А.К. ШИРЯЕВ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Самара Самарский государственный технический университет 2010 Level .

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

"САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

Кафедра органической химии

А. К. ШИРЯЕВ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Самара Самарский государственный технический университет 2010 Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 539.19.01 Рецензент: доктор хим. наук В.А. Блатов Ширяев А.К. Ш Квантовая механика и квантовая химия: учеб.-метод. пособие /

А.К. Ширяев. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 119 с.: ил.

ISBN 5-7964-

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

Предназначается для студентов и аспирантов химических и химикотехнологических специальностей.

УДК 539.19.01

ISBN 5-7964-

© А.К. Ширяев, 2010
 © Самарский государственный технический университет, 2010

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 понятия кванта Планком, принципа неопределенности Гейзенбергом, построение Бором модели атома в итоге привели к созданию новой науки – квантовой механики.

Квантовая механика теоретически обосновала основные химические представления и закономерности, включая периодический закон Д.И. Менделеева. Развитие квантовой механики привело к созданию компьютерных расчетных методов, точность которых превышает экспериментальную для простейших систем. Квантовая химия использует эти методы для теоретического исследования химических частиц и их превращений. В результате квантовых расчетов можно получить геометрическое строение молекулы и относительные энергии ее возможных изомеров, 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 расчеты все чаще используются химиками-исследователями, поэтому целью данного пособия является развитие навыков самостоятельного проведения расчетов, для чего изложение основных понятий квантовой химии объединено с примерами расчетов и расчетными и учебными заданиями.

1. ОСНОВНЫЕ ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Полное описание состояния классической физической системы осуществляется заданием уравнений движения и начальных значений координат и скоростей. Используя эти данные, всегда можно полностью определить поведение системы во времени. Начальные значения координат и скоростей необходимо измерить, и здесь возникает коренное различие между классической и квантовой механикой. Классическая механика допускает возможность неограниченного уточнения любого измерения. В квантовой механике измерение какого-либо свойства микрочастицы неизбежно вызывает изменение ее состояния. Эта особенность описания микрочастиц сформулирована Гейзенбергом в принципе неопределенности ($\Delta x \cdot \Delta p_x \ge h$, $\Delta y \cdot \Delta p_y \ge h$, $\Delta z \cdot \Delta p_z$ $\geq h$, $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ и пр.): нельзя со сколь угодно высокой точностью одновременно измерить координату и импульс микрочастицы, а также, например, измерить изменение энергии и момент времени, когда это изменение произошло. Другими словами, локализация частицы в какой-либо малой области пространства требует физических условий, неблагоприятных для измерения ее количества движения; и наоборот, условия, необходимые для точного измерения количества движения частицы, исключают возможность локализации ее в достаточно малой области пространства. Уточнение одной из физических величин всегда увеличивает неопределенность другой. В результате описание микрообъектов осуществляется меньшим числом величин, т.е. является менее подробным. Поэтому квантовая механика не может делать строго определенных предсказаний относительно будущего поведения микрообъекта. Ее задача состоит лишь в определении вероятности получения того или иного результата при измерении. Для описания системы частиц в квантовой механике используется некая волновая функция, свойства которой отражены в следующих постулатах.

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

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

существовать интеграл -~

– функция должна быть нормированной, т.е. этот интеграл должен быть равен единице: $\int_{0}^{+\infty} |\Psi(q)|^2 dq = 1.$

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 всякая функция вида $\Psi = c_1 \Psi_1(q) + c_2 \Psi_2(q)$ описывает такое состояние, в котором измерение дает либо результат X_1 , либо X_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* операторного уравнения $\hat{G} \Psi = g \Psi$.

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

$$\hat{H}\Psi = E\Psi; \tag{1.1}$$

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 измерения какойлибо динамической переменной *g* системы, находящейся в состоянии Ψ , то на основании результатов этих измерений можно определить ее среднюю величину. Эта средняя величина вычисляется по формуле

$$\overline{g} = \frac{\int \Psi * \hat{G} \Psi dq}{\int \Psi * \Psi dq} = \frac{\langle \Psi * | \hat{G} | \Psi \rangle}{\langle \Psi * | \Psi \rangle}; \qquad (1.2)$$

где $\Psi^* - \phi$ ункция, комплексно сопряженная функции Ψ .

2. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ АТОМА ВОДОРОДА

Оператор Гамильтона состоит из двух частей – оператора кинетической энергии (\hat{T}) и оператора потенциальной энергии (\hat{V}) . Первый представляет собой оператор Лапласа (в атомных единицах), второй в случае атома водорода выражается в соответствии с законом Кулона в виде 1/r (также в атомных единицах):

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

Так как атом водорода обладает сферической симметрией, то для решения уравнения необходимо перейти к сферическим координатам (рис. 2.1):

$$x = r \sin \theta \cos \varphi;$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi;$$

$$z = r \cos \theta;$$

$$0 \le r < \infty; 0 \le \theta \le \pi; 0 \le \varphi \le 2\pi.$$

Рис. 2.1. Связь сферических координат с декартовыми

При решении уравнения Шрёдингера (1.1) в сферических координатах переменные (r, θ , φ) легко разделяются, что приводит к следующим функциям для атома водорода:

$$\Psi_{nlm} = N \cdot R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (2.2)$$

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

Радиальная часть функции имеет вид

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

где $L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right)$ – присоединенный полином Лагерра степени (*n*+*l*), по-

рядка (2*l*+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 $\Phi(\varphi)$:

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

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, ...; l = 0, 1, 2, ..., (n-1); |m| = 0, 1, 2, ..., l):

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

Число *п* 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. В конкретном физическом эксперименте такая ось задаётся направлением электрического или магнитного поля.

Функции с главным квантовым числом до 2 для атома водорода представлены в табл. 2.1, а для водородоподобного атома – в табл. 2.2.

Таблица 2.1

Функции (орбитали) атома водорода ($\rho = r / a_0$, где a_0 – боровский радиус)

Таблица 2.2

Функции водородоподобного атома ($\rho = z r / a_0$, где z – заряд ядра)

| n l m | Обозначение | Ψ_{nlm} |
|-------|-----------------|---|
| 100 | 1s | $\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho}$ |
| 200 | 2s | $\Psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) \cdot e^{-\rho/2}$ |
| 210 | 2p _z | $\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \cdot \cos\theta$ |
| 211 | 2py | $\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \cdot (\sin\theta) \cdot e^{i\varphi}$ |
| 2 1-1 | 2p _z | $\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} \rho \cdot e^{-\rho/2} \cdot (\sin\theta) \cdot e^{-i\varphi}$ |

Радиальные части *s*- и *p*-функций можно представить в виде следующих графиков (рис. 2.2).



Р и с. 2.2. Радиальные функции водородоподобного атома

3. РЕШЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

Для того чтобы вычислить свойства системы из нескольких частиц, 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*. Неэмпирические методы включают различные приближения, определяющие соответствующий теоретический уровень, который характеризуется: 1) размером базиса; 2) степенью учета корреляционной энергии. Основными приближениями являются: пренебрежение релятивистскими поправками, приближение Борна-Оппенгеймера, одноэлектронное приближение (метод Хартри-Фока, или метод самосогласованного поля), вариационный принцип, корреляционные методы (конфигурационное взаимодействие, теория возмущений, метод связанных кластеров).

Пренебрежение релятивистскими эффектами оправдано для элементов первых трех 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.

Приближение Борна-Оппенгеймера. В отличие от атомов, молекула представляет собой систему нескольких ядер и нескольких электронов. Ядра имеют существенно бо́льшую 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 координаты ядер являются параметрами для электронной функции. В этом физический смысл приближения Борна-Оппенгеймера.

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 двухмерную функцию (рис. 3.1; каждой точке кривой соответствует решение электронного уравнения Шрёдингера).

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

10



Рис. 3.1. Зависимость энергии от расстояния между ядрами (кривая диссоциации) для молекулы водорода

Приближение Борна-Оппегеймера обычно является достаточно хорошим приближением. Но оно неприменимо, если два или более решений электронного уравнения Шрёдингера близки друг к другу по энергиям. Это можно показать на примере разрыва связи в молекуле LiF (рис. 3.2). В районе равновесного межатомного расстояния молекула сильно полярна 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 ПРИНЦИП

Решением дифференциального уравнения Шрёдингера является волновая функция, и для ее поиска используется вариационный принцип, основанный на следующей теореме:

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

$$\overline{E} = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr \ge \int \Psi_1^* \hat{H} \Psi_1 dr = E_1$$
(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:

$$\Psi = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i. \tag{3.1.2}$$

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

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

Если функция Ѱ нормирована, то

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

Отсюда следует, что

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left| c_i^* c_i \right| = \sum_{i=1}^{\infty} \left| c_i \right|^2 = 1.$$
(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* действительными):

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

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

получаем:

$$\overline{E} = \sum_{i} c_i c_i E_i = \sum_{i} c_i^2 E_i.$$
(3.1.8)

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

$$\overline{E} - E_1 = \sum_i c_i^2 (E_i - E_1) \ge 0.$$
(3.1.9)

Действительно, выражение под знаком суммы всегда положительно или равно нулю, т.к. $c_i^2 \ge 0$ 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.

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

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$$
, $i = 1, 2, 3, ...$ (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. При этом число этих функций *конечно* и равно *n*, а сами функции *не являются ортонормированными*:

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

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):

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dr}{\int \Psi \Psi dr} = \frac{\sum_{i} \sum_{j} c_i c_j \int \varphi_i \hat{H} \varphi_j dr}{\sum_{i} \sum_{j} c_i c_j \int \varphi_i \varphi_j dr} = \frac{\sum_{i} \sum_{j} c_i c_j H_{ij}}{\sum_{i} \sum_{j} c_i c_j S_{ij}}, \qquad (3.1.12)$$

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 и продифференцируем его по коэффициентам c_i :

$$\sum_{i} \sum_{j} c_{i} c_{j} H_{ij} - E \sum_{i} \sum_{j} c_{i} c_{j} S_{ij} = 0; \qquad (3.1.13)$$

$$\sum_{j} c_{j} H_{ij} - \frac{\partial E}{\partial c_{i}} \sum_{i} \sum_{j} c_{i} c_{j} S_{ij} - E \sum_{j} c_{j} S_{ij} = 0.$$
(3.1.14)

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

$$\sum_{j} c_{j} H_{ij} - E \sum_{j} c_{j} S_{ij} = 0, \qquad (3.1.15)$$

ИЛИ

$$\sum_{j} c_{j} (H_{ij} - ES_{ij}) = 0.$$
 (3.1.16)

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

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

Уравнения (3.1.16) называются секулярными, или вековыми. При решении системы уравнений (3.1.16) находят корни $E_1, E_2, ..., E_n$. Наименьший корень соответствует энергии основного состояния, остальные – энергиям возбуждённых состояний. Для нахождения функции основного состояния необходимо подставить в систему уравнений найденное значение E_1 и найти коэффициенты c_i .

3.2. МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА

Волновая функция может быть найдена с помощью вариационного принципа 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:

$$\hat{H} = \hat{T}_{3} + \hat{V}_{3\Re} + \hat{V}_{3\Im} + \hat{V}_{\Re\Re}, \qquad (3.2.1)$$

где

$$\hat{T}_{\mathcal{P}} = -\sum_{i}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2}$$
 – оператор кинетической энергии электронов,

$$\hat{V}_{\mathcal{H}} = -\sum_{i}^{N} \sum_{a}^{M} \frac{Z_{a}}{|R_{a} - r_{i}|}$$
 – оператор потенциальной энергии притяже-

ния электронов к ядрам (Z_a – заряд *a*-того ядра),

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

электронного отталкивания,

$$\hat{V}_{\mathcal{H}\mathcal{H}} = \sum_{a}^{M} \sum_{b>a}^{M} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|}$$
 – оператор потенциальной энергии межъядер-

ного отталкивания.

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

$$\hat{h}_{i} = -\frac{1}{2}\nabla_{i}^{2} - \sum_{a}^{M} \frac{Z_{a}}{|R_{a} - r_{i}|}; \qquad (3.2.2)$$

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

В результате оператор Гамильтона можно представить в следующем виде (3.2.4):

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

Одноэлектронный оператор \hat{h}_i описывает движение *i*-того 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 расчета матричного элемента оператора Гамильтона. Поэтому для систем с двумя и более электронами используются только приближенные методы, которые включают определенные допущения и имеют некоторые 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. Для простоты рассмотрим многоэлектронный атом с зарядом ядра *Z* и количеством электронов *n*. Оператор Гамильтона можно записать в следующем виде ($\hat{V}_{gg} = 0$):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}_{i} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}},$$
(3.2.5)

где

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

Проблема заключается в последнем слагаемом уравнения (3.2.5), являющемся оператором энергии межэлектронного отталкивания $\frac{1}{r_{ij}}$. Идея метода Хартри заключается в том, что *взаимодействие каждо*-

го электрона в атоме с каждым из всех остальных заменяется взаимодействием электрона с усреднённым полем, создаваемым остальными электронами. Это позволяет заменить потенциал $\frac{1}{r_{ij}}$, зависящий от координат двух электронов, на функцию координат од-

зависящий от координат двух электронов, на функцию координат одного электрона. Поэтому это приближение называется также *одноэлектронным*.

Хартри предложил искать волновую функцию системы, содержащей *n* электронов, в виде произведения одноэлектронных функций, что в конечном итоге и позволило "разделить" координаты электронов:

$$\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n). \tag{3.2.6}$$

Каждая одноэлектронная функция зависит от координат только одного электрона, и для простоты в уравнении (3.2.6) в качестве аргумента функции указан номер электрона. Будем считать одноэлектронные функции *ортонормированными*, т.е. $\int \Psi_i(1)\Psi_j(2)dr_idr_j = \delta_{ij}$. Тогда выражение для энергии принимает следующий вид (в соответствии с 5-м постулатом):

$$E = \int \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n)\hat{H}\Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n)dr_1...dr_n.$$
(3.2.7)

Подставим в уравнение (3.2.7) оператор Гамильтона (3.2.4):

$$E = \int \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n) \left\{ \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi_1(1)\Psi_2(2)...\Psi_n(n)dr_1...dr_n. (3.2.8)$$

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

$$E = \sum_{i=1}^{n} \int \Psi_{1}(1)\Psi_{2}(2)...\Psi_{n}(n) \left\{ \hat{h}_{i} \right\} \Psi_{1}(1)\Psi_{2}(2)...\Psi_{n}(n)dr_{1}...dr_{n} + \sum_{i=1}^{n} \int \Psi_{1}(1)\Psi_{2}(2)...\Psi_{n}(n) \left\{ \sum_{j>i}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi_{1}(1)\Psi_{2}(2)...\Psi_{n}(n)dr_{1}...dr_{n}. \quad (3.2.7)$$

Так как функции ортонормированы, а *i*-тый оператор действует только на *i*-тую функцию, то получим:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \int \Psi_{i}(i) \hat{h}_{i} \Psi_{i}(i) dr_{i} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j>i}^{n} \int \Psi_{i}(i) \Psi_{j}(j) \frac{1}{r_{ij}} \Psi_{i}(i) \Psi_{j}(j) dr_{i} dr_{j}, \qquad (3.2.8)$$

ИЛИ

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

где

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

$$J_{ij} = \int \Psi_i(i) \Psi_j(j) \frac{1}{r_{ij}} \Psi_i(i) \Psi_j(j) dr_i dr_j.$$
 (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 1/2, так как суммируются обе недиагональные части матрицы J:

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

В выражении для энергии H_i называется *остовным интегралом* и представляет собой сумму кинетической энергии электрона на орбитали Ψ_i и потенциальной энергии его притяжения к ядру.

Интеграл J_{ij} называется *кулоновским* и представляет собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях Ψ_i и Ψ_j . При этом мы вводим ещё одно приближение: мы *пренебрегаем всеми типами взаимодействий, кроме* электростатического.

Неизвестные функции Ψ_i находятся методом Лагранжа путём построения функционала, где ε_i – множители Лагранжа:

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

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

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

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

$$\delta \Phi = \delta \Biggl(\sum_{i=1}^{n} \int \Psi_{i}(i) h_{i} \Psi_{i}(i) dr_{i} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \int \frac{\Psi_{i}^{2}(i) \Psi_{j}^{2}(j)}{r_{ij}} dr_{i} dr_{j} \Biggr) - \delta \Biggl(\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i} \int \Psi_{i}^{2} dr_{i} \Biggr) = 0; \qquad (3.2.15)$$

или:

$$\sum_{i=1}^{n} \int \delta \Psi_i \left\{ h_i + \sum_j^{n} \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j - \varepsilon_i \right\} \Psi_i dr_i = 0.$$
(3.2.16)

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

$$\left\{h_i + \sum_{j=1}^n \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j - \varepsilon_i\right\} \Psi_i = 0; \qquad (3.2.17)$$

или:

$$\left\{h_i + \sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j\right\} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i.$$
(3.2.18)

Последние уравнения (3.2.18) были впервые получены Дугласом Хартри и названы его именем. Эти уравнения называются одноэлектронными. Из вида уравнений (3.2.18) следует, что множители Лагранжа ε_i описывают энергию электрона на *i*-той орбитали с гамильтонианом Хартри. Этот оператор отличается от точного оператора Гамильтона заменой электростатического взаимодействия электронов (3.2.20) эффективным потенциалом (3.2.19):

$$V_{eff}(r_i) = \sum_{j=1}^{n} \int \frac{\Psi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j$$
(3.2.19)

вместо

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

Эффективный потенциал (3.2.19) представляет собой усреднённое электростатическое взаимодействие *i*-того электрона со *всеми* остальными электронами. Поэтому суммирование нужно проводить *по всем* $j \neq i$.

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

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

Сумма орбитальных энергий равна:

$$\sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i} = \sum_{i=1}^{n} H_{i} + \sum_{\substack{i=1 \ j=1 \\ i \neq i}}^{n} J_{ij}.$$
(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:

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{i} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \ j=1 \\ j \neq i}}^{n} \sum_{j=1}^{n} J_{ij}.$$
 (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 Ψ_j . Устранить это противоречие можно только при использовании метода последовательных приближений – путём итераций. В качестве начальных волновых функций берут какие-либо пробные функции $\Psi_j^{(0)}$, например функции водородоподобного атома. С исходным набором функций рассчитывают о́стовный и кулоновский интегралы, а затем решаются уравнения для каждого значения *i*. Другими словами, решается задача на собственные значения и собственные вектора оператора Хартри, который приближённо считается равным оператору Гамильтона.

Найденные функции 1-го приближения $\Psi_j^{(1)}$ используются вновь для расчёта о́стовного и кулоновского интегралов, и процедура повторяется – вычисляют функции $\Psi_j^{(2)}$, $\Psi_j^{(3)}$, ... и соответствующие им энергии $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, Повторение вычислений проводят до тех пор, пока для функций $\Psi_j^{(n)}$ и $\Psi_j^{(n+1)}$ величины эффективных потенциалов (и соответствующие им энергии $E^{(n)}$ и $E^{(n+1)}$) не будут совпадать с заданной точностью. Это требование обусловливает название *метода самосогласованного поля* (ССП, *SCF* – *Self Consistent Field*).

Недостатком метода Хартри является неправильный вид общей волновой функции, представленной в виде произведения одноэлектронных функций (3.2.6). Электроны являются фермионами – частицами с полуцелым спином, и, в соответствии с принципом Паули, система из нескольких электронов должна описываться антисимметричной волновой функцией. Это значит, что при перестановке двух электронов функция должна менять знак на противоположный: $\Psi(r_1,...,r_i,r_j,...,r_n) = -\Psi(r_1,...,r_j,r_i,...,r_n).$

Поэтому **Владимир Александрович Фок*** усовершенствовал метод Хартри, предложив антисимметричную общую волновую функцию в виде определителя Слэйтера, составленного из ортонормированных ($\int \phi_i \phi_j dr_i dr_j = \delta_{ij}$) одноэлектронных функций:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}.$$
(3.2.24)

^{*} 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, отделавшись лишь несколькими месяцами "отсидки".

В этом случае одноэлектронная функция $\phi_i(j)$ представляет собой молекулярную орбиталь, которая является произведением пространственной функции на спиновую функцию (α или β). Такая орбиталь зависит от пространственных и спиновых координат и называется спин-орбиталью: $\phi_i(j) = \psi_i(r_i) \cdot \alpha$ или $\phi_i(j) = \psi_i(r_j) \cdot \beta$.

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 учетом ортогональности функций преобразования, аналогичные методу Хартри, приводят к появлению нового вклада – *обменного интеграла* K_{ij} , отличающегося от кулоновского (J_{ij}) перестановкой функций. Обменный интеграл не имеет классической аналогии, и можно считать, что он отражает понижение энергии электронов с параллельными спинами на орбиталях ϕ_i и ϕ_j . Для интегралов используются следующие обозначения:

$$J_{ij} = \int \frac{\Psi_i(i)\Psi_j(j)\Psi_i(i)\Psi_j(j)}{r_{ij}} dr_i dr_j = \left\langle \Psi_i(i)\Psi_j(j) \middle| \Psi_i(i)\Psi_j(j) \right\rangle = \langle ij \middle| ij \rangle; \qquad (3.2.25)$$

$$K_{ij} = \int \frac{\Psi_i(i)\Psi_j(j)\Psi_j(i)\Psi_i(j)}{r_{ij}} dr_i dr_j = = \left\langle \Psi_i(i)\Psi_j(j) \middle| \Psi_j(i)\Psi_i(j) \right\rangle = \langle ij \middle| ji \rangle.$$
(3.2.26)

В отличие от уравнений Хартри, в уравнениях Хартри-Фока (3.2.27 или 3.2.28) появляется обменный оператор (\hat{K}_i) :

$$\left\{\hat{h}_{i}+\sum_{j}^{n}\int\left(\frac{\Psi_{j}(j)\Psi_{j}(j)}{r_{ij}}-\frac{\Psi_{j}(j)\Psi_{i}(j)}{r_{ij}}\right)dr_{j}\right\}\Psi_{i}=\varepsilon_{i}\Psi_{i};\qquad(3.2.27)$$

или:

$$\hat{F}_i \Psi_i = E \Psi_i; \qquad (3.2.28)$$

где \hat{F}_i – оператор Фока (3.2.29), \hat{J}_j – кулоновский оператор (3.2.30), \hat{K}_i – обменный оператор (3.2.31):

$$\hat{F}_{i} = \hat{h}_{i} + \sum_{j}^{n} \left(\hat{J}_{j} - \hat{K}_{j} \right); \qquad (3.2.29)$$

$$\hat{J}_{j} = \int \frac{\Psi_{j}(j)\Psi_{j}(j)}{r_{ij}} dr_{j}; \qquad (3.2.30)$$

$$\hat{K}_{j} = \int \frac{\Psi_{j}(j)\Psi_{i}(j)}{r_{ij}} dv_{j}.$$
(3.2.31)

Уравнение для общей энергии (3.2.32) отличается от соответствующего уравнения Хартри (3.2.12) присутствием обменного интеграла K_{ij} :

$$E = \sum_{i}^{N} H_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (J_{ij} - K_{ij}).$$
(3.2.32)

Уравнения Хартри-Фока также решаются методом самосогласованного поля, и полученные в результате орбитали называются *каноническими*. После вычисления канонических орбиталей могут быть получены и другие типы орбиталей – локализованные и гибридные.

Таким образом, метод Хартри-Фока представляет собой одноэлектронное приближение, для которого волновая функция представлена в виде одного определителя Слэйтера.

Недостатком метода Хартри-Фока является представление волновой функции в виде единственного детерминанта Слэйтера. Это не позволяет учесть взаимозависимого, или согласованного, движения электронов – электронной корреляции.

Модель Хартри-Фока является границей, разделяющей неэмпирические и полуэмпирические методы. Последние получаются при введении каких-либо дополнительных приближений. Решение Хартри-Фока может быть улучшено введением дополнительных детерминантов Слэйтера, что позволяет учесть электронную корреляцию. Таким образом, иерархию квантово-химических методов можно представить в следующем виде (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Иерархия квантово-химических методов

3.3. ВЫБОР БАЗИСНОГО НАБОРА, УРАВНЕНИЯ РУТААНА – ХОЛЛА

Принципиально может быть выбран любой набор базисных 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 вести себя так, чтобы соответствовать физической модели, чтобы при увеличении базисного набора итерационную процедуру самосогласования можно было производить относительно быстро; т.е. *функции должны стремиться к нулю при увеличении расстояния между ядрами и электронами до бесконечности*;

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. Но, к сожалению, расчёт интегралов 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.

Гауссовы функции отличаются от функций Слэйтера в своей радиальной части (ζ и α – экспоненциальные множители):

– радиальная часть функции Слэйтера $R \approx r^{n-1}e^{-\xi r}$;

– радиальная часть функции Гаусса $R \approx r^{n-1}e^{-\alpha r^2}$.

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

$$\phi_i = \sum_{j}^{M} c_{ij} \chi_j. \tag{3.3.1}$$

Уравнения Хартри – Фока при этом приобретают следующий вид:

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

Умножение слева на базисную функцию и интегрирование даёт уравнения Рутаана – Холла (3.3.3) (для систем с закрытой оболочкой). Фактически это уравнения Фока в базисе атомных орбиталей:

$$FC = SC\varepsilon, \qquad (3.3.3)$$

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

Матрица S содержит элементы перекрывания между атомными орбиталями, матрица F – элементы матрицы Фока. Каждый матричный элемент F_{ij} (3.3.4) содержит две чисти оператора Фока: 1) интегралы, соответствующие одноэлектронному оператору; 2) сумму по занятым МО произведений коэффициентов на двухэлектронные ин-

тегралы, соответствующие оператору электрон-электронного отталкивания. Последние можно представить как произведение матрицы плотности P_{kl} (3.3.5) и матрицы двухэлектронных интегралов:

$$F_{ij} = \langle \chi_{i} | \hat{F} | \chi_{j} \rangle = \langle \chi_{i} | \hat{h} | \chi_{j} \rangle + \sum_{k}^{3an,MO} \langle \chi_{i} | \hat{J}_{k} - \hat{K}_{k} | \chi_{j} \rangle =$$

$$= \langle \chi_{i} | \hat{h} | \chi_{j} \rangle + \sum_{p}^{3an,MO} (\langle \chi_{i}\phi_{p} | \hat{g} | \chi_{j}\phi_{p} \rangle - \langle \chi_{i}\phi_{p} | \hat{g} | \phi_{p}\chi_{j} \rangle) =$$

$$= \langle \chi_{i} | \hat{h} | \chi_{j} \rangle + \sum_{p}^{3an,MO} \sum_{k}^{AO} \sum_{l}^{AO} c_{kp} c_{lp} (\langle \chi_{i}\chi_{k} | \hat{g} | \chi_{j}\chi_{l} \rangle - \langle \chi_{i}\chi_{k} | \hat{g} | \chi_{l}\chi_{j} \rangle) =$$

$$= \langle \chi_{i} | \hat{h} | \chi_{j} \rangle + \sum_{k}^{AO} \sum_{l}^{AO} P_{kl} (\langle \chi_{i}\chi_{k} | \hat{g} | \chi_{j}\chi_{l} \rangle - \langle \chi_{i}\chi_{k} | \hat{g} | \chi_{l}\chi_{j} \rangle); \qquad (3.3.4)$$

где $P_{kl} = \sum_{p}^{3ah.MO} c_{kp} c_{lp}$ – элементы матрицы плотности. (3.3.5)

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

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

или:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{h} + \boldsymbol{G}^{\mathsf{T}} \boldsymbol{P} \,. \tag{3.3.7}$$

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

$$E = \sum_{i}^{N} h_{i} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{\mathcal{R}\mathcal{R}}; \qquad (3.3.8)$$

или (3.3.9), (3.3.10):

$$E = \sum_{i}^{N} \sum_{km}^{M} c_{ki} c_{mi} \langle \chi_{ki} | h_i | \chi_{mi} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N} \sum_{klmn}^{M} c_{ki} c_{lj} c_{mi} c_{nj} (\langle \chi_k \chi_l | g | \chi_m \chi_n \rangle - \langle \chi_k \chi_l | g | \chi_n \chi_m \rangle) + V_{\mathcal{H}\mathcal{H}}$$
(3.3.9)

$$E = \sum_{km}^{M} P_{km} h_{km} + \frac{1}{2} \sum_{klmn}^{M} (P_{km} P_{ln} - P_{kn} P_{lm}) \langle \chi_k \chi_l | g | \chi_m \chi_n \rangle + V_{\mathcal{A}\mathcal{A}}.$$
(3.3.10)

При решении уравнений Рутаана – Холла определяют собственные значения и собственные вектора матрицы Фока. Но для построения матрицы Фока должны быть известны коэффициенты разложения МО по АО. А поскольку они первоначально не известны, то нужно выбрать какие-то *начальные* коэффициенты для построения матрицы Фока. После выбора начальных коэффициентов строится матрица Фока и вычисляются её собственные значения (орбитальные энергии) и собственные векторы (молекулярные орбитали). Собственные векторы 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. Полученный набор коэффициентов (собственных векторов) является решением в методе самосогласованного поля Хартри – Фока.

Матрица Фока и, следовательно, полная энергия системы зависит *только от занятых МО*. При решении уравнений Рутаана – Холла мы используем *М* базисных функций, из которых N функций занято электронами. Остальные (*M* – *N*) функций не заняты электронами и называются *виртуальными* МО. Виртуальные МО ортогональные ко всем занятым МО и *не имеют прямой физической интерпретации*. Энергии занятых орбиталей, в соответствии с теоремой Купманса, 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 **остовными**, и они описывают взаимодействие электрона со всем набором ядер;

2) интегралы от четырёх функций и двухэлектронного оператора \hat{g} ; их количество пропорционально M^4 , они называются *двухэлек-тронными*. Для двухэлектронных интегралов 4 базисные функции

могут быть локализованы на 1, 2, 3 или 4 различных атомных центрах. Соответствующие интегралы называются одно-, двух-, трех- и четырёхцентровыми. Подобные интегралы гораздо проще вычисляются при использовании функций Гаусса.

Таким образом, формально сложность нахождения решений уравнений Рутаана – Холла пропорциональна *четвёртой* степени размера базиса (M^4).

С увеличением числа базисных функций точность вычисления МО улучшается. 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.

3.4. ОГРАНИЧЕННЫЙ И НЕОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОДЫ ХАРТРИ – ФОКА

Слэйтеровский детерминант может быть построен из спинорбиталей, являющихся произведением пространственной функции на спиновую (α или β). Если не накладывается никаких ограничений на формы спин-орбиталей, то пробная волновая функция называется неограниченной, а соответствующий метод – *неограниченным методом Хартри* – Фока (Unrestricted Hartree-Fock, UHF).

Если мы исследуем систему с чётным числом электронов и синглетной волновой функцией, что справедливо для систем с замкнутой оболочкой, 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* (*Rrestricted 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 ($\lambda_{ij} \Rightarrow \varepsilon_i$) в диагональную. Это значит, что орбитальные энергии, полученные методом ROHF, не являются хорошо определёнными, и их нельзя приравнивать к потенциалу ионизации, пользуясь теоремой Купманса.

3.5. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Недостатком метода Хартри – Фока является представление о движении электрона в *усредненном* 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, что снижает энергию их взаимодействия. 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*.

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:

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

Здесь коэффициент a_0 обычно близок к единице; Φ_{HF} – детерминант Слэйтера, используемый в методе Хартри – Фока; Φ_i – возбуж-

дённый 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 хартри – фоковскими детерминантами. К корреляционным методам относятся: 1) метод конфигурационного взаимодействия; 2) теория возмущений; 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), дважды (d), трижды (t) и т.д. возбужденные, и функция конфигурационного взаимодействия приобретает следующий вид:

$$\Psi_{KB} = a_0 \Phi_{HF} + \sum_{S} a_S \Phi_S + \sum_{D} a_D \Phi_D + \sum_{T} a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i.$$
(3.5.2)

Применяя вариационный принцип, получаем набор секулярных уравнений:

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

или:

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

Здесь **Н** – матрица конфигурационного взаимодействия (КВ), **І** – единичная матрица.

Матричный элемент матрицы КВ 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 (MO), то всегда будет существовать интеграл перекрывания между двумя разными MO, который равен нулю. Элементы матрицы KB могут быть, следовательно, отличны от нуля, если два детерминанта одинаковы или отличаются одной или двумя MO, и они могут быть выражены через интегралы одно- и двухэлектронных операторов и MO. Эти соотношения известны как *правила Слэйтера – Кондона*.

Согласно *теореме Бриллюена*, матричные элементы между детерминантом Хартри – Фока и однократно возбуждёнными состояниями (детерминантами) равны нулю.

Для вычисления элементов матрицы КВ необходимы одно-(3.5.5) и двухэлектронные (3.5.6) интегралы между МО. Они могут быть выражены через соответствующие интегралы атомных орбиталей (АО) и коэффициенты МО:

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

$$\left\langle \phi_{i}\phi_{j}\left|\phi_{k}\phi_{l}\right\rangle = \sum_{\alpha}^{M}\sum_{\beta}^{M}\sum_{\gamma}^{M}\sum_{\delta}^{M}c_{\alpha i}c_{\beta j}c_{\gamma k}c_{\delta l}\left\langle \chi_{\alpha}\chi_{\beta}\right|\chi_{\gamma}\chi_{\delta}\right\rangle.$$
(3.5.6)

Эти интегралы необходимы для всех методов, учитывающих электронную корреляцию. Двухэлектронные интегралы атомных орбиталей $\langle \chi_{\alpha} \chi_{\beta} | \chi_{\gamma} \chi_{\delta} \rangle$ 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 можно сократить до M^5 .

При численной реализации метода КВ сокращают число возбуждённых детерминантов. Включать только однократно возбуждённые детерминанты бессмысленно, так как все матричные элементы между ними и детерминантом Хартри-Фока равны нулю. Только дважды возбуждённые детерминанты дают отличные от нуля матричные элементы. Поэтому самым грубым приближением является включение в расчёт только двукратно возбуждённых детерминантов – модель *CID* (*Configurational 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 (M^6).

Следующая ступень улучшения – включение трижды возбуждённых детерминантов – метод CISDT (время счёта пропорционально M^8). Для метода CISDTQ время счёта пропорционально M^{10} . Метод CISDTQ даёт результат, близкий к методу полного учёта КВ, но он применим только к небольшим молекулам. Единственный метод, широко применяемый для больших систем в настоящее время, – 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, но и коэффициенты разложения МО по АО.

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. Математически это описывается путём определения оператора Гамильтона как состоящего 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 :

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

Если $\lambda = 0$, то $\hat{H} = \hat{H}_0$, $\Psi = \Psi_0$ и $W = E_0$. При возрастании возмущения 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 :

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

$$\Psi = \lambda^{0} \Psi_{0} + \lambda^{1} \Psi_{1} + \lambda^{2} \Psi_{2} + \lambda^{3} \Psi_{3} + \dots$$
(3.5.9)

Функции $\Psi_1, \Psi_2, ...$ 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.

Для расчёта поправок к энергиям с помощью теории возмущений должен быть выбран невозмущённый оператор Гамильтона. Наиболее часто он выбирается в качестве суммы операторов Фока (3.5.9), что приводит к теории возмущений Мёллера – Плессе (*Møller, Plesset – MP*). Сумма операторов Фока учитывает среднее электрон-электронное отталкивание дважды, и возмущение становится равно точно оператору V_{ee} минус оператор $\langle V_{ee} \rangle$, умноженный на 2. Оператор, связанный с этой разностью, называют *потенциалом флуктуаций*.

$$\hat{H}_{0} = \sum_{i=1}^{N} \hat{F}_{i} = \sum_{i=1}^{N} \left(\hat{h}_{i} + \sum_{j=1}^{N} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_{i} + 2 \langle V_{ee} \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_{i} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \hat{g}_{ij} \rangle; \qquad (3.5.10)$$

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_{0} = V_{ee} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) = V_{ee} - 2 \langle V_{ee} \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \hat{g}_{ij} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \langle \hat{g}_{ij} \rangle. \qquad (3.5.11)$$

Учёт энергии корреляции начинается со 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 детерминантами. Они могут быть построены перемещением двух электронов с занятых орбиталей i и j на виртуальные a и b. Суммирование должно быть ограниченным, чтобы учитывать каждый детерминант только один раз:

$$W_{2} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\left\langle \Phi_{0} \left| H' \right| \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H' \right| \Phi_{0} \right\rangle}{E_{0} - E_{ij}^{ab}}.$$
(3.5.12)

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

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

Время расчёта методом теории возмущений 2-го порядка 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 учитывается 90-95% корреляционной энергии. Время расчёта MP4 пропорционально $M^6 - M^7$, при этом учитывается 95-98% корреляционной энергии. По затратам времени метод MP4 сравним с CISDQ и реально может быть использован для расчётов.

Методы КВ рассчитывают энергию с помощью вариационной процедуры, которая гарантирует, что полученная энергия является верхним пределом истинного значения. Но методы возмущения этого не гарантируют. Энергия, полученная методом возмущений, может
быть ниже истинной, в чем и состоит основной недостаток метода. Кроме того, если исходная волновая функция претерпевает изменение симметрии при расчёте, то метод Мёллера-Плессе гарантированно даёт абсурдные результаты.

Если методы MP2, MP3 и MP4 дают сходящийся результат, то можно грубо оценить результат предельного возмущения MP∞, который эквивалентен полному учету конфигурационного взаимодействия. Если наблюдается осцилляция, то неизвестно, какому результату следует доверять. Типичная осцилляция результатов, полученных методами возмущений, представлена на следующей схеме (рис. 3.4).



Рис. 3.4. Зависимость энергии (или другого результата расчета) 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 выглядит следующим образом (3.5.14):

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

где Φ_0 – детерминант Слэйтера, $e^{\hat{T}}$ – экспоненциальный оператор (3.5.15), \hat{T} – кластерный оператор (3.5.16):

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

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

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

$$\hat{T}_{1}\Phi_{0} = \sum_{i}^{occ} \sum_{a}^{vir} t_{i}^{a} \Phi_{i}^{a} ; \quad \hat{T}_{2}\Phi_{0} = \sum_{i$$

Для коэффициентов *t* используется термин «амплитуды», и эти коэффициенты эквивалентны коэффициентам *a_i* в методе КВ.

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

$$e^{\hat{T}} = \hat{1} + \hat{T}_{1} + \left(\hat{T}_{2} + \frac{1}{2}\hat{T}_{1}^{2}\right) + \left(\hat{T}_{3} + \hat{T}_{2}\hat{T}_{1} + \frac{1}{6}\hat{T}_{1}^{3}\right) + \left(\hat{T}_{4} + \hat{T}_{3}\hat{T}_{1} + \frac{1}{2}\hat{T}_{2}^{2} + \frac{1}{2}\hat{T}_{2}\hat{T}_{1}^{2} + \frac{1}{24}\hat{T}_{1}^{4}\right) + \dots$$
(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 следую***щем*: 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):

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_{0} = Ee^{\hat{T}}\Phi_{0}.$$
(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 (3.5.20):

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

Таким образом, корреляционная энергия связанных кластеров полностью определяется амплитудами одно- и двукратно возбуждённых состояний и двухэлектронными интегралами по MO.

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 КВ, 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 одно- 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* – уже пропорционально 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:

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

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 гауссовского типа (*GTO* – *Gaussian Type Orbitals*) (3.6.2):

STO:
$$\chi_{\varsigma,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\varsigma r};$$
 (3.6.1)

GTO:
$$\chi_{\varsigma,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{(2n-2-1)}e^{-\varsigma r^2};$$
 (3.6.2)

где *N* – нормировочный множитель, *Y*_{*l,m*} – 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 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) функции GTO плохо описывают поведение электрона вблизи ядра; 2) GTO слишком быстро спадают с удалением от ядра по сравнению с STO, вследствие чего "хвост" волновой функции плохо описывается с помощью GTO, что видно из графика (рис. 3.5).



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

3.7. КЛАССИФИКАЦИЯ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ

Одним из важнейших факторов является количество используемых функций. Наименьшее число функций образует *минимальный базисный набор*. Этот набор соответствует числу функций, достаточных для размещения электронов в нейтральном атоме. Для водорода и гелия – одна *s*-функция. Для атомов 2-го периода – 1*s*, 2*s* и три 2*p* функции.

Следующим улучшением базисного набора является удваивание числа функций. Такой базис называется "дабл-зета" (*Double Zeta*) – DZ. Термин "*зета*" происходит от греческой буквы ς , которая обозначает орбитальную экспоненту. Этот базис содержит две *s*-функции для атомов водорода и гелия, четыре *s*-функций и шесть *p*-функций для атомов 2-го периода. Поэтому этот базис называется также *двухэкспоненциальным*.

Необходим определённый компромисс для значений орбитальных экспонент. Базис DZ имеет двойное количество орбиталей *с различными экспонентами*. Более компактная функция соответствует большему значению экспоненты, и эта функция 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 электронов в разных направлениях. Химическая связь образуется валентными электронами. Удваивание числа функций позволяет также лучше описывать и остовные 1*s*-электроны. Но эти орбитали практически не вносят вклад в образование связей. Поэтому почти всегда удваивают количество только валентных орбиталей. Такой базис называется *валентно расщеплённым* (*split valence basis*). Обычно термин DZ соответствует валентно расщеплённому базису, который также обозначается как *VDZ* (*valence double zeta*).

Существуют также трижды, четырежды и более расщеплённые базисы. Из них более часто используется базис TZ (*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*.

Для корреляционных методов важным также является включение поляризационных функций с большей величиной углового момента, например, не только *d*-, но и *f*-функций для элементов 2-го периода. Электронная корреляция описывает понижение энергии за счёт того, что электроны стремятся "избегать" друг друга. Можно выделить два типа корреляции: 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 pфункции, 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 DZбазису даёт DZ-поляризационный базис – **DZP**. 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 исследуемой системы, 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 ТZ 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. Корреляционные методы требуют большего числа поляризационных функций, а также функций с большим 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*. Базис 3s2p1d – сбалансированный, а базис 3s2p2d2f – слишком сильно поляризован.

Базисные наборы отличаются выбором экспонент, обозначаемых греческой буквой "*зета*" (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 процедуры 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 (СГРУППИРОВАННЫЕ) 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 бо́льшую часть общей энергии. Поэтому минимизация энергии в большей степени оптимизирует базисный набор для остовных электронов, чем для валентных. Но с точки зрения химии последние наиболее важны. Кроме того, такие свойства, как поляризуемость, зависят 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 о́стовные электроны являются основой для *сгруппированных (контрактированных) базисных наборов*. Рассмотрим, например, базис-

ный набор, состоящий из 10 *s*-функций и нескольких *p*-функций для атома углерода. В результате вариационных вычислений оказывается, что 6 из 10 *s*-функций описывают преимущественно 1*s*-орбиталь. Из оставшихся 4 функций 2 описывают внутреннюю часть 2*s*-орбитали. И только 2 функции описывают интересующую нас валентную область. Так как время счёта пропорционально 4-й или более степени размера базиса, то подобные базисные наборы очень неэффективны.

Будем считать теперь, что коэффициенты перед "внутренними" (остовными) функциями являются константами, т.е. их не нужно определять с помощью вариационного метода. В результате 1*s*-орбиталь описывается *фиксированной линейной комбинацией*, например, из 6 базисных функций. Оставшиеся 4 функции также могут быть сгруппированы в две функции, например, фиксированием коэффициентов перед тремя "внутренними" функциями. В результате базисный набор сократился с 10 функций до 3.

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

$$\chi(CGTO) = \sum_{i}^{k} a_i \chi_i(PGTO). \qquad (3.8.1)$$

Наиболее популярными являются *базисные наборы Попла*, которые подразделяются на два типа.

1. Базисные наборы *STO-nG*. В этом наборе слэйтеровская орбиталь представлена в виде *n* гауссовых функций. Это минимальный базис, где 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-nlmG*. Это валентно-расщепленные контрактированные базисные наборы. Число *k* перед дефисом обозначает, сколько примитивов используется для представления остовных орбиталей. Числа *nlm* после дефиса обозначают как число функций, на которые расщепляются валентные орбитали, так и количество примитивов, которые используются для их представления. Два числа (*nl*) обозначают дважды валентно-расщеплённый базис, три числа (*nlm*) – трижды расщеплённый валентный 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 о́стовные 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 MO.

Базис **6-31G**. Это тоже валентно-расщеплённый базис, где о́стовные 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. 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.

Базис *6-311G*. Это трижды валентно-расщеплённый базис, где о́стовные орбитали построены из 6 сгруппированных примитивов, а валентные орбитали расщеплены на три функции, представленные 3, 1 и 1 гауссовыми функциями.

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 "+ +" означает, что 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 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(3*df*, 3*pd*). Базисы Попла разработаны для водорода, элементов 2-го периода и для некоторых более тяжёлых атомов.

Хузинага оптимизировал несгруппированные базисные наборы до размеров (14*s*9*p*) и (18*s*13*p*) 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.

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 2*s*-функциях и различное число примитивов в 1*s*- и 2*p*-функциях. В терминах примитивных гауссовых функций эти базисы можно представить в следующем виде:

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

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

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

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

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

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

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

*МАХІ-*1 – (9*s*5*p*) → [4*s*3*p*], группировка 5,2,1,1 и 3,1,1;

*МАХІ-*3 – (10*s*6*p*) \rightarrow [5*s*4*p*], группировка 6,2,1,1,1 и 3,1,1,1;

*МАХІ-*5 – (11*s*7*p*) → [5*s*5*p*], группировка 7,2,1,1,1 и 4,1,1,1.

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. Базисы 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 диагонализируют матрицу плотности, и полученные собственные значения являются *орбитальными заселённостями*.

Основным недостатком базисных наборов натуральных орбиталей является необходимость использования большого числа функций для экстраполирования предела базисного набора. Даннингу удалось уменьшить число примитивов и при этом получить результаты, сравнимые с базисом ANO. Корреляционно-согласованный базис (*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*- (*augumented* – расширенный).

Основным достоинством корреляционно-согласованных базисных наборов является возможность формирования последовательного ряда базисов для аппроксимации базисного предела.

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 вычисле-

ния 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 большие, 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 волновой функции, основанное на самой волновой функции.

Анализ заселённостей, 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 AO α , недиагональный элемент $D_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}$ – числу электронов, поделённых AO α и β . Суммирование вкладов всех AO, локализованных на атоме A, даёт число электронов, находящихся на этом атоме. **B**

схеме Малликена вклады базисных функций разных атомов делятся поровну между этими атомами:

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

Заряд на атоме А равен сумме электронных и ядерных вкладов:

$$Q_A = Z_A - \rho_A. \tag{3.9.2}$$

Метод Малликена – это лишь один из многочисленных методов анализа заселённостей. Лёвдин (*Löwdin*) предложил использовать для анализа ортогональные AO, которые получаются из канонических путём умножения слева на матрицу $S^{-1/2}$:

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

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

Методы Малликена и Лёвдина дают разные заряды на атомах, но математически оба они равноценны – нельзя сказать, какой из них даёт лучшие результаты. 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.

Значения атомных зарядов зависят от метода их вычисления, поэтому с их помощью нельзя рассчитать дипольные, квадрупольные и другие моменты.

У метода Лёвдина первые три из вышеперечисленных недостатков отсутствуют.

Матрица плотности может быть также использована для расчёта порядков связей. В соответствии с моделью Малликена сила связи между атомами А и В может быть определена из матрицы плотности:

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

Порядок связи по Малликену (*BO*_{AB}; 3.9.4) 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:

$$V_{ESP}(r) = \sum_{A}^{nuclei} \frac{Z_A}{|r - R_A|} - \int \frac{|\Psi(r_i)|^2}{|r - r_i|} dr_i.$$
(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 уровня вычислений. На-

пример, на уровне Хартри – Фока в 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 перекрывания двух базисных функций, может быть описан в виде ряда мультиполей относительно некоторой точки между двумя ядрами. Эти моменты можно рассчитать непосредственно из матрицы плотности и базисных функций. Мультипольный ряд конечен. Наибольший неисчезающий член определяется суммой орбитальных моментов двух функций. Например, две *p*-функции дают мультиполи только до квадруполя. Для гауссовых орбиталей центр мультиполей между ядрами A и B вычисляется из координат ядер и гауссовых экспонент по простой формуле:

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

Если подобные вычисление 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 квадруполей 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 Бэйдером (*Bader*) и получил название метода "*amoмов в молекуле*" (*AIM* – *Atoms In Molecule*). 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. Далее проводится интегрирование квадрата волновой функции по соответствующим областям 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*).

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

Атомный полярный тензор (APT – *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):

$$Q_A(GAPT) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right).$$
(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). Общая волновая функция и все наблюдаемые свойства будут идентичны для такого преобразования (вращения) МО.

$$\phi' = U\phi$$
 или $\phi'_i = \sum_{j=1}^N u_{ij}\phi_j.$ (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 моле*кулярных 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):

$$\left\langle \hat{\Omega} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_{i}^{\prime} \phi_{i}^{\prime} \left| \hat{\Omega} \right| \phi_{i}^{\prime} \phi_{i}^{\prime} \right\rangle.$$
 (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 MO, 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):

$$\left\langle \hat{\Omega} \right\rangle_{Boys} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i^{\prime} \phi_i^{\prime} \left| (r_1 - r_2)^2 \right| \phi_i^{\prime} \phi_i^{\prime} \right\rangle.$$
(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:

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

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

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

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

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

Реже всего используется схема фон-Ниссена. Остальные три метода дают очень близкие результаты. Главным исключением являются 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 неподеленными парами, например для воды, схема Пайпека – Мезей даёт одну неподеленную пару в плоскости молекулы, а вторую – вне плоскости π -типа. Методы Бойса и Эдмистона – Руденберга дают в этом случае правильную картину – обе неподеленных 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.

Натуральные 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

Из табл. 3.1 и 3.2 видно, что методы Малликена и Лёвдина не приводят к какому-либо определённому значению для зарядов с увеличением базиса. Значения зарядов в этом случае непредсказуемы. Если в базис включены диффузные функции, то результат вообще может быть абсурдным.

Таблица 3.1

| 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 | _ |

Атомные заряды на углероде в СН₄ [4]

Таблица 3.2

| Атомные заряды на к | ислороде в H ₂ O [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 AO, являются вполне определёнными величинами при увеличении базисного набора. Но, к сожалению, заряды, определённые этими тремя методами, 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, расчет которых проводился одинаковыми методами.

Таблица 3.3

| 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 | _ |

Порядки связей в CH₄ и H₂O [4]

3.14. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полуэмпирические методы предполагают последующее введение ряда дополнительных приближений в метод Хартри – Фока. Первым шагом является рассмотрение только валентных электронов. Роль о́стовных электронов сводится к понижению эффективного заряда ядра. Более того, выбирается минимальный базис, позволяющий разместить валентные электроны. 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 A как μ_a , то это приближение математически можно выразить как $\mu_a(i) \cdot v_b(i) = 0$. 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 считаются равными нулю и отбрасываются.

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; 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:

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

$$U_{\mu} = \langle \mu_{A} | -\frac{1}{2} \nabla^{2} - V_{A} | \mu_{A} \rangle; \qquad (3.14.2)$$

где μ_A и $v_A - s$ - или *p*-функции атома А.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\langle pp' | pp' \rangle = G_{p2}. \tag{3.14.8}$$

Параметры *G*-типа являются кулоновскими интегралами, а параметры *H* – обменными интегралами; интеграл *G*_{*p*2} включает две разных *p*-функции. Межъядерное (остов-остовное) отталкивание в методе MNDO вычисляется по формуле (3.14.9):

$$V_{_{\mathcal{R}\!\mathcal{R}}}^{MNDO}(A,B) = Z_{A}^{'}Z_{B}^{'} \langle s_{A}s_{B} | s_{A}s_{B} \rangle (1 + e^{-\alpha_{A}R_{A}B} + e^{-\alpha_{B}R_{A}B}); \quad (3.14.9)$$

где экспоненты α являются параметрами.

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

$$V_{\mathfrak{R}\mathfrak{R}}(A,H) = Z_{A}' Z_{H} \langle s_{A} s_{H} | s_{A} s_{H} \rangle (1 + \frac{e^{-\alpha_{A} R_{A} H}}{R_{A} H} + e^{-\alpha_{H} R_{A} H}). \quad (3.14.10)$$

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 о́стовная функция была модифицирована добавлением гауссовых функций и вся модель была репараметризована. В результате получилась остиновская модель AM1, названная в честь переезда Дьюара в университет Остина. Остов-остовное отталкивание в AM1 имеет следующий вид (3.14.11):

$$V_{gg}(A,B) = V_{gg}^{MNDO}(A,B) + \frac{Z'_{A}Z'_{B}}{R_{AB}} \times \left(\sum_{k} a_{kA}e^{-b_{kA}(R_{AB}-c_{kA})^{2}} + \sum_{k} a_{kB}e^{-b_{kB}(R_{AB}-c_{kB})^{2}}\right); \quad (3.14.11)$$

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 остов-остовного отталкивания была сохранена, за исключением того, что для каждого атома оставлялись только две гауссовых функции (k = 2). В результате метод получил соответствующее название, которое далее было сокращено до РМЗ (MNDO-PM3 – MNDO, Parametric Method №3). По сути это тот же метод АМ1 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 двоесвязанный характер, существенно занижены. Это касается вращения вокруг связи С-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 N₂O₃ 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 теплот 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 оши-

бок в этих методах, которые компенсируются при сравнении энергий подобных систем.

4. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)

Методы теории функционала электронной плотности (ДФТ) 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.

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:

$$E(\mathbf{r}) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r}).$$
 (4.1)

Важность этого заключения можно показать из сравнения с анализом системы на основе волновой функции. Волновая функция для *N*-электронной системы содержит 3*N* 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. Задача методов ДФТ состоит в построении подобного функционала.

Возможность применения метода ДФТ в компьютерной химии появилась с введением орбиталей Коном и Шамом (*Kohn and Sham*). Ключевым положением теории Кона – Шама является расчёт кинетической энергии в предположении невзаимодействующих электронов. Это является аналогией одноэлектронному приближению 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 учитывает 99% энергии. Разница между вычисленной и реальной энергией очень мала. Оставшуюся кинетическую энергию Кон и Шам включили в обменно-корреляционный член $E_{XC}[\rho]$. В результате получилось следующее выражение для полной энергии в методе ДФТ:

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

Приравнивая E_{DFT} к точной энергии, это выражение можно рассматривать как определение для обменно-корреляционной энергии. 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):

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

Достоинством метода ДФТ является то, что необходимо рассчитать только полную электронную плотность. Но чтобы рассчитать кинетическую энергию, всё же необходимо ввести орбитали. Несмотря на это метод ДФТ по затратам времени сравним с методом Хартри – Фока, но может давать более точные результаты.

Главной проблемой в методе ДФТ 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:

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

где

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

$$V_{eff}(r) = V_{ne}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r).$$
(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 Хатри – Фока. *Различия в методах ДФТ 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 также завышается. Методы LSDA таким образом 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. Подобные методы известны как методы градиентной корректировки 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 корректировки 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 обменнокорреляционной 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:

$$E_{xc} = \int_{0}^{1} \langle \Psi_{\lambda} | V_{xc}(\lambda) | \Psi_{\lambda} \rangle d\lambda.$$
(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:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(1) | \Psi_1 \rangle.$$
(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-наполовину*" – *Half-and-Half* ("H+H"):

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

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

$$E_{xc}^{B3} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{exact} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{LSDA} + c\Delta E_c^{GGA}.$$
 (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 ВЗ была обобщена путём включения большего числа параметров, что, однако, не дало существенных улучшений.

4.2. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ МЕТОДОВ ДФТ

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 ДФТ 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 ДФТ, 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 ДФТ (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 ДФТ. По некоторым данным, относительные энергии не очень хорошо предсказываются методами ДФТ и переходные состояния плохо описываются с помощью этих методов.

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

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

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

Таблица 4.1

Ошибки методов ДФТ

| Метод | Минимальное абсолютное отклонение (<i>ккал/моль</i>) | Максимальное абсолютное отклонение (<i>ккал/моль</i>) |
|--------------|--|---|
| 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 |

5. ВЫПОЛНЕНИЕ РАСЧЕТОВ 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 расчеты 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 расчетов, 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;

- 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 расчета необходим гессиан);

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

Другие свойства:

- спин-спиновое взаимодействие.

Методы интерпретации:

- локализованные молекулярные орбитали;
- 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 перекрывания.

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 CHCl₃, базис 6-31G(d))

Структура молекулы хлорметана и порядок нумерации атомов:



Исходные данные для расчета 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 CHCl₃ 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
   С
   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.

<u>1-я группа команд – \$CONTRL</u> включает следующие команды: SCFTYP= (тип волновой функции);

= **RHF** – расчет ограниченным методом Хартри – Фока;

= UHF – расчет неограниченным методом Хартри – Фока, другие функции – ROHF, MCSCF, GVB;

RUNTYP= ENERGY – минимизация энергии (тип расчета);

= **OPTIMIZE** – оптимизация геометрии молекулы;

= **GRADIENT** – расчет 1-й производной энергии по ко-

ординатам;

= HESSIAN – расчет 2-й производной 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 – картезианские (подобные декартовым) координаты – тип системы координат в командной группе \$DATA (см. ниже);

NPRINT.=7 – стандартный вывод;

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

ЕХЕТҮР=СНЕК – проверка исходного файла на ошибки,

=RUN – расчет (по умолчанию);

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

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

ССТҮР = NONE – не используется метод связанных кластеров (по умолчанию);

= LCCD – линейный метод связанных кластеров двукратно возбужденных состояний;

= **ССD** – 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 расчета или метод полуэмпирического расчета:

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 базис для расчета по методу

MNDO;

=АМ1 – минимальный базис для расчета по методу АМ1;

=PM3 – минимальный базис для расчета 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 Н или Не (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.

<u>Группа команд – \$DATA</u> состоит из ряда строк, содержащих сведения о точечной группе симметрии, координатах атомов – картезианских (аналогичных декартовым) 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 сроке 2 задана симметрия, отличная от C1; если C1, то строка опускается;

строки с 4 (или с 3, если С1) по *М* (*М* – число атомов) – картезианские координаты (при COORD=CART) или *Z-матрица внутренних координат* (при COORD=ZMT в первой группе команд). Для ее задания выбирается некоторая нумерация атомов;

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

строка 5 – для атома № 2 (в нашем примере – атом Н) 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 N_{2} 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 – М – 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 \$\$Y\$TEM контролируют память (MWORDS) и время (TIMLIM=600 мин. по умолчанию), необходимые для расчета. Другие группы команд, которые могут присутствовать в исходном файле, определяются задачами расчета: \$GUESS, \$\$CF, \$FORCE, \$HESS, \$VEC, \$IRC, \$VIB.

<u>Совет</u>: если экспериментальные данные о геометрии молекулы отсутствуют, начальное приближение геометрических параметров для расчета в расширенном базисе следует искать с помощью расчета в минимальном базисе, постепенно его расширяя.

<u>Совет</u>: молекулу лучше предварительно нарисовать в редакторе ChemSketch (Free Home Edition), преобразовать двухмерную структуру в трехмерную, оптимизировать последнюю и сохранить в виде файла "**имя.mol**", который далее загрузить в программу MacMolPlt. **Выходные файлы.** Основная информация накапливается в файле "**ИМЯвремя.out**" (для версии GAMESS-2003). Кроме этого файла, в директории, содержащей исходный файл, создается файл "**имя.log**", а в директории "**data**" – файл "**ИМЯвремя.dat**".

Файл "ИМЯвремя.dat" содержит базисный набор, координаты, орбитали (группа \$VEC), градиент (группа \$GRAD), гессиан (группа \$HESS), в зависимости от типа расчета.

Файл "ИМЯвремя.irc" содержит группу \$VIВ для продолжения расчета численного гессиана, а также группу \$IRC.

Файл "**ИМЯвремя.out**" содержит следующую информацию (в зависимости от типа расчета 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 расчета;

– кодированную Z-матрицу и внутренние координаты;

далее следует протокол расчета:

- номер геометрической итерации (1NSERCH=);

– координаты (картезианские, внутренние, Z-матрица);

- итерации SCF;

– матрица производных энергии по координатам (GRADIENT (HARTREE/BOHR));

 – RMS градиент (при RMS GRADIENT = 0.00002 геометрия с минимальной энергией считается найденной, что соответствует параметру OPTTOL=1.0E-5 в группе \$STATPT);

протокол расчета заканчивается сообщением о локализации равновесной геометрии (EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED) при ее оптимизации или переходного состояния (SADDLE POINT LOCATED) при оптимизации его геометрии; далее в файле располагаются результаты расчета:

 – 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.

5.3. РАБОТА №1. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ

В лабораторной работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчет 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 расчета.

2. Характеристика неэмпирического расчета. Обоснование выбора метода расчета и базиса для решения поставленной задачи. Описание способа построения базисного набора.

3. Интерпретация результатов расчета.

Интерпретация результатов расчета

1. Оценка стабильности молекулы. Энергия образования молекулы, например, трихлорметана CHCl₃, из простых веществ (энтальпия образования молекулы при 0 °К в бесконечно разреженном газе без учета энергии нулевых колебаний, колебательной и вращательной энергии) вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta_{\rm f} H^0({\rm CHCl}_3) = E({\rm CHCl}_3) - 1/2E({\rm C}_2) - 3/2E({\rm Cl}_2) - 1/2E({\rm H}_2), \quad (5.3.1)$$

где $E(CHCl_3)$ – полная энергия молекулы, полученная в данной работе, а $E(C_2)$, $E(Cl_2)$, $E(H_2)$ – 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):

Сравните $\Delta_f H^0$ (CHCl₃) с экспериментом (табл. П1.1). 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 (низшей вакантной молекулярной орбитали *HBMO* и высшей занятой молекулярной орбитали *B3MO* – меню *Subwindow* – *Surfaces*) и скопируйте эти данные в файл отчета.

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы осуществляется по знаку энергии *HBMO* (нижней вакантной MO) молекулы: знак "+" – нуклеофил; знак "-" – электрофил (объясните, почему).

79

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Реагент считается мягким, если его граничная МО (*B3MO* нуклеофила или *HBMO* электрофила) отделена от других МО энергетической щелью более 1 э*B*. Реагент считается жестким, если его граничная МО (*B3MO* нуклеофила или *HBMO* электрофила) близка по энергии к другим МО (энергетическая щель менее 1 э*B*; 1 *a.e.*(*hartree*) = 27.212 э*B*).

Жесткость молекулы рассчитывается по формуле

$$h = (E_{\rm HBMO} - E_{\rm B3MO})/2.$$
 (5.3.3)

Мягкость молекулы связана с жесткостью соотношением $s = \frac{1}{2h}$

и рассчитывается по формуле

$$s = 1/(E_{\rm HBMO} - E_{\rm B3MO}).$$
 (5.3.4)

6. Определение положения реакционных центров. Положение реакционных центров в жестких 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 MO

(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:

 $\mu(H_2O) = 1.83 D$, $\mu(CH_3OH) = 1.69 D$ (полярные растворители).

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

5.4. ПРИМЕР ОТЧЕТА. НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ СНСL₃

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

Задачи расчета: Выбор наименьшего из возможных оптимального базиса для неэмпирического расчета длин связей и валентных углов молекулы CHCl₃, обеспечивающего точность порядка 0.01 \mathring{A} для длин связей и 1 градус для валентных углов в сравнении с экспериментальной. Оценка на основании результатов расчета стабильности молекулы и факторов, определяющих её реакционную способность.

Характеристика и обоснование метода расчета

Расчет молекулы CHCl₃ осуществлен по программному комплексу GAMESS в стандартном базисном наборе Попла 6-31G(d) (файл приведен выше). Этот базис является валентно-расщепленным. Валентные MO представлены линейными комбинациями двух сжатых комбинаций гауссовых орбиталей, о́стовные MO – одной. На каждом неводородном атоме также центрировано по 6 компонент поляризационных d-функций. Таким образом, базис для расчета молекулы CHCl₃ состоит из 74 функций:

 $1 \cdot C (1(1s) + 2 \cdot 4(2s + 2p) + 6(3d)) +$

 $3 \cdot Cl (1(1s) + 4(2s + 2p) + 2 \cdot 4(3s + 3p) + 6(3d)) +$

 $1 \cdot \mathbf{H} (2(1s)) = 15 + 3 \cdot 19 + 2 = 74$

Все валентные базисные функции *двухэкспоненциальны* (6-<u>31</u>G(*d*)), о́стовные 1*s* 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 о́стовного сжатия представлена линейной комбинацией из *6 гауссовых примитивов* (<u>6</u>-31G(*d*)). Каждая экспо-

нента сжатия для валентных электронов представлена линейной комбинацией из 3 (6- $\underline{3}1G(d)$) и из 1 (6-3 $\underline{1}G(d)$) гауссова примитива.

Базис 6-31G(d) является наименьшим из возможных базисов для расчета длин связей и валентных углов молекулы CHCl₃ 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.

Интерпретация результатов расчета

1. *Оценка стабильности молекулы*. Энтальпия образования молекулы CHCl₃ из простых веществ равна:

 $\Delta_{\rm f} H^0$ (CHCl₃) = E(CHCl₃) - 1/2E(C₂) - 3/2E(Cl₂) - 1/2E(H₂) = = -1416.86971 + 1/2 · 75.37903 + 3/2 · 918.91282 + 1/2 · 1.12683 = = -0.24755 *a.e.* = -155.12 *ккал/моль* = -649.9 *кДж/моль*

Вывод: Молекула CHCl₃ стабильна в стандартных условиях.

2. *Свойства связей молекулы* **СНСІ**_{3.} Уточненная геометрия и порядки связей молекулы CHCl₃:

| Связь, ее | е длина (Å) и | и порядок | Валентн | ый угол (град.) |
|-----------|---------------|-----------|---------|-----------------|
| C-Cl | 1.763 | 0.971 | | |
| С-Н | 1.071 | 0.880 | Cl-C-Cl | 111.3 |

Обычно неэмпирические расчеты в базисе 6-31G(d) позволяют получить геометрию малых молекул, подобных исследуемой (CCl₄, CHF₃, CHCl₃), с экспериментальной точностью.

Валентность атомов по Коулсону в молекуле CHCl₃:

| Атом | 1 C | 2 H | 3 Cl |
|-------------|-------|-------|-------|
| Валентность | 3.794 | 0.846 | 0.955 |

Сопоставляя длину связей в молекуле CHCl₃ с их порядком и валентностью атомов, можно сделать *вывод*: связи в молекуле CHCl₃ 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).

Таблица 5.1

Вклады атомных орбиталей в ВЗМО и НВМО молекулы трихлорметана

| | | № 29 | <u>№</u> 30 | | | № 29 | <u>№</u> 30 |
|--|---|--|--|---|---|---|--|
| | | (B3MO) | (HBMO) | | | (B3MO) | (HBMO) |
| | | -0.4536 | +0.1209 | | | -0.4536 | +0.1209 |
| 1 C 2 C 3 C 4 C 5 C 6 C 7 C 8 C 9 C 10 C 11 C 12 C 13 C 14 C 15 C 16 H 17 H 18 CL 20 CL 21 CL 22 CL 23 CL 24 CL 25 CL 26 CL 27 CL 29 CL 20 CL | 1 S 1 S 1 X 1 Z 1 X 1 Z 1 X 1 Z 1 X 2 S 2 S 3 S 3 X 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z 3 Z | (B3MO) -0.4536 0.000000 -0.000001 -0.000007 -0.000002 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 -0.000001 0.000000 -0.000001 0.000000 -0.000001 0.055349 0.162083 0.000001 0.055349 0.162083 0.000010 0.000001 0.000001 0.000001 -0.145136 -0.425013 -0.000027 0.000000 -0.081551 -0.238809 -0.000014 | (HBMO) +0.1209 0.159742 -0.237201 0.000002 0.000014 -0.193708 -1.836194 0.000012 0.000032 -0.418618 0.007883 0.007883 -0.002948 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 | 37 CL 38 CL 39 CL 40 CL 41 CL 42 CL 43 CL 44 CL 45 CL 45 CL 46 CL 47 CL 48 CL 49 CL 50 CL 51 CL 52 CL 53 CL 54 CL 55 CL 56 CL 57 CL 58 CL 59 CL 60 CL 61 CL 62 CL 63 CL 65 CL 66 CL 67 CL 68 CL 68 | 4 S A 4 S X 4 Z S X Y Z S X Y Z S X Y Z S S X Y Z S X Y Z S X Y Z S S X Y Z X Y Z Y Z Y X Y Z Y X Y Z Y Y Z Y X Y X | (B3MO) -0.4536 0.000000 0.000001 0.112680 -0.128988 -0.000010 -0.000002 -0.295470 0.338231 0.000026 0.000000 -0.166022 0.190046 0.000001 -0.002499 -0.002500 -0.002500 -0.000001 -0.000393 0.002588 -0.002963 0.002588 -0.002963 0.000000 0.168058 -0.033102 -0.000003 0.000000 0.440681 0.086800 0.000000 0.247614 0.048772 | (HBMO) +0.1209 0.009470 -0.055346 0.075284 0.065768 0.015595 0.067474 -0.195186 -0.170515 -0.038056 0.446407 -0.449752 -0.392902 -0.113208 -0.028355 -0.014105 0.026439 -0.060704 -0.010655 -0.009307 0.009470 -0.055345 0.019318 -0.098082 0.015579 0.067471 -0.050086 0.254293 -0.038013 0.446401 -0.115415 0.585951 |
| 30 CL 31 CL 32 CL | 3 Z 3 XX 3 YY | -0.000014 -0.001542 0.001542 | -0.113200 -0.063201 0.020740 | CL 68 CL 69 CL 70 | 5 Y 5 Z 5 XX | 0.048772 0.000005 -0.000957 | 0.585951 -0.113112 0.027859 |
| 33 CL 34 CL 35 CI | 3 ZZ 3 XY 3 X7 | 0.000001 -0.002305 0.001271 | 0.026440 0.037471 0.013386 | CL 71 CL 72 CL 73 | 5 YY 5 ZZ 5 XY | 0.000957 0.000000 0.002696 | -0.070322 0.026442 0.023232 |
| 36 CL | 3 YZ | 0.003723 | -0.004571 | CL 74 CL | 5 XZ 5 YZ | -0.003860 -0.000760 | -0.002730 0.013862 |



№ 29, B3MO, -0.454 *a.e.*

№ 30, HBMO, +0.121 a.e.

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

4. Определение нуклеофильных и электрофильных свойств молекулы CHCl₃. Энергия HBMO молекулы CHCl₃ положительна (+0.1209 а.е.), энергия B3MO – отрицательна (-0.4536 а.е.).

Вывод: молекула CHCl₃ является нуклеофилом.

5. Определение жесткости и мягкости молекулы. Разница энергии *ВЗМО* и энергии более низко лежащих МО невелика:

 $(0.014 \ a.e. = 0.014 \ 27.212 = 0.38 \ B).$

Вывод: молекула CHCl₃ является жестким реагентом.

Жесткость молекулы CHCl₃:

 $h = (E_{\text{HBMO}} - E_{\text{B3MO}})/2 = (0.454 + 0.121)/2 = 0.287 \ a.e.$

6. Определение положения реакционных центров. Реакционная способность молекулы CHCl₃ как жесткого реагента определяется зарядами на атомах. Распределение зарядов на атомах по Малликену (по Лёвдину) следующее:

| Атом | Cl | С | Н |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Заряд: по Малликену по Лёвдину | +0.034 +0.024 | -0.400 -0.274 | +0.300 +0.203 |

Максимальный отрицательный заряд на атоме углерода.

Вывод: атом С – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

7. *Оценка растворимости*. Электрический дипольный момент молекулы CHCl₃ имеет небольшую величину 1.35 D.

Вывод: молекула CHCl₃ 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 расчет простейших молекул различными методами и в разных базисах и сравните результаты с экспериментальными значениями, приведенными в табл. П1.1.

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

Пример расчета 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 расчете 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.

Таблица 5.2

| Заряды на атомах в молекулах | фенола и | бензонит | рила |
|------------------------------|----------|-----------|------|
| (по Лёвдину – для неэмпи | рических | расчетов) |) |

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

5.5. РАБОТА №2. РАСЧЕТ ГЕССИАНА И ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ

В лабораторной работе предлагается провести с помощью программного комплекса GAMESS неэмпирический квантово-химический расчет вторых производных энергии по координатам (гессиана) молекулы, ее инфракрасного спектра и термодинамических параметров. Отчет по работе аналогичен предыдущему. Для расчета 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 команд \$CONTRL указывается параметр RUNTYP=HESSIAN.

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

5.6. ПРИМЕР. РАСЧЕТ ИК-СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Цели расчета: Определение критериев выбора базиса и теоретического уровня для расчета колебательного спектра молекулы. Знакомство с результатами расчета 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 термохимические данные, которые вычисляются в приближении идеального газа с учетом нулевых колебаний и приводятся к температуре 298.15 К (MP2/6-311G(d,p)):

| | E | Н | 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*).

Расчет 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 асимметричные колебания связей С-Н | <i>V</i> _{as} (C-H) |
|---|------------------------------|
| Валентные симметричные колебания связей С-Н | $\mathcal{V}_{s}(ext{C-H})$ |
| Валентные колебания связи С=О | V(C=O) |
| Деформационные колебания угла НСН (с участием связи С=О) | δ (HCH) |
| Деформационные колебания угла НСО | δ (HCO) |

Р и с. 5.3. Типы колебаний молекулы формальдегида

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?

Таблица 5.3

| Коле- | Экспе- | Базис; частоты колебаний, см ⁻¹ (интенсивность) | | | | | |
|-----------------------|---------|--|----------|----------|-------------------------|-----------------------------|--|
| бания | римент, | 6-21G | 1-31G | 6-31G | 6-311G | MP2/6- | |
| | CM | 0-210 | 4-510 | 0-510 | (<i>d</i> , <i>p</i>) | 311G(<i>d</i> , <i>p</i>) | |
| | 2042 | 3234.95 | 3277.24 | 3299.38 | 3156.96 | 3031.57 | |
| $V_{as}(C-\Pi)$ | 2045 | (2.9484) | (2.4164) | (2.2567) | (3.1528) | (3.4564) | |
| | 2766 | 3161.72 | 3191.18 | 3207.63 | 3089.50 | 2960.46 | |
| $V_{s}(C-\Pi) = 2700$ | 2700 | (0.5119) | (0.5350) | (0.5450) | (1.2929) | (1.5060) | |
| v(C=O) | 1746 | 1905.73 | 1923.48 | 1909.78 | 2001.72 | 1776.23 | |
| | 1/46 | (1.5259) | (2.1572) | (2.1413) | (3.6751) | (1.4981) | |

Частоты колебаний молекулы формальдегида

| | Окончание | табл. | 5.3 |
|--|-----------|-------|-----|
|--|-----------|-------|-----|

| Коле- | Экспе- | Базис; частоты колебаний, см ⁻¹ (интенсивность) | | | | |
|---------------|-----------------------------|--|----------|----------|----------|------------------------|
| бания | римент, см ⁻¹ | 6-21G | 4-31G | 6-31G | 6-311G | MP2/6- 311 $G(d n)$ |
| S (HOH) | 1500 | 1693.40 | 1680.44 | 1673.58 | 1656.16 | 1565.65 |
| ∂ (HCH) | 1500 | (0.4201) | (0.4938) | (0.5760) | (0.3220) | (0.1401) |
| S (HCO) | 1247 | 1388.33 | 1379.58 | 1373.63 | 1371.00 | 1286.76 |
| 0 (IICO) 1247 | (0.4624) | (0.4489) | (0.4224) | (0.5825) | (0.3280) | |
| $\delta(C-O)$ | 1170 | 1337.00 | 1331.96 | 1329.08 | 1337.02 | 1211.50 |
| ∂ (C=O) | 11/0 | (0.1283) | (0.1401) | (0.1419) | (0.0185) | (0.0636) |

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

5.7. РАБОТА №3. РАСЧЕТ БАРЬЕРОВ ВРАЩЕНИЯ

Для расчета барьера вращения проводят ряд расчетов с фиксированным торсионным углом. В результате определяется приблизительная геометрия и энергия переходного состояния, соответствующая максимуму на энергетической кривой. Точно переходное состояние можно рассчитать (для сложных структур) 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 приблизительной геометрией переходного состояния. Расчет гессиана переходного состояния и исходных реагентов дает вклады колебательных и вращательных поправок к электронной энергии частиц при температуре 298.15К. Эти поправки позволяют вычислить энтальпию и энтропию активации, а также константу скорости мономолекулярной реакции.

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

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

Задачи расчета:

1) построить график зависимости энергии молекулы от диэдрального угла C-C=C-C;

2) вычислить термохимические параметры *E*-, *Z*-2-бутена и переходного состояния;

3) вычислить энергию активации и константу скорости изомеризации.

Исходный файл для расчета Е-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
    С
    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 также 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 зависимость (табл. 5.4, рис. 5.4).

Разности энергий:

 $\Delta E_{ZE} = 0.0024049341 \ a.e. = 6.31 \ \kappa \square \ ж/ \ моль;$ $\Delta E_{Z\neq} = 0.1635117504 \ a.e. = 429.30 \ \kappa \square \ ж/ \ моль;$ $\Delta E_{E\neq} = 0.1659166845 \ a.e. = 435.61 \ \kappa \square \ ж/ \ моль.$

Таблица 5.4

| Угол, <i>град</i> . | Энергия, а.е. |
|------------------------|-----------------|
| 180° | -156.0511866982 |
| 170° | -156.0490413648 |
| 160° | -156.0426085083 |
| 150° | -156.0319086067 |
| 140° | -156.0169997513 |
| 130° | -155.9979999712 |
| 120° | -155.9751033487 |
| 110° | -155.9485908899 |
| 100° | -155.9188424429 |
| 91° | -155.8897169215 |
| 90° | -155.8852700137 |

| Зависимость | энергии от | величины то | рсионного угла | C-C=C-C |
|-------------|------------|-------------|----------------|---------|
|-------------|------------|-------------|----------------|---------|

| Угол, <i>град</i> . | Энергия, а.е. |
|------------------------|-----------------|
| 89° | -155.8886076217 |
| 80° | -155.9176443590 |
| 70 [°] | -155.9473438442 |
| 60° | -155.9737940834 |
| 50° | -155.9965673447 |
| 40° | -156.0153697116 |
| 30° | -156.0300312183 |
| 20° | -156.0404803083 |
| 10 [°] | -156.0467151909 |
| 0° | -156.0487817641 |
| | |



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

Совет: очередной расчет 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 расчет переходного состояния. Вычисление гессиана (RUNTYP=HESSIAN) для изомеров и переходного состояния дает соответствующие термодинамические параметры колебательных и вращательных состояний частиц при температуре 298.15 *К*:

| Z-изомер | рЕ | Н | G | CV | CP | S |
|----------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|
| | KJ/MOI | L 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 2 | 281.806 | 284.284 | 189.059 | 65.758 | 74.073 | 319.389 |

| Е-изоме | рЕ | Н | 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 2 | 281.228 | 283.706 | 192.128 | 65.670 | 73.984 | 307.154 |

Переходное состояние

| | E | Н | 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:

 $\Delta H^{\neq}(398.15K) = \Delta E_{(\neq-E)} + \Delta H_{(\neq-E)} = (435.61 - 8.42) = 427.19 кДж/моль;$ $\Delta S^{\neq}(398.15K) = -38.5 Дж/(моль K).$

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

 $\Delta H^{\neq}(398.15K) = \Delta E_{(\neq-Z)} + \Delta H_{(\neq-Z)} = (429.30 - 7.84) = 421.46 \ \kappa \square m / m o n b;$ $\Delta S^{\neq}(398.15K) = -26.3 \ \square m / (m o n b \cdot K).$

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

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

где $k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \ \square \ m / K$ – постоянная Больцмана,

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

 $R = 8.314 \ \square \mathcal{H} / (Monb \cdot K)$ – универсальная газовая постоянная; $(k_B/h = 2.08358 \cdot 10^{10} \ K^{-1} c^{-1}).$ Возьмем среднее значение для активационных параметров, так как их разность невелика: $\Delta H^{\neq} = 424.3 \ \kappa \square months, \ \Delta S^{\neq} = -32 \ \square months K$). Получается следующее значение константы скорости (реакция практически не идет):

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

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 расчета? Как более точно вычислить барьер вращения? Сравните энтальпийный и энтропийный вклады в барьер вращения. Насколько необходимо вычислять гессиан и соответствующие поправки при проведении расчета на уровне HF/6-31G?

Задание 4. Проведите расчет (разными методами, в различных базисах) барьера вращения относительно связи С-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*).

5.9. РАБОТА №4. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ

Для расчета энергии активации реакции проводят ряд расчетов с фиксированным значением "координаты реакции". В качестве последней обычно выбирают расстояние между реакционными центрами реагента и субстрата. В результате определяется приблизительная 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 приблизительной геометрией переходного состояния, после чего группу \$HESS, содержащую матрицу вторых производных, копируют из файла с расширением ".dat", который создается после расчета в директории "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.

Это справедливо и для достаточно простых реакций, особенно если рассматриваются сольватационные эффекты. Например, в случае реакции $S_N 2$ на поверхности потенциальной энергии присутствуют два минимума и один максимум (рис. 5.5).



Координата реакции

Р и с. 5.5. Типичный вид профиля поверхности потенциальной энергии $S_N 2$ реакции: R – реагенты, P – продукты, RC – комплекс реагентов, PC – комплекс продуктов, $\Delta E^{\#}$ – энергия активации реакции, ΔH – энтальпия реакции, $\Delta E_c^{\#}$ – величина центрального барьера

5.10. ПРИМЕР 1. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ S_N2 РЕАКЦИИ БРОММЕТАНА С АНИОНОМ ХЛОРА

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

Задачи расчета:

1) построить график зависимости энергии от расстояния между атомом хлора и атомом углерода молекулы бромметана;

2) вычислить энергию активации реакции.

Расчет 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 расчетов. Поскольку каждый расчет связан с оптимизацией геометрии, то от их количества зависит как общее время расчетов, 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 расчета использовать неэмпирический метод Хартри – Фока в базисе RHF/6-31G или RHF/6-31G(d). Для уточнения геометрии наиболее часто применяют метод МР2 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 расчета 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
С
Br 1 1.99588
H 1 1.07349 2 106.8988
Н 1 1.07356 3 111.9125 2 116.7619
н 1 1.07354 4 111.9156 3 -126.5581
Cl 1 3.500 2 179.000 3 55.0878
 ŚEND
```

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

Таблица 5.5

| No | Координата реакции | Длина связи | Энергия, а.е. | $\Delta \overline{E}$, |
|----|---------------------|-------------|------------------|-------------------------|
| | (длина связи C-Cl), | C-Br, Å | - | кДж/моль |
| | Å | | | |
| 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 |

Зависимость энергии от координаты реакции CH₃Br + Cl

Максимум (активированный комплекс, расчет №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
   C1
    С
    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).



Р и с. 5.6. Структуры комплексов реакции CH₃Br + 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 расчета от эксперимента? Насколько велико различие энергии комплекса реагентов и изолированных реагентов и почему?



Р и с. 5.7. Зависимость энергии от координаты реакции $CH_3Br + Cl^-$

Задание 5. Проведите самостоятельно расчет 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.

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

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

Задачи расчета:

1) построить график зависимости энергии от расстояния между ионом хлора и атомом углерода молекулы бромметана;

2) вычислить энергию активации реакции;

3) сравнить результаты расчета гидратированной и негидратированной систем.

Комплекс реагентов можно представить в виде следующей схемы:



Аналогично предыдущему примеру, сначала проводят расчет исходных реагентов, продуктов реакции и соответствующих комплексов (минимумов энергии) – оптимизируют их геометрии (RUNTYP = OPTIMIZE). Все расчеты 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 термохимических данных, получаемых при расчете 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).

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 сделать вывод, что для расчета энергии активации даже в минимальном базисе необходимо учитывать сольватационные эффекты.

Таблица 5.6

| N⁰ | Координата реакции (расстояние C-Cl). Å | Длина связи | Энергия, а.е. | ΔЕ, кДж/моль |
|----|--|----------------|------------------|-----------------|
| | d | C-Br, A | | <i>γ γ</i> = |
| 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 |

Зависимость энергии от координаты реакции H2O[·]CH₃Br + H2O[·]Cl



Р и с. 5.8. Зависимость энергии от координаты реакции H_2O CH₃Br + H_2O Cl⁻

Таблица 5.7

Разность энергий реакций H2O[·]CH₃Br + H2O[·]Cl⁻ и CH₃Br + Cl⁻

| Частицы | Энерги | Разность энергии | |
|--|-----------------|------------------|----------------------|
| | Реагенты | Комплекс | комплекса и энергии |
| | | реагентов | реагентов/продуктов, |
| | (продукты) | (продуктов) | <i>a.e</i> . |
| H ₂ O [·] BrCH ₃ +H ₂ O [·] Cl ⁻ | -3220,885323699 | -3220,900723810 | -0,0154001104 |
| BrCH ₃ +Cl ⁻ | -3068,880630744 | -3068,899488014 | -0,0188572703 |
| H ₂ O [·] ClCH ₃ +H ₂ O [·] Br ⁻ | -3220,880411485 | -3220,901545470 | -0,0211339843 |
| ClCH ₃ +Br ⁻ | -3068,876507942 | -3068,898768605 | -0,0222606625 |





-2685,3507815260 a.e.

Р и с. 5.9 (начало). Структура исходных реагентов и продуктов реакции H2O'CH₃Br + H2O'Cl⁻





-2645,8321767470 a.e.

Р и с. 5.9 (окончание). Структура исходных реагентов и продуктов реакции $H2O^{\cdot}CH_{3}Br + H2O^{\cdot}Cl^{-}$



Р и с. 5.10. Структура комплекса реагентов, переходного комплекса и комплекса реагентов реакции H2O[•]CH₃Br + H2O[•]Cl⁻

Задание 6. Проведите самостоятельно расчет 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 оптимизация 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 химии.

2. Математический аппарат квантовой химии.

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 1s²2s²2p².

- 1.2. Определите термы атома кислорода $(1s^22s^22p^4)$.
- 1.3. Определите термы атома фтора $(1s^22s^22p^5)$.
- 1.4. Определите термы атома азота $(1s^22s^22p^3)$.
- 1.5. Определите термы атома бора $(1s^22s^22p^1)$.
- 1.6. Определите термы атома серы $(1s^22s^22p^63s^23p^4)$.
- 1.7. Определите термы атома бериллия $(1s^22s^2)$.
- 1.8. Определите термы атома лития $(1s^22s^1)$.
- 1.9. Определите термы атома никеля $(1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2)$.
- 1.10. Определите термы атома железа $(1s^22s^22p^63s^23p^63d^64s^2)$.
- 1.11. Определите термы атома титана $(1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2)$.
- 1.12. Определите термы атома скандия (1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹4s^{2).}
- 1.13. Определите термы атома алюминия $(1s^22s^22p^63s^23p^1)$.

2. Атомные термы возбуждённых состояний атомов.

2.1. Определите термы возбужденного атома углерода, имеющего электронную конфигурацию 1s²2s²2p¹3s¹.

2.2. Определите термы возбужденного атома углерода $(1s^22s^12p^3)$.

2.3. Определите термы возбужденного атома углерода $(1s^22s^02p^4)$.

2.4. Определите термы возбужденного атома азота $(1s^22s^22p^23s^1)$.

2.5. Определите термы возбужденного атома азота $(1s^22s^12p^4)$.

2.6. Определите термы возбужденного атома серы $(1s^22s^22p^63s^23p^23d^2)$.

2.7. Определите термы возбужденного атома серы $(1s^22s^22p^63s^13p^5).$

2.8. Определите термы возбужденного атома серы $(1s^22s^22p^63s^23p^33d^1).$

2.9. Определите термы возбужденного атома серы $(1s^22s^22p^63s^13p^23d^3)$.

3. Электронные диаграммы для двухатомных гомоядерных молекул.

3.1. Постройте электронную диаграмму молекулы О₂.

3.2. Постройте электронную диаграмму молекулы N₂.

3.3. Постройте электронную диаграмму молекулы F₂.

4. Электронные диаграммы для двухатомных гетероядерных молекул.

4.1. Постройте электронную диаграмму молекулы СО.

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. КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ

1. Постулаты квантовой механики.

Вопросы к контрольной работе №1:

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.

Вопросы к контрольной работе №2:

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

2.2. Напишите детерминант Слэйтера 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 молекулярного иона 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.

Вопросы к контрольной работе №3:

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, *п*-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 циклопентадиенильного катиона, аниона и радикала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-нД: Феникс, 1997. – 560 с.

2. Соловьёв М.Е., Соловьёв М.М. Компьютерная химия. – М: Солон-Пресс, 2005. – 535 с.

3. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М: Мир, 2001. – 519 с.

4. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, 2001. – 429 p.

5. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф., Апостолова Е.С., Михайлюк А.И. Лекции по квантовой химии. – РХТУ, 1998. – 350 с.

6. Симкин Б.Я., Клецкий М.Е., Глуховцев М.Н. Задачи по теории строения молекул. – Ростов-нД: Феникс, 1997. – 272 с.

7. *Цирельсон В.Г.* Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. – М.: Винити, 1993.

8. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. – М: Мир, 1979. – 504 с.

9. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. – М: Мир, 1980.

10. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. – М: Высшая школа, 1984. – 295 с.

11. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. – Л: Химия, 1986.

12. Фудзинага С. Метод молекулярных орбит. – М: МИР, 1983. – 461 с.

13. *Степанов Н.Ф., Пупышев В.И.* Квантовая механика молекул и квантовая химия. – М: Из-во МГУ, 1991. – 379 с.

14. Фок В.А. Начала квантовой механики. 2-е изд. – М.: Наука, 1976. – 376 с.

15. Болотин А.Б., Степанов Н.Ф. Теория групп и ее применение в квантовой механике молекул. – Вильнюс: UAB «ELCOM», 1999. – 246 с.

16. *Ладик А*. Квантовая биохимия для химиков и биологов. – М: Мир, 1975. – 252 с.

17. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. – М: Мир, 1965. – 586 с.

18. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А*. Квантовая органическая химия. – М: Мир, 1967. – 379 с.

приложения

Приложение 1

Таблица ПІ.1

Характеристики некоторых газообразных молекул

| N⁰ | Соед., | Длины связей, <i>пм</i> ; | $\Delta_{f}H$, | Энергия |
|----|--|--|-----------------|------------|
| | диполь. | углы, <i>град</i> . | кДж/моль | иониз., Эв |
| | мом., D | | | |
| 1 | HF 1.826178 | 91.69 | -273.3 | 16.044 |
| 2 | HC1 1.1086 | 127.46 | -92.3 | 12.749 |
| 3 | HOC1 1.3 | O-Cl 169.0; OH 97.5; HOCl 102.5 | -78.7 | 11.12 |
| 4 | H ₂ O 1.8546 | OH 95.97; HOH 104.51 | -241.8 | 12.6206 |
| 5 | H ₂ O ₂ 1.573 | OO 147.5; OH 95; HOO 94.8; α 119.8 [*] | -136.3 | 10.58 |
| 6 | NH ₃ 1.4718 | NH 101.2; HNH 106.7 | -45.9 | 10.07 |
| 7 | H ₂ N-NH ₂ , <i>гош</i> -, 1.75 | NN 144.9; NH 102.1; NNH 112; HNH 106.6; α 91 | -95.4 | 8.1 |
| 8 | H ₂ S 0.97833 | SH 133.56; HSH 92.12 | 20.6 | 10.457 |
| 9 | CH ₄ | CH 108.7; 109.5 | -74.6 | 12.61 |
| 10 | CH ₃ F 1.858 | CH 109.5; CF 138.2; HCH 110.45 | | 12.47 |
| 11 | CH ₂ F ₂ 1.9785 | CH 109.3; CF 135.7; HCH 113.7; FCF 108.3 | -452.3 | 12.71 |
| 12 | CHF ₃ 1.6515 | CH 109.8; CF 133.2; FCF 108.8 | | 13.86 |
| 13 | CH ₃ Cl 1.89630 | CH 109.0; CCl 178.5; HCH 110.8 | -81.9 | 11.22 |
| 14 | CH ₂ Cl ₂ 1.60 | CH 108.7; CCl 176.5; HCH 111.5; ClCCl 112.0 | -95.4 | 11.32 |
| 15 | CHCl ₃ 1.04 | CH 110.0; CCl 175.8; ClCCl 111.3 | -102.7 | 11.37 |
| 16 | CH ₂ O 2.332 | CH 111.6; CO 120.8; HCH 116.5 | -108.6 | 10.88 |
| 17 | H-CN 2.8331 | CH 106.55; CN 115.32; HCN 180 | 135.1 | 13.60 |

Продолжение табл. П1.1

| N⁰ | Соед., диполь. мом., D | Длины связей, пм; углы, град. | ΔfH , кДж/моль | Энергия иониз., Эв |
|----|--|---|-------------------|-----------------------|
| 18 | H_3O^+ | ОН 95; НОН 109 | | |
| 19 | NH4 ⁺ | NH 101.7; HNH 109.5 | -132.5 | |
| 20 | H_3S^+ | SH 135; HSH 96 | | |
| 21 | NH ₂ ⁻ | NH 103; HNH 104 | | |
| 22 | CH ₃ OH | СО 142.14; СН 109.37; ОН | -201.0 | 10.85 |
| | 1.70 | 96.30; HCH 108.5; COH 108 | -201.0 | |
| 23 | CH ₃ NH ₂ | CN 147; NH 101 | -22.5 | 9.0 |
| | 1.31 | HNH 106 | 22.5 | 2.0 |
| 24 | (CH ₃) ₂ NH 1.01 | | | 8.2 |
| 25 | (CH ₃) ₃ N | CN 147; | | 7.0 |
| 25 | 0.61 | CNC 109 | | 7.8 |
| 26 | PH ₃ | PH 142.0; HPH 93.345 | | 9.869 |
| 27 | НСООН | С=О 122; СН 111; СО 136; ОН | 125.6 | 11 22 |
| 21 | 1.35 | 90; HCO 123; OCO 123; COH 107 | -425.0 | 11.33 |
| 28 | C=O 0.10980 | CO 113 | | 14.014 |
| 29 | CO ₂ | CO 116; OCO 180 | | 13.773 |
| 20 | N ₂ O | NN 112.84; NO 118.41; | | 12 996 |
| 30 | 0.16083 | NNO 180 | | 12.000 |
| 31 | NO 0.15872 | NO 115 | | 9.26438 |
| 32 | NO ₂ 0.316 | NO 119.3; ONO 134.1 | | 9.586 |
| 33 | N_2O_4 | NO 119; NN 176; ONO 135 | | |
| 34 | Диазоме- тан CH ₂ N ₂ 1.50 | CH 108; CN 130; NN 114; HCH 126 | | 8.999 |
| 35 | Диазирин CH ₂ N ₂ 1.59 | N=N 123; CN 148 | | |
| 36 | C_2H_2 | CC 120.3; CH 106.0; HCC 180 | | 11.400 |
| 37 | C_2H_4 | CC 133.9; CH 108.7; CCH 121 3: HCH 117 | | 10.5138 |
| | C ₂ H ₆ | CC 153 51 CH 109 40 | | |
| 38 | | ССН 111 17 | | |
| | Z-HNO ₂ | OH 98: N-O 139: N=O 119: | | |
| 39 | 1.423 | ONO 114; NOH 104 | -79.5 | 11.3 |

Окончание табл. П1.1

| N⁰ | Соед., диполь. мом., D | Длины связей, пм; углы, град. | ΔfH , кДж/моль | Энергия иониз., Эв |
|----|-------------------------------------|--|-------------------|-----------------------|
| 40 | <i>E</i> -HNO ₂ 1.855 | OH 95.8; N-O 143.2; N=O; 117.0; ONO 110.7; NOH 102.1 | -79.5 | |
| 41 | HN ₃ 1.70 | N ¹ N ² 124; N ² N ³ 113; NH 98; N ¹ N ² N ³ 180; HN ¹ N ² 112 | | 10.72 |
| 42 | NH ₂ OH | NH 102; NO 145.3; OH 96.2; HNH 107; HON 101.4; HNO 103.3 | | 10.00 |
| 43 | ·CH ₃ | HCH 120 | -146.6 | 9.8 |
| 44 | ·CCl ₃ | CCl 174; ClCCl 109.5 | | |
| 45 | СН ₂ * триплет | CH 103; HCH 180 | -385 | 10.4 |
| 46 | СН ₂ [*] синг- | СН 112; | | |
| | лет | HCH 103 | | |
| 47 | CF ₂ 0.46 | CF 130; FCF 105 | 163 | 11.9 |

Угол
а — угол между плоскостями, в которых лежат три атома. Дл
я $\rm H_2O_2$ — угол между плоскостями HOO и OOH, для
 $\rm N_2H_4$ — между H_2N и NH_2.

Таблица П1.2

Стандартные энтальпии образования газообразных атомов

| АТОМ | Η | С | Ν | 0 | Р |
|--|---------|--------|--------|--------|-------|
| $arDelta_{f} H^{0}_{298}$, кДж / моль | 217.998 | 716.68 | 472.68 | 249.18 | 316.5 |
| | | | | | |
| АТОМ | C | Б | CI | D | T |
| АТОМ | S | F | Cl | Br | Ι |

Приложение 2



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)



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)



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)



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)



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)



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)



2888 (60), 2770 (77), 2203 (86), 1686 (4), 1608 (42), 1392 (24), 1311 (32), 1182 (74), 1051 (72), 602 (37)



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)



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)



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)



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)



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. Основные постулаты квантовой механики | 3 |
| 2. Решение уравнения Шрёдингера для атома водорода | 6 |
| 3. Решение молекулярного уравнения Шрёдингера | 9 |
| 3.1. Вариационный принцип | 12 |
| 3.2. Метод Хартри-Фока | 15 |
| 3.3. Выбор базисного набора, уравнения Рутаана – Холла | 25 |
| 3.4. Ограниченный и неограниченный методы Хартри – Фока | 29 |
| 3.5. Корреляционные методы | 30 |
| 3.6. Базисные наборы | 39 |
| 3.7. Классификация базисных наборов | 40 |
| 3.8. Контрактированные (сгруппированные) базисные наборы | 43 |
| 3.9. Анализ волновой функции | 49 |
| 3.10. Анализ заселённостей на основе электростатического потенциала | 51 |
| 3.11. Анализ заселённостей на основе собственно волновой функции | 52 |
| 3.12. Локализованные орбитали | 54 |
| 3.13. Примеры: метан и вода | 57 |
| 3.14. Полуэмпирические методы | 58 |
| 4. Теория функционала плотности (Density Functional Theory) | 64 |
| 4.1. Типы функционалов – LDA, GGA и гибридные | 68 |
| 4.2. Преимущества и недостатки методов ДФТ | 68 |
| 5. Выполнение расчетов с помощью программы GAMESS | 70 |
| 5.1. Общая характеристика программы GAMESS | 70 |
| 5.2. Подготовка исходных данных | 72 |
| 5.3. Работа №1. Неэмпирический квантово-химический расчет молекулы | 78 |
| 5.4. Пример отчета. Неэмпирический квантово-химический расчет | |
| молекулы СНСl ₃ | 81 |
| 5.5. Работа №2. Расчет гессиана и инфракрасного спектра молекулы | 87 |
| 5.6. Пример. Расчет ИК-спектра молекулы формальдегида | 88 |
| 5.7. Работа №3. Расчет барьеров вращения | 90 |
| 5.8. Пример. Вычисление барьера вращения относительно | |
| двойной связи 2-бутена | 91 |
| 5.9. Работа №4. Расчет энергии активации реакции | 95 |
| 5.10. Пример 1. Расчет энергии активации S _N 2 реакции бромметана | |
| с анионом хлора | 96 |
| 5.11. Пример 2. Расчет энергии активации S _N 2 реакции бромметана | |
| с анионом хлора в присутствии двух молекул воды | 101 |
| 6. Темы практических занятий | 105 |
| 7. задания для Самостоятельной работы студентов | |
| (дополнительно к заданиям 1-6) | 106 |
| 8. Контрольные работы | 108 |
| Библиографический список | 111 |
| Приложения | 112 |

Учебное издание

ШИРЯЕВ Андрей Константинович

Квантовая механика и квантовая химия

Редактор Г.В. Загребина Компьютерная верстка И.О. Миняева Выпускающий редактор Н.В. Беганова

Подписано в печать 12.01.10. 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