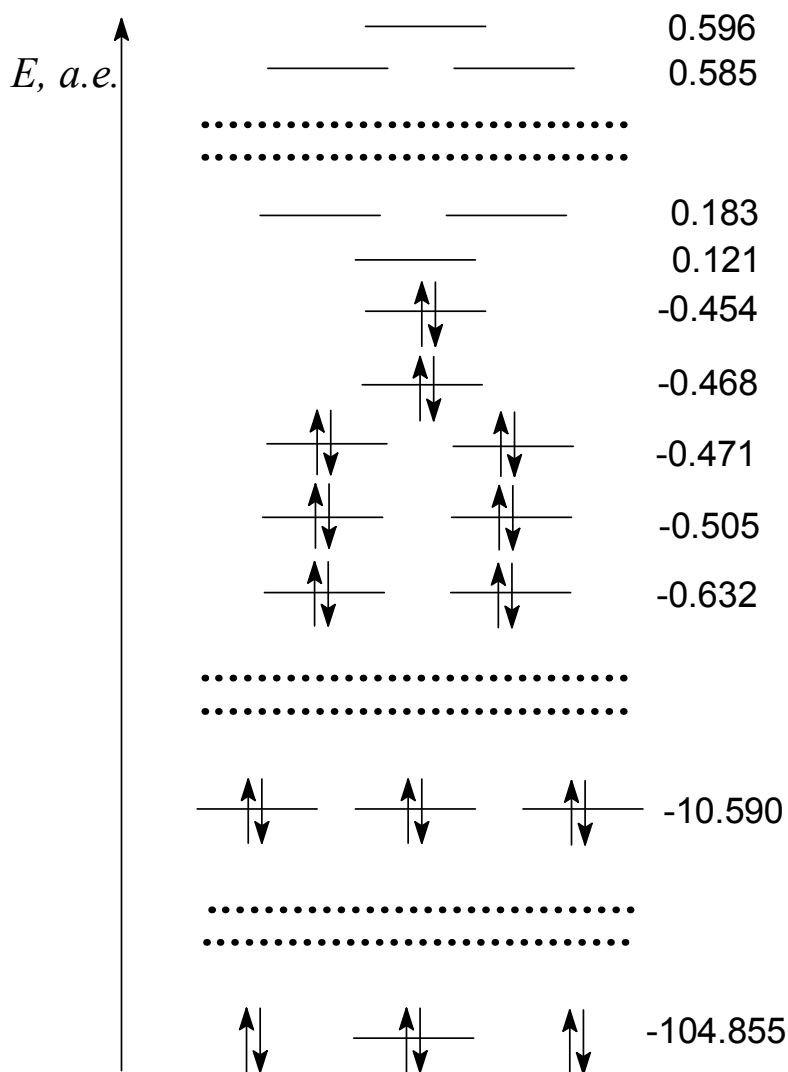
Обычно неэмпирические расчёты в базисе 6-31G(d) позволяют получить геометрию малых молекул, подобных исследуемой (CCl_4 , CHF_3 , CHCl_3), с экспериментальной точностью.

Валентность атомов по Коулсону в молекуле CHCl_3 :

Атом	1 C	2 H	3 Cl
Валентность	3.794	0.846	0.955

Сопоставляя длину связей в молекуле CHCl_3 с их порядком и валентностью атомов, можно сделать **вывод**: связи в молекуле CHCl_3 ковалентные.

3. Энергетическая диаграмма (рис. 5.1) и форма граничных орбиталей (рис. 5.2, табл. 5.1).

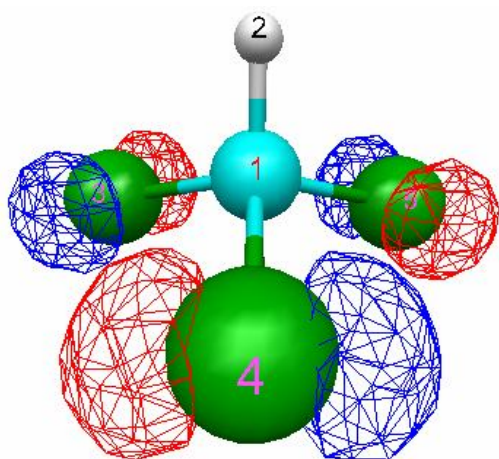


Р и с. 5.1. Энергии молекулярных орбиталей молекулы трихлорметана

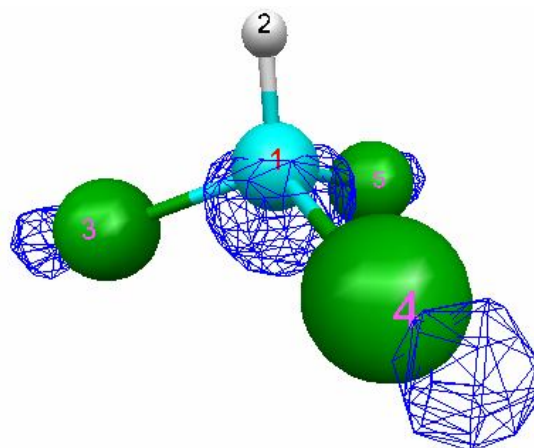
Положительные значения коэффициентов при атомных орбиталях (красные области на рис. 5.2) дают связывающие вклады в МО, отрицательные значения (синие области на рис. 5.2) – разрыхляющие вклады (табл. 5.1).

Вклады атомных орбиталей в ВЗМО и НВМО молекулы трихлорметана

		№ 29 (ВЗМО) -0.4536	№ 30 (НВМО) +0.1209			№ 29 (ВЗМО) -0.4536	№ 30 (НВМО) +0.1209
1 C	1 S	0.000000	0.159742	37 CL	4 S	0.000000	0.009470
2 C	1 S	-0.000001	-0.237201	38 CL	4 S	0.000001	-0.055346
3 C	1 X	-0.000007	0.000002	39 CL	4 X	0.112680	0.075284
4 C	1 Y	-0.000002	0.000014	40 CL	4 Y	-0.128988	0.065768
5 C	1 Z	-0.000001	-0.193708	41 CL	4 Z	-0.000010	0.015595
6 C	1 S	0.000007	-1.836194	42 CL	4 S	-0.000002	0.067474
7 C	1 X	-0.000002	0.000012	43 CL	4 X	-0.295470	-0.195186
8 C	1 Y	-0.000001	0.000032	44 CL	4 Y	0.338231	-0.170515
9 C	1 Z	-0.000005	-0.418618	45 CL	4 Z	0.000026	-0.038056
10 C	1 XX	0.000000	0.007883	46 CL	4 S	0.000000	0.446407
11 C	1 YY	-0.000001	0.007883	47 CL	4 X	-0.166022	-0.449752
12 C	1 ZZ	0.000000	-0.002948	48 CL	4 Y	0.190046	-0.392902
13 C	1 XY	-0.000001	0.000000	49 CL	4 Z	0.000014	-0.113208
14 C	1 XZ	-0.000001	0.000000	50 CL	4 XX	0.002499	-0.028355
15 C	1 YZ	0.000000	0.000002	51 CL	4 YY	-0.002500	-0.014105
16 H	2 S	0.000001	0.008621	52 CL	4 ZZ	-0.000001	0.026439
17 H	2 S	-0.000006	0.237734	53 CL	4 XY	-0.000393	-0.060704
18 CL	3 S	0.000000	0.009471	54 CL	4 XZ	0.002588	-0.010655
19 CL	3 S	-0.000001	-0.055347	55 CL	4 YZ	-0.002963	-0.009307
20 CL	3 X	0.055349	-0.094603	56 CL	5 S	0.000000	0.009470
21 CL	3 Y	0.162083	0.032307	57 CL	5 S	0.000000	-0.055345
22 CL	3 Z	0.000010	0.015594	58 CL	5 X	-0.168058	0.019318
23 CL	3 S	0.000002	0.067475	59 CL	5 Y	-0.033102	-0.098082
24 CL	3 X	-0.145136	0.245274	60 CL	5 Z	-0.000003	0.015579
25 CL	3 Y	-0.425013	-0.083762	61 CL	5 S	0.000000	0.067471
26 CL	3 Z	-0.000027	-0.038051	62 CL	5 X	0.440681	-0.050086
27 CL	3 S	0.000000	0.446422	63 CL	5 Y	0.086800	0.254293
28 CL	3 X	-0.081551	0.565171	64 CL	5 Z	0.000008	-0.038013
29 CL	3 Y	-0.238809	-0.193006	65 CL	5 S	0.000000	0.446401
30 CL	3 Z	-0.000014	-0.113200	66 CL	5 X	0.247614	-0.115415
31 CL	3 XX	-0.001542	-0.063201	67 CL	5 Y	0.048772	0.585951
32 CL	3 YY	0.001542	0.020740	68 CL	5 Z	0.000005	-0.113112
33 CL	3 ZZ	0.000001	0.026440	69 CL	5 XX	-0.000957	0.027859
34 CL	3 XY	-0.002305	0.037471	70 CL	5 YY	0.000957	-0.070322
35 CL	3 XZ	0.001271	0.013386	71 CL	5 ZZ	0.000000	0.026442
36 CL	3 YZ	0.003723	-0.004571	72 CL	5 XY	0.002696	0.023232
				73 CL	5 XZ	-0.003860	-0.002730
				74 CL	5 YZ	-0.000760	0.013862



№ 29, ВЗМО, -0.454 a.e.



№ 30, НВМО, +0.121 a.e.

Р и с. 5.2. Граничные канонические орбитали молекулы хлорметана, рассчитанные в базисе 6-31G(d)

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы CHCl_3 . Энергия НВМО молекулы CHCl_3 положительна (+0.1209 a.e.), энергия ВЗМО – отрицательна (-0.4536 a.e.).

Вывод: молекула CHCl_3 является нуклеофилом.

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Разница энергии ВЗМО и энергии более низко лежащих МО невелика: (0.014 a.e. = 0.014 · 27.212 = 0.38 эВ).

Вывод: молекула CHCl_3 является жестким реагентом.

Жесткость молекулы CHCl_3 :

$$h = (E_{\text{НВМО}} - E_{\text{ВЗМО}})/2 = (0.454 + 0.121)/2 = 0.287 \text{ a.e.}$$

6. Определение положения реакционных центров. Реакционная способность молекулы CHCl_3 как жесткого реагента определяется зарядами на атомах. Распределение зарядов на атомах по Малликену (по Лёвдину) следующее:

Атом	Cl	C	H
Заряд:			
по Малликену	+0.034	-0.400	+0.300
по Лёвдину	+0.024	-0.274	+0.203

Максимальный отрицательный заряд – на атоме углерода.

Вывод: атом С – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

7. Оценка растворимости. Электрический дипольный момент молекулы CHCl_3 имеет небольшую величину 1.35 D.

Вывод: молекула CHCl_3 растворима преимущественно в слабо полярных растворителях.

Какие из выводов не соответствуют общепринятым положениям о строении и реакционной способности молекулы трихлорметана и почему?

Задание 1. Проведите расчёт простейших молекул различными методами и в разных базисах и сравните результаты с экспериментальными значениями, приведенными в табл. П1.1 (стр. 127).

Задание 2. Вычислите заряды на атомах и предскажите направление электрофильной атаки для различных замещенных аренов, пирролов, фуранов, тиюфенов, индолов и других гетероциклических соединений. Как изменяются относительные величины зарядов в зависимости от базиса и метода расчёта (полуэмпирический, неэмпирический, корреляционный)? Сравните результаты с экспериментальными данными о селективности электрофильного замещения в данных соединениях.

Пример расчёта зарядов на атомах и дипольных моментов приведен в табл. 5.2: в молекуле фенола наибольшая электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях кольца, а в молекуле бензонитрила – в *мета*-положении; наиболее близкое к экспериментальному значение дипольного момента получается при расчёте методом RHF/6-31G(d) или MP2/6-31G(d). Последний наиболее точно воспроизводит геометрию молекулы. Несмотря на практически равные заряды, вычисленные по Лёвдину методом MP2, заряды, вычисленные по Малликену тем же методом (*орто*: -0.159; *мета*: -0.170; *пара*: -0.166), соответствуют *мета*-замещению в молекуле бензонитрила.

Необходимо помнить, что для правильной оценки реакционной способности нужно рассматривать не заряды на атомах, а энергии активации, что требует вычисления энергии основного состояния реагентов и энергии активированного комплекса.

**Заряды на атомах в молекулах фенола и бензонитрила
(по Лёвдину – для неэмпирических расчётов)**

	MNDO	AM1	PM3	RHF/ 6-31G	RHF/ 6-31 G(d)	RHF/ 6-31 +G(d)	MP2/ 6-31 G(d)
<i>Фенол</i>							
<i>орто</i>	-0.086	-0.157	-0.144	-0.150	-0.205	-0.241	-0.187
<i>мета</i>	-0.027	-0.097	-0.063	-0.095	-0.137	-0.198	-0.162
<i>пара</i>	-0.096	-0.166	-0.144	-0.151	-0.197	-0.262	-0.178
дипольный момент 1.46D (бензол)	1.164	1.233	1.142	1.767	1.452	1.480	1.424
<i>Бензонитрил</i>							
<i>орто</i>	-0.013	-0.091	-0.070	-0.079	-0.131	-0.178	-0.151
<i>мета</i>	-0.070	-0.135	-0.103	-0.120	-0.163	-0.219	-0.151
<i>пара</i>	-0.030	-0.107	-0.081	-0.094	-0.134	-0.194	-0.154
дипольный момент 4.05D (бензол)	3.342	3.336	3.607	4.864	4.853	4.932	4.422

5.6. РАБОТА №2. РАСЧЁТ ГЕССИАНА И ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ

В лабораторной работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчёт вторых производных энергии по координатам (гессиана) молекулы, ее инфракрасного спектра и термодинамических параметров. Отчет по работе аналогичен предыдущему. Для расчёта используйте молекулы, ИК-спектры которых приведены в приложении.

Сначала необходимо рассчитать геометрию молекулы, выбрав предварительно базис. Затем в том же базисе вычисляется гессиан, для чего в группе \$CONTRL указывается значение команды RUNTYP = HESSIAN.

В выходном файле, кроме обычных свойств молекулы, содержится тензор производных дипольного момента, частоты и интенсивности поглощения инфракрасного излучения, а также термодинамические свойства молекулы при 298.15 К – ротационные константы, энергия нулевых колебаний, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, изохорная и изобарная молярные теплоёмкости.

5.7. ПРИМЕР. РАСЧЁТ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА

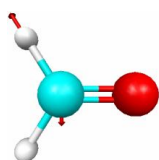
Цели расчёта: Определение критериев выбора базиса и теоретического уровня для расчёта колебательного спектра молекулы. Знакомство с результатами расчёта вторых производных (гессиана).

Рассчитаем геометрию молекулы формальдегида в нескольких базисах, и в тех же базисах – гессиан. В последнем случае в конце выходного файла содержатся частоты колебаний, а также термодинамические данные, которые вычисляются в приближении идеального газа с учетом нулевых колебаний и приводятся к температуре 298.15 К (MP2/6-311G(d,p)):

	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRANS.	3.718	6.197	-38.873	12.472	20.786	151.168
ROT.	3.718	3.718	-17.993	12.472	12.472	72.820
VIB.	70.859	70.859	70.758	1.839	1.839	0.338
TOTAL	78.296	80.775	13.892	26.783	35.097	224.326

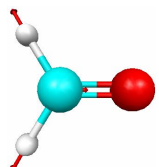
Основные типы колебаний молекулы формальдегида (рис. 5.3) можно наглядно посмотреть с помощью программы *MacMolPlt* (меню *Subwindow – Frequencies* и меню *View – Animate Mode*).

Расчёт дает 12 частот колебаний молекулы, из которых 3 имеют нулевые интенсивности, т.е. не активны в ИК-спектре. Реальный спектр обычно снимают в диапазоне частот 4000-400 см⁻¹, и мы рассмотрим только частоты колебаний, попадающие в эту область и имеющие отличные от нуля интенсивности (в случае формальдегида таких частот 6, табл. 5.3).



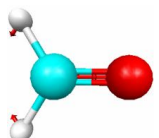
Валентные антисимметричные колебания
связей C—H

$\nu_{as}(\text{C-H})$



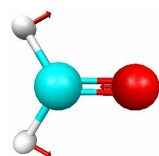
Валентные симметричные колебания
связей C—H

$\nu_s(\text{C-H})$



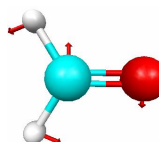
Валентные колебания
связи C=O

$\nu(\text{C=O})$



Деформационные колебания
угла HCH (с участием связи C=O)

$\delta(\text{HCH})$



Деформационные колебания
угла HCO

$\delta(\text{HCO})$

Р и с. 5.3. Типы колебаний молекулы формальдегида

Таблица 5.3

Частоты колебаний молекулы формальдегида

Коле- бания	Экспе- римент, см^{-1}	Метод; частоты колебаний, см^{-1} (интенсивность)			
		RHF/4-31G	RHF/6-31G	RHF/6- 311G(<i>d,p</i>)	MP2/6- 311G(<i>d,p</i>)
$\nu_{as}(\text{C-H})$	2843	3277.24 (2.4164)	3299.38 (2.2567)	3156.96 (3.1528)	3031.57 (3.4564)
$\nu_s(\text{C-H})$	2766	3191.18 (0.5350)	3207.63 (0.5450)	3089.50 (1.2929)	2960.46 (1.5060)
$\nu(\text{C=O})$	1746	1923.48 (2.1572)	1909.78 (2.1413)	2001.72 (3.6751)	1776.23 (1.4981)
$\delta(\text{HCH})$	1500	1680.44 (0.4938)	1673.58 (0.5760)	1656.16 (0.3220)	1565.65 (0.1401)
$\delta(\text{HCO})$	1247	1379.58 (0.4489)	1373.63 (0.4224)	1371.00 (0.5825)	1286.76 (0.3280)
$\delta(\text{C=O})$	1170	1331.96 (0.1401)	1329.08 (0.1419)	1337.02 (0.0185)	1211.50 (0.0636)

Сравните величины частот, вычисленные разными методами, между собой и с экспериментальными значениями. Какой метод дает лучшие результаты и почему? Можно ли приблизить значения вычисленных частот к экспериментальным путем умножения на коэффициент, полученный, например, из отношения вычисленной и экспериментальной частоты валентных колебаний карбонильной группы?

Задание 3. Проведите расчёт ИК-спектров и сравните результаты с экспериментальными данными, приведенными в приложении (база данных *SDBS/AIST – Spectral Database for Organic Compounds by National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan*; http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng).

5.8. РАБОТА №3. РАСЧЁТ БАРЬЕРОВ ВРАЩЕНИЯ

Для расчёта барьера вращения проводят ряд расчётов с фиксированным торсионным углом. В результате определяется приближительная геометрия и энергия переходного состояния, соответствующая максимуму на энергетической кривой. Точно переходное состояние можно рассчитать (для сложных структур) путем задания значения команды `RUNTYPE = SADPOINT` и включения в исходный файл матрицы вторых производных в группу команд `$HESS`, которая располагается после группы `$DATA`. Для этого предварительно нужно рассчитать гессиан с приближительной геометрией переходного состояния. Расчёт гессиана переходного состояния и исходных реагентов даёт вклады колебательных и вращательных поправок к электронной энергии частиц при температуре 298.15K. Эти поправки позволяют вычислить энтальпию и энтропию активации, а также константу скорости мономолекулярной реакции.

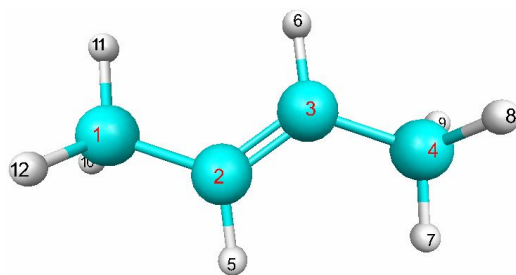
5.9. ПРИМЕР. ВЫЧИСЛЕНИЕ БАРЬЕРА ВРАЩЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ДВОЙНОЙ СВЯЗИ 2-БУТЕНА

Цели расчёта: Определение критериев выбора метода расчёта для вычисления барьеров вращения. Изучение принципов построения зависимости энергии молекулярной системы от её структуры.

Задачи расчёта:

- 1) построить график зависимости энергии молекулы от диэдрального угла C–C=C–C;
- 2) вычислить термодимические параметры *E*-, *Z*-2-бутена и переходного состояния;
- 3) вычислить энергию активации и константу скорости изомеризации.

Исходный файл для расчёта *E*-2-бутена:



```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE NZVAR=30 MAXIT=30
MULT=1 COORD=ZMT $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=10000000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=40 IFREEZ(1)=6,9,12 $END
$DATA
Title
C1
C
C 1 1.5055654
C 2 1.3391947 1 118.0438127
C 3 1.4999549 2 122.5719520 1 180.0000000 0
H 2 1.0773805 3 123.4646696 1 180.0000000 0
H 3 1.0859564 2 122.5599595 4 180.0000000 0
H 4 1.0819998 3 114.2174549 5 -42.4221205 0
H 4 1.0877600 7 108.7171911 3 132.7547045 0
H 4 1.0904689 8 106.8201524 7 -113.8758803 0
H 1 1.0815736 2 108.9778867 5 -10.1163130 0
```

```

H 1 1.0793932 10 107.9179480 2 114.7055970 0
H 1 1.0878453 10 109.6943955 11 118.3573448 0
$END

```

В этом файле присутствует параметр IFREEZ(1) = 6,9,12 в группе команд \$STATPT, который "замораживает" 6-ю, 9-ю и 12-ю координаты (выделены жирным). Для "замораживания" необходимо в группе команд \$CONTRL указать общее количество координат в параметре NZVAR = 3M–6 – для нелинейных молекул или NZVAR = 3M–5 – для нелинейных молекул. Проведя несколько оптимизаций геометрии при разных фиксированных значениях торсионного угла, строят график зависимости энергии от данного угла. В результате получают следующую зависимость (табл. 5.4, рис. 5.4).

Разности энергий:

$$\Delta E_{ZE} = 0.0024049341 \text{ a.e.} = 6.31 \text{ кДж/моль};$$

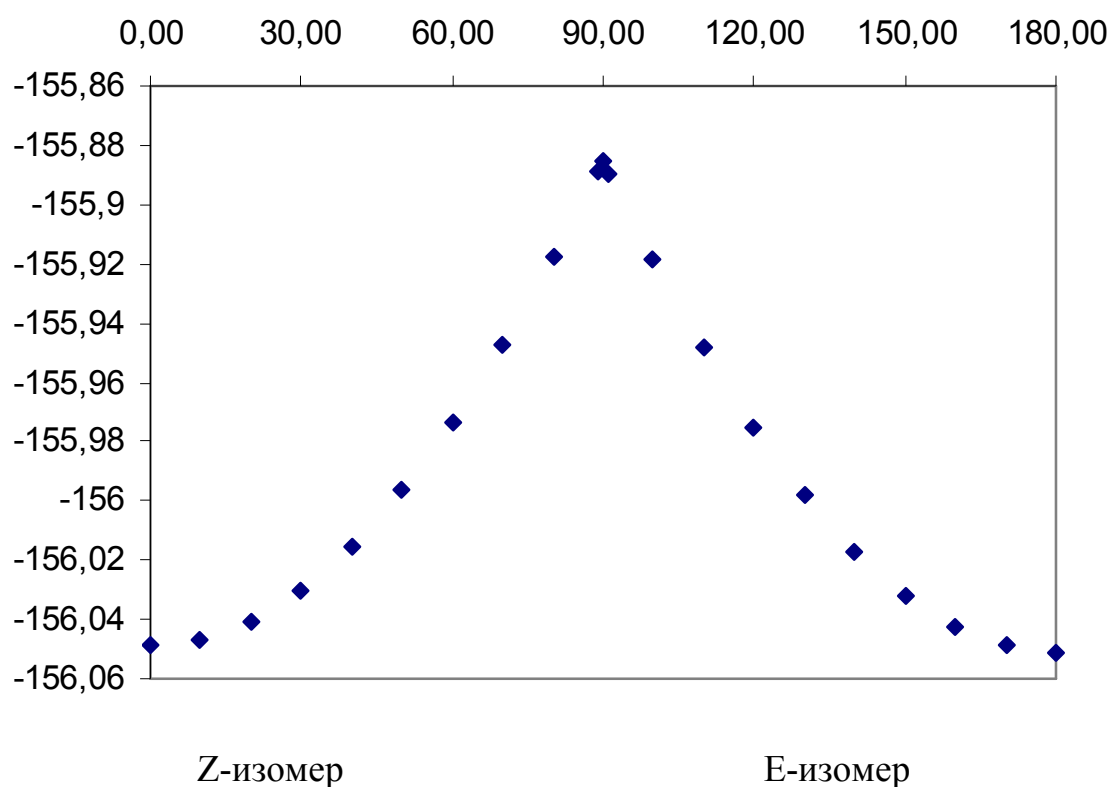
$$\Delta E_{Z\neq} = 0.1635117504 \text{ a.e.} = 429.30 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta E_{E\neq} = 0.1659166845 \text{ a.e.} = 435.61 \text{ кДж/моль}.$$

Таблица 5.4

Зависимость энергии от величины торсионного угла C-C=C-C

Угол, <i>град.</i>	Энергия, <i>a.e.</i>	Угол, <i>град.</i>	Энергия, <i>a.e.</i>
180°	-156.0511866982	89°	-155.8886076217
170°	-156.0490413648	80°	-155.9176443590
160°	-156.0426085083	70°	-155.9473438442
150°	-156.0319086067	60°	-155.9737940834
140°	-156.0169997513	50°	-155.9965673447
130°	-155.9979999712	40°	-156.0153697116
120°	-155.9751033487	30°	-156.0300312183
110°	-155.9485908899	20°	-156.0404803083
100°	-155.9188424429	10°	-156.0467151909
91°	-155.8897169215	0°	-156.0487817641
90°	-155.8852700137		



Р и с. 5.4. Изменение энергии при вращении относительно двойной связи 2-бутена

Совет: очередной расчёт лучше проводить с наиболее близкой геометрией, т.е. использовать рассчитанную геометрию с ближайшим значением торсионного угла.

Переходное состояние соответствует величине торсионного угла $C-C=C-C$ 90° , и в данном случае можно не проводить уточненный расчёт переходного состояния. Вычисление гессиана для изомеров и переходного состояния (RUNTYP = HESSIAN) даёт соответствующие термодинамические параметры колебательных и вращательных состояний частиц при температуре 298.15 K:

Z-изомер	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRANS.	3.718	6.197	-41.197	12.472	20.786	158.962
ROT.	3.718	3.718	-26.670	12.472	12.472	101.924
VIB.	274.369	274.369	256.926	40.815	40.815	58.503
TOTAL	281.806	284.284	189.059	65.758	74.073	319.389

<i>E</i> -изомер	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRANS.	3.718	6.197	-41.197	12.472	20.786	158.962
ROT.	3.718	3.718	-26.287	12.472	12.472	100.638
VIB.	273.791	273.791	259.612	40.727	40.727	47.555
TOTAL	281.228	283.706	192.128	65.670	73.984	307.154

Переходное состояние

	E	H	G	CV	CP	S
	KJ/MOL	KJ/MOL	KJ/MOL	J/MOL-K	J/MOL-K	J/MOL-K
ELEC.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRANS.	3.718	6.197	-41.197	12.472	20.786	158.962
ROT.	3.718	3.718	-26.717	12.472	12.472	102.079
VIB.	265.948	265.948	260.036	29.240	29.240	19.828
TOTAL	273.385	275.864	192.123	54.183	62.498	280.869

Для превращения *E*-изомера в *Z*-изомер вычисляют энтропию и энтальпию активации:

$$\Delta H^\ddagger(398.15\text{K}) = \Delta E_{(\neq E)} + \Delta H_{(\neq E)} = (435.61 - 8.42) = 427.19 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\ddagger(398.15\text{K}) = -38.5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Для превращения *Z*-изомера в *E*-изомер получают энтропию и энтальпию активации:

$$\Delta H^\ddagger(398.15\text{K}) = \Delta E_{(\neq Z)} + \Delta H_{(\neq Z)} = (429.30 - 7.84) = 421.46 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S^\ddagger(398.15\text{K}) = -26.3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

После вычисления энтропии и энтальпии активации можно рассчитать константу скорости (при температуре 298.15 K) по следующей формуле:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / (RT)}; \quad (5.8.1)$$

где $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана,

$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – постоянная Планка,

$R = 8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$ – универсальная газовая постоянная;
 $(k_B/h = 2.08358 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1} \text{с}^{-1})$.

Возьмем среднее значение для активационных параметров, так как их разность невелика: $\Delta H^\ddagger = 424.3$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -32$ Дж/(моль · К). Получается следующее значение константы скорости (реакция практически не идет):

$$k = 621 \cdot 10^{10} e^{-3.85} e^{-171} \approx 7 \cdot 10^{-64} \text{ с}^{-1}.$$

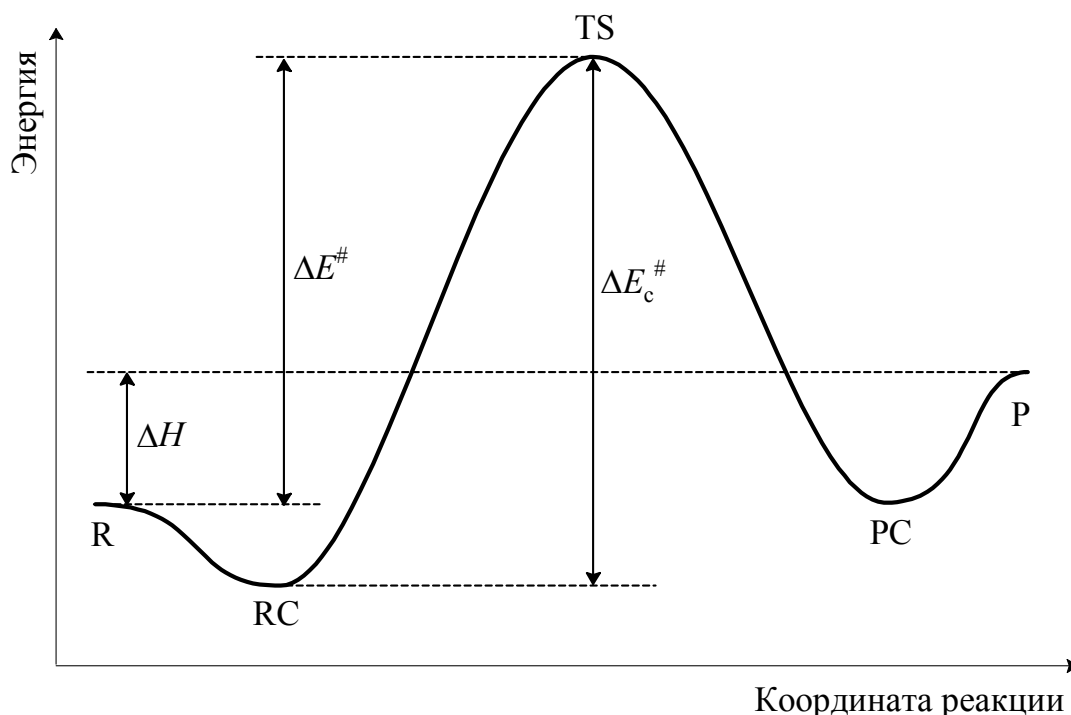
Насколько близка эта величина к экспериментальной, если экспериментальное значение барьера вращения для алкенов лежит в интервале 250-270 кДж/моль? В чем состоит основная ошибка расчёта? Как более точно вычислить барьер вращения? Сравните энтальпийный и энтропийный вклады в барьер вращения. Насколько необходимо вычислять гессиан и соответствующие поправки при проведении расчёта на уровне HF/6-31G?

Задание 4. Проведите расчёт (разными методами, в различных базисах) барьера вращения относительно связи C-N в молекуле *N,N*-диметилформамида (экспериментальное значение 22 ккал/моль), барьера инверсии азота в 2,2,3,3-тетраметилазиридине (эксперимент – 17.0 ккал/моль).

5.10. РАБОТА №4. РАСЧЁТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Для расчёта энергии активации реакции проводят ряд расчётов с фиксированным значением "координаты реакции". В качестве последней обычно выбирают расстояние между реакционными центрами реагента и субстрата. В результате определяется приближительная геометрия и энергия переходного состояния, соответствующего максимуму на энергетической кривой. Точно переходное состояние рассчитывается путем задания параметра RUNTYP = SADPOINT и включения в исходный файл матрицы вторых производных в группу команд \$HESS, которая располагается после группы \$DATA. Для этого предварительно нужно рассчитать гессиан с приближительной геометрией переходного состояния, после чего группу \$HESS, содержащую матрицу вторых производных, копируют из файла с расширением ".dat", который создается после расчёта в папке "DATA" (GAMESS-2003).

Экстремальные точки рассчитывают более точно – включают в базис поляризационные и диффузные функции, вычисляют корреляционную энергию. На профиле поверхности потенциальной энергии может присутствовать несколько максимумов и минимумов.



Р и с. 5.5. Типичный вид профиля поверхности потенциальной энергии S_N2 реакции: R – реагенты, P – продукты, RC – комплекс реагентов, PC – комплекс продуктов, $\Delta E^\ddagger$ – энергия активации реакции, ΔH – энтальпия реакции, $\Delta E_c^\ddagger$ – величина центрального барьера

Это справедливо и для достаточно простых реакций, особенно если рассматриваются сольватационные эффекты. Например, в случае реакции S_N2 на поверхности потенциальной энергии присутствуют два минимума и один максимум (рис. 5.5).

5.11. ПРИМЕР 1. РАСЧЁТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ S_N2 РЕАКЦИИ БРОММЕТАНА С АНИОНОМ ХЛОРА

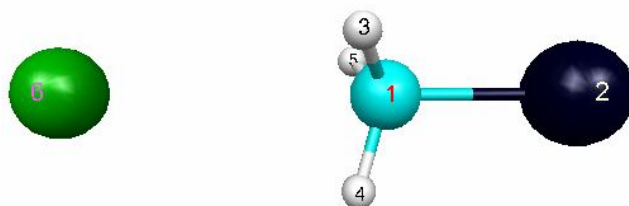
Цели расчёта: Выбор метода расчёта и модельной системы для вычисления энергии активации. Изучение принципов построения начальной геометрии молекулярной системы для исследования поверхности потенциальной энергии.

Задачи расчёта:

- 1) построить график зависимости энергии от расстояния между атомом хлора и атомом углерода молекулы бромметана;
- 2) вычислить энергию активации реакции.

Расчёт начинают с оптимизации геометрии комплекса реагентов (бромметан + хлорид-ион) и комплекса продуктов (хлорметан + бромид-ион). Это позволяет выбрать координату реакции, установить пределы и шаг её изменения, что определяет количество расчётов. Поскольку каждый расчёт связан с оптимизацией геометрии, то от их количества зависит как общее время расчётов, так и часто сама возможность их проведения. В целях экономии времени большинство точек на кривой профиля поверхности потенциальной энергии рассчитывают в минимальном базисе. С наилучшей точностью вычисляют геометрии и энергии только экстремальных точек – минимумов (комплексы, интермедиаты) и максимумов (переходные состояния), что позволяет получать более точное значение энергии активации реакции. Мощность современных персональных компьютеров позволяет в качестве простейшего расчёта использовать неэмпирический метод Хартри-Фока в базисе RHF/6-31G или RHF/6-31G(d). Для уточнения геометрии наиболее часто применяют метод MP2 в расширенном базисе, содержащем поляризационные и диффузные функции, а далее рассчитывают точную электронную энергию с учетом возможно большей части корреляционной энергии, используя методы теории возмущений более высокого порядка или метод связанных кластеров. Критерием является максимальное использование возможностей доступного исследователю компьютера.

Для изучаемой реакции исходный файл для построения графика зависимости энергии от координаты реакции и грубого расчёта переходного комплекса имеет следующий вид:



```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE NZVAR=12 MAXIT=30
ICHARG=-1 MULT=1 COORD=ZMT $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=1000000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=20 IFREEZ(1)=10 $END
$DATA
Title
C1
C
Br 1 1.99588
H 1 1.07349 2 106.8988
H 1 1.07356 3 111.9125 2 116.7619
H 1 1.07354 4 111.9156 3 -126.5581
C1 1 3.500 2 179.000 3 55.0878
$END

```

Изменяя 10-ю координату, соответствующую расстоянию Cl–C, получим зависимость энергии от этого расстояния (табл. 5.5, расчёты №1 и №11 проведены без "замораживания" 10-й координаты, расчёт №6 – в режиме оптимизации "седловой" точки).

Таблица 5.5

Зависимость энергии от координаты реакции $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$

№	Координата реакции (длина связи C–Cl), Å	Длина связи C–Br, Å	Энергия, а.е.	ΔЕ, кДж/моль
0	3.50	2.0478511	-3068.8981687194	3.46
1	3.1449128(min)	2.0756104	-3068.8994880143	0.00
2	3.00	2.0974489	-3068.8991271311	0.95
3	2.90	2.1181037	-3068.8983445471	3.00
4	2.80	2.1478906	-3068.8970094304	6.51
5	2.70	2.1923994	-3068.8950771636	11.58
6	2.60	2.2651875	-3068.8926877148	17.85
7	2.50	2.3907915	-3068.8904572580	23.70
8	2.48	2.4242382	-3068.8901389067	24.54
9	2.46	2.4600115	-3068.8898911642	25.19
10	2.4104548(max)	2.5529423	-3068.8896302158	25.88
11	2.40	2.5730140	-3068.8896422887	25.84
12	2.36	2.6465962	-3068.8898949270	25.18
13	2.30	2.7473012	-3068.8908083393	22.78
14	2.20	2.8904194	-3068.8932878203	16.27
15	2.10	3.0129654	-3068.8961588621	8.74
16	2.00	3.1234362	-3068.8983512620	2.98
17	1.9449605(min)	3.1804689	-3068.8987686052	1.89
18	1.9160539	3.50	-3068.8972126193	5.97

Максимум (активированный комплекс, расчёт №10 в табл. 5.5) точно рассчитывается в режиме RUNTYP = SADPOINT после вычисления гессиана (RUNTYP = HESSIAN) для максимума энергии при расстоянии C-Cl 2.4 Å:

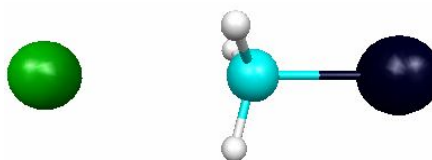
```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=SADPOINT NZVAR=12 MAXIT=30
ICHARG=-1 MULT=1 COORD=ZMT $END
$SYSTEM TIMLIM=525600 MEMORY=1000000 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. $END
$STATPT OPTTOL=0.0001 NSTEP=50 $END
$DATA
Title
Cl
C
BR 1 2.5730140
H 1 1.0609759 2 89.1290284
H 1 1.0610023 3 119.9733469 2 88.4992711 0
H 1 1.0609646 4 119.9913347 3 177.0172667 0
CL 1 2.4000000 2 179.9998538 3 -124.8683605 0
$END
$HESS
ENERGY IS -3068.8896422881 E(NUC) IS 169.1338948864
1 1-2.49609972E-02-7.66687296E-05 1.12593783E-04
. . . . .
. . . . .
18 4-7.21736664E-06-7.68326794E-07 7.68683166E-03
$END
```

Получают геометрию и энергию переходного состояния:

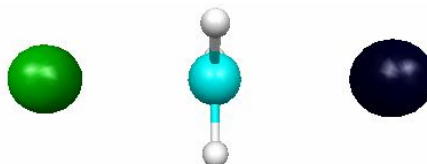
```
THE CURRENT FULLY SUBSTITUTED Z-MATRIX IS
C
BR 1 2.5529423
H 1 1.0608339 2 89.6884933
H 1 1.0608874 3 120.0199635 2 89.4609332 0
H 1 1.0609282 4 119.9989036 3 178.9210329 0
CL 1 2.4104548 2 179.9993319 3 12.3100219 0
TOTAL ENERGY = -3068.8896302158
```

В результате ход реакции можно представить также в виде схем (рис. 5.6) или графика (рис. 5.7). График наглядно показывает положение комплекса исходных реагентов (минимум справа), комплекса продуктов реакции (минимум слева) и переходного состояния (максимум энергии).

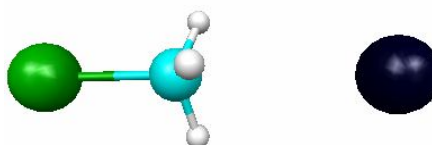
Расстояние C-Cl 3.1 Å
(комплекс реагентов)



Расстояние C-Cl 2.41 Å
(переходный комплекс)



Расстояние C-Cl 1.9 Å
(комплекс продуктов)

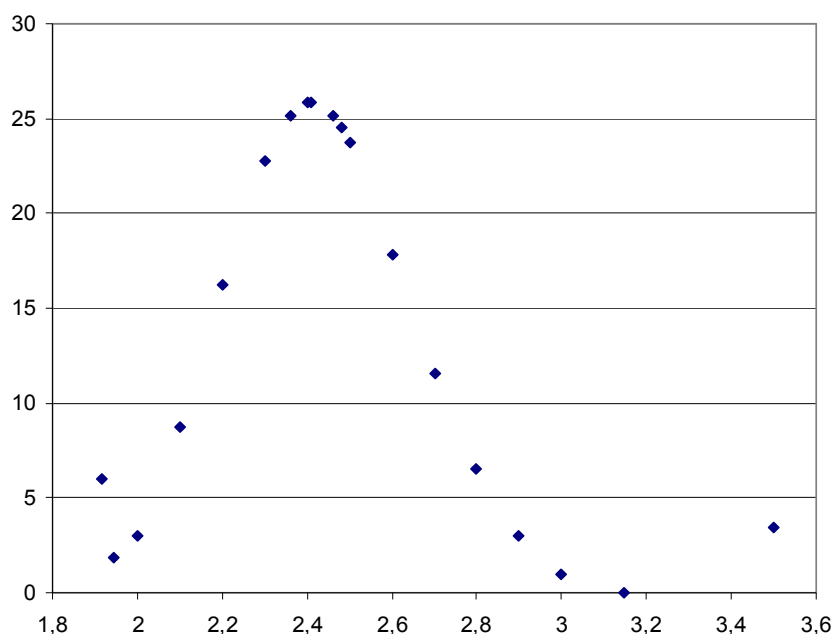


Р и с. 5.6. Структуры комплексов реакции $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$

Разность электронных энергий переходного состояния и реагентов (точнее – *комплекса реагентов*): 25.9 кДж/моль ("энергия активации" реакции; будем считать её равной величине центрального барьера).

Энергия активации обратной реакции (хлористый метил + бромид-ион): 24.0 кДж/моль.

Экспериментальное значение энергии активации бромэтана с хлоридом лития в ацетоне: 18 ккал/моль. Почему так велико отличие расчёта от эксперимента? Насколько велико различие энергии комплекса реагентов и изолированных реагентов и почему?



Р и с. 5.7. Зависимость энергии от координаты реакции $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$

Задание 5. Проведите самостоятельно расчёт данной реакции и подобных ей (реакция галогеналкана с галогенид-ионом) с учетом энергии корреляции. В качестве координаты реакции можно выбрать расстояние между атомом углерода и галогенид-ионом.

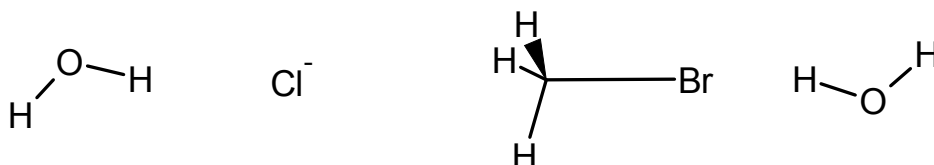
5.12. ПРИМЕР 2. РАСЧЁТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ S_N2 РЕАКЦИИ БРОММЕТАНА С АНИОНОМ ХЛОРА В ПРИСУТСТВИИ ДВУХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Цели расчёта: Определение влияния сольватации на результаты расчёта энергии активации. Изучение принципов построения геометрии сольватированной системы при исследовании поверхности потенциальной энергии.

Задачи расчёта:

- 1) построить график зависимости энергии от расстояния между ионом хлора и атомом углерода молекулы бромметана;
- 2) вычислить энергию активации реакции;
- 3) сравнить результаты расчёта гидратированной и негидратированной систем.

Комплекс реагентов можно представить в виде следующей схемы:



Аналогично предыдущему примеру, сначала проводят расчёт исходных реагентов, продуктов реакции и соответствующих комплексов (минимумов энергии) – оптимизируют их геометрии (RUNTYP = OPTIMIZE). Все расчёты обязательно нужно проводить в одном выбранном базисе и на одном и том же теоретическом уровне. Для возможности сравнения результатов с предыдущим примером будем проводить вычисления на уровне RHF/6-31G. Необходимо отметить, что уточнение энергетических параметров с использованием энергии нулевых колебаний и термодимических данных, получаемых при

расчёте гессиана (RUNTYP = HESSIAN), для уровня RHF/6-31G и исследуемой модели не приведет к лучшим результатам.

Изменяя координату, соответствующую расстоянию Cl–C, получают зависимость энергии от этого расстояния (табл. 5.6).

Таблица 5.6

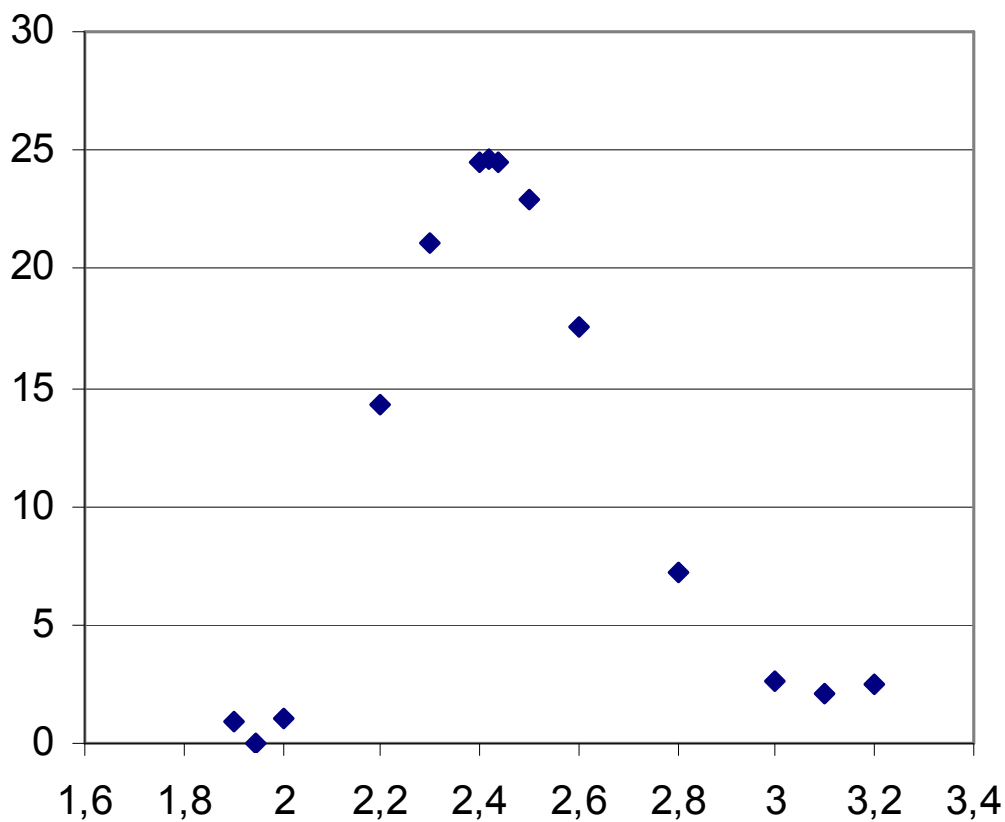
Зависимость энергии от координаты реакции $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$

№	Координата реакции (расстояние C–Cl), Å	Длина связи C–Br, Å	Энергия, а.е.	ΔE , кДж/моль
1	3.20	2.0731	-3220.9005838613	2,52
2	3.1010 min	2.0843	-3220,9007238100	2,16
3	3.00	2.0998	-3220.9005395213	2,64
4	2.80	2.1495	-3220.8987789453	7,26
5	2.60	2.2626	-3220.8948362268	17,61
6	2.50	2.3952	-3220.8927915851	22,98
7	2.44	2.50447	-3220.8921985374	24,54
8	2.4205 max	2.5419	-3220.8921570042	24,64
9	2.40	2.5789	-3220.8921998765	24,53
10	2.30	1.0627	-3220.8935132216	21,08
11	2.20	2.8969	-3220.8960894431	14,32
12	2.00	3.1282	-3220.9011499917	1,04
13	1.9463 min	3.1787	-3220,9015454701	0,00
14	1.90	3.2255	-3220.9011819946	0,95

Далее рассчитывают геометрию и энергию переходного комплекса. Вычисленную приблизительно геометрию переходного состояния используют для точного поиска седловой точки, для чего предварительно рассчитывают гессиан (аналогично предыдущему примеру). Полученная зависимость энергии от расстояния C–Cl представлена в табл. 5.6 и на рис. 5.8. Ход реакции можно представить также в виде схем (рис. 5.9).

Величина центрального барьера (энергия "активации") составляет 22.4 кДж/моль, что меньше соответствующей величины для реакции негидратированных реагентов (25.9 кДж/моль). Из табл. 5.7 видно, что гидратация даже одной молекулой воды уменьшает разность энергий реагентов (продуктов) и их комплекса. Отсюда можно сде-

лать вывод, что для расчёта энергии активации даже в минимальном базисе необходимо учитывать сольватационные эффекты.

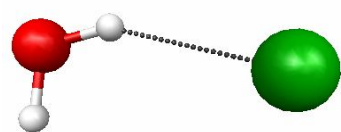


Р и с. 5.8. Зависимость энергии от координаты реакции $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$

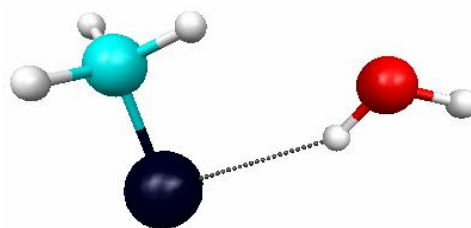
Таблица 5.7

Разность энергий реакций $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$ и $\text{CH}_3\text{Br} + \text{Cl}^-$

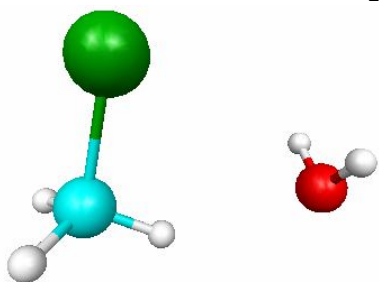
Частицы	Энергия, <i>a.e.</i>		Разность энергии комплекса и энергии реагентов/продуктов, <i>a.e.</i>
	Реагенты (продукты)	Комплекс реагентов (продуктов)	
$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{BrCH}_3 + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$	-3220,885323699	-3220,900723810	-0,0154001104
$\text{BrCH}_3 + \text{Cl}^-$	-3068,880630744	-3068,899488014	-0,0188572703
$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{ClCH}_3 + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Br}^-$	-3220,880411485	-3220,901545470	-0,0211339843
$\text{ClCH}_3 + \text{Br}^-$	-3068,876507942	-3068,898768605	-0,0222606625



-535,5345421736 *a.e.*



-2685,3507815260 *a.e.*

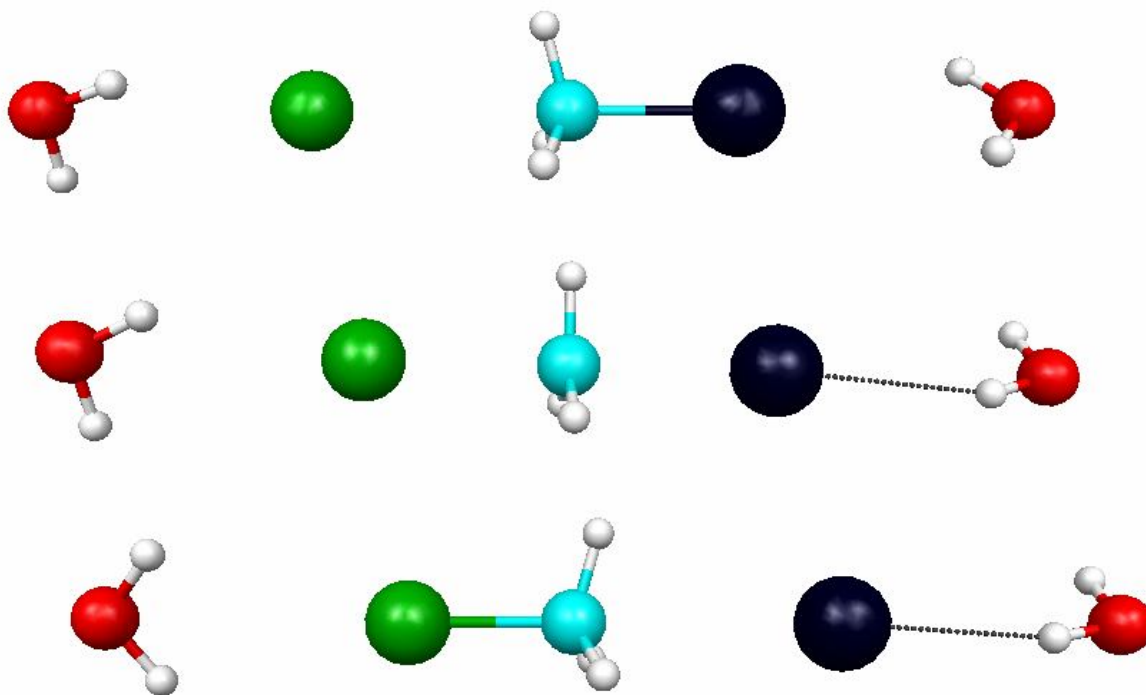


-575,0482347388 *a.e.*



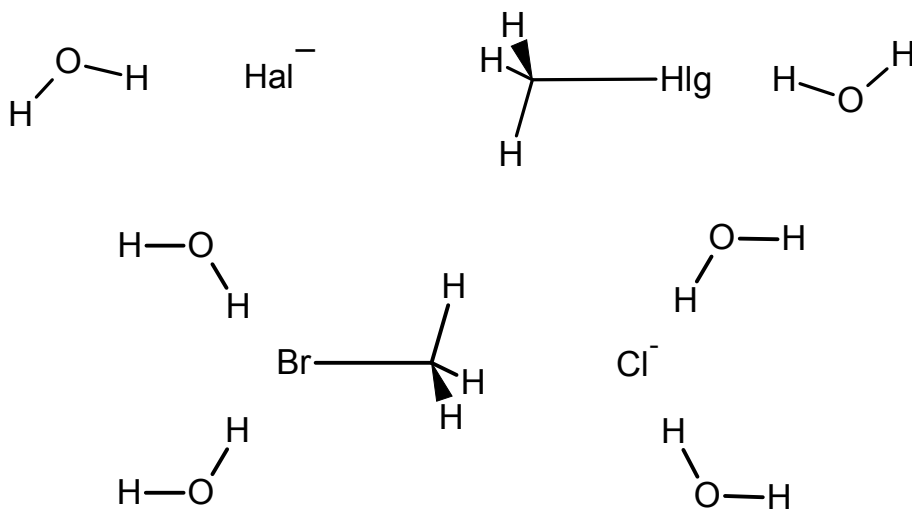
-2645,8321767470 *a.e.*

Р и с. 5.9. Структура исходных реагентов и продуктов реакции



Р и с. 5.10. Структура комплекса реагентов, переходного комплекса и комплекса реагентов реакции **$\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{Cl}^-$**

Задание 6. Проведите самостоятельно расчёт данной реакции и подобных ей (реакция галогеналкана с галогенид-ионом в присутствии молекул воды, метанола) с учетом энергии корреляции. В качестве координаты реакции можно выбрать расстояние между атомами углерода и галогенид-ионом, а в качестве комплекса реагентов – следующие структуры:



Совет. Для эффективной оптимизации геометрии можно фиксировать (с помощью команды *IFREEZ* в группе *\$STATPT*) некоторые углы, например, угол $Hlg-C-Hal$, который равен 180° , или лучше 179.9° .

6. ТЕМЫ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

1. Основные постулаты квантовой механики.
2. Математический аппарат квантовой механики.
3. Решение уравнения Шрёдингера для простейших случаев: движение частицы в одномерном "ящике" с бесконечно высокими стенками, гармонический осциллятор, движение частицы по кругу.
4. Строение водородоподобного атома.
5. Основные приближённые методы решения уравнения Шрёдингера: вариационный принцип и теория возмущений.
6. Электронное строение атома. Атомные термы.
7. Электронное строение гомоядерных двухатомных молекул. Атомные и молекулярные термы.

8. Электронное строение гетероядерных двухатомных молекул. Атомные и молекулярные термы.

9. Метод молекулярных орбиталей. Метод Хюккеля. Электронное строение молекул этилена и бутадиена. Расчёт индексов реакционной способности.

10. Метод Хюккеля. Электронное строение молекул бензола и нафталина. Правило Хюккеля.

11. Метод валентных схем. Теория резонанса. Энергия резонанса.

12. Электронное строение замещенных бензола и гетероароматических молекул: пиридин, фенол, анилин.

13. Электронное строение аллильного и бензильного радикалов.

14. Выбор базисных функций в методе молекулярных орбиталей. Влияние базисного набора на точность расчёта электронной структуры и геометрии молекулы.

15. Полуэмпирические методы квантовой химии: основные приближения и параметризация.

16. Границы применимости методов квантовой химии на примере расчётов различных молекул.

17. Корреляционные методы: КВ, теория возмущений Мёллера – Плессе, теория функционала плотности. Примеры вычисления энергии корреляции для простейших молекул.

7. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ (ДОПОЛНИТЕЛЬНО К ЗАДАНИЯМ 1-6)

1. Атомные термы основных состояний атомов.

1.1. Определите термы атома углерода, имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$.

1.2. Определите термы атома кислорода ($1s^2 2s^2 2p^4$).

1.3. Определите термы атома фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$).

1.4. Определите термы атома азота ($1s^2 2s^2 2p^3$).

1.5. Определите термы атома бора ($1s^2 2s^2 2p^1$).

1.6. Определите термы атома серы ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$).

1.7. Определите термы атома бериллия ($1s^2 2s^2$).

- 1.8. Определите термы атома лития ($1s^2 2s^1$).
- 1.9. Определите термы атома никеля ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$).
- 1.10. Определите термы атома железа ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$).
- 1.11. Определите термы атома титана ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$).
- 1.12. Определите термы атома скандия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$).
- 1.13. Определите термы атома алюминия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$).

2. Атомные термы возбуждённых состояний атомов.

- 2.1. Определите термы возбужденного атома углерода, имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$.
- 2.2. Определите термы возбужденного атома углерода ($1s^2 2s^1 2p^3$).
- 2.3. Определите термы возбужденного атома углерода ($1s^2 2s^0 2p^4$).
- 2.4. Определите термы возбужденного атома азота ($1s^2 2s^2 2p^2 3s^1$).
- 2.5. Определите термы возбужденного атома азота ($1s^2 2s^1 2p^4$).
- 2.6. Определите термы возбужденного атома серы ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^2$).
- 2.7. Определите термы возбужденного атома серы ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$).
- 2.8. Определите термы возбужденного атома серы ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$).
- 2.9. Определите термы возбужденного атома серы ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2 3d^3$).

3. Электронные диаграммы для двухатомных гомоядерных молекул.

- 3.1. Постройте электронную диаграмму молекулы O_2 .
- 3.2. Постройте электронную диаграмму молекулы N_2 .
- 3.3. Постройте электронную диаграмму молекулы F_2 .

4. Электронные диаграммы для двухатомных гетероядерных молекул.

- 4.1. Постройте электронную диаграмму молекулы CO.
- 4.2. Постройте электронную диаграмму молекулы NO.
- 4.3. Постройте электронную диаграмму молекулы HF.
- 4.4. Постройте электронную диаграмму молекулы LiF.

5. Рассчитайте электронную структуру следующих молекул методом Хюккеля:

антрацен, фенантрен, тетрацен и их аза-производные, этилен, бутадиен, бензол, циклобутадиен, циклопентадиенильный катион, циклооктатетраен, циклопентадиенильный анион, циклопропенильный катион, аллильный радикал, циклогептатриенильный катион, аллильный катион.

6. Рассчитайте электронную структуру следующих ароматических молекул одним из полуэмпирических методов:

антрацен, фенантрен, тетрацен и их аза-производные.

7. Рассчитайте электронную структуру следующих молекул неэмпирическим методом в базисе 6-31G(d) и сравните результаты полуэмпирических и неэмпирических расчётов:

антрацен, фенантрен, тетрацен и их аза-производные.

8. Рассчитайте электронную структуру следующих молекул неэмпирическим методом с максимально возможным учётом корреляционной энергии:

молекула воды, фтористого водорода, цианистого водорода.

8. ВОПРОСЫ К КОНТРОЛЬНЫМ РАБОТАМ

1. Постулаты квантовой механики.

1.1. В чем отличие классической механики от квантовой?

1.2. Каковы основные экспериментальные предпосылки возникновения квантовой механики?

1.3. Покажите, что оператор координаты не коммутирует с оператором импульса. Как это связано с принципом неопределенности Гейзенберга?

1.4. Каков физический смысл волновой функции? Перечислите свойства, которыми должна обладать волновая функция.

1.5. Каким представлениям классической физики противоречат опыты Франка и Герца, Штерна и Герлаха?

1.6. Что такое оператор? Приведите примеры операторов физических величин. Матричное представление оператора.

1.7. Какие экспериментальные подтверждения существования спина электрона вы знаете?

1.8. Почему спин электрона характеризуют скалярной величиной и одной из проекций?

1.9. Напишите выражение для среднего значения энергии.

1.10. Какими свойствами обладают операторы? Напишите выражение для среднего значения энергии.

2. Приближения, используемые при решении уравнения Шрёдингера.

2.1. Вариационный принцип. Покажите, что энергия пробной функции не меньше энергии точной волновой функции.

2.2. Напишите детерминант Слэйттера для молекулы водорода.

2.3. Приближение Борна-Оппенгеймера.

2.4. Покажите, что энергия пробной волновой функции больше или равна энергии точной волновой функции.

2.5. Напишите оператор Гамильтона для молекулярного иона водорода.

2.6. Адиабатическое приближение.

2.7. Составьте секулярное уравнение для молекулярного иона водорода. Выведите выражения для энергии и волновых функций.

2.8. Напишите оператор Гамильтона для атома гелия.

2.9. Каковы ограничения применимости адиабатического приближения?

2.10. Вариационный метод Ритца на примере молекулы водорода.

2.11. Напишите оператор Гамильтона для атома бериллия.

2.12. Напишите уравнение для энергии в приближении метода Хартри-Фока.

2.13. Вариационный принцип. Покажите, что энергия пробной функции не меньше энергии точной волновой функции.

2.14. Напишите оператор Гамильтона для молекулы гидрида лития.

2.15. Каков физический смысл кулоновского и обменного интегралов?

3. Неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии.

3.1. Основные приближения метода молекулярных орбиталей (МО ЛКАО).

3.2. Выбор базисных функций в методе МО. Базисные функции слэйтеровского типа (ФСТ) и функции гауссового типа (ФГТ).

3.3. Валентное приближение, π -электронное приближение.

3.4. Системы базисных функций, основанные на ФСТ. Одноэкспонентные (минимальные) и двухэкспонентные базисы ФСТ.

3.5. Нарисуйте иерархическую сводку основных приближений неэмпирической квантовой химии.

3.6. Понятия "дифференциального перекрывания", "двухатомного дифференциального перекрывания".

3.7. Системы базисных функций, основанные на ФСТ. Расширенные базисы ФСТ.

3.8. Хартри-фоковский предел. Какие виды электронной корреляции вы знаете?

3.9. Какие приближения лежат в основе методов ПДДП (NDDO) и МПДП (MNDO)?

3.10. Какие сгруппированные наборы гауссовых функций вы знаете?

3.11. Чем отличаются методы MNDO, AM1, PM3?

3.12. Что такое кулоновская корреляция, ферми-корреляция, радиальная и угловая корреляция?

3.13. Каковы границы применимости методов MNDO, AM1, PM3?

3.14. В каких случаях используют поляризационные и диффузные базисные функции?

3.15. Покажите применения графического метода Хюккеля на примере цикlopентадиенильного катиона, аниона и радикала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. 20. *Ширяев А.К.* Квантовая механика и квантовая химия: учебное пособие, 2-е издание. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 119 с.
2. 14. *Фок В.А.* Начала квантовой механики. 2-е изд. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
3. 1. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-нД: Феникс, 1997. – 560 с.
4. 3. *Степанов Н.Ф.* Квантовая механика и квантовая химия. – М: Мир, 2001. – 519 с.
5. 4. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, 2001. – 429 p.
6. 5. *Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф., Апостолова Е.С., Михайлюк А.И.* Лекции по квантовой химии. – РХТУ, 1998. – 350 с.
7. 13. *Степанов Н.Ф., Пупышев В.И.* Квантовая механика молекул и квантовая химия. – М: Из-во МГУ, 1991. – 379 с.
8. 17. *Слэтер Дж.* Электронная структура молекул. – М: Мир, 1965. – 586 с.
9. 18. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия. – М: Мир, 1967. – 379 с.
10. 19. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах: Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
11. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбит. – М: МИР, 1983. – 461 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица П1.1

Характеристики некоторых газообразных молекул

№	Соединение, μ , D*	Длины связей, Å; углы, град.	$\Delta_f H$, ** кДж/моль	Энергия** иониз., Эв
1	H ₂ O 1.8546	OH 0.960; HOH 104.51	-241.8	12.6206
2	H ₂ O ₂ 1.573	OO 1.475; OH 0.950; HOO 94.8; α 119.8 ***	-136.3	10.58
3	H ₂ S 0.97833	SH 1.336; HSH 92.12	20.6	10.457
4	PH ₃	PH 1.420; HPH 93.35	5.47	9.869
5	HF 1.826178	HF 0.917	-273.3	16.044
6	HCl 1.1086	HCl 1.275	-92.3	12.749
7	HOCl 1.3	OCl 1.690; OH 0.975; HOCl 102.5	-78.7	11.12
8	CH ₃ F 1.858	CH 1.095; CF 1.382; HCH 110.45	-236.20	12.47
9	CH ₂ F ₂ 1.9785	CH 1.093; CF 1.357; HCH 113.7; FCF 108.3	-452.3	12.71
10	CHF ₃ 1.6515	CH 1.098; CF 1.332; FCF 108.8	-697.5	13.86
11	CH ₃ Cl 1.89630	CH 1.090; CCl 1.785; HCH 110.8	-81.9	11.22
12	CH ₂ Cl ₂ 1.60	CH 1.087; CCl 1.765; HCH 111.5; ClCCl 112.0	-95.4	11.32
13	CHCl ₃ 1.04	CH 1.100; CCl 1.758; ClCCl 111.3	-102.7	11.37
14	CH ₄	CH 1.087; HCH 109.5	-74.6	12.61
15	H ₃ C–CH ₃	CC 1.535; CH 1.094; CCH 111.17	-84.0	11.52
16	H ₂ C=CH ₂	CC 1.339; CH 1.087; CCH 121.3; HCH 117	52.4	10.51
17	HC≡CH	CC 1.203; CH 1.060; CCH 180	227.4	11.40
18	CH ₃ CH ₂ CH ₃	CC 1.532; CH 1.094; CCH 111.2; CCC 112.5	-104.7	10.94

№	Соедин-е, μ , D^*	Длины связей, Å; углы, град.	$\Delta_f H$, ** кДж/моль	Энергия** иониз., Эв
19	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$C=C \approx 1.34$; $=CH \approx 1.09$; $C=CH \approx 121$; $HCH \approx 117$; $C-CH \approx 111$	20.41	9.73
20	$(\text{CH}_2)_3$ Циклопропан	CC 1.515	39.30	9.86
21	CH_3OH 1.70	CO 1.421; CH 1.094; OH 0.963; HCH 108.5; COH 108	-201.0	10.85
22	CH_2O 2.332	CH 1.116; CO 1.208; HCH 116.5	-108.6	10.88
23	HCOOH 1.35	$C=O$ 1.220; CH 1.110; CO 1.360; OH 0.90; HCO 123; OCO 123; COH 107	-425.6	11.33
24	$\text{C}=\text{O}$ 0.10980	CO 1.130	-110.5	14.014
25	CO_2	CO 1.160; OCO 180	-393.5	13.777
26	NH_3 1.4718	NH 1.012; HNH 106.7	-45.9	10.07
27	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, гош-, 1.75	NN 1.449; NH 1.021; NNH 112; HNH 106.6; α 91	-95.4	8.1
28	$\text{H}-\text{CN}$ 2.8331	CH 1.065; CN 1.153; HCN 180	135.1	13.60
29	CH_3NH_2 1.31	CN 1.470; NH 1.010; HNH 106	-22.5	9.0
30	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 1.01	CN 1.482; NH 1.01; CNC 107	-18.8	8.2
31	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 0.61	CN 1.470; CNC 109	-23.8	7.8
32	N_2O 0.16083	NN 1.128; NO 1.184; NNO 180	82.05	12.89
33	NO 0.15872	NO 1.150	90.29	9.264
34	NO_2 0.316	NO 1.193; ONO 134.1	33.10	9.586
35	CH_2N_2 Диазометан 1.50	CH 1.080; CN 1.300; NN 1.140; HCH 126	215	8.999
36	NH_2CN Цианамид 4.32	CN 1.315; $C\equiv N$ 1.152; NH 0.899; CNH 123.5; HNH 116.9; NCN 178.11	58.8	10.4
37	$E\text{-HNO}_2$ 1.855	OH 0.958; $N-O$ 1.432; $N=O$ 1.170; ONO 110.7; NOH 102.1	-79.5	11.3

№	Соедин-е, μ , D*	Длины связей, Å; углы, град.	$\Delta_f H$, ** кДж/моль	Энергия** иониз., Эв
38	Z-HNO ₂ 1.423	OH 0.980; N-O 1.390; N=O 1.190; ONO 114; NOH 104	-79.5	11.3
39	NH ₂ OH	NH 1.020; NO 1.453; OH 0.962; HNH 107; HON 101.4; HNO 103.3	-115	10.00
40	HN ₃ 1.70	N ¹ N ² 1.240; N ² N ³ 1.130; NH 0.980; N ¹ N ² N ³ 180; HN¹N² 112	294	10.72
41	CH ₃ ONO цис-/транс	CO ≈ 1.42; CH ≈ 1.09; HCH ≈ 108	-65.4	10.44
42	CH ₃ NO ₂	CN 1.478; NO ¹ 1.222; NO ² 1.217; CH 0.980; CNO 117.8; ONO 124.2; NCH 111	-81.1	11.08
43	H ₃ O ⁺	OH 0.950; HOH 109		
44	NH ₄ ⁺	NH 1.017; HNH 109.5	-132.5	
45	H ₃ S ⁺	SH 1.350; HSH 96		
46	NH ₂ ⁻	NH 1.030; HNH 104		
47	·CH ₃	CH ≈ 1.060; HCH 120	-146.6	9.84
48	·CCl ₃	CCl 1.740; ClCCl 109.5	79.5	8.11
49	CH ₂ [*] триплет	CH 1.030; HCH 180	386	10.4
50	CH ₂ [*] синглет	CH 1.120; HCH 103	386	10.4
51	CF ₂ 0.46	CF 1.300; FCF 105	-182.0	11.44

* μ , D – Дипольный момент, Дебай

** База данных NIST, <https://webbook.nist.gov/chemistry/ie-ser/>

*** Угол α – угол между плоскостями, в которых лежат три атома. Для H₂O₂ – угол между плоскостями HOO и OOH, для N₂H₄ – между H₂N и NH₂.

Таблица П1.2

Стандартные энтальпии образования газообразных атомов

АТОМ	H	C	N	O	P
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	217.998	716.68	472.68	249.18	316.5

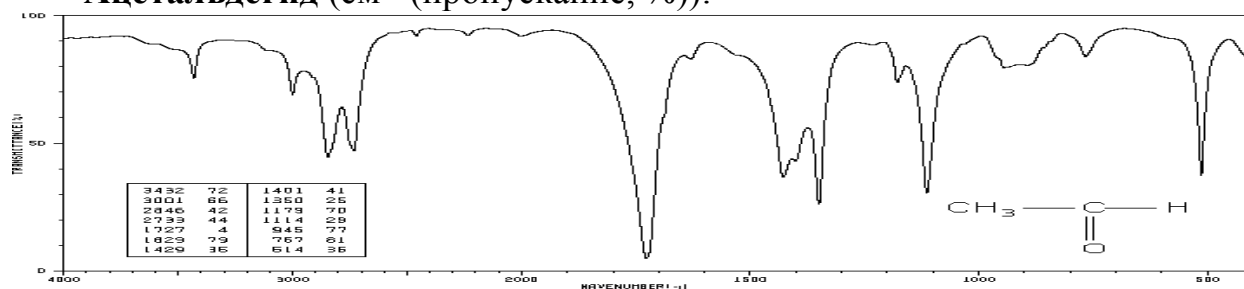
АТОМ	S	F	Cl	Br	I
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	277.17	79.38	121.301	111.87	106.76

$$1 \text{ a.e. (Hartree)} = 27.212 \text{ эВ} = 627.51 \text{ ккал/моль} = 2625.5 \text{ кДж/моль}$$

Приложение 2

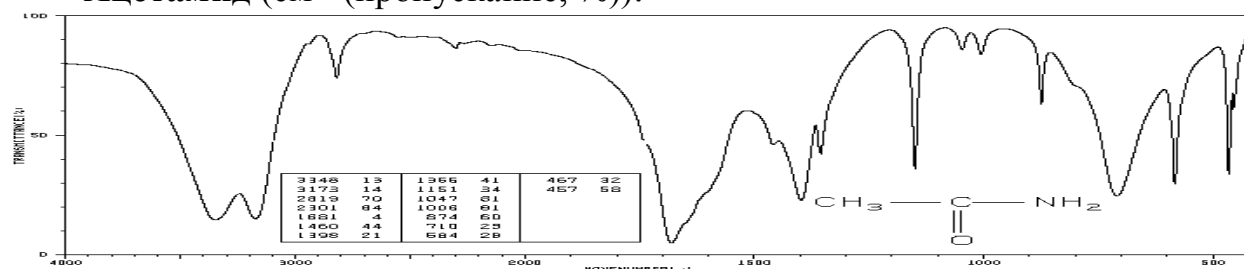
Инфракрасные спектры некоторых соединений

Ацетальдегид (см^{-1} (пропускание, %)):



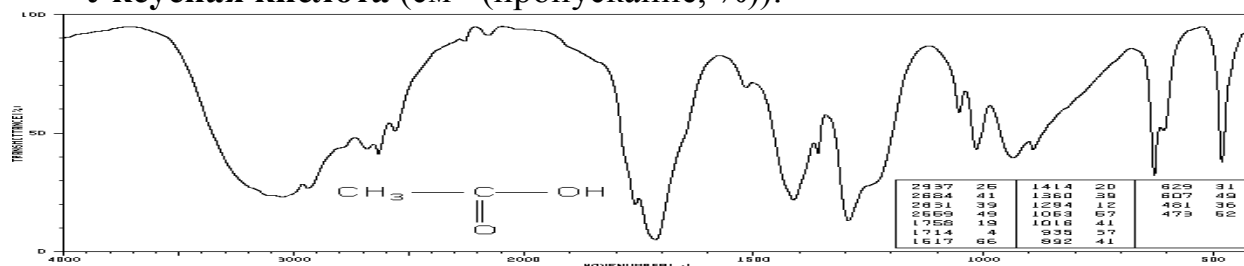
3432 (72), 3001 (66), 2846 (42), 2733 (44), 1727 (4), 1629 (79), 1429 (36),
1401 (41), 1350 (25), 1179 (70), 1114 (29), 945 (77), 757 (61), 614 (36)

Ацетамид (см^{-1} (пропускание, %)):



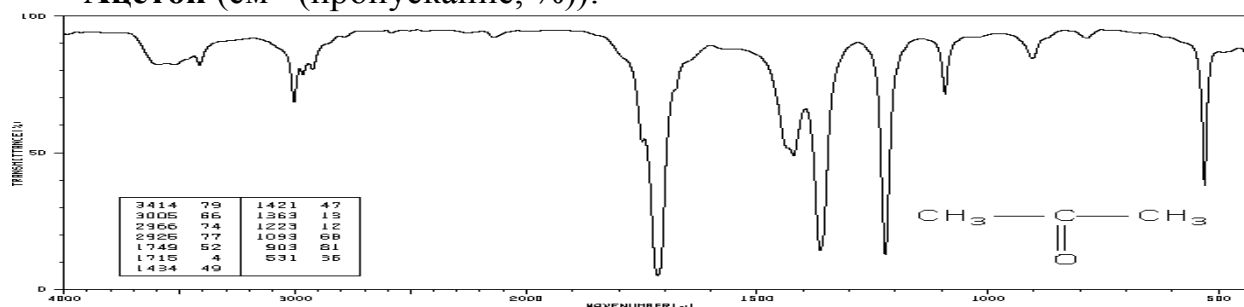
3348 (13), 3173 (14), 2819 (70), 2301 (84), 1681 (4), 1460 (44), 1398 (21),
1366 (41), 1151 (34), 1047 (81), 874 (60), 710 (25), 684 (28), 467 (32), 457 (58)

Уксусная кислота (см^{-1} (пропускание, %)):



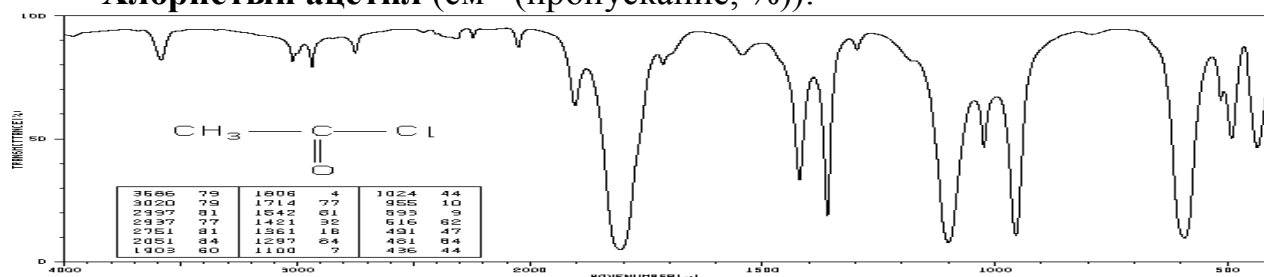
2937 (26), 2684 (41), 2631 (39), 2559 (49), 1758 (19), 1714 (4), 1617 (66),
1414 (20), 1360 (39), 1294 (12), 1063 (67), 1016 (41), 935 (37), 892 (41),
629 (31), 607 (49), 481 (36), 473 (62)

Ацетон (см^{-1} (пропускание, %)):



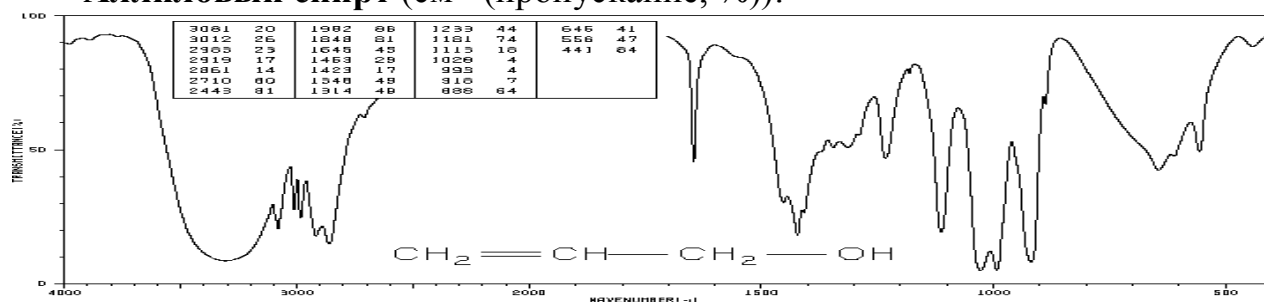
3414 (79), 3005 (66), 2966 (74), 2926 (77), 1749 (52), 1715 (4), 1434 (49),
1421 (47), 1363 (13), 1223 (12), 1093 (68), 903 (81), 531 (36)

Хлористый ацетил (см⁻¹ (пропускание, %)):



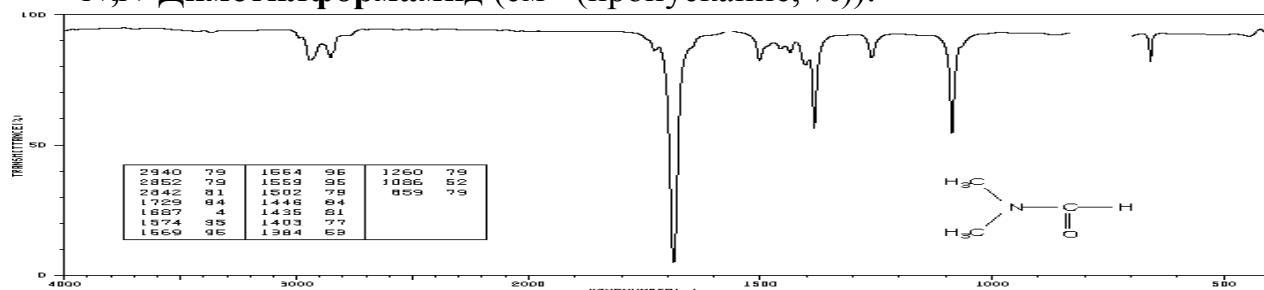
3586 (79), 3020 (79), 2997 (81), 2937 (77), 2751 (81), 2051 (84), 1903 (60), 1806 (4), 1714 (77), 1542 (81), 1421 (32), 1297 (84), 1100 (7), 1024 (44), 955 (10), 593 (9), 516 (62), 491 (47), 481 (64), 436 (44)

Аллиловый спирт (см⁻¹ (пропускание, %)):



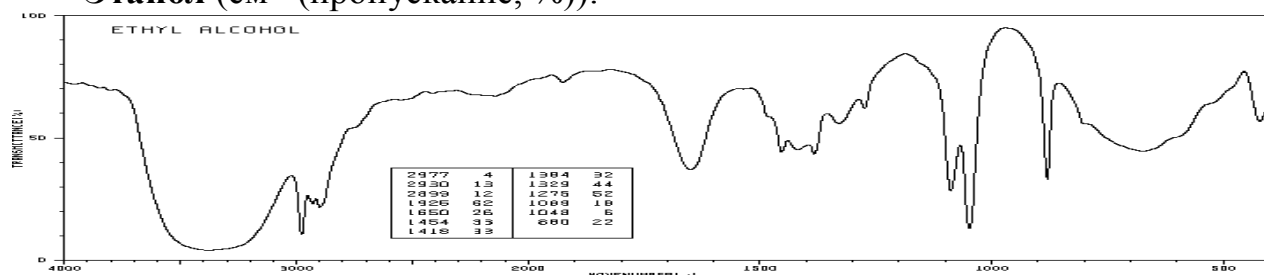
3081 (20), 3012 (26), 2983 (23), 2919 (17), 2861 (14), 2710 (60), 2443 (81), 1982 (86), 1848 (81), 1645 (45), 1423 (17), 1346 (49), 1314 (49), 1233 (44), 1181 (74), 1115 (18), 1028 (4), 993 (4), 918 (7), 888 (64), 646 (41), 556 (47), 441 (84)

N,N-Диметилформамид (см⁻¹ (пропускание, %)):



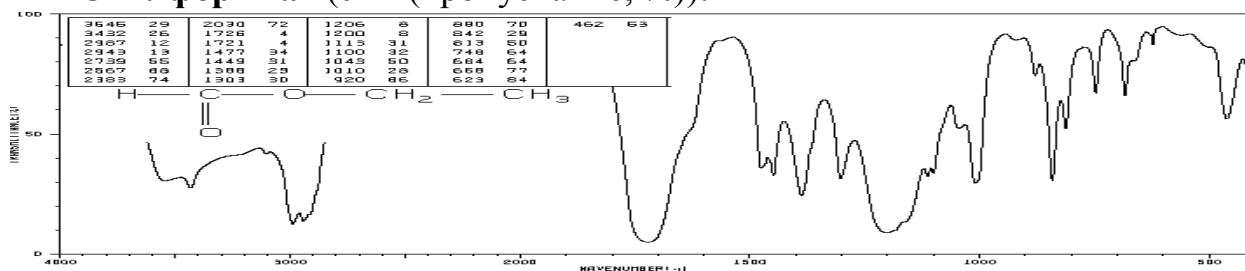
2940 (79), 2852 (79), 2842 (81), 1729 (84), 1687 (4), 1574 (95), 1569 (95), 1554 (95), 1559 (95), 1502 (79), 1446 (84), 1435 (81), 1403 (77), 1384 (53), 1260 (79), 1086 (52), 859 (79)

Этанол (см⁻¹ (пропускание, %)):



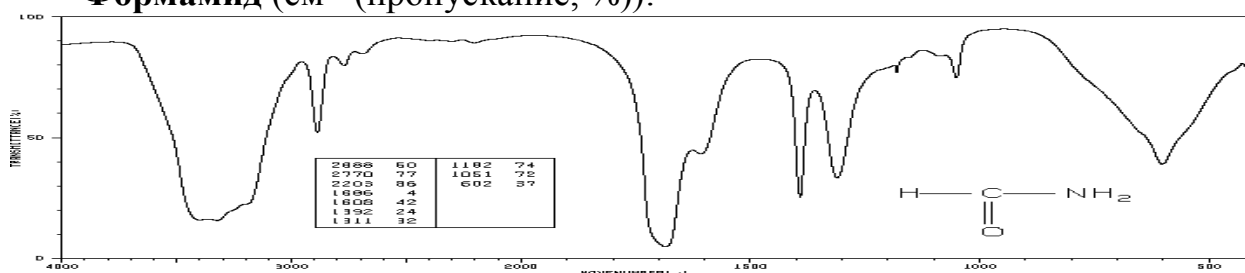
3400-3300 (3), 2977 (4), 2930 (13), 2899 (12), 1925 (62), 1650 (26), 1454 (36), 1418 (38), 1384 (32), 1329 (44), 1275 (52), 1089 (18), 1048 (6), 880 (22)

Этилформиат (см⁻¹ (пропускание, %)):



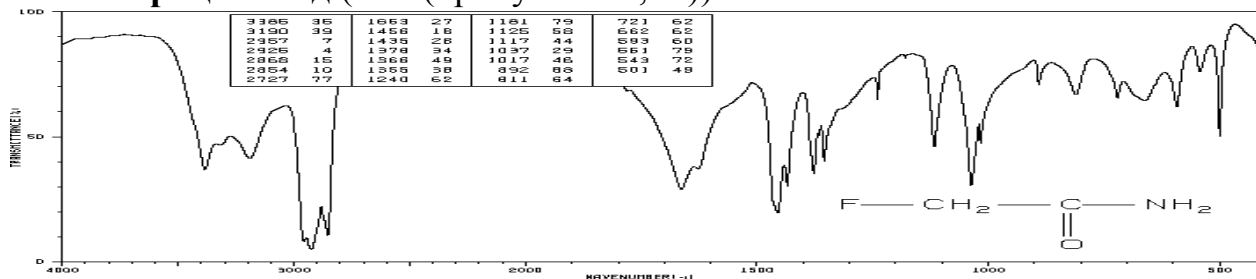
3646 (29), 3432 (26), 2987 (12), 2943 (13), 2739 (55), 2567 (66), 2383 (74), 2030 (72), 1726 (4), 1721 (4), 1477 (34), 1449 (31), 1388 (29), 1303 (30), 1206 (8), 1200 (8), 1118 (31), 1100 (32), 1043 (50), 1010 (28), 920 (86), 880 (70), 842 (29), 813 (50), 748 (64), 684 (64), 658 (77), 623 (84), 462 (53)

Формаид (см⁻¹ (пропускание, %)):



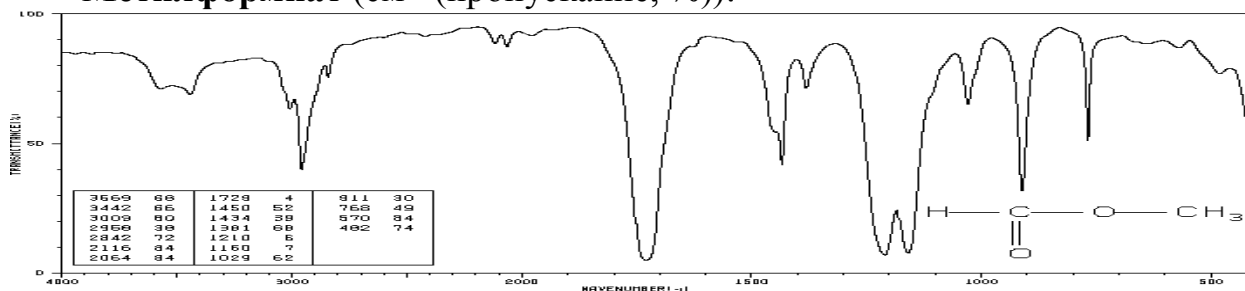
2888 (60), 2770 (77), 2203 (86), 1686 (4), 1608 (42), 1392 (24), 1311 (32), 1182 (74), 1051 (72), 602 (37)

Фторацетамид (см⁻¹ (пропускание, %)):



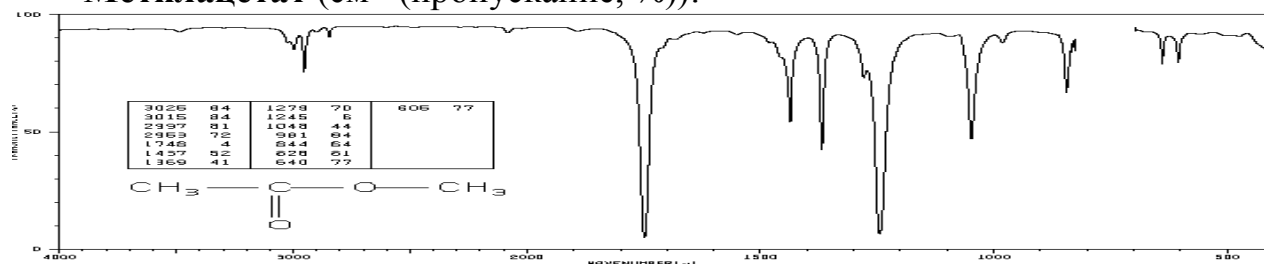
3386 (35), 3190 (39), 2957 (7), 2926 (4), 2868 (15), 2854 (10), 2727 (77), 1653 (27), 1456 (18), 1435 (26), 1378 (34), 1366 (49), 1355 (38), 1240 (62), 1181 (79), 1125 (58), 1117 (44), 1037 (29), 1017 (46), 892 (86), 811 (64), 721 (62), 662 (62), 593 (60), 561 (79), 543 (72), 501 (49)

Метилформиат (см⁻¹ (пропускание, %)):



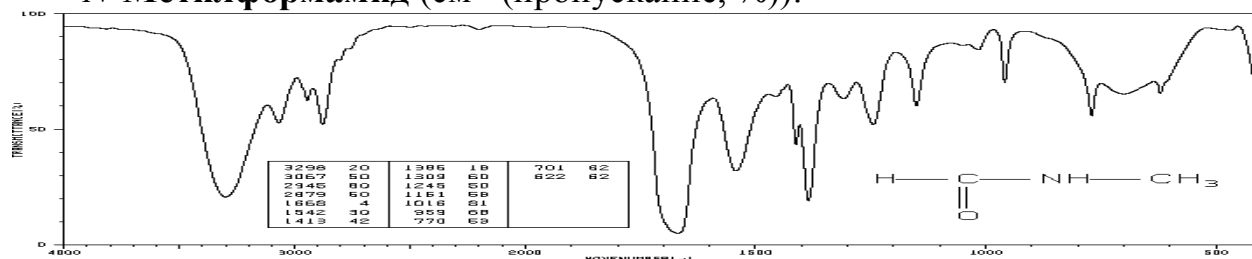
3569 (68), 3442 (66), 3009 (80), 2968 (38), 2842 (72), 2116 (84), 2064 (84), 1729 (4), 1450 (52), 1434 (39), 1381 (68), 1210 (6), 1160 (7), 1029 (62), 911 (30), 768 (49), 570 (84), 482 (74)

Метилацетат (см⁻¹ (пропускание, %)):



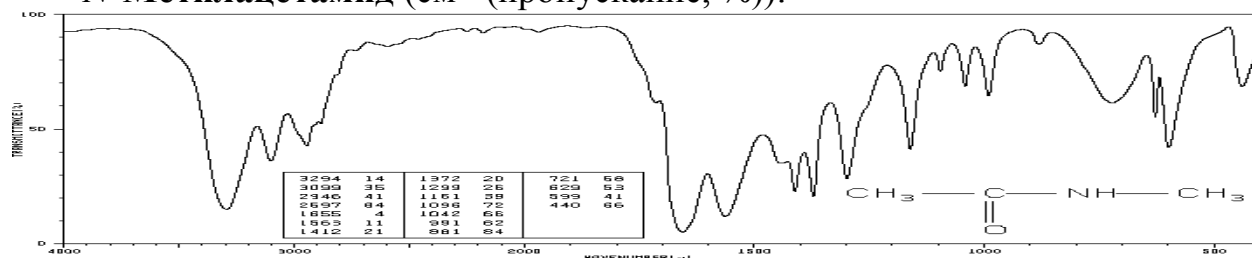
3025 (84), 3015 (84), 2997 (81), 2963 (72), 1748 (4), 1437 (52), 1369 (41), 1279 (70), 1245 (6), 1048 (44), 981 (84), 844 (64), 828 (81), 640 (77), 605 (77)

N-Метилформамид (см⁻¹ (пропускание, %)):



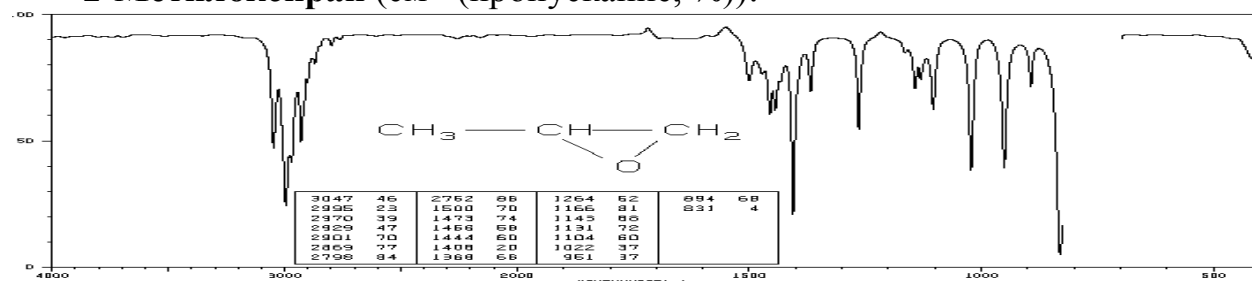
3298 (20), 3067 (50), 2945 (80), 2879 (60), 1668 (4), 1542 (30), 1413 (42), 1386 (18), 1309 (60), 1245 (50), 1161 (58), 1016 (81), 959 (68), 770 (53), 701 (62), 662 (62)

N-Метилацетамид (см⁻¹ (пропускание, %)):



3294 (14), 3099 (35), 2946 (41), 2697 (84), 1655 (4), 1563 (11), 1412 (21), 1372 (20), 1299 (26), 1161 (29), 1096 (72), 1042 (68), 991 (62), 881 (84), 721 (58), 629 (53), 599 (41), 440 (66)

2-Метилоксиран (см⁻¹ (пропускание, %)):



3047 (46), 2995 (23), 2970 (39), 2929 (47), 2901 (70), 2869 (77), 2798 (84), 2752 (86), 1500 (70), 1473 (74), 1466 (58), 1444 (60), 1408 (20), 1368 (68), 1264 (52), 1166 (81), 1143 (86), 1131 (72), 1104 (60), 1022 (37), 894 (68), 831 (4)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Постулаты квантовой механики	4
2. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода	7
3. Решение молекулярного уравнения Шрёдингера	13
3.1. Вариационный метод	16
3.2. Метод Хартри-Фока	19
3.3. Выбор базисного набора, уравнения Рутаана-Холла	32
3.4. Ограниченный и неограниченный методы Хартри-Фока	38
3.5. Корреляционные методы	39
3.6. Базисные наборы	48
3.7. Классификация базисных наборов	49
3.8. Контрактированные (сжатые) базисные наборы	52
3.9. Анализ волновой функции	60
3.10. Анализ заселённости на основе электростатического потенциала	62
3.11. Анализ заселённости на основе собственно волновой функции	63
3.12. Локализованные орбитали	65
3.13. Примеры: метан и вода	67
3.14. Полуэмпирические методы	69
4. Теория функционала плотности (<i>Density Functional Theory</i>)	75
4.1. Типы функционалов – LDA, GGA и гибридные	77
4.2. Преимущества и недостатки методов <i>ТФП</i>	79
5. Выполнение расчётов с помощью программы GAMESS	80
5.1. Общая характеристика программы GAMESS	81
5.2. Подготовка исходных данных	83
5.3. Оптимизация геометрии молекулы	89
5.4. Работа №1. Неэмпирический квантово-химический расчёт молекулы	93
5.5. Пример отчета. Неэмпирический квантово-химический расчёт молекулы CHCl_3	96
5.6. Работа №2. Расчёт гессиана и инфракрасного спектра молекулы	102
5.7. Пример. Расчёт ИК-спектра молекулы формальдегида	103
5.8. Работа №3. Расчёт барьеров вращения	105
5.9. Пример. Вычисление барьера вращения относительно двойной связи 2-бутена	106
5.10. Работа №4. Расчёт энергии активации реакции	106
5.11. Пример 1. Расчёт энергии активации $\text{S}_{\text{N}}2$ реакции бромметана с анионом хлора	111
5.12. Пример 2. Расчёт энергии активации $\text{S}_{\text{N}}2$ реакции бромметана с анионом хлора в присутствии двух молекул воды	116
6. Темы практических занятий	120
7. Задания для самостоятельной работы студентов (дополнительно к заданиям 1-6)	121
8. Вопросы к контрольным работам	123
Библиографический список	126
Приложения	127

Учебное издание

ШИРЯЕВ Андрей Константинович

Квантовая химия

Редактор *Г.В. Загребина*
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*
Выпускающий редактор *Н.В. Беганова*

Подписано в печать 12.01.20.
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. п. л. 6,97. Уч.-изд. л. 6,94.
Тираж 50 экз. Рег.№ 428/09.

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8