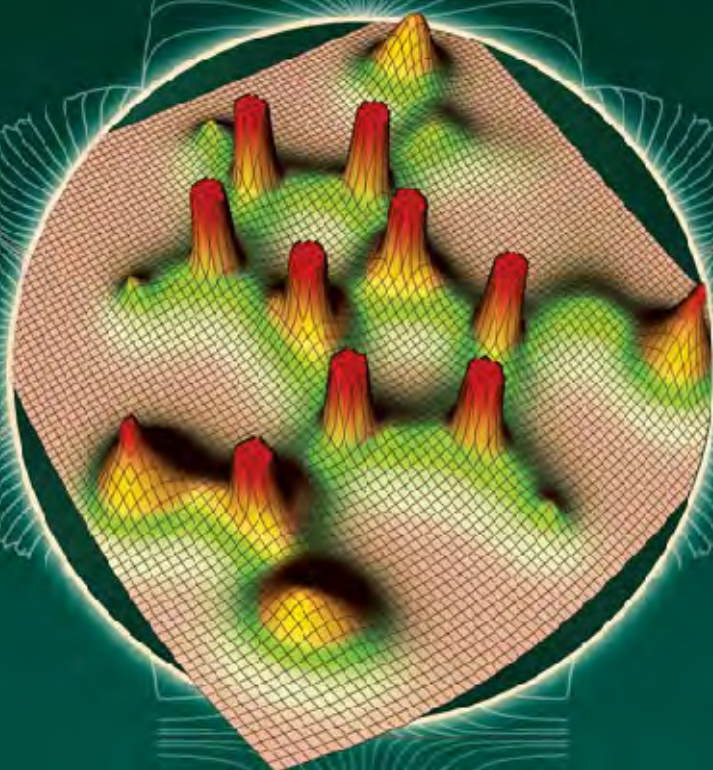


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Г. Цирельсон

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

МОЛЕКУЛЫ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

В. Г. Цирельсон

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
МОЛЕКУЛЫ,
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА**

Учебное пособие

3-е издание

Допущено

Учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям и специальностям



Москва

БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 54
ББК 24.5я73
Ц68

Серия основана в 2009 г.

Рецензенты:

директор Института физической и органической химии
Южного федерального университета (Ростов-на-Дону)
акад. РАН, проф. *В. И. Минкин*;

директор Института химической физики твердого тела
им. Макса Планка (Дрезден, Германия)
проф. *Ю. Н. Гринь*

Цирельсон В. Г.

Ц68 Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 3-е изд., испр. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 495 с. : ил. — (Учебник для высшей школы).

ISBN 978-5-9963-1668-7

Изложены теоретические основы квантово-химических методов расчета молекул, молекулярных систем и твердых тел, а также современные воззрения на химическую связь и межмолекулярные взаимодействия. Рассмотрены способы интерпретации результатов квантово-химических расчетов и методы расчета свойств химических веществ. Материал, необходимый как химику-исследователю, так и химику-технологу для практической работы в условиях современных наукоемких производств, представлен в доступной форме с широким привлечением иллюстраций.

Для студентов, аспирантов, докторантов, преподавателей химических факультетов классических, педагогических и технологических университетов, а также для широкого круга специалистов в различных областях химии, физики, биологии и материаловедения.

УДК 54
ББК 24.5я73

Учебное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Цирельсон Владимир Григорьевич

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ.
МОЛЕКУЛЫ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА**
Учебное пособие для вузов

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*. Технический редактор *Е. В. Денюкова*
Компьютерная верстка: *Н. А. Попова*

Подписано в печать 02.12.13. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 40,30. Тираж 1000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>

ISBN 978-5-9963-1668-7

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	14
Глава 1. ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ К КВАНТОВОЙ	19
1.1. Классическое описание структуры и динамики молекул	19
1.2. Механическая модель молекулы	30
1.3. Классические молекулярные системы	45
1.4. Основные положения квантовой механики	51
1.5. Атом водорода	62
<i>Вопросы для самопроверки</i>	80
<i>Библиографический список</i>	81
Глава 2. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ	82
2.1. Вариационный принцип и решение уравнения Шредингера	84
2.2. Одноэлектронная модель	90
2.3. Метод самосогласованного поля	92
2.4. Атомные орбитали	95
2.4.1. Радиальные части атомных орбиталей	95
2.4.2. Угловые части атомных орбиталей	98
2.5. Принцип Паули и структура многоэлектронной волновой функции	104
2.6. Одноэлектронные уравнения в многоэлектронной теории	107
2.6.1. Метод Хартри—Фока	107
2.6.2. Метод Кона—Шэма	115
2.7. Электронная структура и свойства многоэлектронных атомов	119
2.7.1. Атомные электронные конфигурации и термы	119
2.7.2. Оболочечная модель атома	122
2.7.3. Химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений	128
<i>Вопросы для самопроверки</i>	136
<i>Библиографический список</i>	137

Глава 3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ	139
3.1. Приближение Борна—Оппенгеймера. Молекулярная структура	140
3.2. Одноэлектронные уравнения для молекул	148
3.2.1. Метод Хартри—Фока	148
3.2.2. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана	151
3.3. Учет электронной корреляции в орбитальных моделях	155
3.3.1. Разложение по конфигурациям	158
3.3.2. Теория возмущений	163
3.3.3. Метод связанных кластеров	166
3.3.4. Метод валентных схем	168
3.4. Метод Кона—Шэма для молекул	172
3.5. Иерархия расчетных методов квантовой химии	187
3.6. Неэмпирическая квантовая химия	189
3.6.1. Базисные функции для неэмпирических расчетов	189
3.6.1.1. Аналитические базисные функции	189
3.6.1.2. Атомные базисные наборы	193
3.6.1.3. Молекулярные базисные наборы Попла	195
3.6.1.4. Другие базисные наборы	196
3.6.2. Многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы	198
3.6.3. Точность неэмпирических квантово-химических расчетов молекул	199
3.7. Полуэмпирическая квантовая химия	208
3.7.1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием ...	211
3.7.2. Принципы параметризации полуэмпирических методов	213
3.7.3. Методы, использующие частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием	215
3.7.4. Разделение σ - и π -электронов. π -Электронное приближение ...	219
3.7.5. Метод Хюккеля	220
<i>Вопросы для самопроверки</i>	228
<i>Библиографический список</i>	229
Глава 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	232
4.1. Силовой и энергетический аспекты описания химической связи	233
4.1.1. Теоремы о силах	236
4.1.2. Теорема вириала	237
4.1.3. Общий взгляд на природу химической связи	239
4.2. Орбитальная картина химической связи	242
4.2.1. Интерференция орбиталей	242
4.2.2. Молекулярные орбитали и их классификация	246
4.2.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул	250
4.2.4. Анализ заселенностей орбиталей	259
4.3. Пространственное распределение электронной плотности	264
4.3.1. Деформационная электронная плотность	264
4.3.2. Квантово-топологическая теория атомных взаимодействий	269

4.4. Силы в молекулах	292
4.5. Распределение энергии в молекулах	297
4.6. Дырка Ферми как характеристика химической связи	302
4.7. Многоатомные молекулы	305
4.7.1. Локализация и гибридизация орбиталей	307
4.7.2. Модели локализации электронов.....	313
4.7.3. Химическая связь в координационных соединениях переходных металлов	320
4.7.4. Эффект Яна—Теллера и структура молекул	329
4.8. Характеристики молекул, зависящие от распределения заряда	332
4.8.1. Заряды на атомах	332
4.8.2. Дипольные и квадрупольные моменты молекул	335
4.8.3. Молекулярный электростатический потенциал	339
<i>Вопросы для самопроверки</i>	345
<i>Библиографический список</i>	346

Глава 5. НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

5.1. Квантово-химический анализ межмолекулярных взаимодействий	351
5.1.1. Метод супермолекулы	351
5.1.2. Методы теории возмущений	358
5.2. Донорно-акцепторные молекулярные комплексы	363
5.3. Водородная связь	367
5.4. Гибридные методы квантовая механика/молекулярная механика	384
<i>Вопросы для самопроверки</i>	389
<i>Библиографический список</i>	390

Глава 6. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

6.1. Одноэлектронные волновые функции в бесконечных периодических кристаллах	394
6.1.1. Трансляционная симметрия кристалла	394
6.1.2. Электрон в периодическом поле кристалла	396
6.2. Методы расчета волновых функций в кристаллах	406
6.2.1. Бесконечные периодические кристаллы	406
6.2.2. Кластерные модели твердых тел. Неидеальные кристаллы	421
6.3. Электронное строение полимеров	430
<i>Вопросы для самопроверки</i>	434
<i>Библиографический список</i>	435

Глава 7. ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

7.1. Задачи квантовой и вычислительной нанохимии	438
7.2. Фуллерены, фуллериты и углеродные нанотрубки	442

7.3. Квантовая наноэлектроника	455
7.4. Квантовый позиционно-контролируемый наномеханосинтез	462
7.5. Сканирующая зондовая микроскопия как инструмент квантовой химии	465
<i>Вопросы для самопроверки</i>	474
<i>Библиографический список</i>	474
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ОСНОВНЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ	476
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ	478
ПРИЛОЖЕНИЕ 3 КОМПЬЮТЕРНЫЕ ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ	482
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	485
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	488

ПРЕДИСЛОВИЕ

Бурное развитие современных технологий на наших глазах меняет структуру промышленного производства в ведущих странах мира. Этот процесс непрерывного развития ставит задачу подготовки современных бакалавров, инженеров, магистров и специалистов, способных адаптироваться к быстрой сменяемости наукоемких и высоких технологий. Отвечая вызову времени, в Российской Федерации разработана программа, направленная на модернизацию государственного сектора высшего образования. В самые короткие сроки вузы России должны быть оснащены технически на мировом уровне, укомплектованы квалифицированными кадрами и превращены в финансово устойчивые научно-образовательные организации.

Принципиальным элементом стратегии развития науки и инноваций является глубокая фундаментальная подготовка студентов. Именно она составляет основу, на которой можно подготовить специалиста, владеющего знаниями не только в своей узкой области, но и в смежных областях. Это тем более важно, что границы между различными специальностями, так ясно осязаемые ранее, сейчас размыты. В Российском химико-технологическом университете (РХТУ) им. Д.И. Менделеева курс на углубленную фундаментальную подготовку студентов всех специальностей, повышение конкурентоспособности химико-технологического образования был взят более 10 лет назад. Именно в это время в РХТУ была организована кафедра квантовой химии. С ее созданием был реализован принцип «образование на базе науки», что позволило существенно повысить уровень подготовки специалистов в области химии и химической технологии создания новых материалов. Являясь, по сути, междисциплинарной и быстро развивающейся наукой, квантовая химия обеспечивает взаимодействие всех уровней непрерывного химико-технологического образования, повышает его инновационный потенциал. Это способствует созданию единой информационной образовательной среды химико-технологического образования, делает привлекательным включение в нее современных научных институтов и промышленных предприятий.

Важнейшим элементом единой образовательной среды является учебная литература. С этой точки зрения учебник «Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела» заведующего кафедрой квантовой химии РХТУ профессора В.Г. Цирельсона появляется весьма вовремя и восполняет отсутствие современных книг по этому предмету на русском языке. Книга написана достаточно простым языком и рассматривает широкий круг вопросов, охватываемых квантовой химией, —

от электронного строения простых молекул до взаимодействий в биохимических и супрамолекулярных системах и нанотехнологий. По сути, именно такие учебники, опирающиеся на базовые знания, полученные человечеством, и, одновременно, сообщающие студентам новейшие, но уже проверенные на практике научные результаты, и помогут решить задачу модернизации высшего образования.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по всем специальностям химии и химической технологии. Уверен, однако, что, как это уже неоднократно бывало с новыми курсами, появившимися в РХТУ, квантовая химия будет внедрена в учебный процесс во многих вузах страны. Поэтому этот учебник будет полезен для аспирантов, докторантов и преподавателей химических факультетов классических, педагогических и технологических университетов, а также для широкого круга химиков, биологов, физиков, геохимиков, материаловедов.

Академик РАН,
Президент РХТУ им. Д.И. Менделеева
П.Д. Саркисов

ВВЕДЕНИЕ

Большинство открытий в области естественных наук связано с развитием представлений о строении и динамике окружающего нас мира. Важное место в этом процессе занимает квантовая теория материи, одним из частных аспектов которой является квантовая химия, рассматривающая приложения квантово-механических законов к изучению химических явлений и процессов на атомно-молекулярном уровне.

Путь к установлению законов мира атомов, молекул и кристаллов был долог и сложен. Человечество получило его плоды в виде компьютерной, коммуникационной, космической, биомедицинской и нанотехнологической революций. Развитие науки привело к качественно новой техносфере, расшифровке генома человека и клонированию живых существ. Одновременно появилось ядерное, химическое и бактериологическое оружие и возникла система тотального электронного контроля жизни человека. Какова же роль квантовой химии в развитии научных представлений, приведших к столь радикальным переменам?

В начале XX в. описание химических веществ основывалось на восходящей к Демокриту и Дальтону концепции строения атомов, каждый из которых состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Однако законы, описывающие поведение электронов в атомах, а тем более, в молекулах и кристаллах, оставались неизученными, что не позволяло понять электронные свойства материи. Наиболее важной на тот момент была задача установления природы электронных атомных и молекулярных спектров. Теория атома Бора и идея волнового характера микромира, высказанная де Бройлем, позволили решить эту задачу. Однако новые представления не раскрыли причин образования молекул и кристаллов из атомов, природы их свойств в основном и возбужденных состояниях и, тем более, их поведения в химических реакциях.

Для того, чтобы сделать это, требовалась последовательная теория, которой стала квантовая механика, обеспечившая методологию, способную описать и предсказать многие свойства веществ на атомно-молекулярном уровне. Эта наука объяснила строение химических соединений, природу химической связи и колебаний ядер, механизмы химических реакций и взаимодействий в сложных молекулярных ансамблях, включая биологические системы, а также электронные свойства твердых тел. В связи с этим появилась возможность предсказывать потенциальные свойства веществ. Так родилась квантовая химия. Со временем

химики убедились в действенности новой науки, и это в корне изменило язык химии и ее методологию.

Квантовую химию можно определить как область теоретической химии, рассматривающую атомно-молекулярную структуру химических соединений, их электронное строение, реакционную способность и химическую связь на основе представлений и методов квантовой механики. Современная квантовая химия представляет собой взаимосвязанный набор теорий, дающих общие правила, описывающие в оговоренных пределах поведение электронно-ядерных систем. Эти правила выражаются количественно с помощью математических уравнений, а предсказания теории могут быть проверены экспериментально. Вводя определенные приближения, можно построить квантово-химические модели того или иного химического явления. Таковыми, например, являются орбитальные модели квантовой химии, представляющие собой значительное упрощение квантовой механики молекул. Модели такого рода часто применимы лишь к определенному классу объектов и могут дать лишь качественное описание явления; их роль, однако, состоит в том, что они позволяют применять общие теории для анализа конкретных проблем.

Важнейшим в квантовой химии является понятие *волновой функции* — характеристики состояний химических систем, зависящей от координат частиц и времени и являющейся решением уравнения Шредингера. Это уравнение связывает волновые функции с возможными значениями энергии состояний при известном числе электронов и заданном наборе ядер. Зная волновые функции, можно определить распределение электронного заряда, рассчитать моменты молекулы, вычислить ее спектроскопические и резонансные характеристики, описать ее реакционную способность, рассчитать зонную структуру кристалла и т. д. Для простых систем волновые функции можно достаточно точно рассчитать численно; для систем более сложных и представляющих практический интерес для химии это невозможно. Поэтому при расчетах приходится вводить различные приближения. Например, в большинстве квантово-химических расчетов используется *приближение Борна—Оппенгеймера*, основанное на идее раздельного рассмотрения волновых функций, описывающих состояния электронов и ядер. Более тяжелые ядра двигаются намного медленней электронов и при описании многих электронных процессов могут считаться неподвижными. В результате математическая задача определения электронных волновых функций значительно упрощается. Теория химической связи, например, построена главным образом в этом приближении.

Дальнейшие приближения касаются электронного движения. Отрицательно заряженные электроны отталкиваются в молекуле друг от друга. Это воздействует на их движение, которое принято считать коррелированным. В этом состоит основная трудность определения волновых функций для многоэлектронных систем. В результате в большинстве методов квантовой химии принимают так называемое *приближение независимых частиц*, в котором вместо мгновенного взаимодействия заданного электрона с другими электронами и ядрами рассматривают его взаимодействие с электрическим полем молекулы или кристалла, усредненным по

положениям остальных частиц. Благодаря этому проблема расчета волновых функций для сложных систем сводится к определению одноэлектронных волновых функций каждого электрона в среднем поле остальных частиц. При этом на энергетическое и пространственное распределения электронов накладываются определенные ограничения, диктуемые фундаментальным квантово-механическим принципом — принципом Паули. Современные простые и мощные методы квантовой химии — методы Хартри–Фока и Кона–Шэма — позволяют рассчитать именно такие функции — атомные, молекулярные или кристаллические орбитали.

Конечно, приближение независимых частиц является довольно серьезным упрощением. Во многих случаях оно допустимо и позволяет, получив волновые функции, понять химическое поведение молекулы. Учет мгновенных кулоновских корреляций в движении электронов более сложен, при этом опять приходится прибегать к различным приближениям. Чаще всего в практических вычислениях корреляцию учитывают с помощью теории возмущений, используя хартри-фовскую волновую функцию как исходное приближение, или путем представления полной волновой функции в виде суперпозиции более простых волновых функций, описывающих возможные электронные возбуждения в системе. Это важно для описания химической реакционной способности и для решения задач фотохимии, нелинейной оптики и фотоники — технологического аналога электроники, в котором вместо электронов для получения, хранения, передачи и обработки информации используются фотоны. Управление оптическими свойствами материалов — изменение частоты световых волн (цвета), усиление и переключение излучения и т. д. — требует глубокого понимания соотношения между электронной структурой и поляризацией вещества. Квантово-химические методы позволяют предсказать поляризуемость и гиперполяризуемость оптических материалов и оценить отклик среды на приложенное электромагнитное воздействие; для этого необходимо знание волновых функций как основного, так и возбужденных электронных состояний.

Нередко для понимания сути химических процессов или трактовки экспериментальных данных достаточно использовать менее точные и весьма упрощенные подходы. Промежуточные величины, фигурирующие в упрощенных уравнениях, рассматриваются как параметры; их извлекают из эксперимента или рассчитывают и табулируют. Такие методы называются *полуэмпирическими*; они различны для разных классов химических соединений и их использование требует определенного навыка. Между тем, этот подход важен, потому что несмотря на многие достижения методы квантовой химии в чистом виде, или *ab initio* (от лат. *с начала*), применимы к ограниченному кругу химических проблем, поскольку затраты и время, требуемые для вычисления волновых функций, быстро растут с размером системы. Более того, в важных биохимических процессах, таких как обмен веществ в организме человека, участвуют функциональные фрагменты, состоящие из многих тысяч атомов, которые, в свою очередь, окружены меньшими молекулами. Потребность в изучении строения таких сложных макромолекулярных систем и ансамблей

привела к развитию полуклассических моделей, которые сводят описание к простой механической модели молекулы. В этой схеме атомы рассматриваются как бесструктурные частицы, а взаимодействие между ними описывается упрощенными математическими соотношениями на основе классических физических законов типа закона Ньютона; параметры этих взаимодействий получают, однако, с помощью квантово-химического анализа систем небольшого размера. Такой подход называется *молекулярной механикой*, а направление, изучающее то, как химическая система изменяется при движении атомов в поле соседей, — *молекулярной динамикой*. Этот способ моделирования, строго говоря, лежит за пределами квантовой химии, хотя и тесно переплетается с ней; он известен как *вычислительная химия* и широко применяется на практике, так как способен объяснить механизм многих химических явлений и процессов.

Необходимо подчеркнуть, что многие модели и связанные с ними представления химии возникли на основании интуитивных или упрощенных представлений и не нашли строгого квантово-механического обоснования. Это вносит определенную специфику в язык квантовой химии, а также в то, как она применяется для решения некоторых задач. Мы будем неоднократно сталкиваться с этой особенностью в дальнейшем.

При рассмотрении сложных процессов в больших системах, сопровождающихся образованием и разрушением химических связей, часто удается комбинировать классический и квантовый подходы, рассматривая части системы, в которых происходят химические изменения, квантово, а их взаимодействие с окружением — классически. Чтобы реализовать это на практике, необходимо глубокое понимание предела применимости каждого метода, опирающееся на квантово-химические представления. Такой подход, в частности, применяется при исследовании биологических систем и при изучении селективных, экстракционных и каталитических процессов. Так, влияние катализатора на ход реакции обусловлено свойствами среды, окружающей «активный участок» реакции. Без учета влияния окружающей среды, которой, например, может быть поверхность фермента в белках или полость каркаса в цеолитах, способность катализатора управлять ходом реакции понять невозможно. Методы моделирования, пригодные для этих сложных химических систем, помогают поиску новых химических агентов — лучших катализаторов, более эффективных лекарств и т. д.

Наконец, следует указать, что квантовая химия в комбинации с физикой, физической и коллоидной химией, биохимией и электроникой сыграла важную роль в развитии супрамолекулярной химии и появлении компьютерных и материаловедческих технологий, оперирующих наноразмерными системами — нанотехнологий. Среди задач этого направления, решаемых методами квантовой химии, — характеристика супрамолекулярных материалов и наноматериалов с особыми конструктивными, электрическими и тепловыми свойствами, моделирование молекулярных систем, способных, самоорганизуясь, создавать новые материальные объекты, проектирование молекулярных и биологических систем и изделий различного назначения, например, элементов памяти атомной плотности или материалов для космической техники.

Можно заключить, что квантовая химия, пронизывая все здание современной химии, проникает в смежные области и становится современной междисциплинарной наукой. Наука и технологии нуждаются в расчетчиках и интерпретаторах расчетов не меньше, чем в синтетиках, специалистах по физическим методам исследования, систематизаторах, популяризаторах и «свободных художниках», несущих новые идеи. Только их совместными усилиями и можно спланировать и объяснить эксперимент, за которым, конечно, всегда остается последнее слово.

В основу этого учебника положен курс «Квантовая химия», преподаваемый в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, к моменту изучения которого учащийся уже обладает достаточными знаниями по математике, физике и химии. При написании книги автор придерживался правила 90/90, согласно которому 90 % читателей должно понять 90 % излагаемого материала; остальной материал предназначен для 10 % сильных студентов. Чтобы сделать книгу доступной широкому читателю, основной акцент сделан на разъяснение физико-химического содержания и иллюстрацию результатов при помощи современных методов компьютерной графики. Как показывает опыт, такой способ изложения вполне себя оправдывает.

Дополняя ряд замечательных книг по квантовой химии, список которых приведен в конце книги, настоящий учебник не дублирует их, поскольку включает новые концепции и результаты, полученные, в основном, в последние два десятилетия.

Автор искренне признателен Президенту Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева академику П.Д. Саркисову, по инициативе которого написана эта книга, за многолетнюю поддержку. Автор считает своим долгом выразить благодарность людям, у которых он многому научился: проф. М.М. Местечкину, д.ф.-м.н. И.М. Резнику, проф. Р. Бейдеру, проф. Д. Фейлу, проф. М.Ю. Антипину, проф. В.К. Бельскому, проф. П.М. Зоркому, проф. И.Г. Каплану, проф. Л.В. Вилкову, проф. Е. Шварцу, проф. У. Питчу, к.ф.-м.н. А.И. Сташу, к.ф.-м.н. В.Е. Заводнику. Критические замечания проф. Н.Ф. Степанова были очень полезны и учтены в тексте книги. Автор также благодарен сотрудникам кафедры квантовой химии РХТУ им. Д.И. Менделеева доцентам В.А. Батаеву, М.Ф. Боброву, М.В. Венеру и А.Н. Егоровой за замечания и предложения, которые помогли при организации материала, и аспирантам А.А. Рыкунову и А.В. Шишкиной за помощь в ее оформлении. Конечно, автор единолично несет ответственность за возможные неточности в тексте и с благодарностью воспримет любую критику читателя в свой адрес.

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АО	— атомная орбиталь
Aug-cc-pVXZ (X = D, T, Q, ...)	— расширенные корреляционно-согласованные валентные базисные наборы (the augmented correlation-consistent polarized valence basis sets)
ВЗМО	— высшая занятая молекулярная орбиталь
ВС	— валентная структура
ГЦК	— гранецентрированная кубическая решетка Бравэ
ДНК	— дезоксирибонуклеиновая кислота
ИК-спектроскопия	— инфракрасная спектроскопия
КВ (CI)	— метод конфигурационного взаимодействия (configuration interaction method)
КвО	— квантовая область системы в методе КМ/ММ
КлО	— классическая область системы в методе КМ/ММ
КМ/ММ (QM/ММ)	— гибридный метод квантовая механика/молекулярная механика
КТ	— критическая точка
КШ	— Кона—Шэма метод
ЛМО	— локализованная молекулярная орбиталь
МК ССП (MCSCF)	— многоконфигурационный метод ССП (the multi-configuration self-consistent field method)
ММ	— молекулярная механика
МО	— молекулярная орбиталь
МО ЛКАО	— аппроксимация молекулярных орбиталей линейной комбинацией атомных орбиталей
МЭП	— молекулярный электростатический потенциал
НДП	— нулевое дифференциальное перекрытие
НСМО	— низшая свободная (виртуальная) молекулярная орбиталь
НХФ (UHF)	— неограниченный метод Хартри—Фока (the unrestricted Hartree—Fock method)
ОГТ (GTO)	— орбиталь гауссова типа (Gaussian-type orbital)
ОПВ (OPW)	— метод ортогонализированных плоских волн (the orthogonalized plane-waves method)
ОСТ (STO)	— орбиталь слейтеровского типа (Slater-type orbital)
ОХФ (RHF)	— ограниченный (по спину) метод Хартри—Фока (the restricted Hartree—Fock method)

ОХФ-ОО (OSRHF)	— ограниченный метод Хартри—Фока с открытыми оболочками (the open-shell restricted Hartree—Fock method)
ОЦК	— объемно-центрированная кубическая решетка Бравэ
ОЭПВО	— модель отталкивания электронных пар валентной оболочки
ПВ	— плоские волны
ПЛП (LDA)	— приближение локальной плотности (local density approximation)
ПЛСП (LSDA)	— приближение локальной спиновой плотности (local spin density approximation)
ППВ (APW)	— присоединенные плоские волны (augmented plane waves)
ППДП (CNDO)	— полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (complete neglect of the differential overlap)
ППП	— метод Парризера—Парра—Попла
ППЭ	— поверхность потенциальной энергии
PMX	— расширенный метод Хюккеля
РНК	— рибонуклеиновая кислота
СОГТ	— сгруппированные (сжатые, контрактированные) ОГТ
ССП	— метод самосогласованного поля
ТКП	— теория кристаллического поля
ТФП (DFT)	— теория функционала плотности (density functional theory)
ФЛЭ (ELF)	— функция локализации электронов (electron localization function).
ЧПДП (INDO)	— частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (intermediate neglect of the differential overlap)
ЭП	— электронная плотность
ЭПР	— электронный парамагнитный резонанс
ЭСКП	— энергия стабилизации кристаллическим полем
ЭСП	— электростатический потенциал
ЯМР	— ядерно-магнитный резонанс
АМ1	— полуэмпирический квантово-химический метод (Austin Model 1)
BSSE	— суперпозиционная ошибка базиса (the basis set superposition error)
CASSCF	— ССП-метод полного активного пространства орбиталей (the complete active space self-consistent field)
СС	— метод связанных кластеров (the coupled clusters method)
cc-pVXZ (X = D, T, Q, ...)	— корреляционно-согласованные валентные базисные наборы (the correlation-consistent polarized valence basis sets)

CCSD	— схема связанных кластеров с учетом однократных (S) и двукратных (D) электронных возбуждений (the coupled cluster singles and doubles)
CCSD(T)	— схема связанных кластеров с учетом однократных, двукратных и частично трехкратных (T) электронных возбуждений
CCSD(TQ)	— схема связанных кластеров с учетом однократных, двукратных и частично трехкратных и четырехкратных (Q) электронных возбуждений
CISD	— КВ с учетом однократно и двукратно возбужденных электронных конфигураций (the configuration interaction singles and doubles)
CISDT	— КВ с учетом однократно, двукратно и трехкратно возбужденных электронных конфигураций
CISDTQ	— КВ с учетом однократно, двукратно, трехкратно и четырехкратно возбужденных электронных конфигураций
CP	— метод компенсации суперпозиционной ошибки (the counterpoise correction)
DODS	— метод разных орбиталей для разных спинов (the different orbitals for different spins)
DZ	— двухэкспоненциальный базисный набор
EXAFS	— метод измерения тонкой структуры рентгеновского поглощения
FP-LAPW	— полнопотенциальный линейаризованный метод присоединенных плоских волн (the full potential linearized augmented plane-wave method)
FP-LMTO	— полнопотенциальный метод LMTO (the full potential linear muffin-tin orbital method)
FPLO	— полнопотенциальный метод локализованных орбиталей (the full potential localized orbital method)
GGA	— обобщенное градиентное разложение плотности (the generalized gradient approximation)
H-связь	— водородная связь
LANL	— псевдопотенциалы, разработанные в Лос-Аламосской национальной лаборатории (Los Alamos National Laboratory)
LAPW	— линейаризованный метод присоединенных плоских волн (the linearized augmented plane waves method)
LMTO	— линейный метод МТ-орбиталей (the linear muffin-tin orbital method)
LMTO-ASA	— LMTO-приближение атомных сфер (the atomic sphere approximation)
LO	— локальные орбитали
MGGA	— метод мета-GGA
MINDO	— модифицированный метод ЧПДП
MNDO	— метод модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием

MP	— теория возмущений Мёллера—Плессета
MRCI	— метод конфигурационного взаимодействия, в котором исходная волновая функция отвечает некоторому набору электронных конфигураций (multi-reference configuration interaction)
MT-потенциал	— muffin-tin потенциал
NMTO	— модифицированный метод LMTO
PM3	— полуэмпирический квантово-химический метод (parameterised model 3)
QCCSD	— квадратичный метод связанных кластеров с учетом однократных и двукратных электронных возбуждений
QCISD	— квадратичный метод KB с учетом однократных и двукратных электронных возбуждений
QSAR/QSPR	— поиск количественных соотношений между структурой и биологической активностью и между структурой и свойствами соединений (quantitative structure activity/property relationships)
RASSCF	— ССП-метод ограниченного активного пространства орбиталей (the restricted active space self-consistent field method)
SAM1	— версия метода AM1, явно учитывающая d -АО
SZ	— одноэкспоненциальный базисный набор
TB-LMTO	— метод сильной связи (tight-binding LMTO)
TZ	— трехэкспоненциальный базисный набор
TZDP (или TZ2P)	— трехэкспоненциальный базисный набор, к которому добавлены два набора поляризационных функций
TZP	— трехэкспоненциальный базис, к которому добавлены поляризационные функции
VB	— метод валентных схем или связей (the valence bond method)
E	— полная энергия молекулы
$E_{xc}[\rho]$	— обменно-корреляционная энергия
$E_{\text{кор}}$	— корреляционная энергия
$e(\mathbf{r})$	— полная плотность электронной энергии
F	— сила
F_i	— одноэлектронный оператор Фока
$F_{\mu\nu}$	— элемент матрицы оператора Фока
$F_{\text{Эр}}$	— сила Эренфеста
G	— орбиталь гауссова типа
g	— сгруппированные (сжатые) орбитали гауссова типа
$g(\mathbf{r})$	— плотность кинетической энергии электронов
H	— оператор Гамильтона (гамильтониан)

H_0	— гамильтониан системы в отсутствие возмущения
H'	— гамильтониан малого возмущения
$h_i^{\text{КШ}}$	— эффективный одноэлектронный оператор Кона—Шэма
h_{ij}	— одноэлектронный интеграл
J_{ij}	— кулоновский интеграл
K_{ij}	— обменный интеграл
L^2	— оператор квадрата углового момента системы
L_z	— оператор проекции углового момента системы на ось z
N_A	— число Авогадро
$P_{\mu\nu}$	— матрица зарядов и порядков связей (матрица плотности)
q_μ	— заряд на атоме μ
\mathbf{R}	— координаты ядер
\mathbf{r}	— координаты электронов
\mathbf{S}^2	— оператор квадрата полного спина системы
S_{ij}	— интеграл перекрывания
S_z	— оператор проекции полного спина системы на ось z
T	— оператор кинетической энергии
$U_{\text{кол}}^\circ$	— поправка на нулевые колебания
$U_{\text{псевдо}}(r)$	— атомный псевдопотенциал
V	— оператор потенциальной энергии
$v(\mathbf{r})$	— плотность потенциальной энергии электронов
Z_μ	— атомный номер (заряд) ядра μ
δ_{ij}	— символ Кронекера
ε_i	— энергия спин-орбитали i
$\eta(s)$	— спиновая компонента молекулярной спин-орбитали
$\rho(\mathbf{r})$	— электронная плотность
ζ	— экспоненциальный фактор, характеризующий орбиталь
$\varphi_i(\mathbf{x})$	— молекулярная спин-орбиталь
$\varphi_i(\mathbf{r})$	— пространственная компонента молекулярной спин-орбитали
$\chi_i(\mathbf{r})$	— атомная орбиталь
$\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$	— волновая функция общего вида
$\Psi_0(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$	— волновая функция, описывающая электронную конфигурацию основного состояния
$\Psi_\circ(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$	— электронная компонента волновой функции
$\Psi_\text{я}(\{\mathbf{R}\})$	— ядерная компонента волновой функции
ω_i	— частота нормального колебания i
Ω_μ	— объем пространства, приписываемый атому μ (атомный бассейн)
ε	— сокращенное обозначение величины заряда, измеряемого в электронах

Все должно быть сделано так просто, как это возможно. Но не проще.

А. Эйнштейн

1.1. КЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ

Классическая механика представляет собой основу, на которую опирается квантовая механика. Не менее важно и то, что многие прошедшие проверку временем представления современной химии, физики, биологии, наук о материалах имеют классическую природу. Рассмотрим кратко основные понятия классической механики применительно к задачам описания строения и динамики молекул.

Представим молекулу в виде набора атомов, размеры которых во много раз меньше, чем расстояния между ними, и применим законы классической механики для описания зависимости положений и скоростей атомов от времени. Для этого удобно использовать две системы декартовых координат (рис. 1.1). Одна из них — лабораторная система — имеет начало в произвольной точке пространства, начало другой совпадает с центром масс молекулы. Допустим, как принято в классической механике, что наблюдения не возмущают систему и могут производиться в любой момент времени.

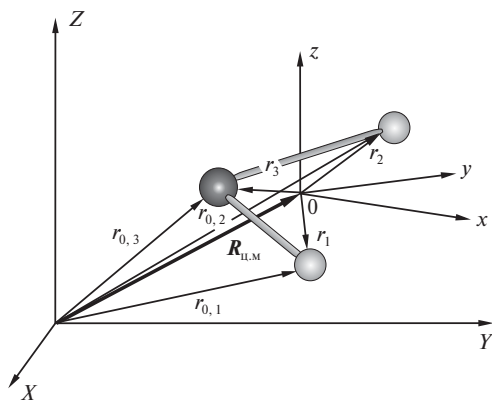


Рис. 1.1. Декартовы лабораторная система координат XYZ и система координат xyz , связанная с центром масс молекулы. Вектор $R_{ц.м.}$ задает положение центра масс молекулы в лабораторной системе координат. Векторы, направленные к атомам молекулы из начала лабораторной системы координат, обозначены нижним индексом «0»

Мерой взаимодействия в любой системе является сила. Тела, входящие в механическую систему, могут взаимодействовать как между собой, так и с другими телами, не принадлежащими системе. Соответственно различают *внутренние* и *внешние силы*. *Внешняя сила*, действующая на i -й атом в молекуле, определяется вторым законом Ньютона, который для лабораторной системы отсчета может быть записан как

$$F_i = m_i \frac{dv_{0,i}}{dt} = \frac{dp_{0,i}}{dt}. \quad (1.1)$$

Здесь m_i , $v_{0,i}$, $p_{0,i} = m_i v_{0,i}$ — масса, скорость и импульс i -го атома соответственно;

$$v_{0,i} = \frac{dr_{0,i}}{dt};$$

вектор $r_{0,i}$ указывает положение этого атома. Если действующая на атом сила равна нулю, импульс атома сохраняется во времени t .

Вектор $R_{ц.м.}$, проведенный из начала лабораторной системы отсчета в центр масс, определяется как

$$R_{ц.м.} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i r_{0,i}, \quad (1.2)$$

где $M = \sum_{i=1}^N m_i$ — полная масса системы, состоящей из N атомов. Импульс центра масс молекулы равен сумме импульсов всех атомов:

$$P_0 = M \frac{dR_{ц.м.}}{dt} = \sum_i^N m_i \frac{dr_{0,i}}{dt} = \sum_i^N p_{0,i}. \quad (1.3)$$

Если на i -й атом в молекуле помимо внешней силы F_i действуют и *внутренние силы* со стороны других атомов F_{ij} ($i \neq j$, так как атом не взаимодействует сам с собой), то второй закон Ньютона для i -го атома будет иметь следующий вид

$$F_i + \sum_{j=1}^N F_{ij} = \frac{dp_{0,i}}{dt}. \quad (1.4)$$

Суммирование по всем атомам молекулы дает

$$\sum_i^N F_i + \sum_{ij}^N F_{ij} = \sum_i^N \frac{dp_{0,i}}{dt} = \frac{dP_0}{dt} \quad (i \neq j). \quad (1.5)$$

В силу третьего закона Ньютона $\sum_{ij}^N F_{ij} = 0$ (так как $F_{ij} = -F_{ji}$). Следовательно,

$$F = \sum_i^N F_i = \frac{dP_0}{dt}. \quad (1.6)$$

[. . .]



Владимир Григорьевич Цирельсон — заведующий кафедрой квантовой химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, доктор физико-математических наук, профессор. Лауреат Международной премии им. А. фон Гумбольдта в области теоретической химии (2002 г.), Премии им. акад. Б. К. Вайнштейна в области кристаллографии (2001 г.) и Международной научной премии Национального исследовательского совета Канады (1993 г.) за развитие новых квантово-химических и экспериментальных методов исследования химической связи в молекулярных и кристаллических системах. Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации.

Автор более 200 публикаций (в том числе 4 монографий и 6 учебных пособий) по квантовой химии, теории химической связи и прецизионному рентгеноструктурному анализу. Согласно данным Института научной информации (США), количество ссылок на работы В. Г. Цирельсона превысило 2300. Читает лекции в высших учебных заведениях США, Канады, Германии, Японии и других стран.

В разные годы В. Г. Цирельсон являлся членом Комиссии по электронной, спиновой и импульсной плотности Международного союза кристаллографов, сопредседателем Симпозиума по квантово-топологическому анализу электронной плотности в кристаллах, членом оргкомитетов ряда международных и российских конференций. Член Бюро секции кристаллохимии Совета по химической кинетике и строению РАН. Возглавляет ряд крупных международных научных проектов, финансируемых РФФИ, Министерством образования и науки РФ, Немецким научным исследовательским обществом, Организацией для научных исследований Нидерландов, Международной ассоциацией по содействию сотрудничеству с учеными новых независимых государств бывшего Советского Союза, Министерством образования, науки и культуры Японии.

Первое издание этой книги – победитель конкурса «Университетская книга - 2010» в номинации «Лучшее учебное издание по естественным наукам».