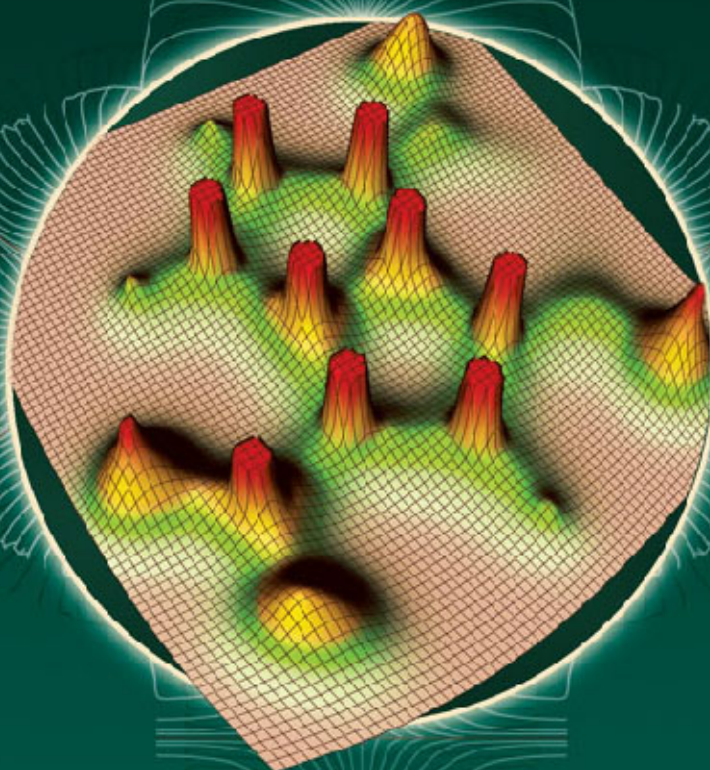


УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

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 (электронное)

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
2014

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 [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов / В. Г. Цирельсон. — 3-е изд., испр. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 522 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2362-3

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

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: 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., [24] с. цв. вкл. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-1668-7.

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

ISBN 978-5-9963-2362-3

© 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

349

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

393

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

438

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 ощутимые 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 долг 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 движутся намного медленнее 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 возмущает 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-фоковскую 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/MM)	— 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 перекрывание
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
AM1	— 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	— KB с учетом однократно и двукратно возбужденных электронных конфигураций (the configuration interaction singles and doubles)
CISDT	— KB с учетом однократно, двукратно и трехкратно возбужденных электронных конфигураций
CISDTQ	— KB 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 MT-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 перекрыванием

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
R	— координаты ядер
r	— координаты электронов
S^2	— оператор квадрата полного спина системы
S_{ij}	— интеграл перекрытия
S_z	— оператор проекции полного спина системы на ось z
T	— оператор кинетической энергии
$U_{\text{кол}}^\circ$	— поправка на нулевые колебания
$U_{\text{псевдо}}$	— атомный псевдопотенциал
V	— оператор потенциальной энергии
$v(r)$	— 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
$\rho(r)$	— электронная плотность
ζ	— экспоненциальный фактор, характеризующий орбиталь
$\varphi_i(x)$	— молекулярная спин-орбиталь
$\varphi_i(r)$	— пространственная компонента молекулярной спин-орбитали
$\chi_i(r)$	— атомная орбиталь
$\Psi(\{r, R\})$	— волновая функция общего вида
$\Psi_0(\{r, R\})$	— волновая функция, описывающая электронную конфигурацию основного состояния
$\Psi_\circ(\{r, R\})$	— электронная компонента волновой функции
$\Psi_\text{я}(\{R\})$	— ядерная компонента волновой функции
ω_i	— частота нормального колебания i
Ω_μ	— объем пространства, приписываемый атому μ (атомный бассейн)
e	— сокращенное обозначение величины заряда, измеряемого в электронах

ГЛАВА

ОТ КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ К КВАНТОВОЙ

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

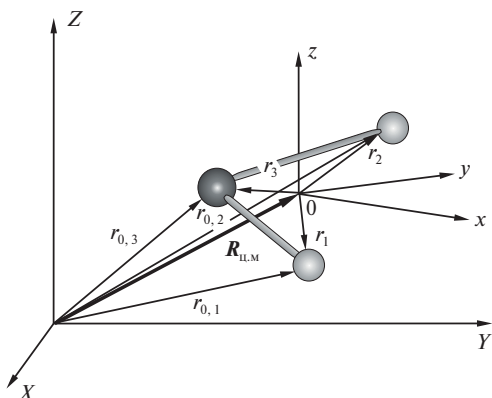
А. Эйнштейн

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 совпадет 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 xuz , 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

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_{0,i}}{dt} = \frac{d\mathbf{p}_{0,i}}{dt}. \quad (1.1)$$

Здесь m_i , $\mathbf{v}_{0,i}$, $\mathbf{p}_{0,i} = m_i \mathbf{v}_{0,i}$ — масса, скорость и импульс i -го атома соответственно;

$$\mathbf{v}_{0,i} = \frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt};$$

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

Вектор $\mathbf{R}_{ц.м.}$, проведенный из начала лабораторной системы отсчета в центр масс, определяется как

$$\mathbf{R}_{ц.м.} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_{0,i}, \quad (1.2)$$

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

$$\mathbf{P}_0 = M \frac{d\mathbf{R}_{ц.м.}}{dt} = \sum_i^N m_i \frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt} = \sum_i^N \mathbf{p}_{0,i}. \quad (1.3)$$

Если на i -й атом в молекуле помимо внешней силы \mathbf{F}_i действуют и *внутренние силы* со стороны других атомов \mathbf{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

$$\mathbf{F}_i + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{ij} = \frac{d\mathbf{p}_{0,i}}{dt}. \quad (1.4)$$

Суммирование по всем атомам молекулы дает

$$\sum_i^N \mathbf{F}_i + \sum_{ij}^N \mathbf{F}_{ij} = \sum_i^N \frac{d\mathbf{p}_{0,i}}{dt} = \frac{d\mathbf{P}_0}{dt} \quad (i \neq j). \quad (1.5)$$

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

$$\mathbf{F} = \sum_i^N \mathbf{F}_i = \frac{d\mathbf{P}_0}{dt}. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) выражает закон изменения полного механического импульса молекулы. Внутренние силы не оказывают влияния на движение молекулы: центр масс молекулы движется так, как если бы полная внешняя сила \mathbf{F} действовала на общую массу системы, сосредоточенную в центре масс. Если полная внешняя сила равна нулю, импульс молекулы сохраняется.

При изменении положения атома изменяется потенциальная энергия молекулы. Рассмотрим соответствующее изменение полной энергии; ограничимся случаем, когда в молекуле действуют лишь консервативные силы, работа которых зависит только от положения точек приложения сил в начале и в конце пути. Такие силы связаны с изменением потенциальной энергии U следующим образом:

$$\mathbf{F} = -\nabla U = -\mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x} - \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y} - \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z}$$

($\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы, направленные вдоль декартовых осей координат x, y, z соответственно). Работа, выполняемая консервативной силой, перемещающей i -й атом за время dt на расстояние $d\mathbf{r}_i$, равна $dA_i = -dU_i$. Домножив скалярно обе части уравнения (1.1) на $d\mathbf{r}_{0,i}$, получаем:

$$dA_i = \mathbf{F}_i d\mathbf{r}_{0,i} = m_i \frac{dv_{0,i}}{dt} d\mathbf{r}_{0,i} = m_i dv_{0,i} \cdot v_{0,i} = m_i d\left(\frac{v_i^2}{2}\right) = -dU_i \quad (1.7)$$

(символ « \cdot » обозначает скалярное произведение векторов). Суммируя по атомам, получаем

$$d\left(\sum_i \frac{m_i v_{0,i}^2}{2}\right) + dU = d(T + U) = 0, \quad (1.8)$$

где T — кинетическая энергия молекулы. Таким образом, под действием консервативной силы полная механическая энергия изолированной молекулы $E = T + U$ сохраняется.

Пусть молекула совершает вращательное движение, при котором положение центра масс не меняется и расстояния между атомами остаются неизменными. Тогда роль силы, действующей на атом i , играет вращательный момент силы $\mathbf{M}_{0,i} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{F}_{0,i}$, а роль импульса — момент импульса (или угловой момент) $\mathbf{J}_{0,i} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{p}_{0,i}$. Они связаны между собой следующим образом:

$$\frac{d\mathbf{J}_{0,i}}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt} \times \mathbf{p}_{0,i} + \mathbf{r}_{0,i} \times \frac{d\mathbf{p}_{0,i}}{dt} = \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{F}_{0,i} = \mathbf{M}_{0,i}. \quad (1.9)$$

Мы использовали здесь то обстоятельство, что векторы $\frac{d\mathbf{r}_{0,i}}{dt}$ и $\mathbf{p}_{0,i}$ параллельны, а значит, их векторное произведение, обозначаемое знаком « \times », равно нулю. Выражение (1.9) представляет собой основной закон вращательного движения. Если вращательный момент частицы равен нулю, ее угловой момент сохраняется во времени.

Перепишем полный угловой момент молекулы в лабораторной системе координат

$$\mathbf{J}_0 = \sum_i \mathbf{r}_{0,i} \times \mathbf{p}_{0,i} \quad (1.10)$$

через координаты и скорости атомов в системе центра масс, учитывая, что $\mathbf{r}_{0,i} = \mathbf{R}_{ц.м} + \mathbf{r}_i$ и $\mathbf{v}_{0,i} = \mathbf{V} + \mathbf{v}_i$ $\left(\mathbf{V} = \frac{d\mathbf{R}_{ц.м}}{dt} \right)$:

$$\mathbf{J}_0 = \sum_i m_i (\mathbf{R}_{ц.м} + \mathbf{r}_i) \times (\mathbf{V} + \mathbf{v}_i) = M\mathbf{R}_{ц.м} \times \mathbf{V} + \mathbf{J}. \quad (1.11)$$

Здесь $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i)$ — полный внутренний момент импульса молекулы в системе центра масс, а член $(M\mathbf{R}_{ц.м} \times \mathbf{V})$ описывает полный угловой момент, связанный с движением центра масс. Когда последний неподвижен, $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}$.

Если расстояния между всеми атомами в молекуле неизменны (приближение абсолютно жесткого тела), то в этом случае удобно ввести угловую скорость $\boldsymbol{\omega}$, одинаковую для всех вращающихся атомов, которая связана со скоростью i -го атома в системе центра масс соотношением $\mathbf{v}_i = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i$. Тогда

$$\mathbf{J} = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \mathbf{v}_i) = \sum_i m_i [\mathbf{r}_i \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i)] \quad (1.12)$$

и далее, с учетом матричного тождества $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$, получаем:

$$\mathbf{J} = \sum_i m_i [\boldsymbol{\omega}(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i) - \mathbf{r}_i(\mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\omega})] = \sum_i m_i (\mathbf{r}_{0,i} \cdot \mathbf{1} - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j) \cdot \boldsymbol{\omega} = \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\omega}. \quad (1.13)$$

В последнем выражении мы перешли к матричной записи: $\mathbf{1}$ — единичная матрица, $\boldsymbol{\omega}$ — матрица угловых скоростей с компонентами $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$, \mathbf{I} — тензор момента инерции молекулы, компоненты которого в системе центра масс равны:

$$I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2); \quad (1.14)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = -\sum_i m_i x_i y_i.$$

Остальные компоненты матрицы (т. е. I_{yy} , I_{zz} , $I_{xz} = I_{zx}$, $I_{yz} = I_{zy}$) получаются из (1.14) путем циклических перестановок индексов. Компоненты тензора момента инерции по отношению к произвольному началу вычисляются по теореме Гюйгенса—Штейнера.

Полная кинетическая энергия молекулы в лабораторной системе координат описывается выражением

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_{0,i}^2, \quad (1.15)$$

которое можно переписать следующим образом ($v_{0,i} = V + v_i$):

$$T = \frac{1}{2} MV^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2} MV^2 + T_{ц.м}. \quad (1.16)$$

Отсюда следует, что кинетическая энергия молекулы равна сумме кинетической энергии точки массы M , сосредоточенной в центре масс, и внутренней кинетической энергии в системе координат, связанной с центром масс. Если расстояния между атомами фиксированы, то $v_i = \omega \times r_i$. Тогда выполняется соотношение:

$$T_{ц.м} = \frac{1}{2} \omega \cdot J = \frac{1}{2} \omega \cdot I \cdot \omega. \quad (1.17)$$

Последнее выражение связывает кинетическую энергию молекулы, вычисленную относительно центра масс, с угловой скоростью вращения молекулы и пространственным расположением в ней атомов, имеющих разные массы. Обратим внимание читателя, что результат в (1.17) получается по правилам матричного умножения:

$$T_{ц.м} = \frac{1}{2} \omega \cdot I \cdot \omega = \frac{1}{2} (\omega_x \ \omega_y \ \omega_z) \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}.$$

Направления осей локальной системы координат удобно выбирать таким образом, чтобы матрица моментов инерции I была диагональной; такая система координат называется *системой главных осей инерции*, а вычисленные относительно этих осей диагональные элементы $I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}$ называются *главными моментами инерции молекулы*. Выражение для кинетической энергии вращения (1.17) в системе главных осей инерции приобретает простой вид:

$$T_{ц.м} = \frac{1}{2} (\omega^2 I_{aa} + \omega^2 I_{bb} + \omega^2 I_{cc}). \quad (1.18)$$

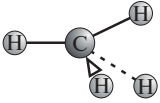
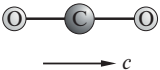
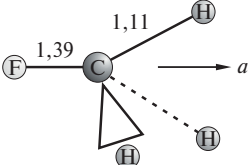
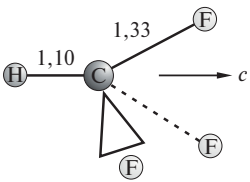
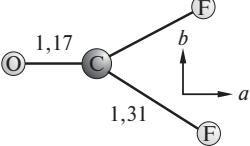
Если движение атомов молекулы рассматривается относительно центра масс, последний можно считать неподвижным. Такая жесткая система называется в механике *волчком*. Поведение молекул при вращении зависит от их пространственной симметрии, и его можно классифицировать по типу волчка, как это показано в табл. 1.1.

Примем, что на каждую вращательную степень свободы приходится энергия, равная $1/2 kT$ (k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура). Это означает, что кинетическая энергия вращения линейной молекулы при комнатной температуре равна $\sim 4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Если молекула состоит из легких атомов, от Н до F, то, принимая принцип равнораспределения энергии между поступательным и вращательным движением, можно оценить частоту ее вращения: она составляет ~ 100 ГГц.

До сих пор мы задавали состояние молекулы из N атомов с помощью декартовых координат $(x_i, y_i, z_i, i = 1, 2, \dots, N)$ и их производных по времени $\left(\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i, \frac{dy_i}{dt} = \dot{y}_i, \frac{dz_i}{dt} = \dot{z}_i\right)$. Перейдем теперь к некоторым обобщенным координатам q_j и их производным по времени \dot{q}_j ($j = 1, 2, \dots, 3N$), таким, что $x_i = x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), i = 1, 2, \dots, N$. Если в молекуле имеются r связей (соотношений, связывающих координаты), число независимых обобщенных координат уменьшается до $(3N - r)$. Вводя функцию Лагранжа $L(\dot{q}_i, q_i) = T(\dot{q}_i) - U(q_i)$, для каждой независимой координаты можно записать следующее обобщенное уравнение движения Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N - r. \quad (1.19)$$

Таблица 1.1. Моменты инерции молекул различной структуры

Тип волчка	Возможная симметрия молекулы	Пример молекулы	Главные моменты инерции, 10^{-47} кг·м ²
Сферический	T_d, O_h, I_h		$I_{aa} = I_{bb} = I_{cc} = 5,3$
Линейная молекула	C_∞		$I_{aa} = 0$ $I_{bb} = I_{cc} = 71,3$
Вытянутый симметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 3$		$I_{aa} = 5,3$ $I_{bb} = I_{cc} = 32,9$
Сплюснутый симметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 3$		$I_{aa} = I_{bb} = 81,1$ $I_{cc} = 149,1$
Асимметричный	C_n, C_{nv}, C_{nh} D_n, D_{nd}, D_{nh} $n \geq 2$ C_1, C_i, C_s, S_n		$I_{aa} = 70,8$ $I_{bb} = 71,3$ $I_{cc} = 143,0$

Примечание. На рисунках показаны направления главных осей инерции.

Преимущество такой записи состоит в том, что уравнения (1.19) имеют один и тот же вид в любой системе координат. Кроме того, из них можно очень просто получить законы сохранения. Так, если функция Лагранжа не зависит от какой-либо координаты q_k , то

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = 0$$

и из (1.19) следует, что

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = \text{const.}$$

По физическому смыслу $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$ есть обобщенный импульс p_i , таким образом, мы получили закон сохранения импульса.

Введем теперь функцию Гамильтона

$$H = \sum_i^{3N} p_i \dot{q}_i - L(\dot{q}_i, q_i). \quad (1.20)$$

Продифференцируем H по q_i

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = p_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) - \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

и подставим сюда $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$ и $\dot{p} = \frac{\partial L}{\partial q_i}$. Учитывая (1.19), получаем

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1.21)$$

Дифференцирование (1.20) по p_i , с учетом того факта, что функция Лагранжа явно не зависит от обобщенного импульса, дает

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad i = 1, 2, \dots, 3N. \quad (1.22)$$

Уравнения (1.21) и (1.22) называются *уравнениями Гамильтона*. Они составляют систему $6N$ дифференциальных уравнений первого порядка, которая эквивалентна $3N$ дифференциальным уравнениям Лагранжа второго порядка. Важность этих уравнений состоит в том, что функция Гамильтона имеет ясный физический смысл. Действительно, кинетическая энергия молекулы в системе центра масс представляется в обобщенных координатах следующим образом:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i m_i \sum_j \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \cdot \frac{\partial q_j}{\partial t} \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_{jk} t_{jk} \dot{q}_j \dot{q}_k, \quad (1.23)$$

где коэффициенты

$$t_{jk} = \sum_i m_i \left(\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_j} \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} \right).$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_k t_{ik} \dot{q}_k. \quad (1.24)$$

Домножим это выражение на \dot{q}_i и просуммируем по i . Имеем

$$\sum_i \dot{q}_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} = \sum_{ik} t_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k = 2T. \quad (1.25)$$

Вспоминая, что $L = T - U$, получаем для обобщенного импульса

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \quad (1.26)$$

(напомним, что потенциальная энергия U не зависит от импульсов атомов). Теперь функции Гамильтона (1.20) можно придать вид

$$H = \sum_i \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - T + U, \quad (1.27)$$

а с учетом (1.25) получаем

$$H = T + U. \quad (1.28)$$

Таким образом, для консервативной изолированной системы функция Гамильтона представляет собой полную энергию. Это очень важный результат, который понадобится при переходе к квантово-механическому описанию молекул.

С помощью уравнений Гамильтона полную производную по времени произвольной функции A , явно зависящей от обобщенных координат, импульсов и времени, можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) + \frac{\partial A}{\partial t} = \{A, H\} + \frac{\partial A}{\partial t}.$$

Выражение

$$\{A, H\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (1.29)$$

называется *скобкой Пуассона* двух динамических переменных величин A и H . Если функция A явно не зависит от времени, а $\{A, H\} = 0$, то величина A сохраняется во времени.

В обобщенных координатах удобно рассматривать колебания атомов в молекуле. Потенциальная энергия молекулы $U(\{q_i\})$ в равновесии имеет минимум, положение которого задается координатами $q_{0,1}, q_{0,2}, q_{0,3N-r}$. Разложим U в ряд Тейлора по степеням отклонений от равновесия $\xi_i = q_i - q_{0,i}$. При малых отклонениях достаточно ограничиться квадратичными по ξ_i членами:

$$U(\{q_i\}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N-r} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_0 \xi_{0,i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-r} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \xi_i \xi_j. \quad (1.30)$$

Поскольку все производные в (1.30) вычисляются в положении равновесия, то

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0.$$

Постоянную U_0 , характеризующую потенциальную энергию равновесной системы, удобно положить равной нулю, приняв за начало отсчета: $U_0 = 0$. Тогда, вводя обозначение

$$U_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0,$$

перепишем (1.30) в виде

$$U \cong \frac{1}{2} \sum_{ij} U_{ij} \xi_i \xi_j. \quad (1.31)$$

Такой потенциал называется *гармоническим*; он характерен для колебательного движения, линейно пропорционального действию возвращающей силы (*гармонический осциллятор*).

Кинетическая энергия гармонически колеблющейся системы (1.23) в переменных ξ_i имеет вид:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} t_{0,ij} \dot{\xi}_i \dot{\xi}_j, \quad (1.32)$$

коэффициенты $t_{0,ij}$ определены в равновесных положениях и $\dot{\xi}_i = \dot{q}_i$.

Перейдем с помощью линейного преобразования

$$\xi_i = \sum_k^{3N-r} A_{ik} Q_k$$

к новым обобщенным координатам Q_i . Такой переход описывает поворот системы координат, в результате которого кинетическая и потенциальная энергии молекулы записываются в простом диагональном виде:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-r} \dot{Q}_k^2; \quad U = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-r} \omega_k^2 Q_k^2, \quad (1.33)$$

где ω_k — угловая частота колебаний. Функция Гамильтона в новых переменных также имеет простой вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_k^{3N-r} (p_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2), \quad (1.34)$$

где $p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k$ — обобщенный импульс, сопряженный координате Q_k .

Уравнение движения для гармонически колеблющихся атомов в молекуле

$$\ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N - r \quad (1.35)$$

имеет решение

$$Q_k(t) = a_k \cos(\omega_k t + \alpha), \quad (1.36)$$

где a_k — амплитуда колебания, а α — некоторый фазовый множитель. Подставляя (1.36) в (1.35), получаем систему $(3N - r)$ линейных уравнений

$$\sum_k (U_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}) a_{ik} = 0, \quad (1.37)$$

имеющую решение в случае, если

$$\det (U_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}) = 0. \quad (1.38)$$

Здесь \det обозначает детерминат, а δ_{ik} — символ Кронекера:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{при } i = k \\ 0 & \text{при } i \neq k \end{cases}.$$

Уравнение движения типа (1.38) впервые возникло в задачах классической механики о вековых (секулярных) возмущениях планетарных орбит. Отсюда его название — *вековое (секулярное) уравнение*. Три его корня, соответствующие поступательному движению, при выборе системы отсчета в центре масс равны нулю. Еще три корня (два — для линейных молекул) равны нулю, если вращение молекулы как целого не рассматривается. Остальные $(3N - 6)$ решений дают спектр возможных колебательных частот молекулы. Зная частоты ω_k , с помощью (1.37) можно найти амплитуды колебаний атомов a_k . Эти $(3N - 6)$ независимых типов колебаний называются *нормальными колебаниями*, а соответствующие им координаты Q_k называются *нормальными координатами*. Они представляют собой линейные комбинации декартовых координат, описывающих отклонения атомов от положений равновесия. Примеры нормальных колебаний некоторых молекул приведены на рис. 1.2. Их частоты приходятся на инфракрасную часть спектра и могут быть измерены методами колебательной инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

В рассмотренном приближении молекула представляет собой набор атомов, колеблющихся по гармоническому закону относительно своих

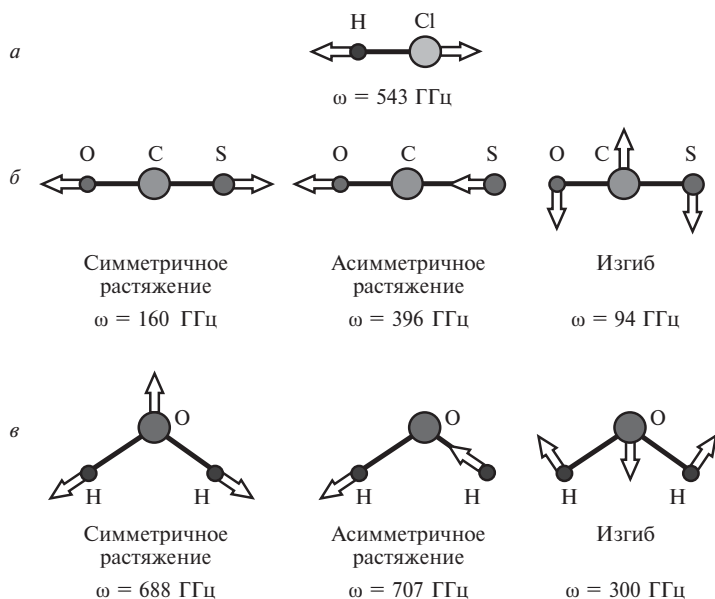


Рис. 1.2. Нормальные валентные колебания и их частоты в двухатомной молекуле HCl и трехатомных молекулах COS и H₂O

положений равновесия. Такие же движения будет совершать пружина, выведенная из положения равновесия и предоставленная сама себе при отсутствии трения. Частота колебаний пружины ω связана с ее жесткостью k и массой m соотношением

$$\omega^2 = k/m, \quad (1.39)$$

которое понадобится нам в дальнейшем.

Если движение стабильных молекул происходит в ограниченной области пространства за некоторый промежуток времени, существует простое соотношение между средними значениями кинетической и потенциальной энергий. Воспользуемся тем обстоятельством, что сумма $\sum_i p_i \dot{q}_i$ явно не зависит от времени. Тогда с помощью скобки Пуассона (1.29) можно записать:

$$\frac{d}{dt} \sum_i p_i \dot{q}_i = \sum_i (p_i \dot{q}_i + q_i \dot{p}_i). \quad (1.40)$$

Так как движение атомов ограничено, их импульсы и координаты могут принимать лишь конечные значения, и при достаточно большом времени наблюдения среднее по времени значение (1.40) стремится к нулю:

$$\left\langle \sum_i (p_i \dot{q}_i + q_i \dot{p}_i) \right\rangle = 0 \quad (1.41)$$

(угловые скобки указывают на то, что рассматриваются средние во времени величины).

Учтем теперь, что $\sum_i \mathbf{p}_i \dot{\mathbf{q}}_i = 2T$ и $\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i$ и получим (в декартовых координатах):

$$\langle 2T \rangle = - \left\langle \sum_i \mathbf{q}_i \mathbf{F}_i \right\rangle = - \left\langle \sum_i x_i F_{xi} + y_i F_{yi} + z_i F_{zi} \right\rangle = - \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle. \quad (1.42)$$

Величина $\left\langle \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle$ называется *вириалом сил*. Для систем, в которых действуют консервативные силы, обратно пропорциональные квадрату расстояния между частицами — такие как силы Кулона в атомах, справедливо соотношение

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle U \rangle, \quad (1.43)$$

известное как *теорема вириала*. Если вспомнить, что полная энергия молекулы равна $E = T + U$, то из теоремы вириала следует, что в молекуле, представляющей собой связанную систему частиц, изменения кинетической и потенциальной энергии происходят согласовано.

Укажем, что теорема вириала для гармонического осциллятора имеет вид $\langle T \rangle = \langle U \rangle$.

1.2. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЫ

В классической теории молекула представляется в виде изолированной системы, состоящей из набора атомов, совершающих колебания относительно положений равновесия. Атомы аппроксимируют материальными точками определенной массы (то есть электронно-ядерное строение атома игнорируется), которые несут некоторые электрические заряды и удерживаются вместе валентными и невалентными взаимодействиями. Силы, действующие в молекуле, для валентных взаимодействий (химических связей) имитируются пружинками; их жесткость зависит от сорта атомов, которые они соединяют. Для учета невалентных взаимодействий используют различные потенциалы (рис. 1.3). Принимают, что энергии парных атомных взаимодействий переносимы из одной молекулы в другую и аддитивны. Перечисленные приближения лежат в основе механической модели молекулы.

Пространственная структура молекулы определяется числом N входящих в нее атомов и их декартовыми координатами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Потенциальная энергия молекулы U является многомерной функцией этих координат, каждой точке которой отвечает определенная пространственная геометрическая конфигурация ядер; эту функцию называют поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). Из-за многомерного характера изобразить ППЭ молекулы, содержащей более двух атомов, в трехмерном пространстве невозможно, поэтому обычно довольствуются двух- или трехмерными картами ППЭ или ее одномерными профилями вдоль определенных направлений.

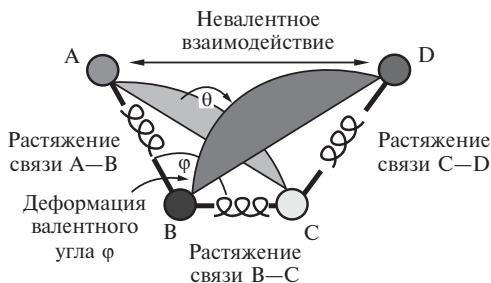


Рис. 1.3. Внутренние координаты, используемые для описания структуры молекул и атомных взаимодействий: межъядерные расстояния, или длины связей R_{A-B} , углы между векторами AB и BC (валентные углы) φ_{ABC} и торсионные углы вращения θ_{ABCD} . Торсионный угол определяется как угол между нормалью к плоскости ABC и нормалью к плоскости BCD и считается положительным, если связь $A-B$ расположить перед плоскостью, перпендикулярной связи $B-C$, и вращать по часовой стрелке так, чтобы она заслонила связь $C-D$

Поверхность потенциальной энергии молекулы обладает следующими свойствами:

- ППЭ непрерывна и непрерывно дважды дифференцируема;
- на ППЭ обязательно имеется стационарная точка глобального (наиболее глубокого) минимума, отвечающая наименьшей по энергии равновесной пространственной атомной конфигурации молекулы; кроме этого на ППЭ могут также быть локальные минимумы, соответствующие другим стабильным конфигурациям с более высокими энергиями;
- кратчайшие пути переходов между локальными минимумами проходят через стационарные седловые точки ППЭ, играющие роль энергетических барьеров.

Напомним, что *стационарной точкой* некоторой скалярной функции называется точка, в которой производная этой функции по рассматриваемым переменным обращается в ноль. Тип стационарной точки (максимум, минимум или седловая точка) определяется матрицей вторых производных функции, которая называется *матрицей Гессе*, или *гесссианом*. Гесссиан функции потенциальной энергии молекулы изображен на рис. 1.4, а: его элементы есть вторые производные энергии U по координатам ядер атомов. По физическому смыслу этот гесссиан представляет собой матрицу силовых постоянных молекулы, которая в гармоническом приближении определяет энергии и частоты нормальных колебаний ядер. В минимуме ППЭ все элементы матрицы Гессе, приведенной к диагональному виду, положительны, а в седловых точках в гесссиане имеется один или несколько отрицательных диагональных элементов. Это выглядит так, как будто энергии некоторых колебаний отрицательны, а соответствующие колебательные частоты являются мнимыми — см. (1.34). Число мнимых частот определяет вид стационарной точки, с которой соотносится данная молекулярная структура; точка, имеющая n мнимых частот, является седловой точкой n -го порядка.

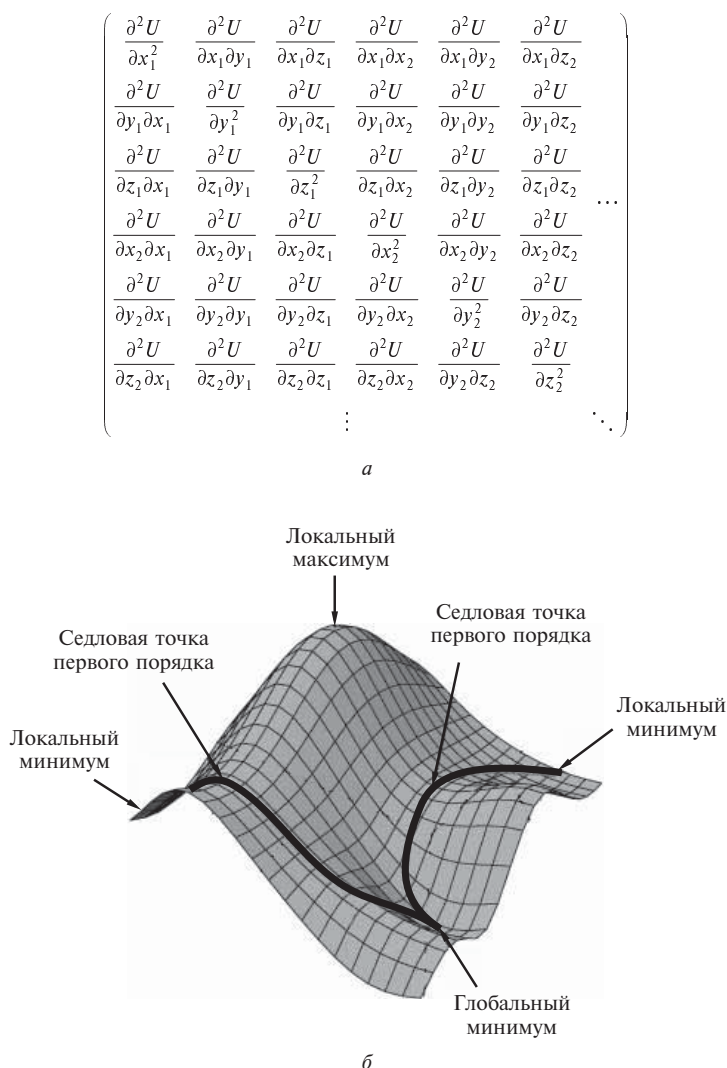


Рис. 1.4. Матрица гессиана функции потенциальной энергии U , элементами которой являются вторые производные U по координатам ядер атомов (а) и фрагмент двумерной поверхности потенциальной энергии, на котором видны основные виды стационарных точек — двумерный максимум, минимум и седловая точка 1-го порядка (б)

Энергетическим барьерам ППЭ отвечают седловые точки первого порядка: они имеют отрицательную кривизну вдоль кратчайших путей перехода между локальными минимумами и положительные значения кривизны вдоль направлений, перпендикулярных этим путям. Пример двумерной поверхности потенциальной энергии приведен на рис. 1.4, б.

Изменение положений атомов приводит к различным пространственным структурам молекулы. Если при этом система валентных связей сохраняется, все эти структуры составляют множество конформаций молекулы. *Конформация молекулы* определяется как фиксированное относительное расположение атомов в пространстве, которое может быть достигнуто без нарушения целостности молекулы. Важнейшая характеристика конформации молекулы — ее потенциальная (внутренняя) энергия. Набор конформаций молекулы, который образует в пространстве независимых геометрических переменных непрерывную область, включающую координаты минимума ППЭ, причем энергии этих конформаций не превышают значение энергии, отвечающее наинизшей седловой точке первого порядка, примыкающей к этой области, называется *конформером*. Конформеры, соответствующие локальным минимумам потенциальной энергии, называются устойчивыми (или стабильными).

Исследование множества стабильных пространственных структур молекулы и путей переходов между ними составляют предмет конформационного анализа. Выборочным методом находят конформации молекулы, приблизительно отвечающие локальным минимумам, а затем, минимизируя энергию молекулы путем изменения координат атомов, находят энергетически предпочтительные стабильные атомные геометрии. Рассмотрим, как эта задача решается в рамках механической модели молекулы.

Прежде всего, от декартовых координат удобно перейти к так называемым *внутренним координатам молекулы*, в которых каждый атом А описывается по отношению к трем другим атомам В, С, и D (см. рис. 1.3). Внутренние координаты представляют собой набор всех длин связей $\{R_{A-B}\}$, углов между векторами АВ и ВС (валентных углов) $\{\varphi_{ABC}\}$ и торсионных углов $\{\theta_{ABCD}\}$ — углов между перпендикулярами к плоскости ABC и плоскости BCD. Фигурные скобки указывают, что учитывается полная совокупность соответствующих переменных. Преимущество внутренних координат, число которых равно $(3N - 6)$, заключается в том, что в них хорошо видно, что колебательное движение атомов сохраняет атомную пространственную структуру молекулы.

Потенциальная энергия молекулы записывается как параметрическая функция внутренних координат атомов следующим образом:

$$U = U_{\text{св}} + U_{\text{угл}} + U_{\text{торс}} + U_{\text{невал}}. \quad (1.44)$$

Здесь $U_{\text{св}}$, $U_{\text{угл}}$ и $U_{\text{торс}}$ — вклады в потенциальную энергию, связанные с изменением межъядерных расстояний для пар атомов, образующих валентные химические связи (растяжение и сжатие связей) и деформацией валентных и торсионных углов соответственно, а член $U_{\text{невал}}$ объединяет вклады в потенциальную энергию, связанные с различными невалентными взаимодействиями.

Рассмотрим компоненты потенциальной энергии (1.44) более детально. В силу принятого приближения аддитивности парных атомных взаимодействий, представим энергию растяжения и сжатия связи между парой атомов А и В в виде разложения потенциальной энергии двухатом-

ной молекулы АВ $U_{\text{св}}(r_{\text{А-В}})$ в ряд Тейлора относительно точки равновесия r_e , отвечающей минимуму потенциальной энергии:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{св}}(r_{\text{АВ}}) &= U(r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_e} (r_{\text{АВ}} - r_e)^2 + \\
 &+ \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r_e} (r_{\text{АВ}} - r_e)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 U}{dr^4} \right)_{r_e} (r_{\text{АВ}} - r_e)^4 + \dots = \quad (1.45) \\
 &= U(r_e) + \frac{1}{2} k_{\text{АВ}} (r_{\text{АВ}} - r_e)^2 + \beta_{\text{АВ}} (r_{\text{АВ}} - r_e)^3 + \gamma_{\text{АВ}} (r_{\text{АВ}} - r_e)^4 + \dots
 \end{aligned}$$

($r_{\text{АВ}}$ — межъядерное расстояние в произвольный момент времени). Мы учли здесь, что в точке минимума первая производная потенциальной энергии по смещению положений атомов равна нулю. Отметим, что выбором постоянной $U(r_e)$ можно регулировать начало отсчета энергии. Параметры $k_{\text{АВ}}$, $\beta_{\text{АВ}}$ и $\gamma_{\text{АВ}}$ — *силовые постоянные* — характеризуют взаимодействие атомов А и В; $k_{\text{АВ}} = 400\text{--}900$ ккал/моль/Å² описывает жесткость связи А—В так, как будто эти атомы соединены упругой пружиной и колеблются гармонически. Обычно смещения атомов составляют $\sim 0,1$ Å, и гармоническое приближение оправдано. К сожалению, при больших отклонениях от равновесия энергия растяжения связи нереалистично возрастает, поэтому в ряде случаев необходимо учитывать ангармонический характер колебаний и вводить ангармонические силовые постоянные $\beta_{\text{АВ}} < 0$ и $\gamma_{\text{АВ}} > 0$ (рис. 1.5).

Имеется аналитическая функция, хорошо аппроксимирующая кривую $U(r_{\text{АВ}} - r_e)$ в двухатомных молекулах и позволяющая получить точное

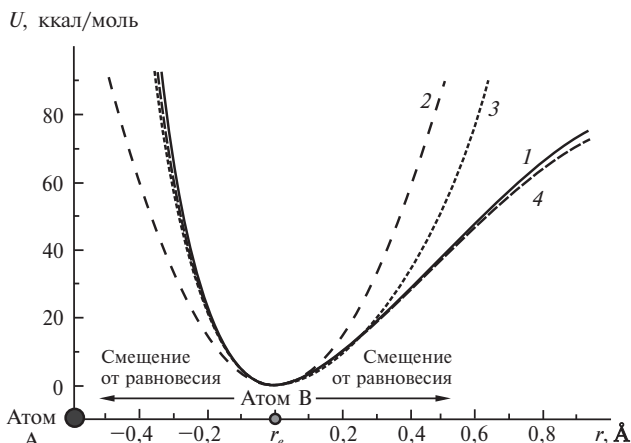


Рис. 1.5. Потенциальная энергия растяжения связи С—Н в молекуле CH_4 :

1 — квантово-химический расчет высокого уровня; 2 — потенциал (1.45) в гармоническом приближении; 3 — потенциал (1.45) в ангармоническом приближении, включающем члены до 4-го порядка; 4 — потенциал Морса

решение квантово-механического уравнения Шредингера для колебательного движения. Речь идет о потенциале Морса:

$$U(r_{AB} - r_e) = D_{AB} \left(e^{-2\alpha_{AB}(r_{AB} - r_e)} - 2e^{\alpha_{AB}(r_{AB} - r_e)} \right), \quad (1.46)$$

где D_{AB} — энергия диссоциации двухатомной молекулы, α_{AB} — параметр связи А—В, характеризующий крутизну склонов потенциальной ямы. Раскладывая (1.46) в ряд Тейлора относительно точки равновесия r_e и сравнивая результат с (1.45), можно убедиться, что гармоническая силовая постоянная связи k_{AB} простым образом связана с энергией диссоциации связи:

$$k_{AB} = 2\alpha_{AB}^2 D_{AB}. \quad (1.47)$$

Потенциал (1.45) при малых смещениях атомов от равновесного положения (равных $\pm 0,1 \text{ \AA}$) является хорошим приближением для описания растяжения или сжатия связей. Отметим, что если атом В поместить в начало координат (см. рис. 1.5), то r_e совпадает с межъядерным расстоянием; обычно эту величину называют *длиной связи*.

Для описания энергии деформации валентных углов можно также использовать разложение в ряд типа (1.45). Если ограничиться квадратичным членом, то

$$U_{\text{угл}}(\varphi_{ABC}) = \frac{1}{2} k_{ABC} (\varphi_{ABC} - \varphi_{e, ABC})^2, \quad (1.48)$$

где $k_{ABC} = 50\text{—}100 \text{ ккал/моль/рад}^2$ — деформационная силовая постоянная угла ABC, которую находят из колебательных спектров молекул. В большинстве случаев деформация валентных углов не превышает $3\text{—}5^\circ$, и гармоническое приближение (1.48) вполне удовлетворительно (рис. 1.6).

Торсионные углы описывают внутреннее вращение молекул вокруг связей, а потому являются периодическими функциями. Соответственно

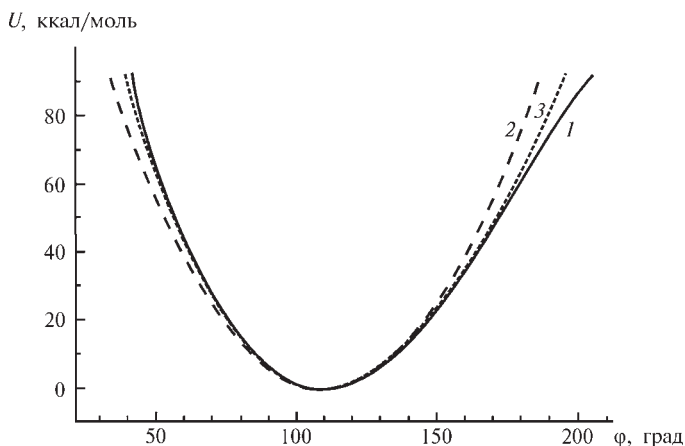


Рис. 1.6. Энергия деформации валентного угла Н—С—Н в молекуле CH_4 :

1 — квантово-химический расчет высокого уровня; 2 — гармонический потенциал (1.48); 3 — ангармонический потенциал, включающий член 3-го порядка

потенциальная энергия $U_{\text{торс}}$ является периодической функцией торсионных углов θ_{ABCD} , и для каждого угла θ_{ABCD} ее удобно представить в виде разложения в ряд Фурье:

$$U(\theta_{ABCD}) = \sum_n \frac{U_n}{2} [1 + \cos(n\theta_{ABCD})]. \quad (1.49)$$

При $n = 1$ период вращения равен $n = 360^\circ$, при $n = 2$ — 180° , при $n = 3$ — 120° и т. д. Величины U_n определяют высоту барьера вращения относительно связи C—D. Обычно $0,1 < U_n < 3,0$ ккал/моль; в конкретных молекулах при некоторых значениях n величины U_n могут быть равны нулю. Как правило, можно ограничиться несколькими первыми членами ряда (1.49).

Рассмотрим в качестве примера молекулу этана C_2H_6 . При вращении вокруг связи C—C трижды возникает заслоненная конформация и трижды — заторможенная конформация, отвечающая углам $\theta_{HCH} = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$, если за начало отсчета принять заслоненную конформацию, в которой атомы, образующие торсионный угол θ_{HCH} , лежат в одной плоскости. Заторможенной конформации соответствует минимум потенциальной энергии U_{HCH} , заслоненной — максимум (рис. 1.7). Таким образом, заторможенная структура этана энергетически предпочтительна.

Барьеры внутреннего вращения и разности энергий поворотных изомеров можно определить экспериментально из инфракрасных и микроволновых спектров, спектров ядерного магнитного резонанса и комбинационного рассеяния, из термодинамических данных, а также измеряя дипольные моменты и анализируя спектры поглощения ультразвуковых волн.

Потенциальная энергия $U_{\text{невал}}$ может быть записана в виде суммы

$$U_{\text{невал}} = U_{\text{эл-ст}} + U_{\text{В-д-В}} + U_{\text{Н-св}} + U_{\text{доп}}, \quad (1.50)$$

где последовательно перечислены ее составляющие, связанные с электростатическим взаимодействием атомов, силами Ван-дер-Ваальса и отталкиванием на малых расстояниях, водородными связями, а также различными дополнительными взаимодействиями, учитываемыми в частных случаях. Рассмотрим все эти вклады более детально.

Начнем с электростатического взаимодействия атомов. Распределение заряда в молекуле, состоящей из электронов и ядер, неоднородно. Проанализируем вначале постоянное электрическое поле, создаваемое молекулой, поместив центр масс двухатомной молекулы АВ с зарядами q_A и q_B , сосредоточенными на атомах в точках $-z_A$ и z_B , в начало координат (рис. 1.8). Электростатический потенциал, создаваемый молекулой в некоторой точке P , равен (ϵ_0 — электрическая постоянная)

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_A}{r_A} + \frac{q_B}{r_B} \right) = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{q_A}{(r^2 + z_A^2 + 2rz_A \cos \theta)^{1/2}} + \frac{q_B}{(r^2 + z_B^2 - 2rz_B \cos \theta)^{1/2}} \right) = \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \left(\frac{q_A}{\left(1 + (z_A/r)^2 + 2(z_A/r) \cos \theta\right)^{1/2}} + \frac{q_B}{\left(1 + (z_B/r)^2 - 2(z_B/r) \cos \theta\right)^{1/2}} \right). \end{aligned} \quad (1.51)$$

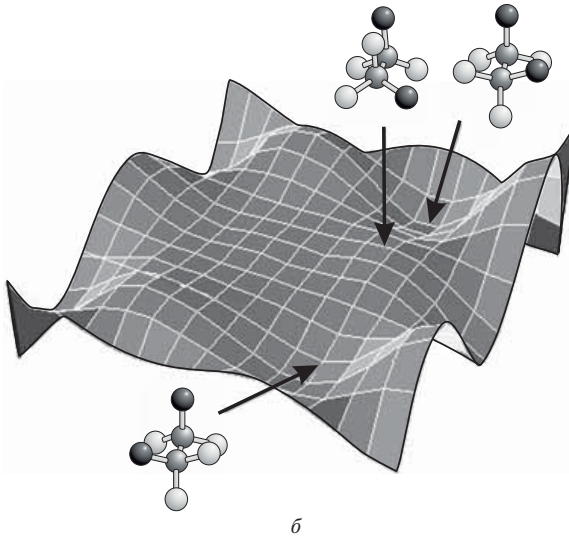
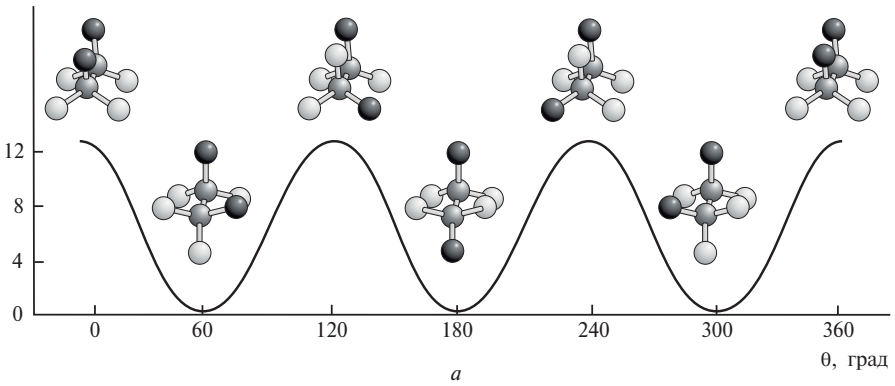
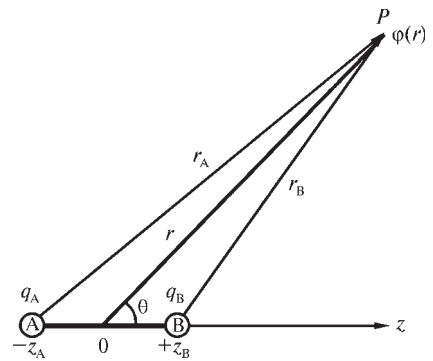
U , кДж/моль

Рис. 1.7. Профиль потенциальной энергии (а) и фрагмент двумерной поверхности потенциальной энергии (б), показывающие изменения энергии молекулы этана C_2H_6 при вращении вокруг связи $C-C$

Рис. 1.8. Расположение векторов при расчете электростатического потенциала, создаваемого двухатомной молекулой АВ в точке P . Заряды q_A и q_B сосредоточены на атомах, локализованных в точках $-z_A$ и z_B



При $z_A \ll r$ и $z_B \ll r$ выражение (1.51) можно разложить в степенной ряд Тейлора по обратным расстояниям:

$$\begin{aligned} \varphi(r) \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} & \left[\left(\frac{q_A + q_B}{r} \right) - \frac{q_A z_A - q_B z_B}{r^2} \cos \theta + \right. \\ & \left. + \frac{q_A z_A^2 + q_B z_B^2}{2r^3} (3 \cos \theta - 1) + \dots \right]. \end{aligned} \quad (1.52)$$

Из выражения (1.52) следует, что электростатический потенциал в точке P , расстояние до которой превосходит размер молекулы, может быть представлен в виде вкладов, связанных с электрическими моментами молекулы, или мультиполями: $q = q_A + q_B$ (полный заряд молекулы), $\mu_i = q_A z_{i,A} + q_B z_{i,B}$ (дипольный момент) и $\Theta_{ij} = q_A z_{ij,A}^2 + q_B z_{ij,B}^2$ (квадрупольный момент) ... и моменты более высокого порядка. Электрические моменты — тензорные величины, поэтому мы записали их через компоненты с индексами $i, j = x, y, z$.

Мультиполи можно определить для произвольного распределения заряда — как непрерывного, так и дискретного. В любом случае каждый из мультиполей можно эффективно представить определенным расположением зарядов: диполь представляется двумя зарядами разного знака, расположенными на некотором расстоянии друг от друга; квадруполь — четырьмя зарядами с попарно разными знаками, расположенными в вершинах квадрата; октуполь — четырьмя положительными и четырьмя отрицательными зарядами, расположенными в вершинах куба, и т. д. То, какие мультипольные моменты отличны от нуля, определяется симметрией системы. Укажем, что первый ненулевой момент системы не зависит от выбора системы координат: в электронейтральной молекуле, где $q_A + q_B = 0$ — это дипольный момент; если, в силу симметрии системы, он равен нулю — квадрупольный момент и т. д.

Заметим, что начало координат в молекуле часто удобно поместить в центр распределения заряда, положение которого определяется по аналогии с центром масс.

Энергия электростатического взаимодействия пары двухатомных молекул, расположение которых показано на рис. 1.9, рассчитывается как

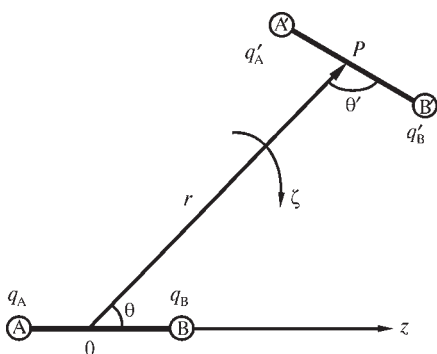


Рис. 1.9. Относительная ориентация двух двухатомных молекул при расчете энергии их электростатического взаимодействия

сумма произведений атомных зарядов на потенциал (1.51) в точках их расположения. Результат дается формулой

$$\begin{aligned}
 U_{\text{эл-ст}}(q, q') = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{qq'}{r} + \frac{1}{r^2} (q\mu' \cos \theta + q'\mu \cos \theta') + \right. \\
 & + \frac{\mu\mu'}{r^3} (2 \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos \zeta) + \\
 & + \frac{1}{2r^3} [q\Theta' (3 \cos^2 \theta' - 1) + q'\Theta (3 \cos^2 \theta - 1)] + \\
 & + \frac{3}{2r^4} [\mu\Theta' \{ \cos \theta (3 \cos^2 \theta' - 1) + 2 \sin \theta \sin \theta' \cos \theta' \cos \zeta \} + \\
 & + \mu'\Theta \{ \cos \theta' (3 \cos^2 \theta - 1) + 2 \sin \theta' \sin \theta \cos \theta \cos \zeta \}] \\
 & + \frac{3\Theta\Theta'}{4r^5} [1 - 5 \cos^2 \theta - 5 \cos^2 \theta' + 17 \cos^2 \theta \cos^2 \theta' + \\
 & + 2 \sin^2 \theta \sin^2 \theta' \cos^2 \zeta + 16 \sin \theta \sin \theta' \cos \theta \cos \theta' \cos \zeta] + \dots \Big\}
 \end{aligned} \quad (1.53)$$

(предполагается, что расстояние между молекулами намного больше их размеров). Таким образом, в мультипольном приближении энергия $U_{\text{эл-ст}}$ представляется в виде бесконечного ряда, включающего парные взаимодействия: заряд—заряд, заряд—диполь, диполь—диполь, заряд—квадруполь, диполь—квадруполь, квадруполь—квадруполь и т. д. Для нас важно подчеркнуть следующее. Все члены ряда (1.53) зависят от различных степеней обратного расстояния между молекулами, причем показатель степени возрастает при увеличении ранга мультиполя. Основной вклад в энергию электростатического взаимодействия дает монополь-монопольный член, связанный с зарядами молекул. В нейтральных молекулах эти заряды равны нулю, и основной вклад во взаимодействие вносит диполь-дипольный член, пропорциональный r^{-3} (рис. 1.10), величина которого уменьшается с ростом расстояния между молекулами значительно быстрее, чем в случае взаимодействия заряд—заряд. В целом, энергия взаимодействия двух мультиполей m и n уменьшается с ростом расстояния как $r^{-(n+m+1)}$.

Электростатический потенциал удобно представить в виде суммы вкладов, связанных с электрическими моментами атомов (атом—атомное приближение [1.1]).

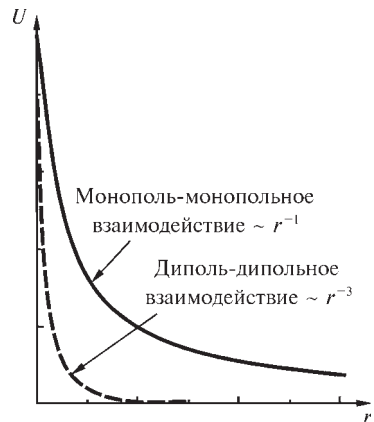


Рис. 1.10. Зависимость от расстояния различных вкладов в энергию электростатического взаимодействия молекул

Воспользуемся схемой парной аддитивности и ограничимся учетом наиболее значимого по величине взаимодействия — заряд—заряд. Тогда энергия электростатического взаимодействия описывается законом Кулона:

$$U_{\text{эл-ст}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A \neq B} \frac{q_A q_B}{r_{AB}}, \quad (1.54)$$

записанного для уже упомянутого и наиболее часто применяемого приближения в механической модели молекулы, в котором атомы представляются в виде точек. Значения атомных зарядов получают подгонкой под термодинамические или спектральные свойства, электростатический потенциал, вычисленный квантово-химическими методами, или методом выравнивания электроотрицательностей.

Как мы увидим далее, распределение электронной плотности в свободных атомах сферически симметрично, а следовательно, все электрические моменты таких атомов равны нулю. В молекулах происходит перераспределение электронов относительно совокупности свободных атомов (такая система называется *промолекулой*), поэтому атомные мультипольные моменты — характеристика связанных атомов. Вопрос о том, как выделить эти атомы в стабильной молекуле и вычислить их заряды и моменты на основе квантово-химического анализа, мы рассмотрим в гл. 4.

Для более точного описания неоднородного и анизотропного распределения заряда в молекулах иногда применяется *модель распределенных мультиполей*: центры мультиполей помещают не только в положения атомов, но и на середины межъядерных векторов, а также в места наиболее вероятной локализации неподеленных электронных пар. Параметры модели распределенных мультиполей определяются подгонкой под электростатический потенциал, рассчитанный квантово-химическими методами. Метод имеет эмпирическую основу: универсального и единственного способа определения набора распределенных мультиполей не существует.

При взаимодействии полярных молекул необходимо учитывать эффект их взаимной поляризации. В атом-атомном приближении это достигается путем введения в модель наведенных или индуцированных атомных дипольных моментов, величина которых определяется поляризуемостями атомов.

Энергия Ван-дер-Ваальса описывает неэлектростатическую часть невалентного взаимодействия между атомами и молекулами, которое имеет характер притяжения на расстояниях между частицами, превышающих 3 \AA , и отталкивания, когда это расстояние меньше 2 \AA ($U_{\text{В-д-В}} \sim 0,1\text{--}0,2 \text{ ккал/моль}$). Строго говоря, ван-дер-ваальсовы силы — это силы притяжения, действующие на дальних расстояниях между молекулами реального газа: факт наличия этих сил учитывается в уравнении Ван-дер-Ваальса для реальных газов; отсюда и происходит название энергии $U_{\text{В-д-В}}$. Однако параметр, характеризующий близкое взаимодействие, также входит в это уравнение. Природа обоих эффектов физически различна и состоит в следующем. Как показывает квантовая механика, две нейтральные частицы, разделенные достаточно большим (но конечным) расстоянием, притяги-

ваются. Дело в том, что мгновенная корреляция в движении электронов в разных частицах искажает их распределение в пространстве, что можно описать как появление у частиц мгновенных наведенных мультипольных моментов. Взаимодействие этих моментов называется *дисперсионным*, а возникающие силы — *силами Лондона*. По величине наиболее значимо диполь-дипольное взаимодействие; его средняя по ориентациям диполей энергия зависит от расстояния между частицами как r_{AB}^{-6} .

При бесконечном расстоянии между частицами энергия их взаимодействия равна нулю; при сближении частиц эта энергия достигает минимального (отрицательного) значения, а затем начинает возрастать, становясь положительной примерно при 2 \AA . Это связано с тем, что по мере сближения частиц происходит обобществление принадлежащих им электронов, имеющее характер их интерференции (напомним, что электрон обладает волновыми свойствами). Когда расстояние между частицами становится меньше равновесного, электронная плотность между ядрами уменьшается, и ядерное отталкивание более не компенсируется в полной мере электронным облаком. Кулоновский потенциал частично экранированного электронами ядра с зарядом Z имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \exp(-\xi r), \quad (1.55)$$

где параметр экранирования ξ зависит от расстояния до ядра r , то есть от того, какая часть электронного облака эффективно уменьшает заряд ядра для рассматриваемого электрона. Поэтому можно ожидать, что зависимость потенциала отталкивания от расстояния будет иметь экспоненциальный вид. Причем потенциал должен приближаться к нулю быстрее, чем $U \sim r^{-6}$, так как полная энергия взаимодействия, как будет показано далее, с ростом расстояния приближается к нулю со стороны отрицательных значений. К сожалению, использование экспоненциальной функции приводит к тому, что полный парный потенциал взаимодействия

$$U_{B-д-В}(r_{AB}) = -A_{AB}r_{AB}^{-6} + B_{AB} \exp(-\alpha_{AB}r_{AB}) \quad (1.56)$$

(который в этом случае называется потенциалом Бэкингема—Хилла) при малых расстояниях становится отрицательным и даже стремится к $-\infty$ при $r \rightarrow 0$ (рис. 1.11). К тому же расчеты энергии молекул с экспоненциальными функциями требуют больших вычислительных затрат. Все это приводит к тому, что отталкивающая часть энергии Ван-дер-Ваальса чаще всего описывается эмпирическим членом, пропорциональным r^{-12} ; соответствующий полный потенциал, предложенный Леннардом-Джонсом, имеет вид:

$$U_{B-д-В}(r_{AB}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{AB}} \right)^6 \right]. \quad (1.57)$$

Параметр σ характеризует расстояние, при котором энергия взаимодействия Леннарда-Джонса равна нулю (σ равно сумме ван-дер-ваальсовых атомных радиусов), а ϵ задает глубину потенциальной ямы. Оба пара-

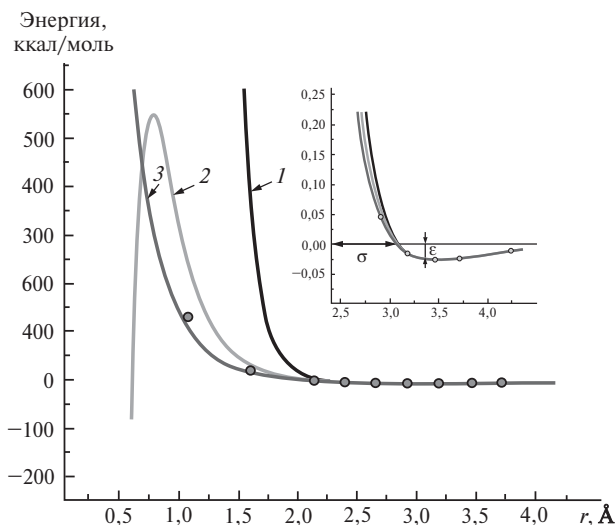


Рис. 1.11. Потенциалы Леннарда-Джонса (1), Бэкингема—Хилла (2) и Морса (3), описывающие взаимодействие в системе $\text{H}_2\text{—He}$. Кругами отмечен наиболее точный потенциал, полученный по данным неэмпирического квантово-химического расчета. Зависимость потенциалов от расстояния в области, где они описывают притяжение, показана в более крупном масштабе

метра зависят от пары взаимодействующих атомов и определяются из соображений воспроизводимости различных экспериментальных данных по свойствам реальных газов, жидкостей и твердых тел, а также результатов экспериментов по рассеянию атомов и молекул. Получаемые при этом потенциалы следует рассматривать как эффективные, так как они включают в себя не только парные, но и игнорируемые моделью многоцентровые атомные взаимодействия, а также вклады в энергию, описываемые отброшенными индуцированными электрическими моментами высоких порядков. Параметры потенциала (1.57) могут быть также рассчитаны методами квантовой химии (см. разд. 5.4).

На рис. 1.11 графически изображены потенциалы Леннарда-Джонса и Бэкингема—Хилла, описывающие взаимодействие в системе $\text{H}_2\text{—He}$. Приведены также достаточно точный неэмпирический потенциал Морса типа (1.46) и потенциал, полученный по данным неэмпирического квантово-химического расчета. Видно, что потенциал Леннарда-Джонса при малых расстояниях сильно переоценивает отталкивание; потенциал Бэкингема—Хилла в области своей применимости лежит ближе к неэмпирическим данным (это и оправдывает его использование), но все же также остается более «жестким».

Энергия слабых и промежуточных водородных связей $\text{X—H}\dots\text{Y}$ $U_{\text{H-св}}$, величина которой составляет обычно 1—5 ккал/моль на связь, имеет как электростатическую, так и дисперсионную компоненты. Расстояние $\text{H}\dots\text{Y}$ существенно короче невалентного контакта, а потенциал водородной связи

более глубокий. Наиболее часто для описания водородных связей применяется потенциал вида

$$U_{\text{H-св}}(r_{\text{HY}}) = \frac{A_{\text{HY}}}{r_{\text{HY}}^{12}} - \frac{C_{\text{HY}}}{r_{\text{HY}}^{10}}, \quad (1.58)$$

в котором A_{HY} и C_{HY} являются эмпирическими параметрами. Для нелинейных водородных связей выражение (1.58) часто умножают на косинус угла $\text{X}—\text{H}\dots\text{Y}$. (Заметим, что сильные водородные связи, энергия которых достигает 60 ккал/моль, требуют учета валентной составляющей взаимодействия $\text{H}\dots\text{Y}$.)

Парные потенциалы Леннарда-Джонса и Бэкингема—Хилла не полностью описывают дисперсионные взаимодействия. Кроме того, мы обошли стороной то обстоятельство, что все взаимодействия в системе взаимно связаны и влияют друг на друга. В отдельных случаях все эти факторы приходится учитывать, и вводится дополнительный член $U_{\text{доп}}$, имеющий эмпирическую природу; его конкретный вид зависит от специфики решаемой задачи.

Приведенные в этом разделе уравнения и входящие в них параметры определяют силы, действующие в молекулах. Поэтому механическую модель молекулы часто называют моделью силового поля. Параметры силовых полей подгоняют таким образом, чтобы они были применимы к как можно более широкому кругу соединений, то есть были переносимы от одной системы к другой. К сожалению, такая переносимость оправдана лишь в рядах сходных соединений; разные задачи и разные системы требуют разных характеристик. Поэтому существует множество силовых полей, полный анализ и области применимости которых можно найти в литературе, список которой приведен в конце книги.

Итак, мы описали в терминах механической модели молекулы основные вклады в потенциальную энергию взаимодействия атомов. Выражения (1.45), (1.48), (1.57) и (1.58) связывают минимальную энергию молекулы с равновесными значениям длин связей, валентных и торсионных углов и длин невалентных контактов. Это означает, что для каждой пары атомов одного или разного сорта, а также для троек и четверок различных атомов должны быть определены «идеальные» равновесные значения межатомных расстояний и валентных и торсионных углов. Отклонения этих величин от идеальных значений («напряжения» структуры молекулы) требуют затрат энергии. Поиск стабильных конформаций, отвечающих локальным минимумам ППЭ, в рамках механической модели молекулы основан на минимизации энергии этого напряжения. Это достигается путем изменения координат атомов. Энергетически неблагоприятные взаимодействия, повышающие энергию молекулы, связывают со стерическими (от греческого слова *stereos* — объемный, пространственный) эффектами.

Понятно, что рассмотренная модель не дает абсолютных значений энергий напряжения молекул, так как отсчитывать их приходится от разных начальных уровней. Поэтому физический смысл имеют лишь относительные энергии различных конформаций и сравнивать энергии даже близ-

ких по строению молекул нельзя. Это ограничивает применимость механической модели молекулы кругом задач, связанных с конформационным анализом. При этом силовые поля можно разделить на две группы. Первая из них, так называемые силовые поля класса I, приспособлена для изучения структуры больших биомолекул: используемые аппроксимации для компонент потенциальной энергии здесь максимально упрощены. Вторая группа, образующая силовые поля класса II, ориентирована на исследование геометрии и колебательных характеристик малых и среднеразмерных молекул: формулы, описывающие энергию в этой группе, учитывают довольно много факторов, влияющих на структуру. Предложено множество различных вариантов силовых полей, параметры которых ориентированы на исследование специфических молекулярных систем.

Точность описания структуры в рамках механической модели молекулы может быть оценена сравнением с экспериментальными данными, полученными, например, с помощью электронографии молекул в газовой фазе или с данными неэмпирических квантово-химических расчетов высокого уровня. Для малых молекул при хорошо подобранных параметрах потенциалов погрешности воспроизведения длин связей обычно составляют $\sim 0,01 \text{ \AA}$, валентных углов — $\sim 1^\circ$, частот колебаний — $\sim 10^2 \text{ ГГц}$ или $3,3 \text{ см}^{-1}$ (т. е. $\sim 10 \%$), барьеров внутреннего вращения — $\sim 0,4 \text{ ккал/моль}$. Относительные энергии конформаций малых биомолекул воспроизводятся с погрешностью 1,2—1,4 ккал/моль, если сравнивать их с квантово-химическими расчетами высокого уровня.

Основные источники погрешности силовых полей связаны с неполным или некорректным учетом неаддитивных и трехчастичных взаимодействий и эффектов поляризации атомов, использованием комбинационных правил для описания неизвестных параметров и ограниченностью монополярной аппроксимации электростатических взаимодействий. Каждый из этих факторов может вносить погрешности до 10 %, а их одновременное действие может исказить результат существенным образом.

Существуют, однако, более глубокие причины, ограничивающие применимость классической механики в теории строения молекул. Среди принципиальных причин, прежде всего, следует упомянуть теорему Ирншоу, утверждающую, что устойчивое равновесие системы неподвижных зарядов, взаимодействующих по закону обратных квадратов, невозможно. Следовательно, учет электростатического взаимодействия по закону Кулона в молекуле, представляемой в виде набора точечных атомов с нулевой кинетической энергией, в рамках классической механики не может обеспечить ее устойчивости. Кроме того, в силу квантово-механического принципа неопределенности, о котором пойдет речь ниже (гл. 2), атомным ядрам нельзя приписать строго определенных положений в пространстве. Даже при нулевой температуре по Кельвину ядра совершают нулевые колебания; следовательно, они распределены в пространстве вокруг точек равновесия и имеет смысл говорить лишь об их средних положениях.

Обратим также внимание читателя на тот факт, что расчет ППЭ в механической модели молекулы основан на формулах и параметрах, име-

ющих эмпирическую природу. Как показывает приведенный выше анализ, классических представлений недостаточно, чтобы описать взаимодействия атомов и молекул, некоторые составляющие которых носят квантовый характер. Мы уже были вынуждены прибегать к результатам квантово-химического анализа, хотя делали это пока в неявном виде.

1.3. КЛАССИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ

До сих пор мы рассматривали отдельные молекулы. В химии же чаще всего приходится иметь дело с системами молекул или молекулярными ансамблями, которые могут представлять собой газ, жидкость или твердое тело. *Ансамбль молекул* при заданных условиях среды (давлении, объеме и температуре) представляет собой тот или иной равновесный набор пространственных структур — конформеров. Для описания таких систем уже необходимо применение методов статистической механики и термодинамики.

Молекулярный ансамбль при постоянном объеме V , температуре T и числе частиц N называется *каноническим*. Рассмотрим канонический ансамбль в виде молекул газа, которые находятся в термодинамическом равновесии со средой. Каждая отдельная молекула в ансамбле может находиться в разных состояниях, которые в классической механике однозначно определяются заданием координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ и импульсов $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ всех атомов. $6N$ -мерное пространство, определяемое этими переменными и охватывающее все возможные состояния системы, называется *фазовым пространством*. Среднее значение некоторого свойства канонического ансамбля $A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ определяется как интеграл по фазовому пространству

$$\langle A \rangle = \int \int_{r, p} A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \times \\ \times P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N. \quad (1.59)$$

Именно макроскопическая величина $\langle A \rangle$ может быть сравнена с экспериментом. Функция $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ описывает плотность вероятности нахождения молекул ансамбля в точке $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ фазового пространства и называется *функцией распределения*. Она связана с энергией, характеризующей данную точку фазового пространства, соотношением

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \frac{\exp[-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/(kT)]}{Q}, \quad (1.60)$$

где $k = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. Интеграл в знаменателе

$$Q = \int \int_{r, p} \exp[-E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)/(kT)] d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1, \dots, d\mathbf{p}_N \quad (1.61)$$

представляет собой полную вероятность реализации состояния с энергией $E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ и играет роль нормировочного множителя, кото-

рый делает функцию $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ независимой от числа частиц. Q называется *суммой по состояниям*, или *статистической суммой*.

Молекулы в классическом каноническом ансамбле распределены по величинам энергий состояний E_i согласно статистике Больцмана. Соответствующая плотность вероятности для состояния i определяется множителем $\exp[-E_i/(kT)]$ и имеет вид

$$P_i = \frac{w_i \exp[-E_i/(kT)]}{Q}, \quad (1.62)$$

а сумма по состояниям записывается как

$$Q = \sum_i w_i \exp[-E_i/(kT)]. \quad (1.63)$$

Весовой множитель w_i учитывает тот факт, что в молекулярном ансамбле всегда имеется некоторое число молекул, находящихся в одном и том же состоянии; индекс i пробегает все возможные состояния.

Вообще говоря, точно вычислить интегралы по фазовому пространству типа (1.59) и (1.61) невозможно; приходится ограничиваться конечным набором точек, характеризующих определенные конфигурации молекул. Набор этих конфигураций должен быть репрезентативным, то есть должны быть представлены все существенные части фазового пространства, причем число конфигураций с определенной энергией должно подчиняться распределению Больцмана. Можно выбирать точки фазового пространства по значениям координат и импульсов молекул, а можно — по значениям энергий соответствующих состояний. Поэтому средние по ансамблю величины могут быть записаны двумя способами:

$$\langle A \rangle = \sum_i P(E_i) A(E_i) \quad (1.64)$$

и

$$\langle A \rangle = \sum_j P(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) A(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j). \quad (1.65)$$

При корректной выборке числа конфигураций обе записи асимптотически эквивалентны.

Рассмотрим динамические свойства молекулярных ансамблей. Находясь в ансамбле, молекулы взаимодействуют друг с другом. Возникающее при этом движение молекул зависит от их распределения по энергиям, то есть от температуры ансамбля. Движение молекул свойственно всем химическим процессам. Колебания молекул, конформационные переходы, химические реакции, биологические и другие сложные процессы связаны с различными видами внутри- и межмолекулярных движений. Движущие силы химических процессов на макроуровне описывает термодинамика, которая устанавливает взаимосвязь между энергиями химических состояний. Механизмы же химических процессов, то есть последовательность и скорость событий, которые происходят при переходах молекул между возможными состояниями, рассматривает химическая кинетика.

Если то или иное свойство системы изменяется во времени, то среднее значение этого свойства следует вычислять, усредняя его по времени в пределах репрезентативной выборки:

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(t) dt \approx \frac{1}{k} \sum_i^k A(t_i). \quad (1.66)$$

Существует, однако, важное положение, известное как *эргодическая гипотеза*, которое утверждает, что усреднение по времени (1.66) и усреднение по ансамблю (1.65) эквивалентны. Таким образом, динамические процессы можно рассматривать, применяя усреднение по ансамблю.

Сила, действующая в ансамбле на i -й атом, зависит от потенциальной энергии системы: $F_i = -\nabla U$, а потенциальная энергия может быть приближенно представлена в рамках механической модели молекулы с помощью различных парных потенциалов взаимодействия (см. разд. 1.1). Таким образом, можно оценить динамические процессы в молекулярных ансамблях, не выходя за рамки классической механики. Такую возможность предоставляет *метод молекулярной динамики*, часто применяемый для ансамбля молекул. Суть его состоит в следующем. Учтем, что координаты каждой из молекул зависят от времени, и представим изменения координаты r_i во времени вперед и назад вдоль траекторий молекул в виде разложения в ряд Тейлора по малым временным интервалам Δt :

$$r_{i+1} = r_i + \frac{dr_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} (\Delta t)^3 + \dots; \quad (1.67)$$

$$r_{i-1} = r_i - \frac{dr_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} (\Delta t)^2 - \frac{1}{6} \frac{\partial^3 r_i}{\partial t^3} (\Delta t)^3 + \dots. \quad (1.68)$$

Складывая (1.67) и (1.68), получаем

$$r_{i+1} = 2r_i - r_{i-1} + \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} (\Delta t)^2 + \dots. \quad (1.69)$$

Таким образом, положения каждой из молекул ансамбля вдоль траектории движения в фазовом пространстве определяются двумя ее предыдущими положениями и ускорением движения, описываемым вторым законом Ньютона (1.1). Представленный алгоритм называется *алгоритмом Верле*. Начальная молекулярная конфигурация выбирается таким образом, чтобы состояние молекулярного ансамбля было близким к равновесному (например, используют данные структурной кристаллографии, полученные для близких по строению кристаллов). Уравнения Ньютона решаются численными методами в последовательные моменты времени t_0 , $t_0 + \Delta t$, $t_0 + 2\Delta t$, $t_0 + 3\Delta t$ и т. д.; предполагается, что за время Δt силы, действующие на каждую молекулу, остаются неизменными. В результате получают совокупность координат и скоростей всех молекул в зависимости от времени. Интервал Δt обычно выбирают равным $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$, а число шагов — $\sim 10^6$. Это значит, что типичное время моделирования в методе молекулярной динамики составляет $1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$.

Моделирование химических реакций, протекающих за время $\sim 10^{-7}$ с, и биологических процессов (0,1—1 с) требует значительного увеличения числа шагов и, следовательно, расчетного времени. Для проведения расчетов в таких системах используют дополнительные приближения, такие как модель жестких молекул и наложение периодических граничных условий. В первом случае длины всех валентных связей в молекуле фиксируются, что позволяет не рассматривать высокочастотные ($\omega \sim 10^{14}$ Гц) молекулярные колебания. Во втором реальный молекулярный ансамбль представляют в виде набора одинаковых конечных ячеек, которые окружают данную ячейку, периодически повторяясь в пространстве. Если при моделировании молекула покидает данную ячейку, такая же молекула занимает эту ячейку через противоположную грань. Таким образом, динамика моделируется лишь в пределах одной ячейки. Поскольку потенциал Леннарда-Джонса (1.57), описывающий взаимодействие между молекулами, быстро спадает при увеличении расстояния, в расчете учитывают лишь взаимодействие молекул в пределах некоторой сферы, охватывающей как данную ячейку, так и соседние.

Стартуя с различных начальных молекулярных конфигураций, можно получить достаточно репрезентативную выборку траекторий в фазовом пространстве. Полученные данные используют при расчете средних значений различных динамических характеристик согласно (1.65).

Иной способ расчета средних значений с помощью выражения (1.65) предлагает *метод Монте-Карло*, применяемый для ансамбля из фиксированного числа молекул, находящихся при постоянных объеме и температуре [1.2—1.3]. В этом методе, начиная с некоторой исходной геометрии, случайным образом генерируется последовательность точек фазового пространства и рассчитываются энергии полученных состояний ансамбля. Если энергия рассматриваемого состояния ниже, чем предыдущего, его геометрия учитывается при вычислении средних по ансамблю значений тех или иных характеристик. Если же полученное значение энергии выше ранее наблюдавшегося, вычисляется фактор Больцмана $\exp[-\Delta E/(kT)]$, включающий разность энергий последовательных состояний ΔE . Если $\exp[-\Delta E/(kT)]$ оказывается меньше числа ε ($0 < \varepsilon < 1$), полученного с помощью генератора случайных чисел, данная геометрия включается в расчет (1.65). В противном случае она игнорируется, и процесс повторяется для следующей точки в последовательности. Такой подход, который называется *методом Метрополиса*, позволяет включать в суммирование лишь молекулярные конфигурации, энергии которых описываются распределением Больцмана. Тем не менее, даже в этом случае приходится проводить расчет, как минимум, в 10^6 шагов, оставаясь при этом достаточно близко к начальной геометрии. Выбор начального приближения в методе Монте-Карло играет, таким образом, важную роль.

Различные варианты методов молекулярной динамики и Монте-Карло подробно описаны в литературе, список которой приведен в конце этой главы. Они обеспечивают расчет энергии молекулярной системы с точностью порядка несколько ккал/моль. Рассмотрим теперь пример [1.3], демонстрирующий возможности представленных методов — динамическую модель простейшего живого организма, вируса-сателлита табачной

мозаики. Этот вирус размножается в клетках, предварительно атакованных вирусом табачной мозаики, и часто поражает сельскохозяйственные культуры.

Из данных структурного анализа известно, что вирус-сателлит имеет размер около 20 нм и состоит из остовных молекул рибонуклеиновой кислоты (РНК), окруженных оболочкой из 60 идентичных белковых молекул. Молекулы оболочки образуют регулярный икосаэдр с тремя сильно связанными мономерами на каждой грани; смежные грани связаны через сцепляющиеся хвосты белковых молекул. В РНК обнаруживается 30 областей, каждая из которых связана с внутренней стороной оболочки с помощью мостиковых молекул оснований. Таким образом, общая структура вируса-сателлита ясна, однако детали взаимодействий между белковыми молекулами и РНК эксперимент предоставить не смог. Механизм сборки и реорганизации вируса также не был установлен экспериментально: геометрическая модель оболочки предполагает ее высокую стабильность, поэтому осталось неясным, как вирус начинает действовать в клетке, куда он проникает. Не было также установлено, что трансформируется в первую очередь — оболочка или РНК-остов вируса.

Чтобы обеспечить реалистичность модели, виртуальный вирус был помещен в куб размером $220 \times 220 \times 220 \text{ \AA}^3$ [1.4] и окружен молекулами воды и ионами Cl^- , которые имитировали окружающую среду. Вся система содержала более миллиона атомов. Расчет методом молекулярной динамики был проведен для промежутка времени 50 нс. Полученная структурная модель вируса-сателлита табачной мозаики приведена на рис. 1.12 (см. цв. вклейку), который открывает внутреннее строение этой частицы. Молекулярное моделирование динамики полной структуры вируса показало, что он совершенно устойчив в масштабе времени ~ 10 нс. Было также обнаружено заметное молекулярное движение во фрагментах экваториальной области оболочки вируса, тогда как радиальные колебания имеют значительно меньшую величину, чем это можно было бы ожидать из геометрии структуры оболочки.

Чтобы выяснить возможные механизмы реорганизации вируса, механические свойства его компонентов — остова и оболочки — были исследованы порознь. Моделирование РНК в растворе показало, что остов вируса очень устойчив: при устранении оболочки он расширяется на 15 %, но не проявляет никаких принципиальных изменений во вторичной структуре. Оболочка, напротив, в первые 5—10 нс моделирования разрушалась; этот результат был воспроизведен в трех независимых проходах моделирования при разных начальных условиях, и в каждом из них оболочка разрушилась, хотя и в различных местах. Причина такого поведения, по-видимому, заключается в том, что взаимодействия между отдельными парами белковых молекул более сильны, чем взаимодействия в полностью сформированной оболочке вируса; в последнем случае они блокированы присутствием РНК. Этот результат особенно интересен, если рассматривать его в контексте формирования вируса, поскольку он предполагает, что именно РНК, а не белок, обуславливает организацию полной икосаэдрической частицы. Возможно, что РНК образует тело почти сферической формы, а затем мономер-

ры и димеры молекул белка присоединяются к РНК-остову, в результате чего вирус и приобретает окончательную икосаэдрическую форму.

Понятно, что такая информация помогает глубже изучить механизм инфицирования, развития и размножения вирусов. И несмотря на то, что эти расчеты пока дороги и трудоемки, тем не менее, они дают важные результаты. В настоящее время максимально возможный уровень расчета обеспечивает учет движения в системах из 2,5—3 млн атомов. Это уже позволяет построить, например, динамическую модель рибосомы, синтезирующей молекулу белка.

Завершая данный раздел, заметим, что в приближении идеального газа, справедливом при малых давлениях, можно связать энергии состояний канонического ансамбля молекул с его термодинамическими характеристиками — энергией, свободной энергией, энтальпией и энтропией. Пренебрежение взаимодействием молекул позволяет разделить функции распределения для энергии поступательного движения молекул и внутренней энергии. Молекулы в таком ансамбле распределены по величинам внутренних энергий согласно статистике Больцмана, а сумма по состояниям имеет вид

$$Q = \sum_i w_i \exp[-U_i/(kT)]. \quad (1.70)$$

Соотношения, описывающие важнейшие термодинамические функции и справедливые для одного моля идеального газа молекул, приведены ниже. Это —

внутренняя энергия

$$U - U_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad (1.71)$$

энтальпия

$$H - H_0 = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P, \quad (1.72)$$

свободная энергия

$$G - G_0 = -RT \ln Q \quad (1.73)$$

и энтропия

$$S = R \ln Q + RT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (1.74)$$

(R — универсальная газовая постоянная, знак V или P за скобкой означает, что производная берется при постоянном объеме или давлении). Формулы (1.71)—(1.74) записаны так, чтобы явно указать необходимость выбора начального состояния. U_0 есть внутренняя энергия системы при $T = 0$ К; именно к этому состоянию относят соответствующие значения энтальпии H_0 и свободной энергии G_0 .

Приведенные соотношения позволяют при знании суммы по состояниям (1.61) вычислить указанные термодинамические функции. Таким образом, сумма по состояниям Q имеет фундаментальный смысл, связы-

вая энергии состояний канонического ансамбля с его термодинамическими характеристиками.

В приближении идеального газа молекулярную сумму по внутренним состояниям можно представить в виде произведения колебательного, вращательного и электронного вкладов. К сожалению, даже в этом простом случае ни один из этих вкладов не может быть вычислен без привлечения квантовой механики: все они связаны с эффектами, имеющими квантовую природу, и зависят от соответствующих квантовых чисел — колебательного, вращательного и электронного. В силу этого, рассмотрение термодинамических характеристик молекулярных ансамблей в терминах классических представлений оказывается невозможным. Подробнее этот вопрос рассмотрен в книге [1.1].

1.4. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Рассматривая отдельные молекулы и молекулярные системы, мы убедились в том, что многие черты их поведения не удастся описать, оставаясь в рамках классической механики. Хорошо известны все факты, которые привели к созданию квантовой механики; не менее известны и ее достижения. Не ставя целью последовательно изложить квантовую механику в целом, мы представим здесь основные ее положения, необходимые для дальнейшего понимания материала. Более детально эти вопросы рассмотрены в монографиях и учебниках, указанных в списке литературы в конце книги.

Квантовая химия атомов, молекул, молекулярных ансамблей и кристаллов опирается на следующие основные постулаты квантовой механики:

1. Поведение систем в квантовой механике может описываться как в терминах понятий, присущих частицам (масса, скорость, импульс), так и с помощью волновых представлений (длина волны, волновое число). Взаимосвязь между ними устанавливает соотношение

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.75)$$

где λ — длина волны в вакууме, приписываемая частице с импульсом p ; $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка. Это соотношение было постулировано де Бройлем в виде $p = \hbar k$, где $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, $\hbar = h/(2\pi)$. Можно считать, что свободная частица движется вдоль оси x как плоская волна $f = A \exp(ikx)$.

Волновые и корпускулярные свойства фотона давно были хорошо известны. Девиссон и Джермер, проведя опыты по дифракции электронов на монокристалле никеля, экспериментально продемонстрировали, что электрон также проявляет как корпускулярные, так и волновые свойства. Если направить пучок электронов на непрозрачный экран со щелью, то получается дифракционная картина, которую давала бы электронная волна с длиной λ , определяемой соотношением де Бройля (рис. 1.13). Этот результат носит общий характер: например, и пучок электронов, и пучок рентгеновских лучей, пропущенных через алюминиевую фольгу, которая играет роль дифракционной решетки, дают весьма сходную дифракционную картину (рис. 1.14).

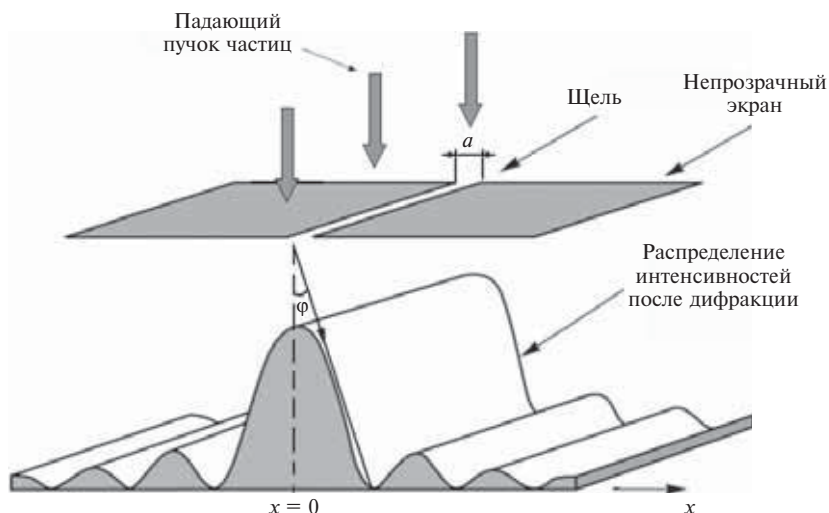


Рис. 1.13. Прохождение пучка электронов через непрозрачный экран со щелью: за экраном получается картина распределения интенсивности, характерная для волновой дифракции

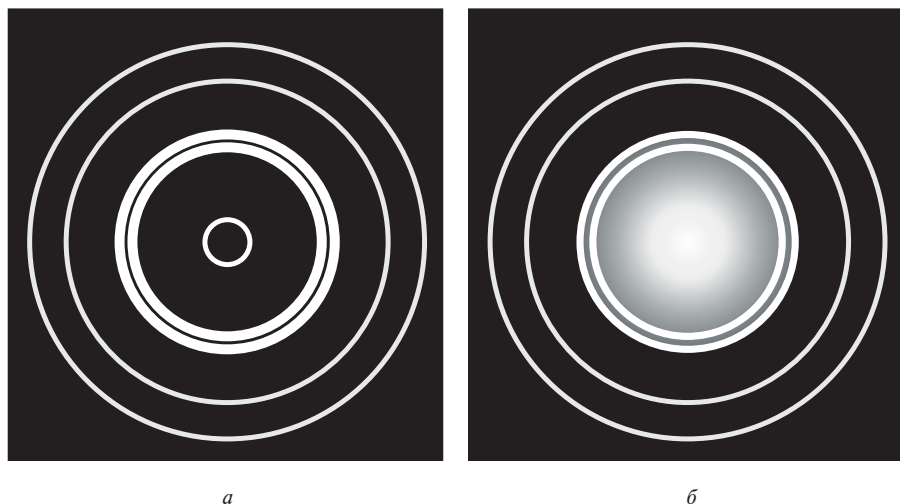


Рис. 1.14. Дифракционные картины, полученные при прохождении через тонкую алюминиевую фольгу пучка рентгеновских фотонов (а) и электронов (б)

2. Координату \mathbf{r} и импульс \mathbf{p} частицы в любом состоянии одновременно точно определить невозможно (*принцип неопределенности Гейзенберга*). Количественно этот принцип записывается следующим образом:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2. \quad (1.76)$$

В (1.76) p_x — проекция импульса на ось x , символ « Δ » обозначает некоторый интервал значений величин.

Поясним сказанное примером. Пусть микрочастицы проходят через щель шириной a (см. рис. 1.13). Это означает, что неопределенность координаты каждой частицы вдоль оси x в момент прохождения щели равна $\Delta x = a$. До прохождения щели компонента импульса $p_x = 0$, следовательно, и $\Delta p_x = 0$. После дифракции частица может двигаться под разными углами к первоначальному направлению, появляется составляющая импульса p_x и возникает неопределенность в ее величине $\Delta p_x \neq 0$. Если первый минимум на дифракционной картине виден из щели под углом φ , то, пренебрегая слабыми высшими максимумами и минимумами, можно записать неопределенность в величине компоненты импульса как $\Delta p_x \approx p \sin \varphi$. Из теории дифракции известно, что условие возникновения первого минимума имеет вид $\Delta x \sin \varphi = \lambda$. Используя выражение для импульса из соотношения де Бройля (1.75), получаем $\Delta p_x \Delta x = h$. Это согласуется с принципом неопределенности (1.76). Ясно, что чем уже будет щель, тем меньше будет угол φ и выше нулевой максимум на дифракционной картине, то есть меньше будет неопределенность в величине импульса Δp_x .

Другое проявление принципа неопределенности — факт движения атомов даже при нулевой абсолютной температуре. Как известно, кинетическая энергия зависит от импульса частицы, а потенциальная — от ее координаты, поэтому обе этих характеристики одновременно не могут обращаться в нуль. Как следствие, при 0 К атомы совершают гармонические колебательные движения относительно положений равновесия, называемые *нулевыми колебаниями*.

Укажем также, что если импульс свободной частицы точно известен, то мы ничего не можем сказать о ее координате — этому случаю как раз отвечает волна де Бройля $f = A \exp(ikx)$.

Скомбинируем соотношение де Бройля (1.75) и принцип неопределенности (1.76), чтобы оценить положение электрона в атоме водорода. Экспериментальные данные по структурам водородосодержащих соединений дают оценку радиуса этого атома $r \approx 0,5 \cdot 10^{-10}$ м. Длина волны связанного электрона в атоме водорода может быть оценена как $\lambda = 2\pi r \approx 3 \cdot 10^{-10}$ м, а соответственно, импульс электрона как $h/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-24}$ кг·м/с. Неопределенность величины импульса Δp имеет тот же порядок, следовательно, неопределенность координаты электрона в атоме составляет $\Delta x \geq \hbar/(2\Delta p) \sim 10^{-10}$ м. Полученная величина имеет тот же порядок, что и размер атома водорода, поэтому говорить о каком-либо конкретном положении электрона нельзя.

Для пары переменных E и t (энергия и время) принцип неопределенности имеет вид

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar/2. \quad (1.77)$$

Величина Δt может рассматриваться как время жизни состояния, энергия которого известна с неопределенностью ΔE .

3. Каждое состояние системы n частиц и ее эволюция во времени полностью описываются комплексной функцией координат частиц x_i

и времени t $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$, называемой *волновой функцией**. Волновая функция, которую называют также функцией состояния системы, существует во всем интервале изменения переменных, где она непрерывна, конечна, однозначна и имеет непрерывные первую и вторую производные по координатам. Выражение $\Phi^*(\{x\}, t)\Phi(\{x\}, t) dx_1 \dots dx_n$ (* — знак комплексного сопряжения, $\{x\}$ обозначает всю совокупность координат частиц) имеет смысл вероятности того, что в момент времени t i -я частица находится в интервале координат от x_i до $x_i + dx_i$. Поскольку каждая частица локализована в некоторой точке пространства координат, то полная вероятность обнаружения частиц во всем пространстве равна их числу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(\{x\}, t) \Phi(\{x\}, t) dx_1 dx_2, \dots, dx_n = n. \quad (1.78)$$

Предполагается, что $n < \infty$, то есть интеграл (1.78) сходится. Таким образом, волновые функции должны быть квадратично интегрируемы, т. е. интеграл квадрата такой функции существует и не равен бесконечности.

Интеграл (1.78) называется *нормой функции* $\Phi(\{x\}, t)$, а $(3n + 1)$ -мерное функциональное пространство — *гильбертовым пространством*. Это пространство линейно; это означает, что если волновые функции Φ_i и Φ_j , принадлежащие гильбертову пространству, квадратично интегрируемы, то их линейная комбинация вида $c_i \Phi_i + c_j \Phi_j$, где c_i и c_j — произвольные комплексные числа, также является квадратично интегрируемой.

Можно провести аналогию между пространствами, элементами которых являются функции и векторы. Тогда в гильбертовом пространстве можно определить скалярное произведение функций

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_i^*(\{x\}, t) \Phi_j(\{x\}, t) dx_1 dx_2, \dots, dx_n.$$

Если это скалярное произведение равно нулю, говорят, что функции Φ_i и Φ_j ортогональны.

Вводя в волновую функцию множитель $1/\sqrt{n}$, выражение (1.78) обычно записывают в виде, не зависящем от числа частиц:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \Phi^*(\{x\}, t) \Phi(\{x\}, t) dx_1 dx_2, \dots, dx_n = 1. \quad (1.79)$$

В этом случае говорят, что волновые функции нормированы на единицу. Ортогональные и одновременно нормированные функции называются ортонормированными.

Если система может находиться в нескольких состояниях Φ_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), то она может находиться в любом состоянии, являющемся их наложением (суперпозицией):

$$\Phi = \sum_i c_i \Phi_i. \quad (1.80)$$

Этот постулат выражает *принцип суперпозиции состояний*.

* Единицы размерности волновой функции $\Phi(\{x\}) = \tau^{-d/2}$, где d — размерность пространства $\{x\}$.

Волновая функция — математическая конструкция, существующая в гильбертовом пространстве. Плотность вероятности

$$\Phi^*(\{x\}, t) \Phi(\{x\}, t) = |\Phi(\{x\}, t)|^2$$

имеет, однако, ясный физический смысл: эта функция определяет распределение частиц в пространстве. Отсюда следует, что волновая функция определена с точностью до произвольного фазового множителя типа $e^{i\alpha}$, так как $e^{i\alpha}[e^{i\alpha}]^* = e^{i\alpha}e^{-i\alpha} = 1$.

Поскольку положения и импульсы частиц определяются с помощью функций распределения, можно заключить, что трактовка результатов измерений в квантовой механике должна носить статистический характер.

4. Среди величин, которые фигурируют в уравнениях классической механики, можно выделить динамические и статические переменные. Первые из них, такие как координата, импульс, сила, угловой момент или энергия частицы, в каждый момент времени имеют вполне определенные значения и описывают как данное состояние системы, так и ее эволюцию во времени. Вторые, например, массы электронов и ядер, не изменяются в ходе рассматриваемых физических процессов.

В квантовой механике каждой доступной измерению динамической переменной A в любом из возможных состояний ставится в соответствие линейный самосопряженный оператор A . *Оператором* называется символ, обозначающий математическую операцию, с помощью которой из одной функции получается другая. Каждому оператору отвечает уравнение типа

$$Af = af, \quad (1.81)$$

где a — в общем случае комплексное число, называемое *собственным значением* оператора A , f называется *собственной функцией* оператора A . Примером линейного оператора может служить дифференциальный оператор $A = \frac{d}{dx}$. Для оператора $A = \frac{d}{dx}$ собственные функции являются экспонентами вида $\exp(ax)$, так как

$$\frac{d}{dx} \exp(ax) = a \exp(ax).$$

Линейность оператора обеспечивает выполнение принципа суперпозиции (1.80). Линейный оператор, совпадающий со своим сопряженным, т. е. обладающий свойством самосопряженности

$$\int f_1^*(x) A f_2(x) dx = \int f_2(x) A^* f_1^*(x) dx, \quad (1.82)$$

называется *эрмитовым*. Собственные значения эрмитовых операторов — действительные числа, а их собственные функции образуют *полный ортонормированный набор*; это означает, что для любой пары функций из набора справедливо

$$\int f_i^*(x) f_j(x) dx = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i = j \\ 0, & \text{если } i \neq j \end{cases}, \quad (1.83)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера. Полную ортонормированную систему собственных функций оператора называют *базисной*. Зная базисную систему $\{f_i\}$ оператора A , можно построить новые функции $s_j = \sum_i U_{ji} f_i$, которые будут обладать всеми теми же свойствами, что и функции из базисного набора. Коэффициенты U_{ji} составляют матрицу, обладающую следующими свойствами: $\sum_i U_{ji} U_{ij}^* = I$ (I — единичная матрица) и $|\det U_{ji}| = 1$.

Преобразование, которому отвечает матрица U , называется *унитарным*. Продолжая аналогию между функциональным и векторным пространствами, можно сказать, что унитарное преобразование системы базисных функций эрмитового оператора эквивалентно повороту соответствующих векторов в пространстве, не изменяющему углов между векторами; оно переводит один ортонормированный базис в другой ортонормированный.

Действуя на волновую функцию, оператор превращает ее в другую волновую функцию. Иными словами, действие оператора переводит систему в другое состояние; в частном случае система может остаться в том же состоянии.

Множество собственных значений оператора называется его *спектром*. Если собственному значению оператора отвечают k разных собственных функций, то это собственное значение называется вырожденным, а k — кратностью вырождения.

Между операторами квантовой механики сохраняются те же соответствия, какие имеют место в классической механике между динамическими величинами. В классическом пределе результаты, полученные квантово-механическими методами, переходят в результаты классической механики: это утверждение составляет *принцип соответствия*. Физическая величина A имеет определенное значение a_i в состоянии i только тогда, когда функция Φ_i является собственной функцией оператора A , сопоставляемого этой величине.

Некоторые операторы, используемые в квантовой химии и действующие в пространстве координат, приведены в табл. 1.2.

Если на функцию f действуют несколько операторов, то их следует последовательно применять, начиная с оператора, стоящего справа. Например, действие оператора AB состоит в действии сначала оператора B , а затем оператора A :

$$ABf = A(Bf) = Ag, \quad (1.84)$$

где $g = Bf$. Порядок действия операторов должен строго соблюдаться, так как в общем случае $ABf \neq BAf$. О том, допустимо ли изменение порядка действия операторов, можно судить по их *коммутатору*

$$[A, B] = AB - BA. \quad (1.85)$$

Если коммутатор равен нулю, то результат действия операторов A и B на некоторую функцию не зависит от последовательности их применения. Такие операторы называются *коммутирующими*.

Таблица 1.2. Операторы основных физических величин

Переменная	Обозначение величины	Обозначение оператора	Производимая операция
Координата	r	r	Умножение на r
Импульс	p	p	$-i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z}\mathbf{k}\right)$
Момент количества движения (угловой момент)	L	$L = r \times p$	$L = -i\hbar(r \times \nabla)$
Кинетическая энергия	T	T	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
Потенциальная энергия	$U(r), V(r)$	$V(r)$	Умножение на $V(r)$ или на $U(r)$
Полная энергия	E	H	$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(r)$

Эрмитовы операторы, имеющие общую систему собственных функций, коммутируют. Справедливо и обратное утверждение. Это означает, что если два оператора имеют общую систему собственных функций, то они могут иметь определенные собственные значения, то есть быть одновременно измерены.

Рассмотрим коммутатор операторов координаты x и импульса p_x :

$$[x, p_x] = \left[x, \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right] = -\frac{\hbar}{i}. \quad (1.86)$$

Тот факт, что $[x, p_x] \neq 0$ означает, что не существует волновых функций, которые одновременно являются собственными для операторов x и p_x . Следовательно, координата и импульс частицы не могут одновременно принимать определенные значения вдоль одной из осей координат, в согласии с принципом неопределенности (1.76). В то же время, эти операторы для разных осей коммутируют:

$$[x_i, p_k] = 0, \quad i, k = x, y, z, \quad i \neq k. \quad (1.87)$$

5. Эволюцию классической системы во времени определяет функция Гамильтона $H(\{x\}, \{p\}, t)$ (1.28), зависящая от координат и импульсов частиц, составляющих систему, и от времени. Эта функция представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергий всех частиц системы, T и U соответственно: $H = T + U$. В квантовой механике функции Гамильтона сопоставляется эрмитов оператор Гамильтона системы (гамильтониан)

$$H = T + U, \quad (1.88)$$

где T — оператор кинетической энергии всех частиц системы, U — оператор их потенциальной энергии.

Зависящая от времени волновая функция $\Phi(\{x\}, t)$ удовлетворяет нестационарному уравнению Шредингера

$$H\Phi = i\hbar \frac{\partial \Phi\{x, t\}}{\partial t}. \quad (1.89)$$

Решения уравнения Шредингера зависят от вида оператора потенциальной энергии, а также от начальных и граничных условий, которые и определяют движение системы.

Нас интересуют атомы, молекулы и кристаллы, поэтому рассмотрим структуру их гамильтониана подробнее. Эти образования состоят из положительных ядер и отрицательных электронов, а их потенциальная энергия определяется кулоновским взаимодействием. Операторы кинетической энергии системы, содержащей K ядер и N электронов, выглядят следующим образом:

$$T_{\text{я}}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2; \quad (1.90)$$

$$T_{\text{э}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2, \quad (1.91)$$

где M_a — масса ядра a ; m — масса электрона; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа (лапласиан). Дифференцирование в (1.90) ведется по координатам ядер \mathbf{R}_a , а в (1.91) — по координатам электронов \mathbf{r}_i .

Вид операторов потенциальной энергии, которые для электронно-ядерных систем мы будем далее обозначать буквой V , в системе СИ следующий:

$$V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) = \sum_a^K \sum_b^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}, \quad a < b; \quad (1.92)$$

$$V_{\text{эя}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}}; \quad (1.93)$$

$$V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_j^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad i < j. \quad (1.94)$$

Здесь Z_a и Z_b — атомные номера элементов, e — заряд электрона, R_{ab} — расстояние между ядрами a и b , r_{ai} — расстояние между ядром a и электроном i , r_{ij} — расстояние между электронами i и j , ϵ_0 — электрическая постоянная. Операторы (1.92)–(1.94) описывают, соответственно, отталкивание ядер, притяжение электронов к ядрам и отталкивание электронов.

Строго говоря, в гамильтониане следует учесть релятивистские эффекты, обусловленные близкой к световой скоростью движения электронов в низкоэнергетических состояниях, спин-орбитальным взаимодей-

ствием, малыми флуктуациями движущихся электронов относительно средних позиций (взаимодействием Дарвина) и взаимодействием собственных механических моментов электрона и ядра. Однако в хорошем приближении эти эффекты можно игнорировать при рассмотрении многих квантово-химических задач за исключением задач, имеющих дело с тяжелыми ($Z > 18$) атомами и их соединениями.

Если оператор \mathbf{H} явно не зависит от времени, уравнение Шредингера (1.89) можно преобразовать, разделяя переменные. Для этого представим волновую функцию $\Phi(\{x\}, t)$ в виде $\Psi(\{x\})F(t)$ и подставим ее в (1.89):

$$F(t) \mathbf{H} \Psi(\{x\}) = i\hbar \Psi(\{x\}) \frac{\partial F(t)}{\partial t}. \quad (1.95)$$

Разделив обе части этого уравнения на функцию $\Psi(\{x\})F(t)$, получим

$$\frac{1}{\Psi(\{x\})} \mathbf{H} \Psi(\{x\}) = \frac{1}{F(t)} i\hbar \frac{\partial F(t)}{\partial t}. \quad (1.96)$$

Левая часть этого уравнения зависит только от координат $\{x\}$, а правая — от времени. Это возможно, если обе части (1.96) порознь равны одной и той же постоянной величине. Обозначим ее буквой E ; тогда уравнение Шредингера (1.89) распадается на два — пространственное

$$\mathbf{H} \Psi(\{x\}) = E \Psi(\{x\}) \quad (1.97)$$

и временное

$$i\hbar \frac{\partial F(t)}{\partial t} = E F(t). \quad (1.98)$$

Из уравнения (1.97) видно, что E — это полная энергия системы, а из (1.98) следует, что функция $F(t)$ имеет вид

$$F(t) = \exp\left(-\frac{E}{\hbar} t\right).$$

Полная волновая функция принимает теперь вид

$$\Phi(\{x\}, t) = \Psi(\{x\}) \exp\left(-\frac{E}{\hbar} t\right). \quad (1.99)$$

Отсюда следует, что плотность вероятности в рассматриваемом случае не зависит от времени, то есть

$$|\Phi(\{x\}, t)|^2 = |\Psi(\{x\})|^2. \quad (1.100)$$

Состояние системы, не зависящее от времени, называют *стационарным*, а уравнение (1.97) — *стационарным уравнением Шредингера*. Это линейное дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка. В дальнейшем, рассматривая системы, находящиеся в стационарных состояниях, мы будем обозначать соответствующую волновую функцию $\Psi(\{x\})$.

Оператор координаты x не коммутирует с гамильтонианом:

$$[x, H] = \frac{i\hbar}{m} p_x.$$

Это означает, что в стационарном состоянии, обладающем определенной энергией, частица распределена в пространстве, причем плотность вероятности найти ее в некоторой точке задается функцией распределения (1.100).

6. Значения величины A , которые имеют определенные значения и могут быть измерены, являются решениями a_i уравнения на собственные значения оператора A

$$A\Psi_i = a_i\Psi_i. \quad (1.101)$$

Здесь Ψ_i есть собственные функции — волновые функции, описывающие возможные состояния системы, в которых проводятся измерения, а величины a_i называются *собственными значениями* оператора A . Это означает, что решение уравнения Шредингера (1.97) есть не что иное, как решение задачи на собственные значения для оператора полной энергии системы H . Набор (спектр) *собственных значений* E_i и набор *собственных функций* Ψ_i гамильтониана полностью характеризуют стационарную систему:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i, \quad E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_k. \quad (1.102)$$

7. Среднее значение величины A для системы, находящейся в i -м состоянии, определяется выражением

$$\langle A \rangle_i = a_i = \int \Phi_i^*(x) A \Phi_i(x) dx \quad (1.103)$$

(предполагается, что волновые функции $\Phi_i(x)$ ортонормированны, а интегрирование проводится по всей системе). Состояние, для которого точно известны волновая функция и значение динамической величины A , называется *чистым*.

Найдем, как среднее значение производной по времени величины A связано с изменением оператора A со временем. Если система находится в состоянии, описываемом волновой функцией $\Phi_i(\{x\}, t)$, то

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \int \Phi_i^*(\{x\}, t) A \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots = \\ &= \int \frac{d\Phi_i^*(\{x\}, t)}{dt} A \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots + \int \Phi_i^*(\{x\}, t) \frac{dA}{dt} \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots + \\ &\quad + \int \Phi_i^*(\{x\}, t) A \frac{d\Phi_i(\{x\}, t)}{dt} dx_1 dx_2 \dots \end{aligned} \quad (1.104)$$

Подставляя в производные

$$\frac{d\Phi_i(\{x\}, t)}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{d\Phi_i^*(\{x\}, t)}{dt}$$

выражения для $\Phi(\{x\}, t)$ согласно уравнению Шредингера (1.89) и учитывая, что оператор Гамильтона — эрмитов, мы можем преобразовать предыдущее выражение следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \int \Phi_i^*(\{x\}, t) \frac{dA}{dt} \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \int H^* \Phi_i^*(\{x\}, t) A \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots - \frac{i}{\hbar} \int \Phi_i^*(\{x\}, t) A H \Phi_i(\{x\}, t) dx_1 dx_2 \dots = \\ &= \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle + \frac{i}{\hbar} \langle (H A - A H) \rangle. \end{aligned} \quad (1.105)$$

Последнее слагаемое с точностью до множителя i/\hbar представляет собой коммутатор $[H, A]$ операторов H и A и называется *квантовой скобкой Пуассона* [сравните с классической скобкой Пуассона двух динамических величин A и H (1.29)]. Если среднее значение оператора A явно не зависит от времени, то для того, чтобы среднее значение физической величины A , определяемой этим оператором, сохранялось во времени (было интегралом движения), необходимо выполнение следующих двух условий:

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = 0; \quad [H, A] = 0. \quad (1.106)$$

Рассмотрим движение свободного электрона. Его оператор импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ не включает время как переменную, а гамильтониан содержит только оператор кинетической энергии $\mathbf{p}^2/(2m)$, который коммутирует с оператором импульса. Следовательно, $\langle d\mathbf{p}/dt \rangle = 0$ и $[H, \mathbf{p}] = 0$. Таким образом, импульс свободного электрона есть его интеграл движения.

Если гамильтониан не зависит от времени явно, то, используя соотношение (1.105) и коммутаторы

$$[x, H] = \frac{i\hbar}{m} p_x \quad \text{и} \quad [p_x, H] = \frac{\hbar}{i} \frac{dV(x, y, z)}{dx},$$

где $V(x, y, z)$ — оператор потенциальной энергии, можно показать, что среднее значение x -компоненты силы

$$F_x = -\frac{dV}{dx},$$

действующей на микрочастицу, связано со средним значением ее координаты соотношением

$$\langle F_x \rangle = m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2}. \quad (1.107)$$

Этот результат, являющийся квантово-механическим аналогом классического II-го закона Ньютона, известен как *вторая теорема Эренфеста*.

Если за время измерения система успевает побывать в нескольких состояниях Ψ_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), то в соответствии с принципом суперпозиции состояний справедливо соотношение

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \int \Psi_i^*(\mathbf{x}) A \Psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (1.108)$$

Коэффициент w_i есть вероятность пребывания системы в i -м состоянии; понятно, что $\sum_i w_i = 1$. В этом случае говорят о *смешанных состояниях*, которым не отвечает определенная волновая функция и для которых не существует полной системы измерений, обеспечивающих однозначно предсказуемые результаты. Выражение (1.108) дает «рецепт» определения измеряемых характеристик системы с помощью волновых функций состояний. Его следует понимать таким образом: многократно повторяя измерения, мы будем находить систему в состояниях, вероятность каждого из которых пропорциональна w_i .

8. Все одинаковые частицы тождественны. Именно поэтому можно говорить о неразличимости электронов: замена одного из них другим не может быть обнаружена экспериментально.

1.5. АТОМ ВОДОРОДА

Рассмотрим, как с помощью рассмотренных положений квантовой механики можно получить волновые функции, описывающие состояния простейшей химической системы — атома водорода — и рассчитать уровни его энергии. Атом водорода состоит из отрицательно заряженного электрона и ядра, несущего положительный заряд. Оператор Гамильтона, описывающий энергетические состояния атома водорода, имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\text{я}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\text{э}}^2 + V(\mathbf{r}), \quad (1.109)$$

где индексы «я» и «э» относятся к ядру и электрону соответственно, M и m — массы ядра и электрона, \hbar — постоянная Планка.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона и ядра зависит только от расстояния между ними r и описывается законом Кулона

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, \quad (1.110)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная, e — заряд электрона, Z — атомный номер (для атома водорода $Z = 1$). Определение потенциала (1.110) предполагает, что при бесконечном удалении частиц энергия их кулоновского взаимодействия равна нулю.

В отсутствие внешних сил атом водорода как целое движется с постоянным импульсом. Поэтому, как и в классической механике, можно отделить поступательное движение атома от других видов движения, поместив начало системы координат в центр масс. Тогда уравнение Шредингера

гера, включающее «внутреннюю» энергию атома E (энергию, не учитывающую поступательное движение системы), принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (1.111)$$

С формальной точки зрения, задача сводится к описанию движения отрицательно заряженной частицы с зарядом e и приведенной массой

$$\mu = \frac{mM}{m+M}$$

относительно центра масс*. Положение центра масс практически совпадает с положением ядра, а размеры ядра во много раз меньше расстояния до электрона. Поэтому ядро можно считать точечным, создаваемое им электростатическое поле — центральным, а движение в атоме водорода рассматривать как движение электрона в поле ядра. Совместим начало координат с положением ядра и перейдем от декартовых координат x, y, z к сферическим координатам r, θ, φ ($0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Взаимосвязь между координатами точки, в которую направлен радиус-вектор \mathbf{r} , в разных системах иллюстрирует рис. 1.15. Математически эта связь описывается следующим образом:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta; \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \end{aligned} \quad (1.112)$$

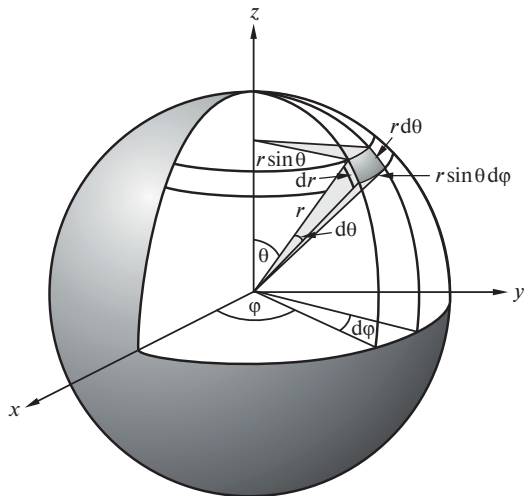


Рис. 1.15. Взаимосвязь между декартовыми x, y, z и сферическими r, θ, φ координатами. Показано также, как в сферических координатах определяется элементарный объем

* Масса протона примерно в 1836 раз больше массы электрона. Это означает, что приведенная масса атома водорода составляет $\mu \approx 0,9995m$, то есть несущественно отличается от массы электрона.

Оператор Лапласа в сферических координатах имеет вид

$$\nabla_{r, \theta, \varphi}^2 = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (1.113)$$

Соответственно, уравнение Шредингера для атома водорода в сферических координатах записывается как

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \Psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (1.114)$$

Домножив обе части уравнения (1.114) на r^2 , сгруппируем члены, зависящие только от расстояния r и только от углов θ и φ :

$$\left\{ \left(\frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right) + \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right\} \Psi(r, \theta, \varphi) = 0. \quad (1.115)$$

Можно считать, что оператор, действующий на волновую функцию в выражении (1.115), есть сумма двух операторов, каждый из которых действует на «свои» переменные — r и (θ, φ) . В этом случае волновую функцию $\Psi(r, \theta, \varphi)$ можно представить в виде произведения двух независимых друг от друга функций, одна из которых $R(r)$ зависит только от расстояния до электрона r , а другая $Y(\theta, \varphi)$ — от углов θ и φ : $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi)$. Это позволяет разделить уравнение (1.115) на две части — радиальную

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + r^2 \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] \right\} R(r) = \lambda R(r) \quad (1.116)$$

и угловую

$$\left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \lambda \right\} Y(\theta, \varphi) = 0. \quad (1.117)$$

Чтобы это сделать, нам пришлось ввести постоянную разделения λ . Домножая далее (1.117) на $\sin^2 \theta$ и представляя угловую функцию в виде произведения $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$, можно аналогичным образом разделить переменные θ и φ , получив два уравнения:

$$\left\{ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + (\lambda - m^2) \sin^2 \theta \right\} \Theta(\theta) = 0; \quad (1.118)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) + m^2 \Phi(\varphi) = 0. \quad (1.119)$$

Здесь постоянная разделения обозначена как m^2 .

Таким образом, представление волновой функции в виде произведения

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1.120)$$

позволяет разбить уравнение Шредингера для атома водорода в сферических координатах (1.114) на три уравнения, каждое из которых содержит один или два параметра. Решая эти уравнения по отдельности, можно найти эти параметры, получить волновую функцию и рассчитать возможные значения энергии атома водорода.

Решение уравнения (1.119) $\Phi(\varphi)$ ищут, учитывая стандартные условия, накладываемые на волновую функцию. Изменение угла φ может рассматриваться как вращение электрона в плоскости, которое описывается уравнением бегущей волны $\Phi_m(\varphi) = a \exp(im\varphi)$. Достаточно ограничиться движением в одном направлении (противоположное движение описывается путем замены m на $-m$). Согласно условию однозначности волновой функции один полный оборот приводит систему в исходное состояние; следовательно, справедливо

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi). \quad (1.121)$$

Отсюда следует, что $\exp(i2\pi m) = 1$. Это требование выполняется, если

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.122)$$

Условие нормировки для волновой функции вида (1.120) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dx dy dz = \\ & = \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)| d\varphi = 1 \end{aligned} \quad (1.123)$$

$(r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi)$ — элемент объема в сферических координатах, соответствующий объему $dx dy dz$ в декартовых координатах — см. рис. 1.15). Условия нормировки для каждой из функций по отдельности следующие:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1; \\ & \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = 1; \\ & \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = 1. \end{aligned} \quad (1.124)$$

Отсюда следует

$$\int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi = a^2 \int_0^{2\pi} \exp(im\varphi) \exp(-im\varphi) d\varphi = a^2 2\pi = 1, \quad (1.125)$$

что дает $a^2 = (1/2\pi)$. В итоге решение уравнения (1.119) имеет вид

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\varphi), \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.126)$$

Теперь можно перейти к уравнению (1.118). Не вдаваясь в детали процедуры его решения, отметим лишь, что, если разделить (1.118) на $\sin^2\theta$ и задаться выполнением условия $\lambda = l(l+1)$, где l — целое неотрицательное число, причем $l \geq |m|$, то уравнение (1.118) трансформируется в присоединенное уравнение Лежандра. Его решения $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ называются *присоединенными полиномами Лежандра* и определяются соотношением

$$P_l^m(\cos\theta) = (-1)^l \frac{\sin^m\theta}{2^l l!} \frac{d^{l+m}}{(d\cos\theta)^{l+m}} \sin^{2l}\theta.$$

Здесь $l! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (l-1)l$. Нормированные [см. (1.125)] присоединенные полиномы Лежандра имеют вид

$$P_l^m(\theta) = \left\{ \frac{(2l+1)(1-|m|)!}{2(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos\theta), \quad (1.127)$$

где $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$. Несколько первых нормированных присоединенных полиномов Лежандра приведено в табл. 1.3.

Таблица 1.3. Первые нормированные присоединенные полиномы Лежандра

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m	$P_l^m(\theta)$
0	0	$\frac{1}{2}\sqrt{2}$
1	0	$\frac{1}{2}\sqrt{6} \cos\theta$
	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{3} \sin\theta$
2	0	$\frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$
	± 1	$\frac{1}{2}\sqrt{15} \sin\theta \cos\theta$
	± 2	$\frac{1}{4}\sqrt{15} \sin^2\theta$

Теперь мы можем записать решение для угловой части уравнения Шредингера для атома водорода (1.117) следующим образом:

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left\{ \frac{(2l+1)(1-|m|)!}{4\pi(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos\theta) \exp(im\varphi). \quad (1.128)$$

Комплексные функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ называются *сферическими гармониками*. Эти функции не зависят ни от вида центрального потенциала, ни от приведенной массы μ . Они являются четными при четных l (то есть не меняют своего знака при изменении направления всех трех осей декартовых координат) и нечетными при нечетных l . При разных значениях l и одном и том же значении m функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ ортогональны друг другу.

Множитель $(-1)^{(m+|m|)/2}$ отвечает стандартному выбору фазы сферической гармоники, введенному Кондоном и Шортли.

Для конкретного значения l имеется l поверхностей, проходящих через положение ядра, где функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ обращаются в нуль; они называются *узловыми поверхностями* или просто *узлами*. Вероятность найти электрон в узле равна нулю. Таким образом, для каждого l имеются $(2l+1)$ сферических гармоник, отличающихся положением в пространстве узловых поверхностей; квантовое число m определяет ориентацию узловых поверхностей.

Наличие узловых поверхностей у волновых функций атомов (а также молекул и кристаллов) связано с волновыми свойствами электронов. В любой волне имеются точки, в которых смещение колеблющейся величины равно нулю; в случае, когда колебания происходят в трех измерениях, совокупность этих точек образует узловую поверхность.

По причине комплексного характера функций $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ их графическое изображение при $m \neq 0$ весьма затруднительно. К счастью, можно перейти к действительным линейным комбинациям этих функций, которые уже легко изобразить в том или ином виде. Мы вернемся к этому вопросу в следующей главе.

Проанализируем полученные результаты. До сих пор мы не рассматривали зависимость решения уравнения Шредингера от r ; это эквивалентно анализу движения тела приведенной массы μ с импульсом \mathbf{p} по поверхности сферы фиксированного радиуса r . Такая система называется *жестким ротатором*. В задаче об атоме водорода начало сферической системы координат можно совместить с ядром, а приведенную массу системы μ заменить почти равной ей массой электрона m . В этом случае движущимся телом можно считать электрон. Вектор момента импульса орбитального движения электрона (или углового момента) равен

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.129)$$

и направлен перпендикулярно векторам \mathbf{r} и \mathbf{p} . В квантовой механике мы должны заменить классический импульс \mathbf{p} оператором импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Тогда оператор углового момента определяется выражением

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla), \quad (1.130)$$

а его проекции равны

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y; \\ L_y &= zp_x - xp_z; \\ L_z &= xp_y - yp_x. \end{aligned} \quad (1.131)$$

В сферических координатах проекции углового момента, которые также являются операторами, равны

$$\begin{aligned} L_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \operatorname{ctg} \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \\ L_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \operatorname{ctg} \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right); \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}. \end{aligned} \quad (1.132)$$

Оператор квадрата углового момента в сферических координатах имеет вид

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\}. \quad (1.133)$$

Нетрудно убедиться, что операторы компонент углового момента не коммутируют между собой:

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z; \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x; \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y. \end{aligned} \quad (1.134)$$

Действуя операторами L_z и L^2 на сферическую гармонику $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, находим:

$$L_z Y_{l,m} = \hbar m Y_{l,m}; \quad (1.135)$$

$$L^2 Y_{l,m} = \hbar^2 l(l+1) Y_{l,m}. \quad (1.136)$$

Отсюда видно, что $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ является собственной функцией операторов L_z и L^2 . Следовательно, эти операторы коммутируют друг с другом. Так как оператор Лапласа есть часть гамильтониана, то операторы L_z и L^2 коммутируют также с оператором H . В то же время, поскольку операторы L_x и L_y не коммутируют с оператором L_z , не существует такой угловой волновой функции, которая была бы их общей собственной функцией, а также собственной функцией оператора L^2 .

Следует понимать, что сказанное не означает, что ось z декартовой системы координат указывает некоторое преимущественное направление в пространстве. Оператор L_z фигурирует в выражении (1.135) лишь в силу выбранной нами ориентации сферической системы координат относительно декартовой (1.112), что определило конкретный вид функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (1.128). При ином выборе вид функции $Y_{l,m}$ будет другой и $Y_{l,m}$ не будет собственной функцией именно оператора L_z .

Целое число m определяет движение частицы в плоскости векторов \mathbf{r} и \mathbf{p} , которая перпендикулярна угловому моменту \mathbf{L} . В атоме угловой

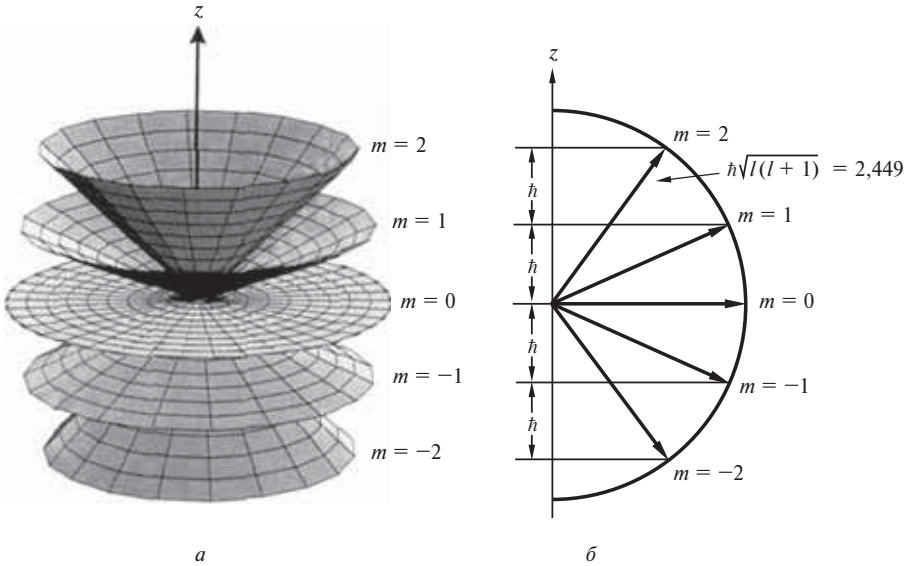


Рис. 1.16. Возможные ориентации вектора углового момента электрона в атоме водорода (а) и его проекции на ось z L_z для значения $l = 2$ (б)

механический момент электрона жестко связан с вектором магнитного момента, а энергия последнего во внешнем магнитном поле зависит от m . Поэтому m называется *магнитным квантовым числом*. Согласно (1.135), это число определяет возможные проекции вектора углового момента электрона на ось z , то есть ориентацию углового момента в пространстве (рис. 1.16, а). В силу целочисленности m эти проекции дискретны.

Кинетическая энергия вращательного движения электрона при постоянной величине r равна

$$T = \frac{L^2}{2mr^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}. \quad (1.137)$$

Мы видим, что в квантовой механике эта энергия может принимать только дискретные значения, определяемые целым неотрицательным числом l — *орбитальным квантовым числом*. Это число задает длину вектора углового момента, которая может быть определена как

$$L = \sqrt{L^2} = \hbar \sqrt{l(l+1)} \quad (1.138)$$

и, следовательно, тоже может принимать только определенные значения.

Тот факт, что операторы H , L^2 и L_z коммутируют друг с другом, а операторы L_x и L_y не коммутируют с оператором L_z , означает, что одновременно могут быть измерены энергия, вектор углового момента и одна из его компонент, тогда как две других остаются неизвестными. Это выглядит так, как будто для каждого квантового числа m вектор L равномерно распределен по конической поверхности, охватывающей ось z . При данном квантовом числе l квантовое число m может принимать $(2l + 1)$

значений, поэтому может существовать $(2l + 1)$ конусов (рис. 1.16, а). Возможные углы η между вектором \mathbf{L} и осью z (углы раствора конусов) определяются соотношением

$$\cos \eta = \frac{L_z}{L} = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}}. \quad (1.139)$$

Отметим, что с ростом l отдельные конусы становятся настолько близкими друг к другу, что они сливаются в сферу и пространственное квантование вектора углового момента более не проявляется.

Поскольку $|m_{\max}| = l$, а $l < \sqrt{l(l+1)}$, то $|m_{\max}| < \sqrt{l(l+1)}$. Следовательно, L_z всегда меньше $|\mathbf{L}|$ (за исключением тривиального случая $l = 0$), то есть вектор \mathbf{L} не может быть ориентирован вдоль оси z . В этом состоит другое проявление того обстоятельства, что операторы L_x , L_y и L_z нельзя измерить одновременно. Действительно, если бы это было возможно, мы бы точно знали не только величины L и L_z , но и две другие проекции вектора углового момента L_x и L_y , которые в этом случае должны были бы быть равны нулю.

Такая трактовка свойств углового момента известна как векторная модель углового момента. Она позволяет наглядно продемонстрировать, что угловой момент атома не только квантуется по величине, но и может принимать строго определенные ориентации в пространстве, проявляя свойство пространственного квантования.

Вернемся теперь к полному уравнению Шредингера для атома водорода (1.114) и перепишем его следующим образом:

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(r) - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \right\} \mathcal{R}(r) = 0. \quad (1.140)$$

Подставляя явное выражение для энергии кулоновского взаимодействия (1.110), получаем

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right] \right\} \mathcal{R}(r) = 0. \quad (1.141)$$

В этом выражении можно выделить эффективный потенциал в виде

$$V_{\text{эфф}}(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}, \quad (1.142)$$

в котором первый член обусловлен кулоновским притяжением электрона к ядру, а второй — орбитальным движением электрона, приводящим к центробежным силам, препятствующим «падению» электрона на ядро. Вид эффективного потенциала (1.142) показан на рис. 1.17. При $l = 0$ центральная сила

$$F = -\frac{\partial V_{\text{эфф}}}{\partial r},$$

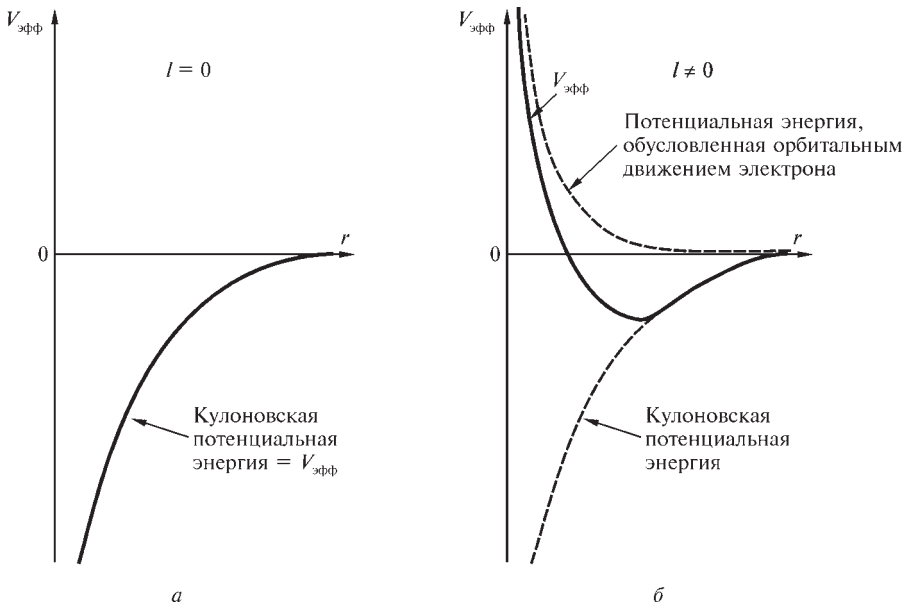


Рис. 1.17. Вид эффективного потенциала (1.142), входящего в уравнение Шредингера для атома водорода при $l = 0$ (а) и $l \neq 0$ (б)

действующая на электрон, имеет притягивающий характер. Учитывая волновые свойства электрона, можно утверждать, что в этом случае имеется ненулевая вероятность найти электрон в положении ядра. При $l \neq 0$ вблизи ядра доминирует центробежная сила, и электрон не может находиться на ядре. Заметим, что этот важный вывод, к обсуждению которого мы еще вернемся, сделан до окончательного решения уравнения Шредингера.

Вид эффективного потенциала позволяет сделать еще один важный вывод. Поскольку потенциал (1.110) задан так, что на бесконечном расстоянии энергия кулоновского взаимодействия электрона и ядра равна нулю, движение связанного электрона в атоме происходит в области ограниченной некоторым значением r (классически траекторию движения связанного электрона можно представить как эллипс). Это означает, что, если энергия электрона E отрицательна, существуют его связанные состояния. При $E > 0$ потенциальный барьер с ростом r не возникает и движение электрона становится неограниченным. Начиная с некоторого значения l второй член в (1.116) доминирует настолько, что эффективный потенциал $V_{\text{эфф}}$ становится положительным при любых r и связанные состояния возникнуть не могут. Это уместно сопоставить с уже отмечавшимся фактом, что с ростом l пространственное квантование вектора углового момента фактически не проявляется.

Собственные функции уравнения (1.117) для $E < 0$ и $E \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$ выражаются через известные в математике *обобщенные полиномы Лягерра*:

$$L_z^k(\xi) = \frac{d^k}{d\xi^k} \left[\exp \xi \left(\frac{d^z [\xi^z \exp(-\xi)]}{d\xi^z} \right) \right]. \quad (1.143)$$

Несколько первых обобщенных полиномов Лягерра приведены в табл. 1.4. Точный вид нормированной радиальной функции $\mathcal{R}_{n,l}$ при $k = 2l + 1$, $z = n + l$ и $\xi = \frac{2Zr}{na_0}$ следующий:

$$\mathcal{R}_{n,l}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \xi^l \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) L_{n+l}^{2l+1}(\xi). \quad (1.144)$$

Таблица 1.4. Обобщенные полиномы Лягерра для $n \leq 3$ и $l \leq 2$

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Полином $L_z^k(\xi) = L_{n+l}^{2l+1}(\xi)$
1	0	$L_1^1(\xi) = -1$
2	0	$L_2^1(\xi) = -2!(2 - \xi)$
	1	$L_3^3(\xi) = -3!$
3	0	$L_3^1(\xi) = -3! \left(3 - 3\xi + \frac{1}{2}\xi^2 \right)$
	1	$L_4^3(\xi) = -4!(4 - \xi)$
	2	$L_5^5(\xi) = -5!$

Величина

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

называется *радиусом Бора*. Некоторые радиальные функции атома водорода ($Z = 1$) изображены на рис. 1.18. Решения (1.144) существуют только в случае, если число n принимает целые положительные значения: $n = 1, 2, 3, \dots$, причем $n \geq l + 1$. Число n называется *главным квантовым числом*; оно определяет собственные значения уравнения (1.141), то есть задает возможные значения энергии электрона в атоме водорода. Поскольку в выражение этой энергии

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \quad (1.145)$$

входят целочисленные значения n , спектр разрешенных значений энергии стационарных состояний электрона в атоме водорода оказывается дискретным (рис. 1.19). Подчеркнем, что соотношение (1.145) не содержит явно квантовых чисел m и l .

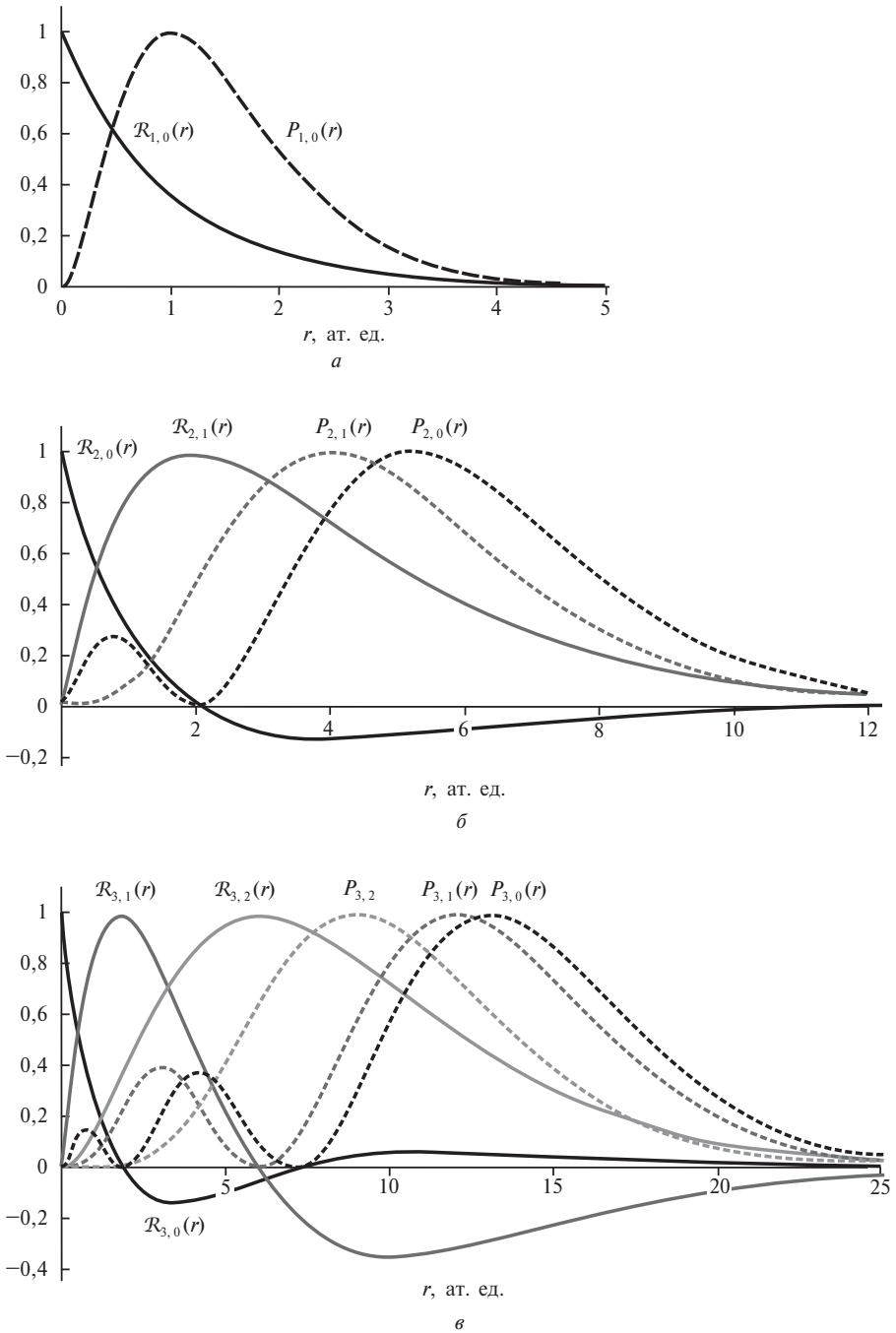


Рис. 1.18. Радиальные волновые функции $\mathcal{R}_{n,l}$ и радиальные функции распределения $P_{n,l}$ первых трех наименьших по энергии электронных состояний в атоме водорода: $n = 1$ (а); $n = 2$ (б); $n = 3$ (в)

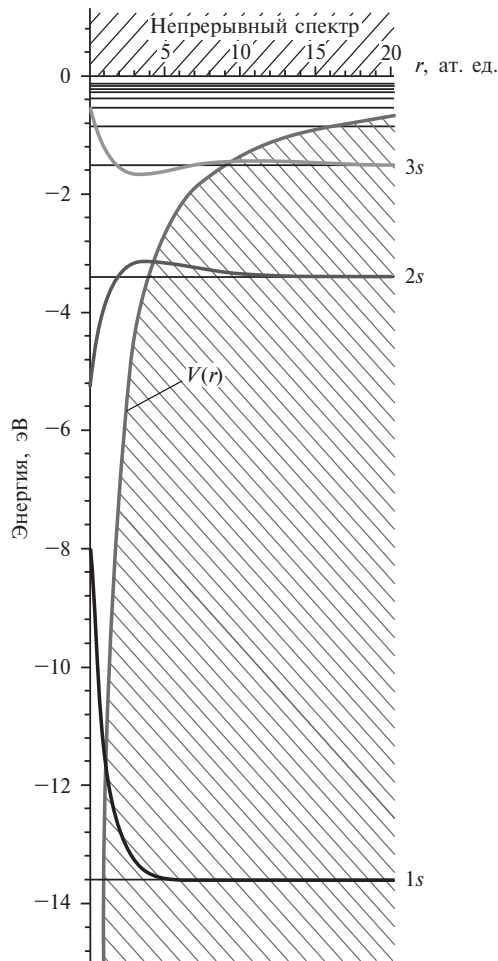


Рис. 1.19. Энергетический спектр атома водорода. Показаны также волновые функции, отвечающие 1s-, 2s- и 3s-состояниям

Теперь, комбинируя выражения (1.144) и (1.128) и приняв $Z = 1$, мы получаем волновые функции атома водорода в виде

$$\begin{aligned} \Psi(r, \theta, \varphi) = & -(-1)^{(m+|m|)/2} \left\{ \left(\frac{2}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \left(\frac{2r}{na_0} \right)^l \times \\ & \times \exp\left(-\frac{r}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \left\{ \frac{(2l+1)(1-|m|)!}{4\pi(1+|m|)!} \right\}^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \exp(im\varphi), \end{aligned} \quad (1.146)$$

являющиеся собственными функциями уравнения Шредингера (1.114). Это — комплексные функции, каждая из которых описывает некото-

рое электронное состояние атома, и они зависят от квантовых чисел n , m и l :

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots; \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1); \\ m &= -l, (-l+1), (-l+2), \dots, 0, \dots, (l-1), l. \end{aligned} \quad (1.147)$$

Состояния, зависящие от l или m , но имеющие одно и то же значение n , имеют одинаковую энергию (1.145). Поэтому при $n > 1$ одной и той же энергии атома соответствуют несколько возможных состояний с разными значениями l ; в свою очередь, каждому из них соответствует $(2l+1)$ состояний с разными значениями m . Такие состояния называются *вырожденными*. Полная кратность вырождения стационарного электронного состояния с главным квантовым числом n равна

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (1.148)$$

Волновые функции атома водорода обозначаются с помощью смешанных буквенно-цифровых символов, где n — главное квантовое число:

l	0	1	2	3	4	5
$\Psi(r, \theta, \varphi)$	ns	np	nd	nf	ng	nh

Кодировка s , p , d и f возникла в результате визуального наблюдения линий в спектрах атомов, которые позднее были связаны с волновыми функциями электронных состояний. Символ « s » (sharp) соотносили с яркими, четкими линиями, « p » (principal) — с основными наиболее интенсивными линиями, « d » (diffuse) — с размытыми линиями и « f » (fine) — с тонкими линиями. Далее буквы следуют согласно английскому алфавиту. Таким образом, в зависимости от комбинации n и l говорят о $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3p$ -, $3d$ -, $4f$ -функциях и т. д. Полные выражения для некоторых волновых функций атома водорода приведены в табл. 1.5.

Выражение (1.145) для атома водорода можно переписать в виде

$$E_n = -\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2}, \quad (1.149)$$

из которого видно, что величина $-2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж (или $-13,56$ эВ), отвечающая $n = 1$, и есть наиболее низкое возможное значение энергии атома водорода. Соответствующее энергетическое состояние называется *основным*. Другие, более высокие по энергии состояния (им отвечают значения $n = 2, 3, 4, \dots$) называются *возбужденными*. Легко убедиться, что разности энергии возбужденных уровней достаточно малы: $\Delta E < 10^{-20}$ Дж при $n > 10$, и при возбуждении атома в состояния с большими значениями n разность энергий соседних уровней стремится к нулю.

Таблица 1.5. Явный вид некоторых волновых функций атома водорода ($Z = 1$, радиус Бора a_0 принят равным единице)

Тип волновой функции $\Psi_{n,l,m}$	Явное выражение для волновой функции
$\Psi_{1s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{1,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{2^2 Z^3} \exp(-Zr) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr)$
$\Psi_{2s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^3}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^5 \pi}} (2 - Zr) \exp(-Zr/2)$
$\Psi_{2p_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{3 \cdot 2^3}} Zr \exp(-Zr/2) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^5 \pi}} Zr \exp(-Zr/2) \cos \Theta$
$\Psi_{2p_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{2,1,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{Z^3}{3 \cdot 2^3}} Zr \exp(-Zr/2) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{Z^3}{2^6 \pi}} Zr \exp(-Zr/2) \sin \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3s}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,0,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^2 Z^3}{3^9}} [27 - 18Zr + 2(Zr)^2] \exp(-Zr/3) Y_{0,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{3^9 \pi}} [27 - 18Zr + 2(Zr)^2] \exp(-Zr/3)$
$\Psi_{3p_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,1,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2Z^3}{3^8 \pi}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) \cos \Theta$
$\Psi_{3p_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,1,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{2Z^3}{3^8 \pi}} Zr (6 - Zr) \exp(-Zr/3) \sin \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3d_0}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,0}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,0}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2 \cdot 3^9 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) (3 \cos^2 \Theta - 1)$
$\Psi_{3d_{\pm 1}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,\pm 1}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{Z^3}{3^8 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) \sin \Theta \cos \Theta \exp(\pm i\varphi)$
$\Psi_{3d_{\pm 2}}(\mathbf{r})$	$\Psi_{3,2,\pm 2}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2^3 Z^3}{3^9 \cdot 5}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) Y_{1,\pm 1}(\Theta, \varphi) = \sqrt{\frac{Z^3}{2^2 \cdot 3^8 \pi}} (Zr)^2 \exp(-Zr/3) \sin^2 \Theta \exp(\pm 2i\varphi)$

Траекторию движения электрона можно представить как вытянутый эллипс, степень вытянутости которого определяется максимально возможным значением углового момента l . При $n \rightarrow \infty$ дискретный энергетический спектр атома водорода плавно переходит в непрерывный с $E \geq 0$, а эллиптическая траектория движения трансформируется в гиперболическую. Состояние электрона становится несвязанным с ядром; другими словами, он отрывается от ядра. Наименьшая энергия, которую нужно сообщить атому извне, чтобы удалить электрон, соответствует $E = 0$; эта энергия называется *потенциалом ионизации*. Для атома водорода эта величина как раз и равна 13,56 эВ; если атом находится в одном из возбужденных состояний, то энергия его ионизации меньше.

Ионизация атома происходит с поглощением энергии. Возможен и обратный процесс — захват электрона, который обычно сопровождается выделением энергии.

Переходы между электронными уровнями в атоме водорода, связанные с поглощением или испусканием квантов электромагнитного излучения, в атоме водорода не ограничиваются никакими правилами отбора, все переходы разрешены. Энергия перехода определяется частотой излучения ω и зависит от разности энергий уровней следующим образом:

$$\hbar\omega = E_k - E_r = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_k^2} - \frac{1}{n_r^2} \right), \quad r > k. \quad (1.150)$$

Здесь n_k и n_r — любые целые числа, соответствующие начальному и конечному состояниям. Величина

$$R_\infty = \frac{e^2}{2a_0} = 2,180 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} = 1,097 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$$

называется *постоянной Ридберга*; этот параметр часто используется в электронной спектроскопии. По значению числа k различают серии электронных переходов Лаймана ($k = 1$), Бальмера ($k = 2$), Пашена ($k = 3$) и т. д.

Отметим некоторые свойства радиальных функций (1.144).

1. Как следствие свойств полиномов Лягерра радиальные функции атома водорода с различными n и l ортогональны.

2. Имеются поверхности в пространстве, где функции $R_{n,l}(r)$ обращаются в нуль — узловые поверхности или узлы; вероятность найти электрон в узле равна нулю. Радиальные функции с $(n = 1, l = 0)$; $(n = 2, l = 1)$; $(n = 3, l = 2)$ и т. д. не имеют узловых точек; функции с $(n = 2, l = 0)$; $(n = 3, l = 1)$ и т. д. имеют одну узловую точку; функция с $(n = 3, l = 0)$ — две узловых точки. Узловые поверхности радиальных функций атомов представляют собой сферы; нетрудно убедиться, что общее число узлов радиальной функции равно $(n - l - 1)$, не считая точек ($r = 0$) и ($r = \infty$).

Узлы радиальных функций атома водорода следуют в определенном порядке, по мере увеличения расстояния до ядра. Если мы пере-

нумеруем узлы, начиная с 0 и заканчивая $(n - l - 1)$, этот порядок будет следующим:

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{n,l}(0) < \mathcal{R}_{n-1,l}(0) < \mathcal{R}_{n,l}(1) < \mathcal{R}_{n-1,l}(1) < \dots < \\ < \mathcal{R}_{n-1,l}(n-l-2) < \mathcal{R}_{n,l}(n-l-1). \end{aligned}$$

В сферически симметричном случае можно не рассматривать узловые поверхности, а ограничиться точками, в которых радиальные функции пересекают ось r .

3. Вероятность нахождения электрона в пространственном слое между значениями r и $(r + dr)$ равна:

$$P_{n,l}(r)dr = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |Y_{l,m}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi = |\mathcal{R}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.151)$$

(интеграл по углам θ и ϕ равен единице). Функция $P_{n,l}(r)$ определяет плотность вероятности нахождения электрона в шаровом слое dr на расстоянии r от ядра и называется радиальной функцией распределения (см. рис. 1.18). Максимумы этой функции отвечают наиболее вероятным положениям электрона, движущегося относительно ядра. Поэтому, приравнявая нулю производную $P_{n,l}(r)$ по r , можно найти наиболее вероятное положение электрона в энергетическом состоянии, описываемом квантовыми числами n и l . Для основного состояния атома водорода это расстояние равно радиусу Бора a_0 .

Не следует, однако, путать полную электронную плотность $|\Psi(r, \theta, \phi)|^2$ и радиальную плотность вероятности $P_{n,l}(r)$. Первая характеризует плотность вероятности нахождения электрона в окрестностях некоторой точки пространства, тогда как вторая — плотность вероятности нахождения электрона в шаровом слое толщиной dr на заданном расстоянии от ядра r , причем независимо от углов θ и ϕ .

4. Вблизи ядра электронно-ядерный потенциал (1.110) становится неопределенным из-за стремления знаменателя к нулю. Для того, чтобы волновая функция на ядре была конечна, ее радиальная часть должна удовлетворять асимптотическому условию (*условию Като*):

$$\left(\frac{\partial \mathcal{R}(r)}{\partial r} \right) \bigg|_{r \rightarrow 0} = - \left(\frac{Z}{a_0} \right) \mathcal{R}(r) \bigg|_{r \rightarrow 0}. \quad (1.152)$$

Подставляя в (1.152) $\mathcal{R}_{n,l}$ (1.144), нетрудно убедиться, что только волновые ns -функции атома водорода имеют максимумы на ядре.

5. По мере увеличения главного квантового числа n радиальные функции имеют все большую протяженность, уменьшаясь при этом по амплитуде. На больших расстояниях от ядра радиальная волновая функция зависит от расстояния как

$$\mathcal{R}(r) \sim \exp [-(2I_1)^{1/2} r], \quad (1.153)$$

где I_1 — первый потенциал ионизации [1.5].

Завершая рассмотрение атома водорода, отметим, что с помощью полученных волновых функций нетрудно вычислить средние значения величин $\langle r^v \rangle$

$$\langle r^v \rangle = \int_0^\infty |\mathcal{R}(r)|^2 r^{v+2} dr \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi, \quad (1.154)$$

где r — расстояние от электрона до ядра. Величины $\langle r^v \rangle$ называются *радиальными моментами атома*; выражения для вычисления некоторых из них приведены в табл. 1.6. Знание радиальных моментов атомов часто бывает полезным. Например, с помощью табл. 1.6 легко найти, что среднее расстояние от электрона до ядра $\langle r \rangle$ для волновой $1s$ -функции атома водорода равно $(3/2)a_0$, для $2s$ -функции — $6a_0$, а для $2p$ -функции — $5a_0$. Как видно из этих данных, $2s$ -функция в среднем более диффузна, чем $2p$ -функция.

Таблица 1.6. Средние значения некоторых радиальных моментов для атома водорода ($Z=1$)

v	$\langle r^v \rangle$
1	$\frac{a_0}{2Z} [3n^2 - l(l+1)]$
2	$\frac{1}{2} \left(\frac{na_0}{Z} \right)^2 [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]$
-1	$\frac{Z}{a_0} \frac{1}{n^2}$
-2	$\left(\frac{Z}{a_0} \right)^2 \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}$
-3	$\left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 \frac{1}{n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1) l}$

Комбинируя выражение для $\langle r^{-1} \rangle$ из табл. 1.6 и выражение (1.141), можно показать, что среднее значение потенциальной энергии электрона равно удвоенной энергии атома водорода:

$$\langle V(r) \rangle = - \left(\frac{Z^2 e^2}{a_0} \frac{1}{n^2} \right) = 2E_n. \quad (1.155)$$

Последнее соотношение справедливо для электронов в кулоновском поле и представляет собой *квантово-механическую теорему вириала* для любого атома.

Эта теорема полезна для понимания свойств атома. Действие оператора Лапласа на волновую функцию в уравнении Шредингера (1.111) позволяет вычислить кинетическую энергию электрона для соответствующего состояния. С другой стороны, лапласиан является мерой кривизны волновой функции, как и любой другой скалярной функции. Волновые функции состояний с малыми значениями n локализованы вблизи ядра, то есть быстро меняются по величине при небольших изменениях координат электрона. Следовательно, их средние кинетические энергии достаточно велики, а отвечающие им средние (отрицательные) потенциальные энергии, согласно теореме вириала, малы. С ростом n кинетическая энергия электрона возрастает, и это способствует отрыву электрона от атома.

Напомним еще раз, что при решении уравнения Шредингера мы не учитывали релятивистские эффекты, которые возникают при движении электрона со скоростью, близкой к скорости света, и при взаимодействии собственных механических моментов электрона и ядра. Мы и далее не будем переходить границы нерелятивистской квантовой механики.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое лабораторная система координат?
2. Что такое система координат центра масс молекулы?
3. Дайте определение полного углового момента молекулы.
4. Дайте определение тензора момента инерции молекулы в системе центра масс.
5. Запишите выражение для кинетической энергии вращения в системе главных осей инерции.
6. Дайте определение функций Гамильтона и Лагранжа.
7. Сформулируйте теорему вириала для молекулы.
8. Что такое поверхность потенциальной энергии молекулы?
9. Какими свойствами обладает поверхность потенциальной энергии молекулы?
10. Перечислите основные вклады в потенциальную энергию взаимодействия частиц в механической модели молекулы.
11. Что такое конформация молекулы?
12. Перечислите основные ограничения механической модели молекулы.
13. Что такое фазовое пространство?
14. Как с помощью функций распределения вычислить среднее значение свойства канонического ансамбля?
15. В чем суть методов молекулярной динамики?
16. Что такое волновая функция? Каковы требования к свойствам волновой функции?
17. Каков физический смысл выражений $\Psi^* \Psi$ и $\Psi^* \Psi dx$?
18. Запишите условие нормировки волновой функции.
19. Запишите операторы кинетической энергии: а) системы K ядер; б) системы N электронов.
20. Запишите операторы потенциальной энергии взаимодействия: а) электронов, б) ядер, в) ядер и электронов.
21. Каковы знаки имеют операторы $T_{\text{я}}(\mathbf{R})$, $T_{\text{э}}(\mathbf{r})$, $V_{\text{яя}}(\mathbf{R})$, $V_{\text{яэ}}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$, $V_{\text{ээ}}(\mathbf{r})$? Почему?

22. Запишите оператор полной энергии системы N электронов и K ядер. Каков физический смысл составляющих этого оператора?
23. Как определить среднее значение оператора H для волновой функции Ψ , нормированной на единицу?
24. Как связаны коммутация операторов физических свойств и измерение значений этих свойств?
25. Сформулируйте принцип неопределенности.
26. Сформулируйте принцип соответствия.
27. Запишите уравнение Шредингера для стационарных состояний.
28. Какие приближения лежат в основе решения уравнения Шредингера для атома водорода?
29. Поясните смысл составляющих эффективного потенциала для атома водорода.
30. Перечислите свойства радиальных частей волновых функций атома водорода.
31. Перечислите свойства угловых частей волновых функций атома водорода.
32. Какие состояния называются вырожденными?
33. Определите физический смысл радиальной функции плотности вероятности нахождения электрона в атоме.
34. Изобразите зависимость от расстояния радиальных частей волновых ns -, np - и nd -функций при $n = 1, 2, 3$.
35. Как найти наиболее вероятное положение электрона в некотором энергетическом состоянии?
36. Какому условию должна удовлетворять радиальная часть волновой функции, чтобы эта функция на ядре была конечна и непрерывна?
37. Как атомная волновая функция зависит от расстояния вдали от ядра?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1.1] *Pertsin J. and Kitaigorodsky A.I.* The Atom—Atom Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids. Berlin: Springer—Verlag, 1987. 397 p.
- [1.2] *Валуев А.А., Норманн Г.Э., Подлипчук В.Ю.* Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Математическое моделирование: свойства веществ. М.: Наука, 1989. С. 5.
- [1.3] *Frenkel D., Smit B.* Understanding molecular simulation. San Diego: Academic Press, 1996. P. 443.
- [1.4] *Freddolino P.L., Arkhipov A.S., Larson S.B. et al* // Structure. 2006. Vol. 14. P. 437.
- [1.5] *Morrell M., Parr R.G., Levy M.* // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 62. P. 549—554.

ГЛАВА

МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ АТОМЫ

Атом водорода, водородоподобные атомы, а также молекула H_2^+ — многочисленные электронно-ядерные системы, для которых удается получить достаточно точные решения, основанные на хорошо обоснованных приближениях. В атомах, где число электронов $N \geq 2$, сделать это уже очень сложно. Дело в том, что если электронов больше одного, то каждый из них движется уже не в электрическом поле ядра, а в поле, создаваемом ядром и остальными электронами. Чтобы понять возникающие при этом проблемы, рассмотрим гамильтониан неподвижного N -электронного атома, выбрав начало координат на его ядре с зарядом $Z \cdot |e|$:

$$H = T_{\text{я}}(\mathbf{r}) + V_{\text{я}}(\mathbf{r}) + V_{\text{э-э}}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (2.1)$$

Здесь \mathbf{r}_i — радиус-вектор, проведенный от ядра к электрону i , \mathbf{r}_{ij} — радиус-вектор, соединяющий положения электронов i и j ; индекс $i = 1, 2, \dots, N$ пробегает по всем электронам атома. Условие $i < j$ позволяет избежать при суммировании в последнем слагаемом в (2.1) двойного учета взаимодействия между парой электронов i и j . Мы не учитываем в гамильтониане спин-орбитальное взаимодействие и игнорируем другие релятивистские эффекты.

Выражение (2.1) отличается от гамильтониана атома водорода (1.109) лишь наличием членов, пропорциональных r_{ij}^{-1} и описывающих межэлектронное взаимодействие. Однако именно этот факт является источником основных затруднений. Дело в том, что наличие в (2.1) членов, пропорциональных r_{ij}^{-1} , не позволяет разделить в сферических координатах переменные в уравнении Шредингера и представить волновую функцию в виде произведения радиальной и угловой частей. Кроме того, явно учесть электронное взаимодействие, зависящее от расстояния $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ между электронами i и j и являющееся функцией углов, можно только в простейших случаях.

Рассмотрим атом He, имеющий два электрона в $1s$ -состоянии. Гамильтониан (2.1), записанный явно для электронов этого атома, которым мы условно дадим номера 1 и 2, имеет вид

$$H = T_{\text{я},1}(\mathbf{r}) + T_{\text{я},2}(\mathbf{r}) + V_{\text{я},1}(\mathbf{r}) + V_{\text{я},2}(\mathbf{r}) + V_{\text{э-э}}(\mathbf{r}). \quad (2.2)$$

Электроны неразличимы, следовательно,

$$T_{\varepsilon,1}(\mathbf{r}) = T_{\varepsilon,2}(\mathbf{r}) \quad \text{и} \quad V_{\varepsilon\alpha,1}(\mathbf{r}) = V_{\varepsilon\alpha,2}(\mathbf{r}).$$

Представим волновую функцию атома He в виде $\Psi = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$, где $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ — волновые функции $1s$ -электронов; в качестве начального приближения для $\varphi_1(\mathbf{r}_i)$ логично использовать волновые $1s$ -функции атома водорода (см. табл. 1.5). Отличие волновых $1s$ -функций атома He от волновых $1s$ -функций атома H учтем, заменив Z в экспоненте на ζ ; будем считать ζ параметром.

Запишем теперь средние значения составляющих гамильтониана (2.2) с учетом сказанного, добавляя и вычитая в операторе потенциальной энергии $V_{\varepsilon\alpha}(\mathbf{r})$, члены, включающие ζ :

$$\begin{aligned} \langle T_{\varepsilon,1} \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1; \\ \langle V'_{\varepsilon\alpha,1} \rangle &= -\int \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \frac{\zeta e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1; \\ \langle V''_{\varepsilon\alpha,1} \rangle &= -\int \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) (Z - \zeta) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \varphi_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1; \\ \langle V_{\varepsilon\alpha} \rangle &= \int \varphi_1^{*2}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_2^2(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Сумма $\langle T_{\varepsilon,1} \rangle + \langle V'_{\varepsilon\alpha,1} \rangle$ дает энергию водородоподобного атома (1.141), равную $-\frac{\zeta^2 e^2}{2a_0}$, $\langle V''_{\varepsilon\alpha,1} \rangle = -(Z - \zeta)\zeta \frac{e^2}{a_0}$, а $\langle V_{\varepsilon\alpha} \rangle = \frac{5}{8}\zeta \frac{e^2}{a_0}$. Таким образом, полная энергия атома He равна

$$E = \left[\zeta^2 + \zeta \left(\frac{5}{8} - 2Z \right) \right] \frac{e^2}{a_0}. \quad (2.4)$$

Дифференцируя (2.4) по параметру ζ и приравнивая результат нулю, получим значение $\zeta = Z - 5/16 = 1,6875$, соответствующее минимуму энергии атома He. Подстановка этого значения в (2.4) дает выражение для энергии

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}. \quad (2.5)$$

При $Z = 2$ $E = -77,490$ эВ, что весьма близко к наиболее точному значению наименьшей энергии атома He, равному $-79,014$ эВ. Погрешность составляет около 2 %, и это приемлемо, учитывая простоту, с которой мы получили этот результат.

Простая физическая интерпретация соотношения (2.5) сходится к тому, что действие одного электрона на другой приводит к уменьшению действия на электроны положительного заряда ядра. Рис. 2.1 иллюстрирует, как экранирование ядра изменяет пространственное распределение вол-

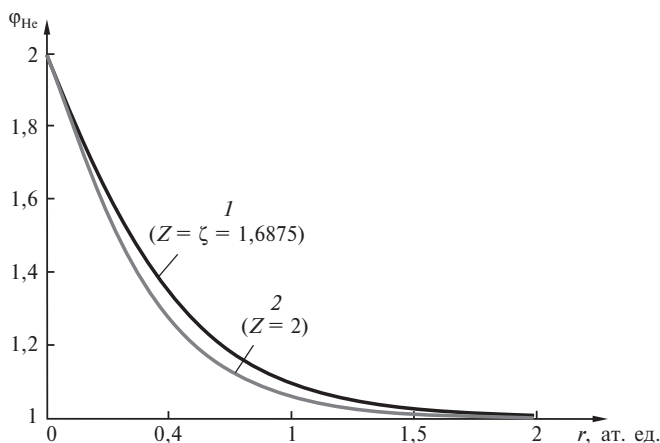


Рис. 2.1. Зависимость волновой функции $1s$ -электронов атома Не от расстояния до ядра при экранированном (1) и неэкранированном (2) зарядах ядер

новых $1s$ -функций атома Не. Можно говорить об экранировании заряда ядра электронами или об эффективном заряде ядра ζ . Этот важный вывод понадобится нам далее при обсуждении способов определения оптимальных атомных и молекулярных волновых функций.

Хиллераас [2.1] использовал иной подход. Он явно ввел в волновую функцию многоэлектронного атома расстояние между электронами, и представил ее в виде $\Psi = N\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)[1 + b r_{12}]$, где N — нормировочный множитель, а $\phi_1(\mathbf{r}_1)$ и $\phi_2(\mathbf{r}_2)$ — волновые функции $1s$ -электронов. В качестве начального приближения для $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ также использовались модифицированные волновые $1s$ -функции атома водорода. Записав среднее значение энергии низшего по энергии $1s$ -состояния атома Не с помощью выражения (1.103) и минимизируя энергию относительно параметра ζ в эллиптических координатах, Хиллераас нашел, что $\zeta = 1,849$ и $b = 0,364$. Это дает энергию $1s$ -состояния атома Не, равную $-78,673$ эВ, что отличается от точного значения всего на $0,4\%$.

В общем случае подход Хиллерааса реализовать не удастся; он применим лишь для гелиеподобных атомов типа H^- , Li^+ , Be^{2+} и т. д. Поэтому приходится искать другие приближенные пути решения уравнения Шредингера, которые мы сейчас обсудим.

2.1. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП И РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

Для изучения электронных свойств химических систем необходимо решить уравнение Шредингера для всех возможных электронных состояний, задав вид потенциальной энергии, а также граничные условия. Любая система стремится занять состояние с минимальной энергией, поэтому приближенные решения уравнения Шредингера можно найти с помощью *вариационного принципа*, минимизируя энергию системы и определяя функ-

ции, максимально близкие к собственным функциям гамильтониана \mathbf{H} . Вариационный принцип утверждает, что среднее значение энергии E_i любого из возможных состояний системы, вычисленное с приближенной волновой функцией, не может быть ниже наименьшего собственного значения E_0 оператора \mathbf{H} . Рассмотрим этот вопрос более детально.

Среднее значение оператора \mathbf{H} для некоторой приближенной «пробной» волновой функции Ψ , нормированной на единицу, равно

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \mathbf{H} \Psi(x) dx \equiv \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle. \quad (2.6)$$

Мы применили здесь сокращенное обозначение интеграла $\langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle$, которым будем пользоваться и впредь. Представим функцию Ψ в виде разложения по собственным функциям оператора \mathbf{H} :

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i. \quad (2.7)$$

Это всегда возможно, поскольку набор функций Ψ_i составляет полную ортонормированную систему. В силу этого

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_i c_i^* c_i \sum_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* \Psi_i dx = 1, \quad (2.8)$$

откуда следует:

$$\sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2 = 1. \quad (2.9)$$

Подставляя (2.7) в (2.6), получим

$$E = \langle \Psi | \mathbf{H} | \Psi \rangle = \sum_i |c_i|^2 \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^*(x) \mathbf{H} \Psi_i(x) dx = \sum_i |c_i|^2 E_i, \quad (2.10)$$

где E_i — энергия i -го состояния. Заменяя в (2.10) значения энергий E_i ($i = 0, 1, 2, \dots$) на E_0 — наименьшее (нижнее) собственное значение оператора \mathbf{H} , получим

$$E = \sum_i |c_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |c_i|^2 = E_0 \rightarrow E \geq E_0. \quad (2.11)$$

Это означает, что средние значения энергии, вычисленные с пробными функциями Ψ , обладающими всеми свойствами волновых функций, обсуждавшимися в предыдущей главе, являются оценками сверху для точной энергии самого низкого по энергии состояния системы, называемого *основным*. Остальные состояния, энергии которых выше, называются *возбужденными состояниями*.

Итак, чтобы решить уравнение Шредингера, *нужно минимизировать выражение для энергии* (2.6), то есть подобрать такие волновые функции, для которых энергия будет минимальна. Чтобы сделать это, волновая функ-

ция должна включать некоторые переменные параметры, изменяя которые можно обеспечить минимум энергии. Например, принцип суперпозиции позволяет записать волновую функцию в виде линейной комбинации

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i \varphi_i, \quad (2.12)$$

где φ_i — n выбранных из некоторых соображений, вообще говоря, неортономмированных функций, часто называемых *базисными*, c_i — переменные комплексные параметры. Выбор базисных функций базируется на качественном анализе возможных решений задачи: например, для атомов это могут быть водородоподобные атомные волновые функции. Чтобы найти минимум энергии (2.6), нужно, чтобы все первые производные энергии по параметрам c_i равнялись нулю, а вторые производные были положительны. Однако обычно ограничиваются равенством нулю первых производных, что отвечает условию стационарности энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial c_0} = \frac{\partial E}{\partial c_1} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n} &= 0; \\ \frac{\partial E}{\partial c_0^*} = \frac{\partial E}{\partial c_1^*} = \dots = \frac{\partial E}{\partial c_n^*} &= 0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

В случае если базисные функции выбраны так, что пробная волновая функция Ψ (2.12) дает энергию, близкую к точной, условие стационарности приводит к правильным решениям.

Здесь уместно отметить, что, рассматривая выше задачу об определении энергии атома He, мы, по сути, уже использовали вариационный принцип, получая соотношение (2.5), хотя и не оговорили это.

Значение интеграла (2.6) зависит от функции Ψ ; говорят, что энергия (2.6) является функционалом от Ψ , который обозначают, как $E = E[\Psi]$. Исследование экстремальных значений функционалов осуществляется методами вариационного исчисления, на языке которого условие стационарности (2.13) эквивалентно требованию обращения в нуль первой вариации, обозначаемой символом δ и формально эквивалентной вычислению дифференциала:

$$\delta E[\Psi] = \delta \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) H \Psi(x) dx = 0. \quad (2.14)$$

Из этого условия должен следовать набор уравнений, решая которые совместно, можно найти параметры c_i . При этом нужно принять во внимание, что коэффициенты c_i не независимы, а в силу ортономмированности функции Ψ (2.8) связаны соотношением

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx = \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j S_{ij} = 1. \quad (2.15)$$

Интеграл

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) dx$$

называется *интегралом перекрытия* функций φ_i и φ_j . При минимизации функционалов с учетом ограничений, каковым является условие (2.15), в математике используется *метод неопределенных множителей Лагранжа*. Вводя такой множитель E , представим уравнение для определения параметров c_i^* и c_j в виде

$$\begin{aligned} & \delta \left[\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) H \Psi(x) dx - E \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x) \Psi(x) dx \right] = \\ & = \delta \sum_i^n \sum_j^n c_i^* c_j \left[\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) H \varphi_j(x) dx - E S_{ij} \right] = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Теперь все параметры c_i можно считать независимыми.

Производя варьирование в (2.16) по c_i^* и c_j , имеем

$$\begin{aligned} & \sum_i^n \delta c_i^* \sum_j^n c_j [H_{ij} - E S_{ij}] = 0; \\ & \sum_j^n \delta c_j \sum_i^n c_i^* [H_{ij} - E S_{ij}]^* = 0. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Мы применили здесь компактную запись, воспользовавшись тем, что каждый интеграл

$$H_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_i^*(x) H \varphi_j(x) dx$$

является элементом матрицы

$$H = \begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} & \dots & H_{0n} \\ H_{10} & H_{11} & \dots & H_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n0} & H_{n1} & \dots & H_{nn} \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

Величины H_{ij} называются матричными элементами оператора H в базисе функций $\varphi_i(x)$.

Величины S_{ij} также составляют матрицу интегралов перекрытия

$$S = \begin{bmatrix} S_{00} & S_{01} & \dots & S_{0n} \\ S_{10} & S_{11} & \dots & S_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ S_{n1} & S_{n1} & \dots & S_{nn} \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Подчеркнем, что элементы этой матрицы S_{ij} определены с тем же набором функций $\varphi_i(x)$, что и матричные элементы H_{ij} .

Поскольку все вариации δc_i в (2.17) независимы, матричные уравнения справедливы лишь тогда, когда коэффициенты при вариациях равны нулю. Каждое матричное уравнение в (2.17) получается из другого операцией комплексного сопряжения, поэтому достаточно рассматривать только одно из них, например:

$$\sum_j^n c_j [H_{ij} - ES_{ij}] = 0, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots, n. \quad (2.20)$$

Полученная система n однородных линейных уравнений (2.20) позволяет найти параметры c_j , обеспечивающие минимум функционала (2.6). Чтобы ее решить, необходимо приравнять нулю определитель (детерминант), составленный из коэффициентов при c_j

$$\begin{vmatrix} H_{00} - ES_{00} & H_{01} - ES_{01} & \dots & H_{0n} - ES_{0n} \\ H_{10} - ES_{10} & H_{11} - ES_{11} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n0} - ES_{n0} & H_{n1} - ES_{n1} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.21)$$

или, в других обозначениях,

$$\det (H_{ij} - ES_{ij}) = 0. \quad (2.22)$$

Уравнение такого типа уже встречалось нам выше — см. (1.38); это вековое уравнение. При разложении определителя (2.22) получается многочлен n -й степени по E , значит, вековое уравнение имеет n корней, то есть n различных значений E_i , которые, как можно показать, вещественны. Величины E_i играют роль энергий состояний системы: $E_0 < E_1 < E_2 \dots$.

Чтобы найти волновую функцию основного состояния $\Psi_0(x)$, нужно взять наименьшее из полученных значений энергии E_0 и, подставив его в (2.20), найти коэффициенты c_i , а затем и волновую функцию $\Psi_0(x)$ по формуле (2.12). Волновые функции возбужденных состояний $\Psi_1(x)$, $\Psi_2(x)$, ... ищут аналогичным образом, последовательно учитывая, что все собственные функции гамильтониана должны быть нормированы на единицу и ортогональны друг другу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^*(x) \Psi_1(x) dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_0^*(x) \Psi_1(x) dx = 0 \quad \text{и т. д.}$$

В изложенной схеме применения вариационного метода волновую функцию ищут в виде суперпозиции *конечного* числа базисных функций (2.12), принадлежащих полной системе функций для рассматриваемой задачи. Функция $\Psi(x)$ линейно зависит от коэффициентов c_i , поэтому метод называется *линейным вариационным методом Ритца* и носит довольно общий характер, будучи применимым к различным квантово-механическим задачам. Рис. 2.2 иллюстрирует алгоритм применения вариационного метода Ритца для решения уравнения Шредингера.

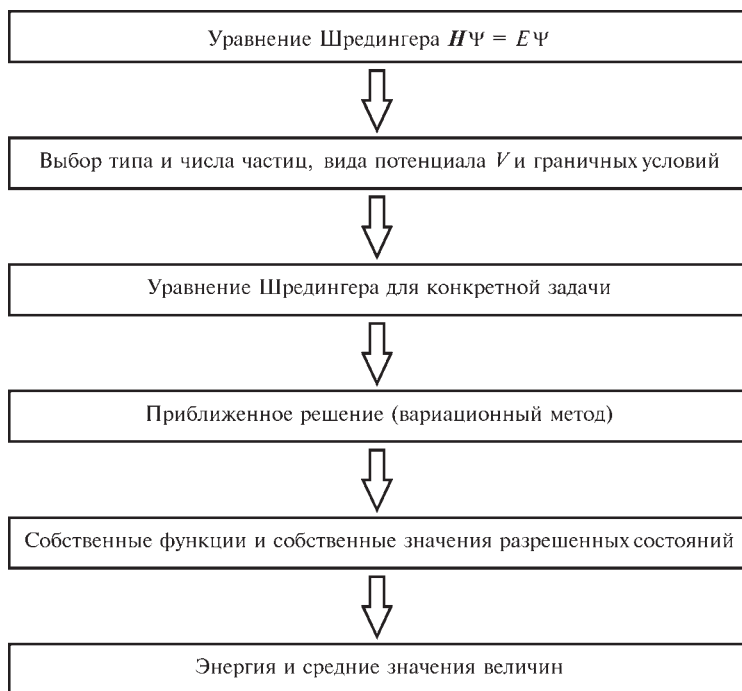


Рис. 2.2. Общий алгоритм применения вариационного метода Ритца для приближенного решения уравнения Шредингера

Необходимо отметить, что вариация функционала энергии на заданной совокупности базисных функций (условие стационарности) не всегда приводит к абсолютному минимуму. Качество полученной волновой функции существенно зависит от конкретного выбора базисных функций, причем простое увеличение числа функций базиса не обязательно улучшает волновую функцию — только полный (бесконечный) базис мог бы обеспечить точное решение, что на практике недостижимо. Важно также, чтобы базисные функции были линейно независимы, дабы избежать плохой обусловленности системы линейных уравнений.

Отметим еще одно важное обстоятельство. Пусть нам известна приближенная волновая функция $\Psi'(x)$, которая является решением вариационной задачи для состояния с энергией E' , однако отличается от точной нормированной волновой функции $\Psi(x)$ на малую величину $\delta\Psi(x)$: $\Psi(x) = \Psi'(x) + \delta\Psi(x)$. Подставляя $\Psi(x)$ в выражение для точной средней энергии E (2.6), получим

$$\begin{aligned}
 E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \langle \Psi'(x) + \delta\Psi(x) | H | \Psi'(x) + \delta\Psi(x) \rangle = \\
 &= E' + \langle \delta\Psi(x) | H | \delta\Psi(x) \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

Мы воспользовались здесь тем обстоятельством, что для стационарного состояния $\langle \Psi'(x) | H | \delta\Psi(x) \rangle = \langle \delta\Psi(x) | H | \Psi'(x) \rangle = 0$. Таким образом, по-

грешность первого порядка в волновой функции, оцениваемая как $\delta\Psi(x)$, приводит к ошибке второго порядка в энергии. Этот вывод справедлив и для средних значений других физических величин, операторы которых коммутируют с гамильтонианом \hat{H} . Отсюда следует, что нахождение максимально точных волновых функций с помощью вариационного принципа требует очень точного определения энергии. Заметим, что величины, операторы которых не коммутируют с \hat{H} , определяются из вариационного принципа лишь с точностью до членов первого порядка.

Так же как и в классической механике, в квантовой механике для точных волновых функций справедлива теорема вириала, которая связывает средние значения операторов кинетической и потенциальной энергии:

$$2\langle T \rangle = \langle V \rangle. \quad (2.24)$$

Чтобы обеспечить выполнение этой теоремы для приближенных волновых функций линейного вариационного метода недостаточно: необходимо применить так называемый *метод преобразования масштаба волновой функции* [2.2] и умножить все координаты на положительное вещественное число κ . Новая волновая функция после нормировки имеет вид $u(x_1, x_2, \dots) = \kappa^{3N/2} \Psi(\kappa x_1, \kappa x_2, \dots)$, а средние значения операторов кинетической и потенциальной энергий соответственно равны $\langle T(\kappa x) \rangle = \langle \kappa^2 T(x) \rangle$ и $\langle V(\kappa x) \rangle = \langle \kappa V(x) \rangle$. Минимизируя энергию $E[u(x)] = \langle \kappa^2 T(x) \rangle + \langle \kappa V(x) \rangle$ относительно параметра κ , получаем соотношение $2\kappa \langle T(x) \rangle = \langle V(x) \rangle$. Домножив его на κ , получим следующий результат:

$$2\kappa^2 \langle T(x) \rangle = \kappa \langle V(x) \rangle \rightarrow 2\langle T(\kappa x) \rangle = \langle V(\kappa x) \rangle. \quad (2.25)$$

Это выражение есть теорема вириала для волновых функций с измененным масштабом. Таким образом, вводя в волновую функцию масштабный множитель κ , можно, во-первых, достичь более низкого значения энергии системы, а во-вторых, обеспечить выполнение теоремы вириала для приближенных волновых функций. Как мы увидим ниже, этот прием широко используется в практических вычислениях.

2.2. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим, как с помощью вариационного принципа можно найти волновые функции и уровни энергии неподвижного N -электронного атома, максимально близкие к точным. Напомним, что волновая функция такого атома зависит от энергии межэлектронного взаимодействия, то есть требует учета мгновенных положений всех электронов, что является причиной затруднений при решении уравнения Шредингера. Поэтому вначале просто исключим из гамильтониана (2.1) оператор энергии межэлектронного взаимодействия $V_{ээ}$. В этом случае многоэлектронное уравнение Шредингера распадается на систему N одноэлектронных, то есть зависящих от координат только одного электрона, уравнений:

$$\hat{h}_i \chi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (2.26)$$

В каждом из одноэлектронных гамильтонианов

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (2.27)$$

первый член описывает кинетическую энергию электрона в i -м состоянии, а второй — потенциальную энергию его притяжения к ядру, тогда как ϵ_i есть энергия электрона в i -м состоянии.

В принятом приближении поведение каждого i -го электрона не зависит от поведения остальных электронов и описывается некоторой волновой функцией $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ подобно единственному электрону в атоме водорода. В этом состоит суть *приближения независимых частиц*, которое носит довольно общий характер и используется в различных квантово-механических задачах. Применительно к многоэлектронным атомам оно известно как *одноэлектронная модель*. Решения $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ одноэлектронных уравнений (2.26) называются *одноэлектронными волновыми функциями*, или *орбиталями*. В атоме они носят название атомных орбиталей, в молекуле — молекулярных, в кристалле — кристаллических; энергии ϵ_i есть энергии соответствующих одноэлектронных состояний. Такой подход называют также *орбитальным приближением*.

Полный гамильтониан атома в принятом приближении есть просто сумма одноэлектронных составляющих

$$H = \sum_i^N h_i, \quad (2.28)$$

а энергия атома E является суммой индивидуальных орбитальных энергий ϵ_i :

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N h_i \right| \Psi \right\rangle = \sum_i^N \epsilon_i. \quad (2.29)$$

Поскольку электроны считаются независимыми, собственные функции атомного гамильтониана H представляют собой произведение N атомных орбиталей, заселенных электронами,

$$\Psi = \chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(\mathbf{r}_N). \quad (2.30)$$

Приближенная многоэлектронная волновая функция вида (2.30) называется *волновой функцией Хартри*. Соответствующая функция распределения электронов в пространстве имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi^* \Psi &= |\chi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \chi_2(\mathbf{r}_2) \cdot \chi_3(\mathbf{r}_3) \cdot \dots \cdot \chi_N(\mathbf{r}_N)|^2 = \\ &= |\chi_1(\mathbf{r}_1)|^2 \cdot |\chi_2(\mathbf{r}_2)|^2 \cdot |\chi_3(\mathbf{r}_3)|^2 \cdot \dots \cdot |\chi_N(\mathbf{r}_N)|^2. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Структура функции распределения Хартри (2.31) такова, что вероятность найти i -й электрон в элементе объема $d\mathbf{r}_i$ вблизи точки \mathbf{r}_i равна $|\chi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\mathbf{r}_i$, независимо от того, где находятся остальные $(N - 1)$ электронов.

Гамильтониан (2.28) является, конечно, чрезмерно упрощенным. Во-первых, энергия межэлектронного отталкивания не мала и пренебрегать ею нельзя. Во-вторых, эта энергия зависит от расстояний между парами всех электронов, причем, при изменении положения любого из электронов согласованно меняются расстояния, а значит и взаимодействия между всеми остальными электронами. Говорят, что существует *корреляция* в движении электронов, и для многоэлектронных систем учет этой корреляции является сложной и часто необходимой задачей. Например, игнорируя корреляцию, невозможно получить правильные оценки энергии диссоциации молекул, а следовательно и понять механизм этого явления. Современные способы учета корреляции электронов будут рассмотрены в гл. 3.

2.3. МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Достаточно близкие к точным решения уравнения Шредингера получают с помощью метода самосогласованного поля (ССП), предложенного Хартри. В методе СПП межэлектронным отталкиванием не пренебрегают, но действие на данный электрон всех остальных электронов заменяют действием среднего поля, приближенно воспроизводящего их суммарное действие; последнее зависит только от координат рассматриваемого электрона. Это дает возможность разделить в сферической системе координат переменные в уравнении Шредингера.

С формальной точки зрения это достигается следующим образом. Одноэлектронный гамильтониан записывают в виде

$$h_i^{\text{СПП}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j, \quad (2.32)$$

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

Каждый из членов, входящих в слагаемое $\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$, описывает отталки-

вание между электронами i и j , усредненное по всем положениям электрона j , и, следовательно, зависящее только от координат электрона i . Таким образом, их сумма описывает среднее взаимодействие электрона i с остальными $(N - 1)$ электронами. Последствия этого приближения состоят в следующем. Рассмотрим многоэлектронный гамильтониан

$$\mathcal{H} = \sum_i^N h_i^{\text{СПП}}. \quad (2.33)$$

Его собственные функции (функции Хартри) имеют вид орбитальных произведений (2.30), а среднее значение \mathcal{H} представляется суммой собственных значений $h_i^{\text{СПП}}$:

$$E' = \sum_i^N \langle \Psi | h_i^{\text{СПП}} | \Psi \rangle = \sum_i^N \epsilon_i. \quad (2.34)$$

Последнее выражение напоминает соотношение (2.29), однако смысл энергий ϵ_i в (2.34) иной: теперь ϵ_i есть сумма кинетической энергии i -го электрона, потенциальной энергии его притяжения к ядру и средней потенциальной энергии его отталкивания от остальных $(N-1)$ электронов. Следовательно, энергия E' есть сумма кинетической энергии всех электронов, потенциальной энергии их притяжения к ядру и удвоенной потенциальной энергии их усредненного отталкивания от остальных электронов. Удвоение возникло потому, что отталкивание между электронами i и j учтено в (2.33) дважды: как среднее по j в $\mathbf{h}_i^{\text{CCP}}$ и среднее по i в $\mathbf{h}_j^{\text{CCP}}$ (2.32). С учетом сказанного полная энергия атома равна

$$E = E' - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i,j}, \quad (2.35)$$

а полный гамильтониан атома принимает вид

$$\mathbf{H} = \mathcal{H} - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{i,j} = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j \right], \quad (2.36)$$

Таким образом, мы свели задачу решения уравнения Шредингера для многоэлектронного атома к решению системы N уравнений с гамильтонианом (2.36), включающим усредненное межэлектронное взаимодействие — системы уравнений Хартри:

$$\mathbf{h}_i^{\text{CCP}} \chi_i(\mathbf{r}_i) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \int_{-\infty}^{\infty} \left[\chi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{r}_j) \right] d\mathbf{r}_j \right\} \chi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (2.37)$$

Каждое уравнение (2.37) зависит от координат лишь одного электрона i , поэтому уравнения Хартри называют *одноэлектронными*.

Чтобы решить эту систему уравнений, нужно построить набор операторов $\mathbf{h}_i^{\text{CCP}}$, для чего следует прежде рассчитать усредненные величины

$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j$. Вероятность того, что j -й электрон с волновой функцией $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ находится в бесконечно малом объеме $d\mathbf{r}_j$, равна $\chi_j^2 d\mathbf{r}_j$ (рис. 2.3). Значит, энергия отталкивания i -го электрона, усредненная по всем положениям j -го электрона, равна

$$\left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_j = e^2 \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) d\mathbf{r}_j. \quad (2.38)$$

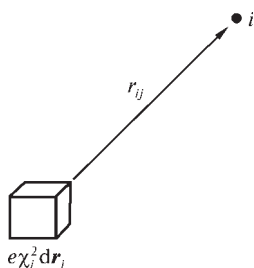


Рис. 2.3. Иллюстрация к вычислению усредненного электронного кулоновского взаимодействия

Однако, чтобы вычислить этот интеграл, волновые функции $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ должны уже быть известны, а мы как раз и хотим их найти, решая систему уравнений (2.37). Это противоречие преодолевается следующим образом.

Сначала задаются некоторым набором N одноэлектронных функций, максимально близких к правильным $\chi_j^{(0)}(\mathbf{r}_j)$; позже мы увидим, что сделать это нетрудно. С их помощью вычисляют интеграл (2.38) и строят оператор $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}(0)}$ (2.32). Затем решают набор одноэлектронных уравнений Хартри, возникающий из условия минимума среднего значения гамильтониана (2.28), вычисляемого с волновой функцией Хартри

(2.30). Полученные решения $\chi_i^{(1)}(\mathbf{r}_i)$ используют, чтобы построить «исправленный» оператор $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}(1)}$, вновь решают ту же систему уравнений, но теперь — с функциями $\mathbf{h}_i^{\text{ССП}(1)}$ и т. д. Процесс решения продолжается до тех пор, пока получаемые собственные значения уравнений Хартри будут отличаться от решений, полученных на предыдущей итерации, лишь на малую величину $\sim 10^{-6}$ ат. ед. Этот процесс называется *самосогласованием*, а результирующее поле, создающее усредненный потенциал в (2.32), называется *самосогласованным полем* — отсюда и название метода. Отметим, что сходимость метода не гарантируется теорией, но, как правило, достигается на практике. Существуют довольно хорошо разработанные процедуры, которые позволяют обойти встречающиеся здесь иногда затруднения, такие, например, как отличие симметрии усредненного потенциала от действительной симметрии системы.

Вернемся к физическому содержанию многоэлектронной волновой функции Хартри (2.30) и соответствующей функции распределения электронов (2.31). Их вид таков, как будто поведение каждого из электронов не зависит от остальных электронов. Теперь мы видим, что это не так: орбитали $\chi_j(\mathbf{r}_j)$ определяются самосогласованно; это означает, что поведение каждого из электронов зависит от поведения остальных, хотя взаимное влияние электронов в методе ССП учитывается не прямо, а опосредованно — через усредненный потенциал (2.38). Конечно, часть информации при этом теряется; мы вернемся к этому важному вопросу в следующей главе.

Одноэлектронное приближение и метод ССП на первый взгляд кажутся довольно грубыми, однако, это не так. Дело в том, что быстро движущийся электрон чувствует скорее среднее эффективное поле остальных частиц, чем реагирует на мгновенные изменения их позиций. Принципиально важно, что самосогласованные решения удовлетворяют вариационному принципу, то есть приводят к средним значениям энергии состояний, которые являются оценками сверху для точных энергий.

2.4. АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Потенциал

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

в атомном гамильтониане (2.36) только в частных случаях является сферически симметричным, то есть не зависит от углов θ и φ в сферической системе координат. Примерами таких систем являются атомы инертных газов и атомы с одним электроном во внешней подоболочке, а также атомы с наполовину заполненной внешней электронной подоболочкой, такие как N, P и др. Остальные атомы не обладают центральным полем, что сильно осложняет квантово-химические расчеты. Опыт, однако, показывает, что учет асферичности электронного распределения не улучшает заметно результаты расчетов. Поэтому в гамильтониане (2.33) обычно используют усредненный по всем направлениям потенциал, который получается интегрированием по углам θ и φ :

$$\sum_{j \neq i}^N \left\langle \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \right\rangle_{j, \theta, \varphi} = \frac{e^2}{4\pi} \sum_{i \neq j}^N \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left(\frac{\chi_j^2(\mathbf{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) r_j^2 \sin \theta_j d\theta_j d\varphi_j dr_j. \quad (2.39)$$

Вводимое таким образом *приближение центрального поля* имеет весьма важные последствия: оно позволяет рассматривать самосогласованные решения для любого атома как модифицированные решения для атома

водорода с центральным потенциалом $-\frac{Z \cdot |e|}{4\pi\epsilon_0 r}$ (1.110). При этом как результат приближения центрального поля *угловая зависимость атомных орбиталей у всех атомов одинакова*.

2.4.1. Радиальные части атомных орбиталей

Описание энергетических состояний атома водорода было подробно рассмотрено в разд. 1.5. Было показано, что угловой момент движения электрона относительно ядра в стационарном состоянии постоянен, а волновая функция является собственной функцией как гамильтониана, так и операторов квадрата углового момента L^2 и его проекции L_z . Переменные в уравнении Шредингера в сферических координатах разделяются, и волновые функции, описывающие состояния единственного электрона атома водорода в пространстве (атомные орбитали), имеют вид (1.120).

Запишем выражение для атомной орбитали (АО) многоэлектронного атома $\chi(\mathbf{r})$, модифицируя запись для АО водорода (1.120):

$$\chi(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (2.40)$$

где $R_{n,l}(r)$ — радиальная часть АО, вид которой мы хотим определить; n , l и m — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа соответствен-

но; $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ — угловая часть волновой функции, в качестве которой как следствие приближения центрального поля мы можем использовать для всех атомов сферические гармоники (1.128).

Чтобы установить, каков может быть явный вид радиальной функции $R_{n,l}(r)$, обратимся к формуле (1.144) и табл. 1.5. Нетрудно убедиться, что радиальные части волновых функций водорода $R_{n,l}(r)$ (1.144) представляют собой комбинации членов $\left(\frac{2Z}{na_0}r\right)^l$ и $\exp\left(-\frac{Z}{na_0}r\right)$. Поэтому Слейтер предложил использовать для радиальных частей АО простую аналитическую аппроксимацию

$$R_{n^*,l}(\zeta, n^*; r) = N(n^*) r^{n^*-1} \exp(-\zeta r), \quad (2.41)$$

где n^* и ζ играют роль эффективного главного квантового числа и эффективного заряда ядра соответственно, а нормировочный множитель имеет вид $N(n^*) = (2\zeta)^{n^*+1/2} [(2n^*)!]^{-1/2}$.

В выражении (2.41) мы перешли для простоты к так называемой *атомной системе единиц*, широко применяемой в квантовой химии. В этой системе принимают, что заряд и масса электрона $e = m = 1$; постоянная

Планка \hbar , множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ и радиус Бора $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}$ также равны единице. В итоге выражения для всех операторов в уравнении Шредингера существенно упрощаются. Взаимосвязь между значениями энергии в разных системах единиц дана в Приложении 1.

В сферических координатах АО с радиальными частями типа (2.41) имеют вид

$$\chi(\zeta, n^*, l, m; r, \theta, \varphi) = N(n^*) r^{n^*-1} \exp(-\zeta r) Y_{l,m}(\theta, \varphi). \quad (2.42)$$

Такие функции известны как *орбитали слейтеровского типа* ОСТ (в литературе на английском языке — STO). ОСТ отвечают эффективному потенциалу центрального поля

$$V(r) = -\frac{\zeta n^*}{r} + \frac{n^*(n^*-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (2.43)$$

и удовлетворяют асимптотическому поведению точной волновой функции как вблизи ядра (1.52), так и на больших расстояниях от него (1.53) — рис. 2.4. При $l = n^* - 1$ ОСТ переходит в АО водородоподобного атома с экспоненциальным фактором $\zeta = Z^*/n^*$, поэтому использование ОСТ обеспечивает правильное радиальное поведение АО.

Как мы уже видели выше на примере атома He, при наличии в атоме нескольких электронов они экранируют заряд ядра Z [см. формулу (2.5)], что заставляет рассматривать заряд скорее как *эффективный*: $Z^* = Z - S$, где S — постоянная экранирования. Способ расчета эффективного заряда

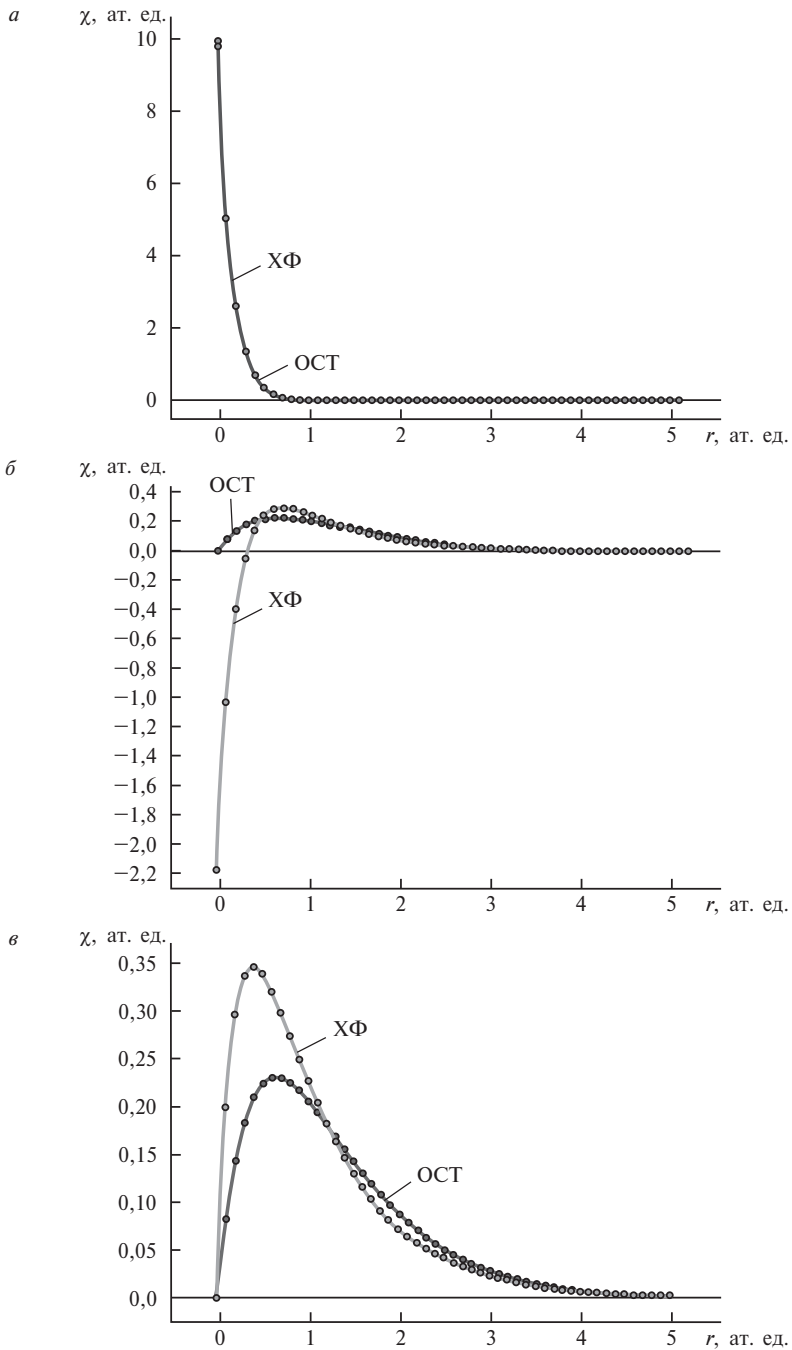


Рис. 2.4. Сравнение ОСТ и численных хартри-фоковских волновых функций для атома азота:

a — 1s-орбиталь; *б* — 2s-орбиталь; *в* — 2p-орбиталь

ядер Z^* был предложен Слейтером [2.3]. Для этого электроны атома делят на группы

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) (5d) (5f) \dots,$$

а параметр S для рассматриваемого электрона определяют, суммируя вклады от остальных электронов по следующим правилам:

1) любая группа электронов, расположенная справа от рассматриваемой, вклада в S не дает;

2) каждый электрон в данной группе (кроме рассматриваемого) дает вклад, равный 0,35; исключение составляют $1s$ -электроны, которые дают вклад, равный 0,30;

3) для ns -, np -электронов каждый электрон подболочки $(n-1)$ дает вклад, равный 0,85, а электроны из подболочек $(n-2)$, $(n-3)$ и т. д. — равный 1,00;

4) для nd - или nf -электронов каждый электрон из подболочек $(n-1)$, $(n-2)$ и т. д. дает вклад, равный 1,00.

Проиллюстрируем сказанное примерами. Для электрона во внешней оболочке атома фтора, имеющего два $1s$ -электрона, два $2s$ - и пять $2p$ -электронов, Z^* определяется следующим образом: $S = 0,35 \cdot 6 + 0,85 \cdot 2 = 3,8$. Отсюда $Z^* = 9 - 3,8 = 5,2$. Для $6s$ -электрона во внешней оболочке атома платины с электронной конфигурацией $(1s^2)(2s^2, 2p^6)(3s^2, 3p^6)(3d^{10})(4s^2, 4p^6)(4d^{10})(4f^{14})(5s^2, 5p^6)(5d^8)(6s^2)$ $S = 0,35 \cdot 1 + 0,85 \cdot 16 + 60 \cdot 1,00 = 73,95 \rightarrow Z^* = 78 - 73,95 = 4,15$.

С помощью эффективных зарядов ядер Z^* легко найти экспоненциальные множители для функций (2.41): $\xi = Z^*/n^*$. По Слейтеру n^* определяется следующим образом:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

Энергию электрона в атоме (точнее — в определенной электронной подболочке) также можно вычислить с помощью эффективных зарядов ядер. Модифицируя формулу (1.145), получаем $E = -2,18 \cdot 10^{-18} \xi^2$ Дж.

Значения экспоненциальных множителей, вычисленные для ряда атомов по правилам Слейтера, приведены в табл. 2.1.

Недостаток ОСТ состоит в том, что эти функции при $l > 1$ являются безузловыми. Кроме того, ОСТ с одинаковыми значениями l , но разными n , неортогональны.

2.4.2. Угловые части атомных орбиталей

Сферические гармоники $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ — собственные функции оператора квадрата углового момента L^2 и его проекции L_z [см. (1.133) и (1.134)] — описывают в сферических координатах угловую зависимость вероятности нахождения электронов в центральном поле атома. Эти комплексные ортонормированные функции имеют вид (1.126); мы уже отмечали, что по причине комплексного характера их графическое изображение при $m \neq 0$ затруднительно. К счастью, из функций $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ можно построить

Таблица 2.1. Значения экспоненциальных параметров некоторых атомных орбиталей, аппроксимированных единственной слейтеровской функцией

Z	Атом	N	ζ_{1s}	N	ζ_{2s}, ζ_{2p}	N	ζ_{3s}, ζ_{3p}
1	H	2	1 1				
2	He	2	1,700 1,688				
3	Li	2	2,700 2,691	1	0,650 0,6396		
4	Be	2	3,700 3,685	2	0,975 0,9560		
5	B	2	4,700 4,680	3	1,300 1,2881		
6	C	2	5,700 5,673	4	1,625 1,6083		
7	N	2	6,700 6,665	5	1,950 1,9237		
8	O	2	7,700 7,658	6	2,275 2,2458		
9	F	2	8,700 8,650	7	2,600 2,5638		
10	Ne	2	9,700 9,642	8	2,963 2,8792		
11	Na	2	10,700 10,630	8	3,425 3,2857	1	0,733 0,8358
12	Mg	2	11,700 11,609	8	3,925 3,696	2	0,950 1,103
13	Al	2	12,700 12,591	8	4,425 4,107	3	1,167 1,372
14	Si	2	13,700 13,574	8	4,925 4,510	4	1,383 1,634
15	P	2	14,700 14,558	8	5,425 4,913	5	1,600 1,881
16	S	2	15,700 15,541	8	5,925 5,314	6	1,817 2,122
17	Cl	2	16,700 16,524	8	6,425 5,715	7	2,033 2,356
18	Ar	2	17,700 17,508	8	6,925 6,115	8	2,250 2,586

Примечание: Верхняя строчка — оценка по правилам Слейтера, нижняя — значения, найденные методом Хартри—Фока [2.4]; Z — атомный номер, N — число электронов в подоболочке.

действительные линейные комбинации $y_{l,m}$, которые уже можно изобразить в том или ином виде.

Воспользуемся тем, что атомные волновые функции вырождены по магнитному квантовому числу m , и перейдем к действительным комбинациям сферических гармоник $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, которые включают функции с одним и тем же значением l и одинаковыми по модулю значениями $|m| > 0$:

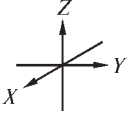


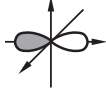
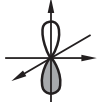
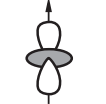
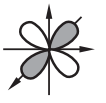



$$\begin{aligned} y_{l,m+} &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{l,m} + Y_{l,-m}]; \\ y_{l,m-} &= - \left(\frac{i}{\sqrt{2}} \right) [(-1)^m Y_{l,m} - Y_{l,-m}], \\ l &= 0, 1, 2, \dots; \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned} \quad (2.44)$$

Отметим, что функции $y_{l,m\pm}$ остаются собственными функциями того же одноэлектронного уравнения (2.37), что и функции $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, будучи одновременно собственными функциями оператора L^2 . Однако они уже более не являются собственными функциями оператора L_z .

В табл. 2.2 приведены явные выражения для некоторых действительных угловых функций $y_{l,m\pm}$. Сопоставляя эти выражения с проекциями радиуса-вектора \mathbf{r} , выраженного в сферической системе координат, на оси декартовой системы $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z = r \cos \theta$ (1.112), мы видим, что линейные комбинации (2.44) можно рассматривать как проекции АО на соответствующие оси декартовой системы координат. Соответственно, в обозначение угловой функции добавляют нижний индекс, указывающий, как именно она ориентирована в пространстве. В результате АО обозначаются как ns , np_x , nd_{ij} и т. д.: здесь n — главное квантовое число, s , p , d и т. д. задают орбитальное квантовое число l , а $i, j = x, y, z$ указывают пространственную ориентацию орбитали в декартовой системе координат, то есть направление, вдоль которого преимущественно концентрируются электроны, находящиеся в состоянии, описываемом этой орбиталью.

Изобразить угловые части АО можно различными способами. Например, это можно сделать схематически (см. табл. 2.2), а можно использовать полярные диаграммы, граничные поверхности и контурные карты. Разные варианты графики представлены на рис. 2.5 на примере угловой части $2p_z$ -АО. Полярная диаграмма строится конечными точками отрезков, пропорциональных значениям $y_{l,m\pm}$ и выходящих под всевозможными углами из начала полярной системы координат, совмещенной с ядром атома; образуемая поверхность характеризует форму орбитали (рис. 2.5, а). Можно показать форму АО, изображая граничную поверхность, внутри которой находится большая часть электронного облака (90—95 %), связанного с этой орбиталью (рис. 2.5, б), а с помощью контурных диаграмм показать точное значение функции в любой точке пространства (рис. 2.5, в). Современные методы компьютерной графики позволяют также получить квазитрехмерные полярные диаграммы угловых функций (рис. 2.6, см. цв. вклейку). Все эти способы представления результатов позволяют полностью реконструировать характерную симметрию угловых частей АО.

Таблица 2.2. Действительные угловые части $y_{l,m\pm}$ волновой функции атома, обладающего центральным полем

l	$m \pm$	$y_{l,m\pm}$	Линейная комбинация	Обозначение	Ориентация в пространстве 
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	—	s	
1	1+	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,+1} - Y_{1,-1})$	p_x	
1	1-	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,+1} + Y_{1,-1})$	p_y	
1	0	$\frac{\sqrt{6}}{2\sqrt{2\pi}} \cos \theta$	—	p_z	
2	0	$\frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	—	d_{z^2}	
2	1+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos \varphi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,+1} - Y_{2,-1})$	d_{xz}	
2	1-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin \varphi$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,+1} + Y_{2,-1})$	d_{yz}	
2	2+	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\varphi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,+2} + Y_{2,-2})$	$d_{x^2-y^2}$	
2	2-	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\varphi$	$-\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,+2} - Y_{2,-2})$	d_{xy}	

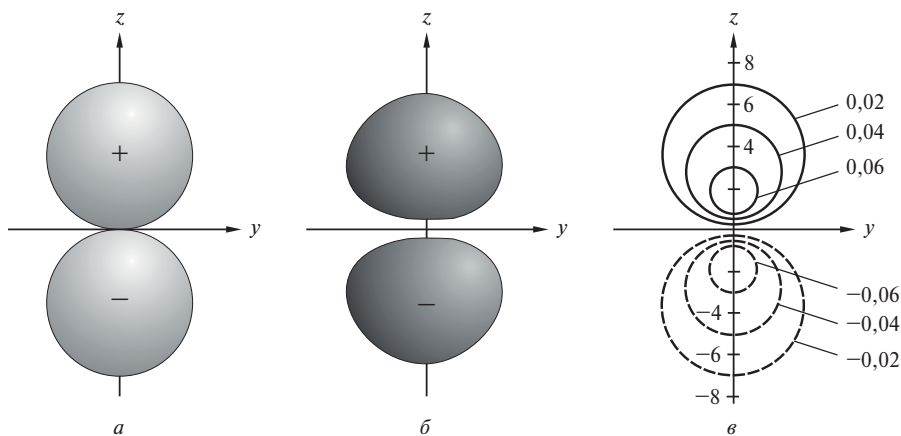


Рис. 2.5. Графическое представление угловой части атомной p_z -орбитали с помощью:

a — полярной диаграммы; *б* — граничной поверхности; *в* — контурной диаграммы

Таким образом, действительные угловые функции имеют простую интерпретацию в декартовых координатах, указывая направления преимущественной концентрации электронов, находящихся в том или ином состоянии. Рис. 2.5 и 2.6 (см. цв. вклейку) показывают, что для действительных угловых функций, так же как и для комплексных, характерно наличие узловых поверхностей, которые представляют собой плоские или конические поверхности, проходящие через атомное ядро. Число этих поверхностей равно орбитальному квантовому числу l .

Вернемся к выражению (2.40), описывающему полную АО как произведение радиальной и угловой частей. Как мы установили, каждая из них имеет узлы, число которых определяется главным и орбитальным квантовыми числами, причем радиальные узловые поверхности представляют собой сферы, а угловые — плоские или конические поверхности. Атомные орбитали с $n < 5$ изображены на рис. 2.7 (см. цв. вклейку), который показывает, что полная структура орбитали в общем случае может быть довольно непростой.

Почему мы уделили столько внимания анализу структуры атомных орбиталей? Дело в том, что орбитальные представления пронизывают всю современную химию, составляя основу ее языка, а структуру молекулярных орбиталей нельзя понять, не зная структуру атомных орбиталей.

Необходимо отметить, что, несмотря на внешнее сходство, изображения АО не следует путать с изображениями их угловых частей. Имеющиеся различия между обеими функциями обусловлены дополнительными узлами у полной АО и проявляются, начиная с $3p$ -орбитали.

Узловая структура проявляется и в плотности распределения электронного заряда орбиталей $\chi^*(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r})$. Как видно из рис. 2.8, орбитальные плотности, так же как и АО, отчетливо структурированы узловыми поверхностями. Это обстоятельство определяет особенности распределения электронной плотности в атомах (см. разд. 4.2).

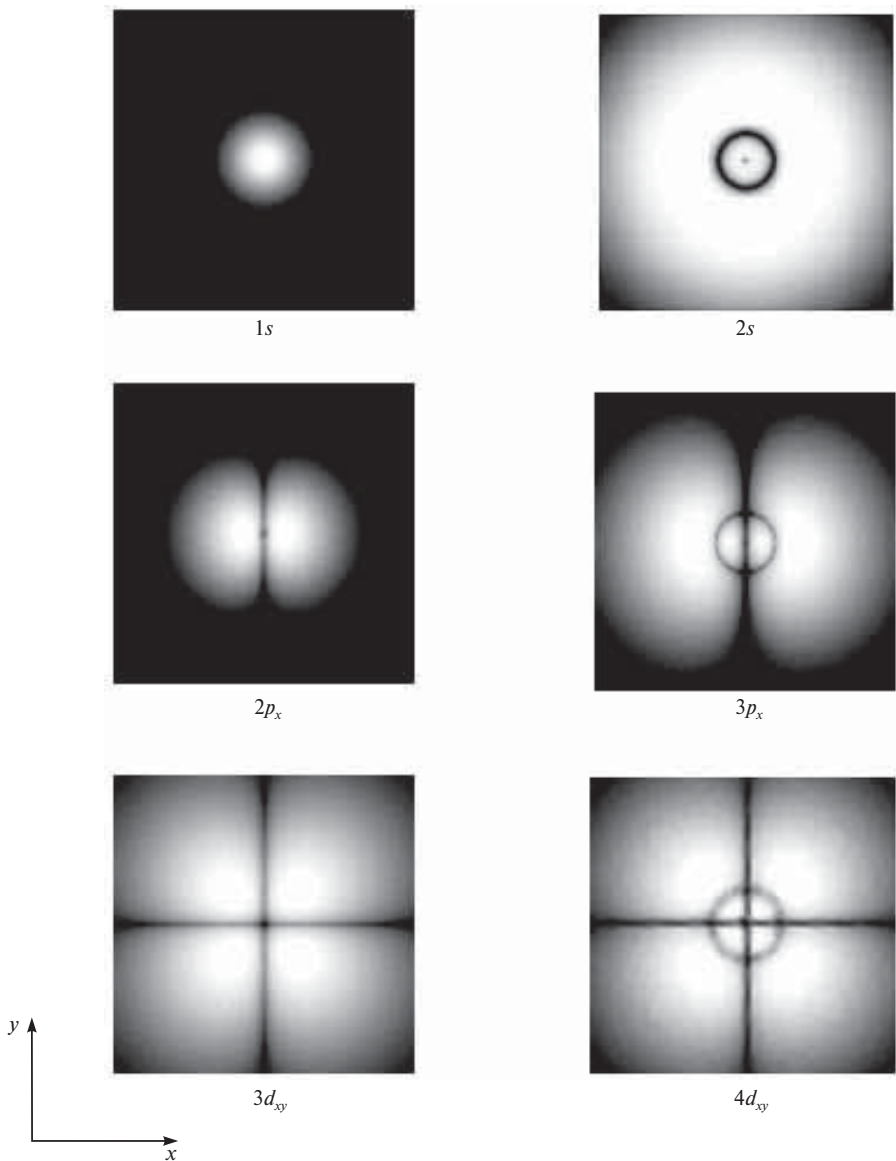


Рис. 2.8. Плоские сечения через функции плотности распределения электронов $\chi^*(\mathbf{r})\chi(\mathbf{r})$ для некоторых орбиталей. Степень яркости пропорциональна плотности распределения электронного заряда. Размер каждого из рисунков выбран таким образом, чтобы охватывать все изображение (источник — <http://quantum.bu.edu>; copyright 2005 by D. Dill)

2.5. ПРИНЦИП ПАУЛИ И СТРУКТУРА МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ

До этого момента мы игнорировали тот факт, что электроны обладают собственным моментом количества движения, или *спином*, который равен

$$s = \pm \frac{1}{2} \hbar.$$

В квантово-химической литературе два возможных значения спина обозначают буквами α и β или символами \uparrow и \downarrow : говорят «спин вверх» или «спин вниз», указывая разные значения спина электрона.

Чтобы учесть наличие спина, в аргумент одноэлектронных функций вводят спиновую переменную s , а функцию $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ называют *спин-орбиталью* ($\mathbf{x}_i = \mathbf{r}_i, s_i$). Пренебрегая малым по сравнению с кулоновским спин-орбитальным взаимодействием, каждую спин-орбиталь $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ можно представить в виде произведения пространственной орбитали $\chi_i(\mathbf{r}_i)$ и спиновой функции $\sigma(s_i)$:

$$\chi_i(\mathbf{x}_i) = \chi_i(\mathbf{r}_i) \sigma(s_i). \quad (2.45)$$

Уместно отметить, что только в нерелятивистской квантовой механике спин вводится так, как это сделано выше. В релятивистской квантовой механике спин является неотъемлемой частью формализма.

Спиновая функция $\sigma(s_i)$ является собственной функцией операторов s^2 и s_z — аналогов операторов квадрата и проекции орбитального момента электрона L^2 и L_z соответственно. Для спиновых операторов s_k справедливы те же коммутационные соотношения, что и для операторов L_k , $k = x, y, z$ (1.134). Кроме того, выполняются следующие соотношения:

$$s^2 \sigma(k) = \hbar^2 s(s+1) \sigma(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \sigma(k), \quad k = \alpha, \beta; \quad (2.46)$$

$$s_z \sigma(k) = m_s \hbar \sigma(k), \quad k = \alpha, \beta, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}; \quad (2.47)$$

$$\int \sigma(k) \sigma(l) d\tau = \delta_{kl}, \quad k, l = \alpha, \beta. \quad (2.48)$$

Здесь m_s — спиновое магнитное квантовое число. Интегрирование в последнем выражении введено формально, чтобы подчеркнуть, что (2.48) есть не что иное, как условие ортонормировки для спиновых функций: по сути, подразумевается просто суммирование по спинам электрона. Из (2.46) следует, что

$$|s| = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar.$$

Из-за наличия спина и неразличимости электронов имеются специальные ограничения на вид электронной волновой функции, известные как *принцип Паули*: электронная волновая функция системы из несколь-

ких электронов должна быть антисимметричной (менять знак) относительно обмена положениями и спинами двух любых электронов i и j :

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots). \quad (2.49)$$

Отсюда следует, никакие два электрона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии, то есть состоянии, характеризуемом одинаковыми квантовыми числами n , l , m и m_s (*принцип исключения*).

Чтобы понять, как нужно строить волновую функцию с учетом принципа Паули, рассмотрим двухэлектронный атом гелия. Две эквивалентные волновые функции Хартри для основного состояния этой системы имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \chi_1(x_1)\chi_2(x_2); \\ \Psi_2 &= \chi_1(x_2)\chi_2(x_1). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Нижний индекс у аргумента указывает, какой электрон описывает данная орбиталь. Очевидно, что ни одна из функций (2.50) не является антисимметричной. Однако легко заметить, что связанная с ними функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_2(x_1)] \quad (2.51)$$

изменит знак при перемене местами аргументов ($1/\sqrt{2}$ — нормировочный коэффициент). Если мы попытаемся поместить электроны 1 и 2 на одну и ту же спин-орбиталь χ_i в (2.51), то получим

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(x_1)\chi_1(x_2) - \chi_1(x_2)\chi_1(x_1)] = 0. \quad (2.52)$$

Значит волновая функция вида (2.51) удовлетворяет принципу исключения Паули.

С математической точки зрения волновая функция (2.51) есть детерминант из спин-орбиталей $\chi_i(x_j)$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) \end{vmatrix}. \quad (2.53)$$

Важным свойством детерминанта является то, что он меняет знак при перестановке двух любых его столбцов или строк; величина детерминанта при этом остается неизменной. Это как раз эквивалентно перемене мест двух электронов: электрон 1 перемещается с орбитали i на орбиталь j , а электрон 2 — с орбитали j на орбиталь i . Если же два столбца или две строки детерминанта одинаковы (что эквивалентно занятию двумя электронами одной и той же орбитали), то детерминант равен нулю.

Итак, принцип Паули диктует, что две спин-орбитали с одинаковыми пространственными частями (то есть с одинаковыми квантовыми числами n , l , m) должны отличаться спиновыми компонентами.

Вернемся к атому He. Из возможных вариантов распределения электронов по $1s$ - и $2s$ -состояниям этого атома, представленным на рис. 2.9,

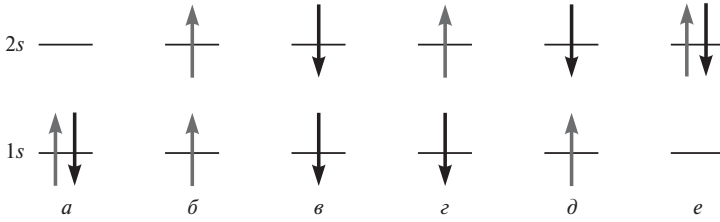


Рис. 2.9. Возможные распределения электронов по 1s- и 2s-состояниям атома He: *a* — основное электронное состояние; *б, в, з, д, е* — возбужденные состояния

основному состоянию соответствует схема *a*. Волновая функция основного состояния записывается через определитель следующим образом:

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\alpha) & \chi_1(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\alpha) \\ \chi_2(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\beta) & \chi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\beta) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s}(\mathbf{r}_1) \chi_{1s}(\mathbf{r}_2) \begin{vmatrix} \sigma_1(\alpha) & \sigma_2(\alpha) \\ \sigma_1(\beta) & \sigma_2(\beta) \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{1s}(\mathbf{r}_1) \chi_{1s}(\mathbf{r}_2) [\sigma_1(\alpha) \sigma_2(\beta) - \sigma_2(\alpha) \sigma_1(\beta)], \quad (2.54)$$

где функция $\chi_1 = \chi_2 = \chi_{1s}$. Таким образом, функция Ψ_a имеет симметричную пространственную часть, тогда как ее спиновая часть, заключенная в квадратные скобки в (2.54), меняет знак при перемене электронов местами, то

есть она *антисимметрична*. Полный спин системы $S = \sum_i s_i$ в основном состоянии равен нулю; такое состояние принято называть *синглетным*.

Сказанное справедливо и для возбужденного состояния атома He, отвечающего схеме *e* на рис. 2.9. Нетрудно убедиться, что остальные возбужденные состояния описываются волновыми функциями с антисимметричными пространственными частями и симметричными спиновыми. Полный спин атома в этих случаях равен единице, а состояния называются *триплетными*, поскольку отвечают трем возможным проекциям спина на ось z : $M_s = -1, 0, 1$.

Итак, представление многоэлектронной волновой функции в виде детерминанта обеспечивает ее антисимметричные свойства. Какие свойства системы отражает этот факт? Дело в том, что электроны неразличимы, и следовательно, их перестановка не должна менять свойства системы. Перестановка электронов для волновой функции в виде детерминанта эквивалентна перестановке местами столбцов (строк), что лишь меняет знак детерминанта. Поскольку волновая функция в принципе определена с точностью до фазового множителя, перемена знака свойств системы не меняет.

Приближенная многоэлектронная волновая функция, построенная из N ортонормированных спин-орбиталей отдельных электронов, называется *детерминантом Слейтера*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_1(x_2) & \dots & \chi_1(x_N) \\ \chi_2(x_1) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_N(x_1) & \chi_N(x_2) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}. \quad (2.55)$$

Множитель $1/\sqrt{N!}$ перед детерминантом обеспечивает нормировку волновой функции.

Детерминант Слейтера является единственной функцией, обеспечивающей антисимметричность волновой функции, записанной через орбитали (орбитальное приближение для волновой функции). Следовательно, он обеспечивает единственность решения соответствующих одноэлектронных уравнений. Понятно, что линейная комбинация детерминантов Слейтера также будет обладать правильными симметричными свойствами по отношению к перестановке электронов. Это обстоятельство будет использовано нами в дальнейшем, когда мы будем рассматривать волновые функции, выходя за рамки одноэлектронной модели (гл. 3).

Отметим следующее обстоятельство. Хотя электроны неразличимы, в орбитальном приближении каждому электрону приписывается «своя» спин-орбиталь. Системы, в которых электроны занимают орбитали попарно, называются системами с *закрытыми (замкнутыми) электронными оболочками*. Для них детерминант Слейтера состоит из дважды занятых электронами (с противоположными спинами) орбиталей, число которых равно половине числа электронов. Системы с нечетным числом электронов называются системами с *открытыми (незамкнутыми) оболочками*.

2.6. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ УРАВНЕНИЯ В МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ

2.6.1. Метод Хартри—Фока

Аппроксимация многоэлектронной волновой функции единственным детерминантом Слейтера (2.55) и использование при ее нахождении приближения самосогласованного поля приводят к методу Хартри—Фока [2.5, 2.6]. При этом исходное электронное уравнение Шредингера путем довольно громоздких математических вычислений преобразуется в набор одноэлектронных уравнений, в которых точный гамильтониан \hat{H} (2.1) заменен *оператором Фока (фокианом)*:

$$F_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_j^N \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j - \int \chi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j \right]. \quad (2.56)$$

Начиная с этого момента в дальнейшем изложении мы будем использовать принятую в квантовой химии *атомную систему единиц*: напомним, что множитель $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ в этой системе опускается, $m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$.

Расстояние мы теперь будем измерять в единицах r/a_0 , где a_0 — радиус Бора (см. разд. 1.5), массу — в единицах массы электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, а энергию — в единицах хартри ($1 \text{ хартри} = 4,36 \cdot 10^{-18}$ Дж, то есть 1 хартри равен удвоенной энергии основного состояния электрона). Введение атомных единиц делает формулы менее громоздкими.

Различие между операторами F_i и $h_i^{\text{ссп}}$ (2.32) состоит в том, что оператор усредненного кулоновского электронного взаимодействия, $\sum_j^n \left\langle \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \right\rangle_j$,

заменен в (2.56) оператором в квадратных скобках, описывающим взаимодействие каждого электрона со средним полем всех остальных электронов с учетом требований принципа Паули. Из-за ортономировки спиновых частей орбиталей (2.48) этот оператор обращается в ноль для электронов, орбитали которых обладают одинаковыми пространственными и спинowymi частями; в силу этого, принцип Паули для получаемых решений удовлетворяется.

Из условия минимума энергии $\langle \Psi | F | \Psi \rangle$ возникает набор независимых уравнений для каждой одноэлектронной орбитали — уравнений Хартри—Фока (ХФ):

$$F_i \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

или, в развернутом виде,

$$h_i(x_i) \chi_i(x_i) + \sum_{j=1}^N \left[\left(\int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j(x_j) dx_j \right) - \left(\int \chi_j^*(x_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i^*(x_j) dx_j \right) \right] \chi_i(x_i) = \varepsilon_i \chi_i(x_i). \quad (2.57)$$

Энергия электрона, находящегося на орбитали χ_i , может быть получена умножением слева выражения (2.57) на χ_i и интегрированием по всему пространству:

$$\varepsilon_i = h_{ij} + \sum_{j \neq i}^N [J_{ij} - K_{ij}], \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.58)$$

Здесь одноэлектронный интеграл h_{ij} описывает потенциальную и кинетическую энергии электрона на орбитали χ_i в поле ядра без учета остальных электронов:

$$h_{ij} = \int \chi_i^*(x_i) h_i \chi_i(x_i) dx_i, \quad (2.59)$$

а оператор h_i определен выражением (2.27). Двухэлектронный интеграл

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(x_i) \chi_i(x_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_j^*(x_j) \chi_j(x_j) dx_i dx_j \quad (2.60)$$

описывает энергию кулоновского отталкивания электронов независимо от их спина и называется *кулоновским*. Двухэлектронный интеграл

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(x_i) \chi_j^*(x_i) \frac{1}{r_{ij}} \chi_i(x_j) \chi_j(x_j) dx_i dx_j \quad (2.61)$$

отражает понижение кулоновской энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами на орбиталях χ_i и χ_j и называется *обменным*.

Подчеркнем, что, говоря об обменном взаимодействии, имеют в виду поправку к кулоновскому взаимодействию из-за наличия спина электрона, которая имеет вид (2.61) из-за конкретного выбора многоэлектронной волновой функции в однодетерминантном приближении. Эта часть энергии не может быть измерена и имеет смысл лишь в рамках используемой модели.

Уравнения Хартри—Фока могут в принципе быть решены численно любым стандартным методом решения интегрально-дифференциальных уравнений, например, методом Монте-Карло [2.7, 2.8]. Обычно система уравнений (2.57) решается итерационным методом до самосогласования (рис. 2.10). N низших по энергии решений $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$ называют *занятыми спин-орбиталями*, имея в виду, что они описывают электроны системы в основном состоянии. Именно из этих АО строится детерминант Слейтера, наиболее близкий к многоэлектронной волновой функции основного состояния; они также входят в интегралы (2.60) и (2.61). Решения χ_{N+1}, χ_{N+2} и т. д., принадлежащие состояниям, не занятым электронами, называют *виртуальными спин-орбиталями*. Занятые и виртуальные спин-орбитали образуют полную ортонормированную систему функций.

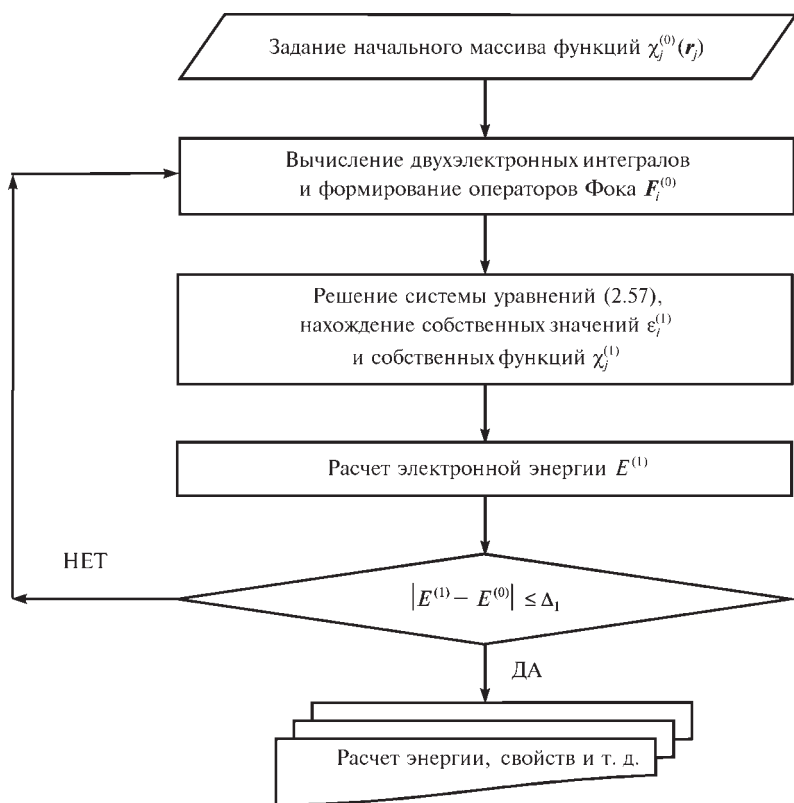


Рис. 2.10. Схема итерационного (самосогласованного) решения уравнений Хартри—Фока

Подчеркнем, что оператор Фока (2.56) сам зависит от полного набора одноэлектронных волновых функций. По этой причине метод Хартри—Фока иногда отождествляют с методом ССП. Однако, поскольку общая стратегия самосогласования используется в квантовой химии не только при решении одноэлектронных уравнений, название «метод Хартри—Фока» более точно.

Орбитали, получаемые непосредственно из ХФ расчета, называются *каноническими*. Многоэлектронная волновая функция в методе Хартри—Фока инвариантна относительно унитарного преобразования занятых электронами спин-орбиталей. Это означает, в частности, что если вместо канонических АО будут использованы их линейные комбинации, полученные с помощью унитарного преобразования, то одновременно и согласованно изменятся все одно- и двухэлектронные интегралы, а многоэлектронная волновая функция и полная энергия системы при этом останутся прежними. Это очень важное свойство метода: используя его, всегда можно обеспечить концептуальную химическую трактовку результатов, например, перейти к гибридным АО или к локализованным молекулярным орбиталям, описывающим электроны, участвующие в образовании химической связи, и неподеленные электронные пары и т. д. Конечно, энергии состояний зависят от отдельных орбиталей, и их следует вычислять с помощью канонических АО.

В литературе имеются таблицы параметров хартри-фоковских атомных волновых функций, разложенных по базису ОСТ (2.41). Радиальные части каждой АО представлялись в этих расчетах в виде

$$\chi = \sum_i^{\infty} c_i \phi(\zeta_i, r),$$

где $\phi(\zeta_i, r)$ — ОСТ из базисного набора, число которых выбиралось разным в разных вариантах расчета [2.4, 2.9—2.11]. Величины c_i и ζ_i найдены путем минимизации энергий атомов. Параметры одноэкспоненциальных волновых функций, полученные в одном из этих расчетов, приведены в табл. 2.1. Сравнивая их с экспоненциальными параметрами, найденными по правилам Слейтера, мы можем убедиться, что последние дают вполне приемлемые оценки характеристик АО.

Полная энергия атома с замкнутыми электронными оболочками (по 2 электрона на каждой орбитали) вычисляется в методе ХФ следующим образом:

$$E = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii} + \sum_{j \neq i}^{N/2} [2J_{ij} - K_{ij}] = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.62)$$

Отсюда видно, что полная энергия атома отличается от суммы орбитальных энергий.

Итак, обменный член в операторе Фока учитывает корреляцию в движении электронов с одинаковыми спинами, относящихся к разным орбиталям. Эта корреляция называется *обменной*, или *корреляцией Ферми*. *Кулоновская корреляция*, вызванная мгновенным взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов, в методе ХФ не учитывается,

что является следствием приближения независимых частиц и представляет собой существенный недостаток метода. Мы вернемся к этому вопросу в дальнейшем. Отметим пока, что, в противоположность точной волновой функции однопериодичная функция ХФ вследствие самосоогласования не имеет сингулярности при $|r_i - r_j| \rightarrow 0$, следующей из вида потенциальной энергии кулоновского взаимодействия электронов (2.1).

Требование асимметричности многоэлектронной волновой функции при перестановке электронов эквивалентно тому, что в одной точке пространства \mathbf{r} не могут находиться два электрона с одинаковым спином. Соответствующие особенности пространственного распределения электронов описываются с помощью *обменной дырки*, или *дырки Ферми*. Эта функция отражает распределение электронов с данным спином, определенное относительно нескоррелированной плотности вероятности найти один электрон в точке \mathbf{r}_1 , а другой — в точке \mathbf{r}_2 (нескоррелированной парной плотности): она описывает уменьшение вероятности нахождения электрона с заданным спином относительно другого электрона с таким же спином, зафиксированного в определенной позиции. Электрон, относительно которого анализируется дырка Ферми, называется *опорным*. Если опорный электрон движется в пространстве, то дырка Ферми перемещается вместе с ним, меняя форму. Таким образом, дырка Ферми характеризует степень локализации в пространстве электрона с заданным направлением спина.

В однопериодичном приближении плотность вероятности найти один электрон в точке \mathbf{r}_1 , а другой — в точке \mathbf{r}_2 (парная плотность) равна

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_j \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) - \sum_i \sum_j \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1) \right]. \quad (2.63)$$

Первая двойная сумма соответствует произведению плотностей заряда $\sum_i \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1)$ и $\sum_j \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2)$, интегрирование каждой из которых даст полное число электронов N . Этот член соответствует кулоновскому отталкиванию в теории Хартри—Фока, включая взаимодействие каждого из электронов с электрическим полем, порожденным им же самим (самодействие). Вторая сумма может быть интерпретирована как «обменная» плотность заряда, которая компенсирует самодействие в кулоновском члене, удаляя плотность, эквивалентную одному электрону.

Плотность дырки Ферми для электрона со спином α получается путем деления обменной плотности заряда на полную плотность электронов со спином α : $\sum_i \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1)$. Явное выражение для плотности дырки Ферми имеет вид

$$h_x^\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{-\sum_i \sum_j \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1)}{\sum_j \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_1)}. \quad (2.64)$$

Эта функция при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ равна взятой с обратным знаком плотности электронов со спином α : $-\sum_i^\alpha \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_1)$. Это соответствует полному удалению плотности электронов с тем же спином из позиции опорного электрона. Соответственно интеграл $h_x^\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по объему дает -1 . Эти свойства справедливы независимо от того, какие орбитали — канонические или локализованные — используются при анализе.

Таблица 2.3. Энергии отталкивания электронов (в ат. ед.), определяемые различными факторами: кулоновским взаимодействием ($E_{\text{кул}}$), самодействием ($E_{\text{самод}}$), обменом без самодействия ($E_{\text{обм}}$) и кулоновской корреляцией ($E_{\text{кор}}$) [2.12]

Атом	$E_{\text{кул}}$	$E_{\text{самод}}$	$E_{\text{обм}}$	$E_{\text{кор}}$
He	2,052	-1,026	0,0	-0,078
Be	7,155	-2,616	-0,051	-0,110
Ne	66,155	-10,105	-2,050	-0,680

Как видно из табл. 2.3, самодействие дает максимальный вклад в полную обменную энергию, а в атоме He это единственный источник обменного взаимодействия. Если орбитали хорошо разделены в пространстве, как, например, в атоме Be, часть обменной энергии без самодействия относительно невелика, тогда как в атоме Ne, где $2s$ - и $2p$ -АО локализованы поблизости друг от друга, величина этой энергии по сравнению с самодействием заметно возрастает. Например, величина обменной энергии для атома Ne из-за корреляции электронов с параллельным спином выше, чем величина кулоновской корреляции, не зависящая от спина электронов (эта энергия определяется как разность $E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}$, где $E_{\text{точн}}$ — энергия максимально точного расчета, выходящего за рамки одноэлектронного приближения, $E_{\text{ХФ}}$ — энергия, вычисленная методом Хартри—Фока).

Рис. 2.11 показывает мгновенную картину распределения плотности дырки Ферми в атоме неона без вклада, ответственного за самодействие, для случая, когда опорный электрон зафиксирован между подоболочками с главными квантовыми числами $n = 1$ и 2 . Часть дырки, не связанная с самодействием, более отрицательна (или, как говорят, более глубока) вблизи положения опорного электрона и более положительна с противоположной стороны ядра. Таким образом, дырка Ферми явно показывает области пространства, где имеется пониженная вероятность обнаружения электрона, направление спина которого совпадает с направлением спина опорного электрона.

Точная многоэлектронная волновая функция N -электронной системы Ψ отвечает определенным проекциям N -электронных орбитального углового L_z и спинового S_z моментов и является собственной функцией операторов квадрата полного орбитального L^2 и спинового S^2 моментов ($L = \sum_i l_i$, $S = \sum_i s_i$). Однако когда волновая функция Ψ аппроксимируется

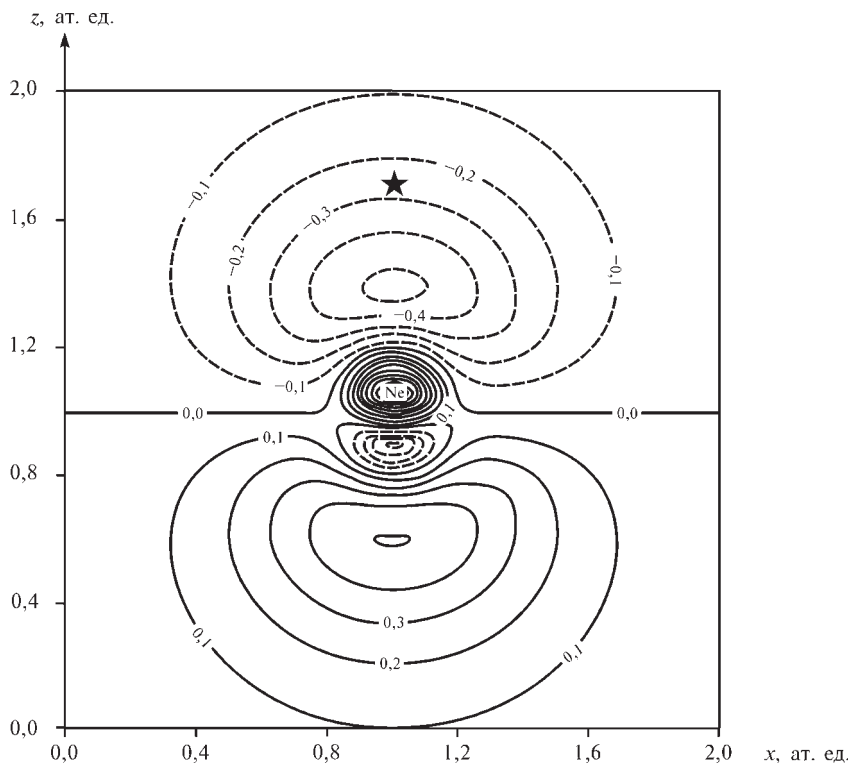


Рис. 2.11. Обменная дырка в атоме неона, с вычтенным вкладом самодействия электрона. Положение опорного электрона показано звездочкой, которая находится между подоболочками с главными квантовыми числами $n = 1$ и 2

детерминантом Слейтера, сохранение всех этих свойств, вообще говоря, не гарантируется: приближенная хартри-фоковская функция Ψ лишь антисимметрична по отношению к перестановке электронов и является собственной функцией оператора S_z . Для гамильтониана (2.1), не содержащего явно спин электрона, однодетерминантная волновая функция будет собственной функцией оператора квадрата полного спина системы S^2 , если она построена из пространственных орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами. Это справедливо для систем с замкнутыми оболочками; метод в этом случае называется *ограниченным (по спину) методом Хартри—Фока* (ОХФ или RHF — Restricted Hartree—Fock Method в англоязычной литературе). Если же требование быть собственной функцией S^2 на волновую функцию не накладывается, каждая орбиталь отвечает определенному спиновому состоянию (α или β), и электроны с противоположными спинами занимают разные АО (рис. 2.12). Этот метод называется *неограниченным методом Хартри—Фока* (НХФ или UHF — Unrestricted Hartree—Fock Method); его называют также методом разных орбиталей для разных спинов (DODS, Different Orbitals for Different Spins). Он, как правило,

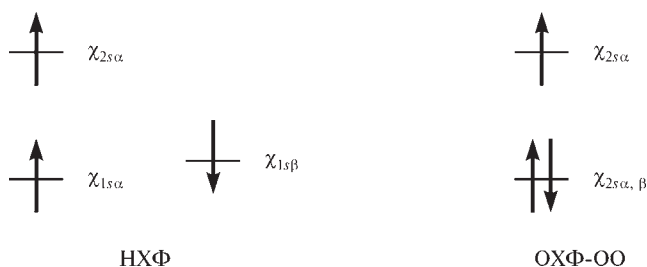


Рис. 2.12. Электронные конфигурации атома Li в неограниченном методе Хартри—Фока и ограниченном методе Хартри—Фока с открытыми оболочками

применяется для систем с открытыми оболочками. Орбитали в методе НХФ спиново поляризованы: например, в случае атома Li, приведенном на рис. 2.12, внешний 2s-электрон из-за корреляции Ферми по-разному отталкивается от двух 1s-электронов, вследствие чего пространственные части этих АО более не идентичны. Спиново поляризованные 1s-АО, в свою очередь, по-разному влияют на 2s-электрон.

Из-за снятия фундаментального требования быть собственной функцией оператора S^2 смысл электронной волновой функции в НХФ часто дискуссионен. Говорят, что такая волновая функция НХФ не соответствует чистому спиново-му состоянию. Степень чистоты спинового состояния оценивается по величине квадрата полного спина системы S^2 (табл. 2.4), которая должна быть близка к $S(S + 1)$. В больших системах иногда получают НХФ-решения с более низкой энергией и с собственными значениями S^2 , завышенными более чем на 10 % по сравнению с точными. Решения, где симметрия по спину понижена, называются *НХФ-нестабильными*. Такая нестабильность указывает на непригодность описания волновой функции единственным детерминантом. Заметим, однако, что свойства ОХФ-решения часто точны даже в присутствии большой НХФ-нестабильности.

Таблица 2.4. Собственные значения квадрата полного спинового момента электронов для разных спиновых состояний атома

Спиновое состояние	Спин	Собственное значение S^2
Синглет	0	0
Дуплет	0,5	0,75
Триплет	1	2,0
Квартет	1,5	3,75
Квинтет	2	6,0
...
N -тет	$(N - 1)/2$	$S(S + 1)$

Существует еще один вариант метода, также применяемый для систем с открытыми оболочками: низколежащие по энергии состояния описывают орбиталями, дважды занятыми электронами, а внешние АО описывают однократно занятыми спин-орбиталями (см. рис. 2.12). Этим достигается большая гибкость волновой функции. Данный метод называется *ограниченным методом Хартри—Фока для открытых оболочек* (ОХФ-ОО или OSRHF — Open-Shell Restricted Hartree—Fock Method).

2.6.2. Метод Кона—Шэма

Многоэлектронная волновая функция $\Psi(\{x\})$ просто связана с электронной плотностью (ЭП) основного состояния $\rho(\mathbf{r})$. Если положение i -го электрона задается оператором локальной плотности, представляющего собой дельта-функцию Дирака $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, то электронная плотность есть

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right| \Psi \right\rangle = \\ &= \int \cdots \int_{\eta_1} \cdots \int_{s_1} \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \cdot \sum_i^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_1 ds_1 \dots d\mathbf{r}_N ds_N = \\ &= N \int \int_{\eta_2} \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \cdot \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_2 ds_1 \dots \quad (2.65)\end{aligned}$$

Интегрирование в (2.65) проводится по пространственным координатам всех электронов кроме одного и по спинам всех электронов. По сути, $\rho(\mathbf{r})$ есть плотность распределения в пространстве одного электрона, умноженная на N , поскольку электроны неразличимы. Таким образом, $\rho(\mathbf{r})$ есть средняя по системе плотность электронов. Эта функция имеет существенно более простую структуру, чем многоэлектронная волновая функция $\Psi(\{x\})$. Действительно, $\rho(\mathbf{r})$ зависит только от пространственного положения точки $\mathbf{r} = (x, y, z)$, тогда как $\Psi(\{x\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$ зависит от координат и спинов каждого из N электронов, то есть от $4N$ переменных. Кроме того, $\rho(\mathbf{r})$ может быть измерена с помощью дифракции рентгеновских лучей, тогда как $\Psi(\{x\})$ есть математическая конструкция, которая лишь дает рецепт вычисления средних значений физических величин. Понятно, что весьма привлекательно построить теорию, используя в качестве основной переменной экспериментально измеряемую величину, имеющую к тому же простую структуру. Добавим к этому, что в однодетерминантном приближении волновая функция системы имеет простой вид

$$\rho = \sum_i^N \chi_i^2, \quad (2.66)$$

то есть представляет собой сумму орбитальных плотностей χ_i^2 .

Зависимость электронной энергии системы от $\rho(\mathbf{r})$ можно представить следующим образом:

$$E[\rho] = \int V_{\text{я}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho]. \quad (2.67)$$

Первое слагаемое в (2.67), содержит потенциал ядра $V_{\text{я}}(\mathbf{r})$ и описывает притяжение электронов к ядру в атомах или к ядрам в многоядерных системах. Второе слагаемое описывает кулоновское (то есть классическое) межэлектронное отталкивание. $G[\rho]$ есть функционал электронной плотности, представляющий собой сумму кинетической энергии электронов и неклассической энергии межэлектронного взаимодействия, связанной с обменом и кулоновской корреляцией электронов. Существует *теорема Хоэнберга—Кона* [2.13], которая утверждает, что $G[\rho]$ — одинаковый для всех многоэлектронных систем (универсальный) функционал электронной плотности, причем точная электронная плотность основного состояния обеспечивает минимум этого функционала, то есть минимум энергии (2.67). Теория, которая изучает способы расчета электронной структуры атомов, молекул и кристаллов, основываясь на минимизации функционала (2.67), называется *теорией функционала плотности* (ТФП или DFT — Density Functional Theory).

К сожалению, теорема Хоэнберга—Кона доказана лишь как теорема существования, и вид функционала $G[\rho]$ неизвестен. Нет и строгого универсального способа вычисления средних значений операторов физических величин с помощью $\rho(\mathbf{r})$, подобного методам расчета для волновых функций. Такой способ известен только для одноэлектронных локальных операторов $A(\mathbf{r})$, то есть операторов величин, которые в каждой точке \mathbf{r} являются функцией ρ в этой точке и не зависят от значений ρ в других точках \mathbf{r}' . В этом случае среднее значение оператора $A(\mathbf{r})$ равно

$$A = \int A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.68)$$

Например, среднее значение энергии притяжения электронов к ядру в атоме, фигурирующее в (2.67), записывается следующим образом:

$$V_{\text{я}} = \int V_{\text{я}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.69)$$

Поскольку вид функционала $G[\rho]$ неизвестен, для его описания используются приближенные методы. В простейшем случае плотность кинетической энергии определяется через электронную плотность в рамках метода Томаса—Ферми:

$$T(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}. \quad (2.70)$$

В более сложной модели, использующей градиентное разложение кинетической энергии, T зависит не только от электронной плотности, но и от ее производных: во втором порядке разложения плотности энергии

$$T(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla \rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (2.71)$$

К сожалению, этот метод дает энергию системы с недопустимо большой погрешностью, которая может достигать 50 %. Поэтому Кон и Шэм предложили другой путь [2.14] и построили одноэлектронные уравнения в рамках ТФП следующим образом.

Выражение для кинетической энергии электронов, входящее в (2.1), имеет одинаковый вид для всех систем. Выберем волновую функцию в виде детерминанта Слейтера и предположим, что электронные плотности основного состояния взаимодействующих и не взаимодействующих электронов $\rho_{\text{точн}}(\mathbf{r})$ и $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i (\phi_i(\mathbf{r}))^2$, соответственно, одинаковы. Выделим в (2.67) член, ответственный за кинетическую энергию, и запишем его для орбиталей $\phi_i(\mathbf{r})$, описывающих не взаимодействующие электроны (орбиталей Кона—Шэма):

$$T_{\text{К-Ш}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}).$$

Тогда в функционале $G[\rho]$ останется лишь часть, ответственная за обмен и кулоновскую корреляцию электронов. Минимизация функционала (2.67) относительно одноэлектронных функций $\phi_i(\mathbf{r})$ при дополнительных условиях их ортонормировки и постоянства числа электронов в системе дает одноэлектронные уравнения Кона—Шэма:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) + \mathcal{V}_{\text{xc}}(\mathbf{r}_i) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (2.72)$$

Здесь $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^2(\mathbf{r})$;

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{я}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

есть электростатический потенциал, создаваемый ядрами и электронами; $\mathcal{V}_{\text{xc}} = \delta E_{\text{xc}}[\rho] / \delta \rho$ — обменно-корреляционный потенциал, включающий поправку к кинетической энергии, компенсирующую приближение не взаимодействующих электронов, и поправку на самодействие электронов, $E_{\text{xc}}[\rho]$ — зависящая от электронной плотности обменно-корреляционная энергия.

Обратим внимание читателя, что полный потенциал, входящий в уравнение (2.72), является локальным. Этим потенциал Кона—Шэма отличается от нелокального потенциала межэлектронного взаимодействия в методе Хартри—Фока [см. (2.60) и (2.61)]. Другим существенным обстоятельством является то, что матричные элементы в уравнениях Кона—Шэма включают пары АО $\phi_i(\mathbf{r})$ и $\phi_j(\mathbf{r})$ и имеют размерность $\sim N^2$, где N — число атомных спин-орбиталей, тогда как в методе Хартри—Фока кулоновские J_{ij} (2.60) и обменные интегралы K_{ij} (2.61) включают две пары таких функций и имеют размерность $\sim N^4$. Ясно, что расчет интегралов J_{ij} и K_{ij} требует большего времени. Все это свидетельствует, что структура уравнений Кона—Шэма более проста, чем структура уравнений Хартри—Фока, а время расчета существенно меньше. Положительным фактом, который мы обсудим ниже, является также более простой учет в методе Кона—Шэма кулоновской корреляции электронов.

Выделение из функционала $G[\rho]$ члена, ответственного за кинетическую энергию, привело к тому, что все приближения метода связаны со способами аппроксимации обменно-корреляционного потенциала $\mathcal{V}_{xc}(\mathbf{r})$: поиск таких приближений, обеспечивающих высокую точность расчета свойств веществ, составляет важный раздел теории функционала плотности.

Уравнение (2.67) решается методом самосогласованного поля, начиная с некоторой исходной электронной плотности

$$\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = \sum_i \left(\phi_i^2(\mathbf{r}) \right)^{(0)},$$

и заменяет в теории функционала плотности одноэлектронные уравнения Хартри—Фока. Как и в методе Хартри—Фока существуют *ограниченный* и *неограниченный* (спин-поляризованный) методы Кона—Шэма.

Решения $\phi_i(\mathbf{r})$ по построению описывают основные электронные состояния; к возбужденным состояниям метод в представленной формулировке неприменим. Физический смысл функций $\phi_i(\mathbf{r})$ — орбиталей Кона—Шэма — состоит лишь в том, что они, входя в соотношение типа (2.66), воспроизводят электронную плотность.

Энергии одноэлектронных состояний в ТФП равны

$$\varepsilon_i^{\text{ТФП}} = \frac{\delta E(\rho)}{\delta n_i} \quad (2.73)$$

(n_i — электронная заселенность i -го состояния), тогда как более правильно определять их как разности энергий двух состояний с числом электронов, отличающимся на единицу:

$$\varepsilon_i = E_{n_i=1} - E_{n_i=0}. \quad (2.74)$$

Полная энергия системы в методе Кона—Шэма определяется так же, как и в методе независимых электронов Хартри:

$$E = \sum_i \varepsilon_i. \quad (2.75)$$

Это также подчеркивает отличие АО Кона—Шэма ϕ_i от атомных орбиталей, рассчитанных методом Хартри—Фока χ_i . В то же время, асимптотическое поведение АО и разность между энергиями верхней занятой электронами и нижней свободной орбиталей Кона—Шэма совпадают с таковыми в методе ХФ. Поэтому орбитали Кона—Шэма могут использоваться во многих химических задачах наряду с орбиталями Хартри—Фока.

Разложение (2.74) в ряд Тейлора с учетом соотношения (2.73), позволяет получить весьма точное выражение для потенциала ионизации:

$$I_i \approx -\varepsilon_i \quad (n_i = 1/2). \quad (2.76)$$

Можно сказать, что потенциал ионизации в теории функционала плотности может быть вычислен с помощью некоего переходного состояния с наполовину уменьшенной электронной заселенностью высшей занятой электронами орбитали.

Простым, но эффективным вариантом, объединяющим метод ХФ и теорию функционала плотности, является *метод Хартри—Фока—Слейтера* (его часто называют также X_α -методом). Корреляцией электронов здесь, как и в методе Хартри—Фока, пренебрегают, а обменный потенциал для электронов с противоположными спинами представляется в виде

$$\begin{aligned} V_{x\uparrow}(\mathbf{r}) &= -6\alpha \left(\frac{3}{4} \pi \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right)^{1/3}; \\ V_{x\downarrow}(\mathbf{r}) &= -6\alpha \left(\frac{3}{4} \pi \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (2.77)$$

где $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ — плотность электронов со спином вверх, а параметр α лежит в пределах 0,67—1,0. При выводе потенциалов (2.77) обменная энергия была вычислена как средняя энергия взаимодействия электрона с окружающей его дыркой Ферми, причем волновые функции были заменены бегущими волнами, являющимися волновыми функциями газа свободных электронов. Вид потенциала (2.77) определен путем варьирования обменной энергии по электронной плотности.

Несмотря на кажущуюся простоту, X_α -метод оказался весьма эффективным и успешно применяется для изучения различных свойств не только атомов, но и достаточно сложных молекул и кристаллов.

2.7. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

2.7.1. Атомные электронные конфигурации и термы

Мы установили, что состояние каждого электрона в многоэлектронном атоме характеризуется главным, орбитальным, магнитным и спиновым квантовыми числами. Если гамильтониан атома явно не зависит от спинов электронов, то энергии состояний определяются только квантовыми числами n и l .

Заполнение электронами состояний в атомах происходит в порядке понижения полной энергии атомов. При этом выполняется принцип Паули, и каждое состояние может быть занято либо одним, либо двумя электронами. В последнем случае электроны обязательно имеют противоположные спины и называются *спаренными*. Состояния и соответствующие им АО с одинаковыми квантовыми числами n и l заполняются электронами так, чтобы суммарный спин электронов был максимален (*правило Хунда*); другими словами, сначала заполняется максимальное число АО с разными значениями m .

Для нейтральных атомов в основном состоянии последовательность заполнения АО электронами следующая:

$$\begin{aligned} 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \sim 3d < 4p < 5s \sim 4d < \\ < 5p < 6s \sim 5d \sim 4f < 6p < 7s \dots \end{aligned}$$

Эта последовательность выражает так называемый *aufbau*-принцип, который служит обоснованием таблицы Менделеева. Обратим внимание читателя, что порядок заполнения атомных орбиталей определяется не соотношением их энергий, а требованием минимума полной энергии атома, которая отлична от суммы одноэлектронных энергий (см. разд. 2.3). Например, в атомах К и Са заполняются электронами $4s$ -, а не $3d$ -состояния. Это связано с пространственным строением этих орбиталей. Так, $4s$ -АО имеет три радиальных узла, и значительная часть $4s$ -электронов сконцентрирована ближе к ядру, чем находится максимум радиальной $3d$ -функции распределения. В результате $4s$ -электроны атомов К и Са сильнее связаны электронно-ядерным взаимодействием, чем были бы связаны $3d$ -электроны, описываемые безузловой радиальной функцией и испытывающие экранированное воздействие со стороны ядра.

Электроны с одним и тем же значением главного квантового числа n образуют электронные слои (или оболочки). Эти оболочки, в свою очередь, построены из подоболочек (nl), заполненных электронами с одинаковым значением орбитального квантового числа l . Оболочки с $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ обозначают буквами K, L, M, N, O, \dots Таким образом, электронное строение атомов можно характеризовать с помощью оболочечной модели.

Поскольку электроны неразличимы, наблюдаемой величиной для N -электронного атома как целого является не орбитальный угловой момент каждого отдельного электрона l_i , а полный орбитальный момент

импульса $L = \sum_i^N l_i$, который коммутирует с атомным гамильтонианом.

Состояния атома характеризуются квантовым числом L ; последнее определяется соотношением $|L^2| = L(L+1)\hbar^2$ и квантовым числом M_L , указывающим $(2L+1)$ возможных проекции полного орбитального момента импульса на ось z ($-L \leq M_L \leq L$). По аналогии с описанием моментов отдельных электронов, полный орбитальный момент атома для значений $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ принято обозначать заглавными буквами S, P, D, F, G, \dots соответственно.

Аналогично можно определить оператор полного спинового момента

$S = \sum_i^N s_i$, который коммутирует с атомным гамильтонианом, если последний

не зависит от спина. Полный спиновый момент характеризуется квантовым числом S , которое определяется соотношением $|S^2| = S(S+1)\hbar^2$, и квантовым числом $-S \leq M_S \leq S$, задающим проекции полного спинового момента на ось z . Число возможных значений проекций полного спинового момента $(2S+1)$ называется *мультиплетностью состояния*.

Сумма полного орбитального и спинового моментов дает оператор полного момента импульса атома

$$J = L + S, \quad (2.78)$$

который коммутирует с гамильтонианом. Следовательно, мы можем охарактеризовать состояние атома квантовыми числами $J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S + 1|, |L - S|$ и M_J ($-J \leq M_J \leq J$).

Однодетерминантная волновая функция многоэлектронного атома, отвечающая определенным проекциям моментов L и S , не обязательно является собственной функцией операторов квадрата полного орбитального L^2 и спинового S^2 моментов. Тогда собственные функции этих операторов являются линейными комбинациями детерминантов Слейтера, отвечающими одним и тем же значениям квантовых чисел L и S в пределах некоторой электронной конфигурации. Под *электронной конфигурацией* атома понимают определенное распределение электронов по оболочкам: $(nl)_1^{k_1}$, $(nl)_2^{k_2}$, $(nl)_3^{k_3}$, ..., $(nl)_b^{k_b}$. Каждая $(nl)_i$ -оболочка представляет собой набор $2(2l_i + 1)$ спин-орбиталей, из которых k_j спин-орбиталей

$\left(\sum_j^b k_j = N \right)$ заняты электронами и включены в детерминант Слейтера.

Эти k_j спин-орбитали для каждой $(nl)_i$ -оболочки можно выбрать $C_{2(2l_i+1)}^{k_j}$ способами, как это следует из правил комбинаторики. Например, для электронной конфигурации атома С $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ можно построить 15 детерминантов, а из них составить 15 линейных комбинаций, соответствующих определенным значениям квантовых чисел L и S . Таким образом, каждой электронной конфигурации соответствует некоторое число однодетерминантных функций, определяемое числом незамкнутых оболочек. Совокупность состояний, описываемая однодетерминантными функциями с одними и теми же значениями квантовых чисел орбитального L и спинового S моментов, называется *термом*. Отдельные волновые функции термина отличаются квантовыми числами проекций этих моментов L_z и S_z .

Терм обозначается следующим образом: $^{2S+1}L_J$. Например, если $L = 1$ и $S = 1$, то J может принимать значения 0, 1 и 2; таким образом, при данных квантовых числах возможны термы 3P_0 , 3P_1 и 3P_2 .

Волновые функции термина отвечают одному и тому же $(2L + 1)(2S + 1)$ -кратно вырожденному энергетическому уровню атома. Если $L \geq S$, то число возможных значений J определяется мультиплетностью термина. При $L < S$ число различных значений J равно $(2L + 1)$, то есть число уровней меньше мультиплетности термина. При $S = 0$ ($2S + 1 = 1$) термы называются синглетными, при $S = 1/2$ ($2S + 1 = 2$) — дублетными, при $S = 1$ ($2S + 1 = 3$) — триплетными и т. д. (см. табл. 2.4).

Для конкретной электронной конфигурации может существовать несколько термов. Порядок их расположения по энергии в основном состоянии определяется *правилами Хунда*, найденными эмпирически:

- наименьшей энергией обладает терм с максимальной спиновой мультиплетностью (выше мы уже упоминали это свойство атома);
- при одинаковой мультиплетности наименьшую энергию имеет терм с наибольшим значением L .

Изложенная схема описания электронного состояния атома с помощью квантовых чисел L , S и J называется *приближением Рассела—Саундерса*, или *схемой LS-связи*. Она справедлива, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием. Дело, однако, в том, что электроны, помимо механических орбитального и спинового моментов, обладают магнитными орбитальным и спиновым моментами, которые взаимодействуют между

собой, а также с соответствующими моментами ядра. В этом случае угловой момент атома будет складываться из полных моментов отдельных электронов $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$, и рассматривать орбитальный и спиновый моменты атома порознь более не корректно. Наиболее существенно проявляет себя спин-орбитальное взаимодействие электронов, которое расщепляет $(2L + 1)(2S + 1)$ -кратно вырожденный энергетический уровень атома на так называемые *уровни тонкой структуры*, снимая вырождение по L . Пренебрегать этим эффектом для атомов с $Z > 30$ уже нельзя. В этом случае самым стабильным для конфигураций с не более чем наполовину заполненными оболочками является терм с минимальным значением J , а для оболочек, заполненных более, чем наполовину, — с максимальным значением J (третье правило Хунда).

Энергия термина равна средневзвешенному значению энергий уровней тонкой структуры. Именно минимум этой энергии определяет порядок, в котором электроны заполняют атомные оболочки.

Описанная структура электронных уровней атомов отвечает экспериментально наблюдаемой картине. Спин-орбитальное взаимодействие проявляется в виде тонкой структуры электронных атомных спектров, а в сильных электрическом и магнитном полях происходит дополнительное расщепление уровней энергии (*эффект Штарка* и *эффект Пашена—Бака* соответственно). В слабом магнитном поле имеет место расщепление уровней с квантовым числом J на $(2J + 1)$ подуровней, известное как *эффект Зеемана*. Все эти явления лежат в основе принципов, на которых основаны современные спектроскопические методы исследования, широко применяемые в химии.

Та или иная электронная конфигурация часто ассоциируется в химии с так называемым *валентным состоянием* атома в молекуле. Под этим понимают состояние отличное от основного и описываемое электронной конфигурацией, максимально близкой к электронной конфигурации атома в рассматриваемой молекуле. Например, электронная конфигурация основного состояния атома углерода имеет вид $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$, а состояние этого атома в молекуле метана CH_4 наилучшим образом передается конфигурацией $(1s)^2(\chi_{2s2p})^4$, где χ_{2s2p} — функция, построенная как линейная комбинация $2s$ - и $2p$ -АО (*гибридная АО*). Приведенный материал позволяет заключить, что понятие электронной конфигурации, а значит, и понятие валентного состояния атома не отвечают физическим величинам, доступным измерению, а зависят от приближения, в котором рассматривается атомная электронная структура.

2.7.2. Оболочечная модель атома

Оболочечная электронная структура атомов проявляется в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей и электронов [2.15, 2.16] и является объективным фактом, определяющим, в конечном счете, периодические свойства элементов и их поведение при взаимодействиях. Оболочки, образованные АО с максимальными квантовыми числом n , называются *валентными*, а остальные — *остовными*. Энергии валентных АО невелики по сравнению с энергиями остовных орбиталей (табл. 2.5), поэтому эти АО наиболее активны при образовании химической связи.

Таблица 2.5. Энергии орбиталей (в ат. ед.) атомов с $Z \leq 18$, рассчитанные численным методом Хартри–Фока [2.17]

	H	He						
1s	−0,5000	−0,9180						
	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	−2,4777	−4,7327	−7,6953	−11,3384	−15,6664	−20,6809	−26,3827	−32,7724
2s	−0,1963	−0,3093	−0,4947	−0,7121	−0,9637	−1,2504	−1,5725	−1,9304
2p			−0,3099	−0,4069	−0,5087	−0,6162	−0,7300	−0,8504
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1s	−40,4785	−49,0317	−58,5009	−68,8192	−79,9889	−92,0104	−104,8839	−118,6098
2s	−2,7970	−3,7677	−4,9107	−6,1630	−7,5287	−9,0099	−10,6074	−12,3221
2p	−1,5181	−2,2822	−3,2183	−4,2624	−5,4184	−6,6880	−8,0722	−9,5714
3s	−0,1821	−0,2531	−0,3934	−0,5436	−0,7064	−0,8827	−1,0729	−1,2773
3p			−0,2100	−0,2787	−0,3506	−0,4263	−0,5064	−0,5910

Примечание. Жирным шрифтом выделены величины, соответствующие внешним (валентным) электронным оболочкам

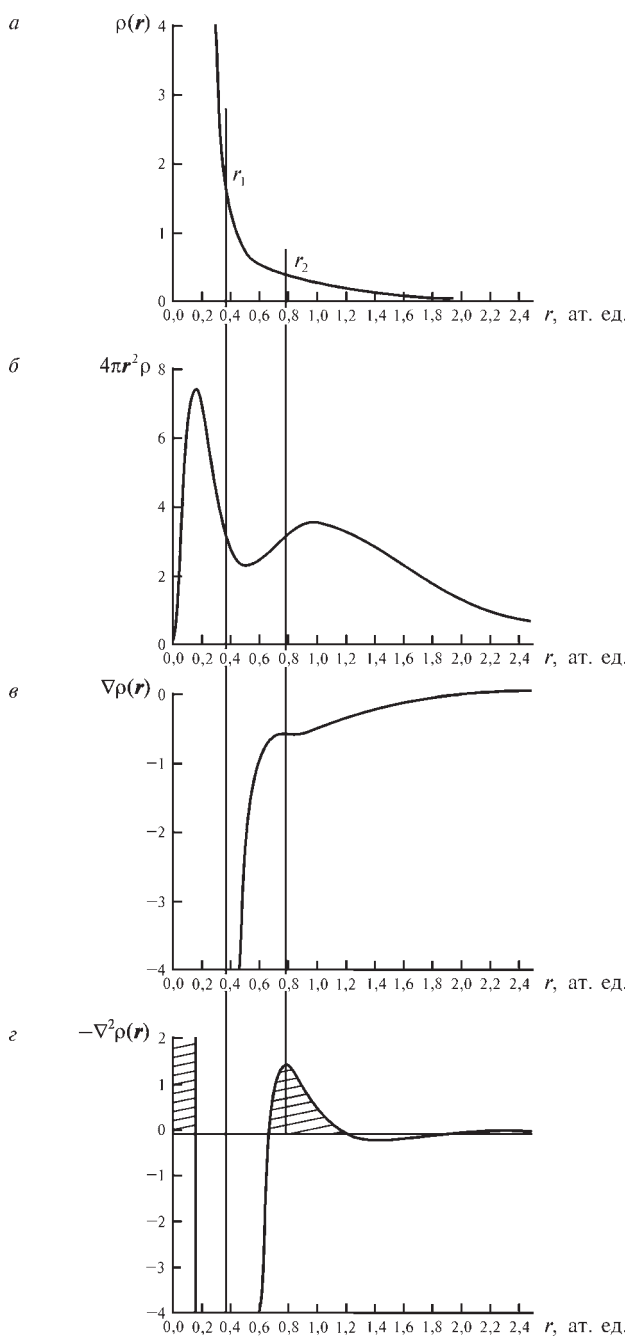
В то же время, полная электронная плотность, являющаяся суммой орбитальных вкладов (2.66), оболочечную структуру атомов в явном виде не показывает (рис. 2.13). Простейший способ выделить электронные оболочки состоит в расчете атомной радиальной функции распределения электронов

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho(r). \quad (2.79)$$

Максимумы этой функции определяют значения r , при которых с наибольшей вероятностью можно обнаружить электронную плотность, усредненную по бесконечно малому объему, лежащему между двумя концентрическими сферами радиуса r и $(r + dr)$ (см. рис. 2.13, б). Подчеркнем, что фактическое распределение электронов в трехмерном пространстве максимумом в этой области не обладает.

Электронная плотность любой системы является скалярной функцией координат. Как известно, максимум и минимум скалярной функции определяются знаком ее второй производной в точке экстремума, или кривизной в этой точке. Вторая производная одномерной функции $f(x)$ в точке x по определению есть

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right] - \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x} \right]}{\Delta x} \right\}. \quad (2.80)$$



В точке, где $f(x)$ имеет минимум, вторая производная есть разность между положительным и отрицательным наклоном касательной, и поэтому она больше нуля. В точке максимума $f(x)$ вторая производная — разность между отрицательным и положительным наклоном касательной, в результате ее значение меньше нуля. Для значений x , находящихся между экстремумами, оба наклона являются либо положительными, либо отрицательными, и знак кривизны зависит от того, находится ли аргумент x вблизи максимума или минимума. Кривизна одномерной функции $f(x)$ отрицательна в произвольной точке x , если значение $f(x)$ больше среднего значения этой функции в соседних точках $(x + dx)$ и $(x - dx)$, и положительна в противоположном случае. Говорят, что $f(x)$ концентрируется в областях, в которых $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} < 0$ и разрежается при $\frac{d^2 f(x)}{dx^2} > 0$. В точке перегиба кривизна функции равна нулю.

Электронная плотность атома имеет максимум в положении ядра и монотонно, но нелинейно спадает по мере удаления от ядра. Еще раз обратимся к рис. 2.13: рассмотрим одномерную функцию $\rho(r)$, описывающую распределение электронов вдоль радиального направления в сферически симметричном атоме азота, а также ее первую и вторую производные. Угол наклона $\rho(r)$ в точке $(r_1 - \Delta r)$ больше, чем в точке $(r_1 + \Delta r)$, причем тангенсы обоих углов отрицательны. Значит, вторая производная ρ по r в точке r_1 , то есть кривизна $\rho(r)$ в точке r_1 , положительна. Наклон $\rho(r)$ в точке $(r_2 + \Delta r)$ больше, чем в точке $(r_2 - \Delta r)$, т. е. кривизна $\rho(r)$ здесь отрицательна. В области от r_1 до r_2 функция $\rho(r)$ имеет точку перегиба, в которой ее кривизна равна нулю.

Подчеркнем, что наличие областей локальной концентрации или разрежения $\rho(r)$ не связано с наличием максимумов или минимумов самой функции. Например, функция электронной плотности $\rho(r)$, изображенная на рис. 2.13, имеет максимум на ядре (точка $r = 0$) и других экстремумов не имеет; это значит, что нет точек, в которых $d\rho(r)/dr = 0$. В то же время, области, где $\frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} < 0$ и $\frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} > 0$, имеют место и возникают попарно по мере удаления от ядра из-за наличия точек перегиба у функции $\rho(r)$.

Рис. 2.13. Графики монотонно убывающей функции электронной плотности $\rho(r)$ (а), радиальной плотности распределения электронов $D(r)$ (б), а также первой (в) и второй (г) производных электронной плотности атома азота. Вторая производная представлена в виде функции, взятой с обратным знаком, чтобы подчеркнуть, что электронная плотность концентрируется в областях, в которых ее вторая производная отрицательна (зашированы на рисунке). Вертикальные линии проведены через точки r_1

и r_2 , расположенные в областях, где $\frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} < 0$ и $\frac{d^2 \rho(r)}{dr^2} > 0$

Все сказанное справедливо и для трехмерной функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. В этом случае необходимо рассматривать вторые производные по трем координатам — лапласиан электронной плотности:

$$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}. \quad (2.81)$$

В направлении от ядра электронная плотность монотонно уменьшается, и в общем случае кривизна $\rho(\mathbf{r})$ вдоль радиального направления от ядра положительна, как и $\rho(r)$ в точке r_1 на рис. 2.13, *a*. Однако две компоненты кривизны перпендикулярные радиальной линии, отрицательны. В зависимости от соотношения радиальной и перпендикулярных ей значений кривизны функция $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ будет принимать разные знаки по мере удаления от ядра, явно проявляя электронные оболочки атома. Для каждой квантовой электронной оболочки атомов наблюдается пара областей (одна отрицательная и одна положительная) с внутренней областью, представляющей собой максимум концентрации электронов. Поскольку электронная плотность концентрируется при $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$, локальный максимум $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ будет соответствовать максимуму концентрации электронной плотности, а локальный минимум $-\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ указывать на локальное разрежение электронной плотности, разделяющее электронные оболочки.

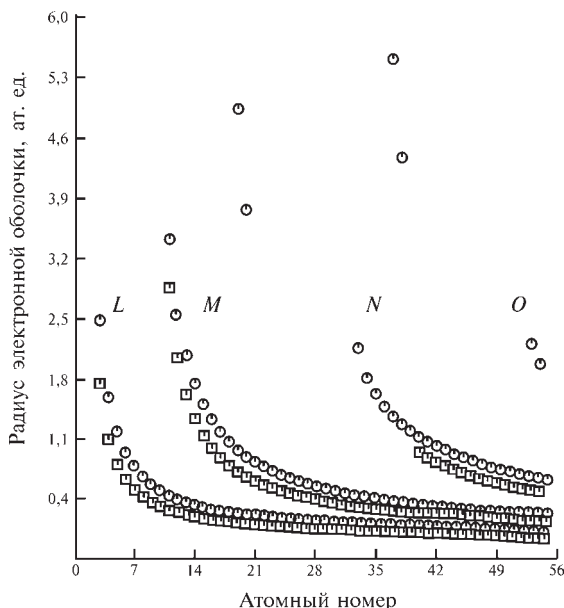


Рис. 2.14. Радиусы электронных L -, M -, N - и O -оболочек для атомов с $Z \leq 54$, найденные как расстояния от положения ядра до точек, соответствующих максимумам на атомных радиальных функциях распределения электронов $D(r)$ (\square), и точек, где функция $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ достигает максимальных значений (\odot). Воспроизводится с разрешения из [2.29]. Copyright 1988 American Institute of Physics

Подчеркнем, что разделение полной электронной плотности атома на остовную и валентную части отличается от такового в терминах орбитальных представлений. В последнем случае каждая атомная электронная оболочка определяется как набор атомных орбиталей с данным главным квантовым числом n , то есть разделение на оболочки происходит по величинам энергий АО. С другой стороны, атомная радиальная функция распределения $D(r)$ (2.79) и лапласиан полной электронной плотности (2.81) показывают электронное строение атомов в реальном пространстве: первая — в виде максимумов, разделенных минимумами, второй — в форме чередования отрицательных минимумов и положительных максимумов, пары которых соответствуют электронным оболочкам (см. рис. 2.13). При этом все АО вносят вклад в каждую оболочку, определенную через электронную плотность. Конкретный вклад орбитали зависит от числа и положения узлов, разделяющих минимумы и максимумы в лапласиане *орбитальной* электронной плотности (напомним, что разделение электронной плотности на орбитальные вклады зависит от выбора конкретного вида орбиталей). Таким образом, валентная оболочка атома определяется максимальным главным квантовым числом в орбитальном представлении и пространственным положением электронной плотности в пределах наиболее удаленной от ядра пары отрицательного минимума и положительного максимума на картине лапласиана полной электронной плотности.

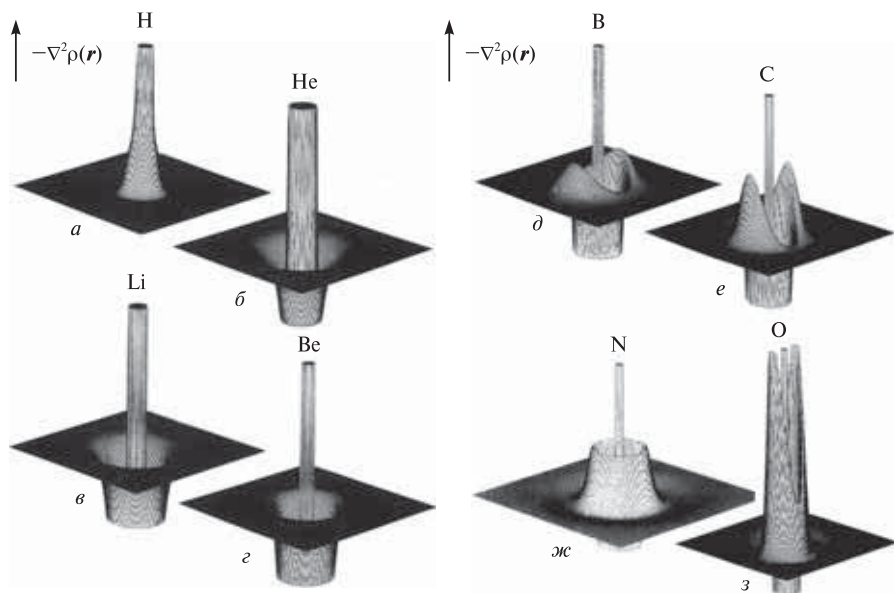


Рис. 2.15. Лапласиан электронной плотности атомов водорода (а), неона (б), лития (в), бериллия (г), бора (д), углерода (е), азота (ж) и кислорода (з). Внутренние пики соответствуют $1s$ -электронам, внешние — электронам валентной оболочки. Расчет проведен методом НХФ. Воспроизводится из [2.18] с разрешения Springer Science+Business Media

На рис. 2.14 показаны расстояния от положения ядра до точек максимумов на атомных радиальных функциях распределения электронов $D(r)$ и точек, где функция $\nabla^2\rho(r) < 0$ достигает максимальных значений, для атомов с $Z \leq 54$. Видно, что в целом эти величины, которые можно называть радиусами электронных оболочек, располагаются близко друг к другу. Рис. 2.14 показывает также, что, начиная с $3d$ -элементов, функция $D(r)$ не позволяет выделить внешние электронные оболочки. Этим же недостатком, проявляющимся при несколько больших значениях Z , обладает и лапласиан электронной плотности. Причина этого состоит в конкретном расположении узлов *орбитальных* распределений $\nabla^2\rho(r)$ при больших значениях атомного номера Z .

Распределения лапласиана электронной плотности для некоторых легких атомов в фиксированных электронных конфигурациях приведено на рис. 2.15, из которого видно, что $\nabla^2\rho(r)$ — весьма удобная функция для анализа строения атомных электронных оболочек.

Внутренняя область лапласиана электронной плотности внешней оболочки атома, в которой $\nabla^2\rho(r) < 0$, носит название области *концентрации заряда валентной оболочки* (*КЗВО*). При образовании химической связи валентная оболочка атома искажается, приводя к появлению максимумов функции $-\nabla^2\rho(r)$. Их число и относительное расположение соответствует числу электронных пар, отвечающих предсказаниям модели Льюиса и модели отталкивания электронных пар валентной оболочки Гиллеспи (см. гл. 4).

2.7.3. Химическая трактовка решений одноэлектронных уравнений

Рассмотрим теперь, какую химическую информацию можно извлечь, зная характеристики одноэлектронных состояний и атома в целом.

Одноэлектронной энергии ϵ_i можно придать вполне определенный физический смысл, выражаемый уравнением (2.74). Если удалить с ХФ-орбитали χ_i один электрон (ионизировать атом), изменение энергии системы можно приближенно записать как

$$I = \Delta E \approx -\epsilon_i = -\left[h_i + \sum_j^N \left(J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \right], \quad (2.82)$$

считая, что после удаления электрона система не перестроится (останется «замороженной»). Этот результат известен как *теорема Купманса*. Мы видим, что орбитальные ХФ-энергии дают оценку *потенциалов ионизации* — энергий, которые необходимо сообщить системе, чтобы удалить какой-либо из ее электронов. Первый потенциал ионизации I_1 описывает энергию отрыва электрона с высшей занятой атомной орбитали. При этом предполагается, что и исходный атом, и образовавшийся ион находятся в основных (невозбужденных) состояниях. Потенциалы ионизации I_2 , I_3 , I_4 и т. д. отвечают дальнейшим последовательным отрывам электронов от ионов, причем $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots < I_N$. Например, для атома углерода

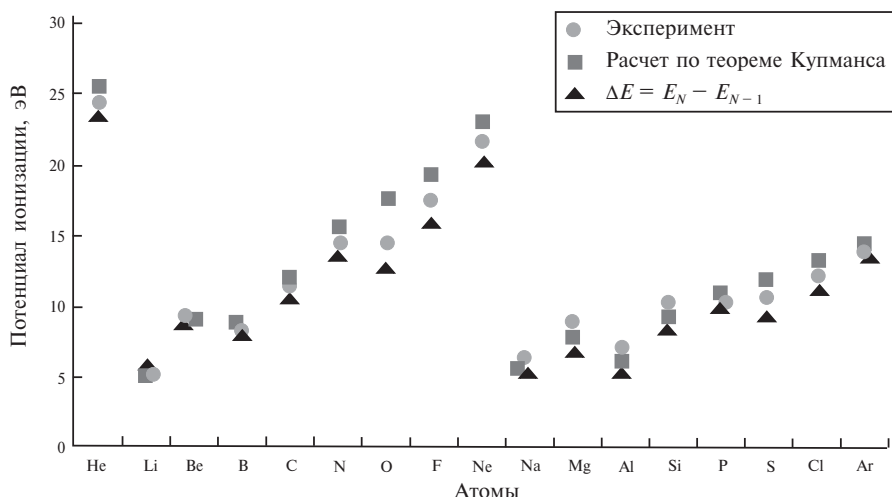


Рис. 2.16. Зависимость потенциалов ионизации элементов от атомного номера

первые потенциалы ионизации составляют, соответственно, 11,26, 24,38, 47,88 и 64,49 эВ. Таким образом, по потенциалу ионизации можно судить о прочности связи электрона данной орбитали с атомным остовом.

Зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента имеет ярко выраженный периодический характер, что иллюстрирует рис. 2.16. В пределах периода, как правило, с увеличением атомного номера потенциалы ионизации возрастают. Исключения связаны с устойчивостью некоторых замкнутых оболочек ($I_{\text{O}} < I_{\text{N}}$; $I_{\text{Mg}} > I_{\text{Al}}$), обладающих максимальной мультиплетностью.

Для экспериментального определения потенциалов ионизации применяют фотоэлектронную и рентгеноэлектронную спектроскопию.

Использование теоремы Купманса оправдано лишь для молекул с жесткой структурой (таких как сопряженные углеводороды), не изменяющих свою геометрию при ионизации. Более точно потенциал ионизации следует вычислять с помощью выражения типа (2.74). Тогда первый потенциал ионизации вычисляется как разность полных (хартри-фоковских или кон-шэмовских) энергий N -электронного атома и образующегося однозарядного положительного иона:

$$\Delta E = E_N - E_{N-1} = I_1. \quad (2.83)$$

Первые потенциалы ионизации для некоторых атомов, вычисленные с помощью однодетерминантных волновых функций по теореме Купманса и согласно (2.83), приведены в табл. 2.6.

Аналогичным образом можно определить *средство к электрону* — энергию, которая высвобождается при присоединении к нейтральному атому одного электрона. Эту энергию можно приближенно охарактеризовать энергией низшей свободной (виртуальной) АО ϵ_{HCAO} или разностью полных энергий N -электронного атома и образующегося отрицательного иона:

$$A = E_N - E_{N+1}. \quad (2.84)$$

Эти величины также приведены в табл. 2.6. Уместно отметить, что из-за сложности эксперимента значения A известны не для всех атомов, так что расчет здесь может быть весьма полезен.

Таблица 2.6. Первые потенциалы ионизации I , ΔE и сродство к электрону A (в эВ), рассчитанные теоретически и определенные экспериментально

Атом	$I_{\text{Купманс}}$	$I_{\text{эксп}}$	ΔE	$A_{\text{Купманс}}$	$ A_{\text{эксп}} $
H	13,60	13,60	13,60	-1,53	0,75
He	24,95	24,59	23,45	-11,02	—
Li	5,34	5,39	5,34	-0,47	0,62
Be	8,40	9,32	8,05	-1,49	—
B	8,66	8,30	7,94	-1,50	0,30
C	11,91	11,26	10,80	-1,13	1,26
N	15,46	14,53	13,99	-4,22	—
O	14,16	13,62	12,00	-3,38	1,46
F	18,38	17,42	15,74	-2,19	3,40
Ne	22,90	21,56	19,83	-38,36	—

К сожалению, приходится констатировать, что в однодетерминантном приближении и для потенциалов ионизации, и для сродства к электрону не удастся добиться приемлемого согласия расчета с экспериментом. Причина этого кроется в том, что процессы, связанные с отдачей и приобретением электронов, существенно зависят от кулоновской корреляции, игнорируемой в однодетерминантных методах, на основе которых были получены оценки в табл. 2.6. Таким образом, количественные оценки химических характеристик требуют расчетов более высокого уровня.

Чтобы охарактеризовать способность атома притягивать электроны, Полинг ввел понятие *электроотрицательности*. На рис. 2.17 наглядно представлены электроотрицательности элементов с $Z \leq 36$. Как видно, эта характеристика проявляет периодическую зависимость от порядкового номера элемента, возрастая в пределах периода таблицы Менделеева и, как правило, уменьшаясь в группе с ростом Z . Благодаря этим свойствам электроотрицательность иногда называют третьим измерением периодической таблицы.

Покажем, как можно рассчитать электроотрицательности атомов. Приравняем нулю дифференциал функционала электронной энергии (2.67) при условии постоянства числа электронов и неизменности ядерного потенциала

$$d\{E[\rho] - \mu N[\rho(\mathbf{r})]\} = 0, \quad V_{\text{я}} = \text{const}, \quad N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \text{const} \quad (2.85)$$

и определим *электронный химический потенциал* μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}} = \text{const}}. \quad (2.86)$$

При образовании химической системы из атомов электронный химический потенциал выравнивается, при этом происходит переток электронов к атому с большим значением μ . По смыслу это совпадает с эмпирически введенной Полингом электроотрицательностью атома.

На рис. 2.18 представлена зависимость энергии атома от числа электронов. Как видно из этого рисунка, μ (2.86) характеризует наклон касательной к кривой $E(N)$. Предполагая E гладкой функцией N , представим производную $\partial E/\partial N$ в конечно-разностном виде:

$$\mu \approx \frac{E_{N+1} - E_{N-1}}{(N+1) - (N-1)} = \frac{(E_{N+1} - E_N) + (E_N - E_{N-1}))}{2}. \quad (2.87)$$

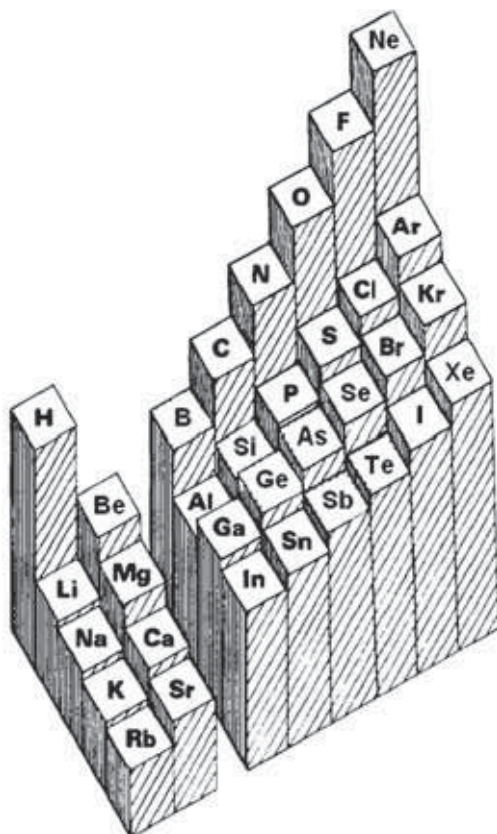


Рис. 2.17. Электроотрицательности элементов с атомным номером $Z \leq 36$, вычисленные по формуле (2.86) и расположенные согласно Периодической таблице Д.И. Менделеева. Воспроизводится с разрешения из [2.19]. Copyright 1989 American Chemical Society

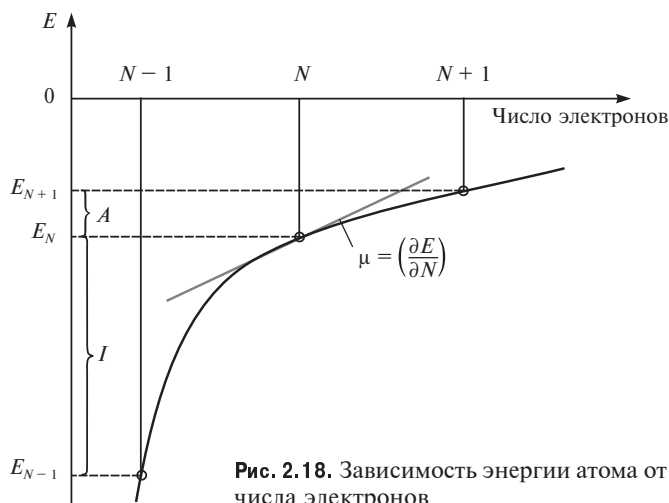


Рис. 2.18. Зависимость энергии атома от числа электронов

Отсюда следует (см. рис. 2.18), что

$$\mu \approx -\frac{I + A}{2}. \quad (2.88)$$

Последнее выражение с точностью до знака совпадает с определением электроотрицательности, данным Малликеном. Объединяя (2.86) и (2.88), находим

$$\chi = \frac{I + A}{2}. \quad (2.89)$$

Определенная таким образом величина χ называется *абсолютной электроотрицательностью* [2.20]. Она имеет вполне ясный физический смысл, характеризуя реакционную способность свободного атома, и может быть рассчитана как с помощью орбитальных характеристик, так и через полные энергии атомов. Слово «абсолютная» подчеркивает то обстоятельство, что соотношение (2.89) определяет электроотрицательность в абсолютной энергетической (а не относительной) шкале.

Действуя аналогичным образом, можно установить целый набор расчетных индексов, характеризующих реакционную способность атомов и легко переносимых на молекулы. Так, скорость изменения электронного химического потенциала μ при изменении числа электронов N ($V_{\text{я}} = \text{const}$) есть *абсолютная химическая жесткость* [2.21]

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V_{\text{я}} = \text{const}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{V_{\text{я}} = \text{const}} \approx \frac{I - A}{2}, \quad (2.90)$$

которая характеризует стабильность системы, препятствующую ее изменению. В рамках метода Хартри—Фока абсолютную химическую жесткость можно выразить как разность

$$\eta = \frac{1}{2} (\epsilon_{\text{HCAO}} - \epsilon_{\text{B3AO}}), \quad (2.91)$$

где $\epsilon_{\text{НСАО}}$ и $\epsilon_{\text{ВЗАО}}$ — энергии нижней свободной и высшей занятой электронами атомных орбиталей соответственно. Атом с большим значением энергетической щели между нижней свободной и высшей занятой АО менее реакционноспособен. Индекс электрофильности [2.22], комбинирующий электроотрицательность и жесткость

$$\omega = \chi^2/2\eta, \quad (2.92)$$

может служить показателем склонности атома (молекулы) к атаке нуклеофила.

Другой важный индекс — *статическая поляризуемость* (α), — есть мера линейного отклика электронной подсистемы на изменение внешнего потенциала $V_{\text{я}}$ при $N = \text{const}$. Поляризуемость представляет собой вторую производную энергии системы по электрическому полю F

$$\alpha_{ab} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_a \partial F_b} \right), \quad a, b = x, y, z. \quad (2.93)$$

В общем случае поляризуемость — тензорная величина, однако для атомов экспериментально наблюдается среднее по направлениям значение

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}),$$

определяемое следующей формулой (в атомной системе единиц):

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Psi_0 | r | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | r | \Psi_0 \rangle}{E_i - E_0}. \quad (2.94)$$

Здесь Ψ_i — волновые функции атома в основном ($i = 0$) и возбужденных электронных состояниях, E_i — энергии этих состояний.

Величины χ , η , ω и α являются характеристиками любых многоэлектронных систем и дают количественное обоснование широко применяемым в химии *принципам жестких и мягких кислот и оснований* [2.23] и *максимальной жесткости* [2.24], предложенных Пирсоном, а также *принципу минимальной поляризуемости* [2.25]. Все эти характеристики для атомов проявляют отчетливо выраженную периодичность (рис. 2.19) и демонстрируют следующие общие тенденции:

- наблюдается увеличение жесткости по периоду и уменьшение в группе с ростом атомного номера;
- атомы с замкнутыми электронными оболочками или подоболочками имеют большую жесткость и малую поляризуемость;
- в каждом периоде самыми мягкими являются атомы щелочных металлов, и самыми жесткими — атомы благородных газов.

Наиболее электроотрицательные элементы обладают максимальной электрофильностью и наоборот. Для легких атомов главных подгрупп отношение χ/η приблизительно постоянно, и для них электроотрицательность может рассматриваться как хорошая мера относительной электрофильности в пределах группы. Отметим, что $\omega_F > \omega_{Cl}$ and $\chi_F > \chi_{Cl}$, однако $\alpha_F < \alpha_{Cl}$. В общем случае поляризуемость уменьшается по пери-

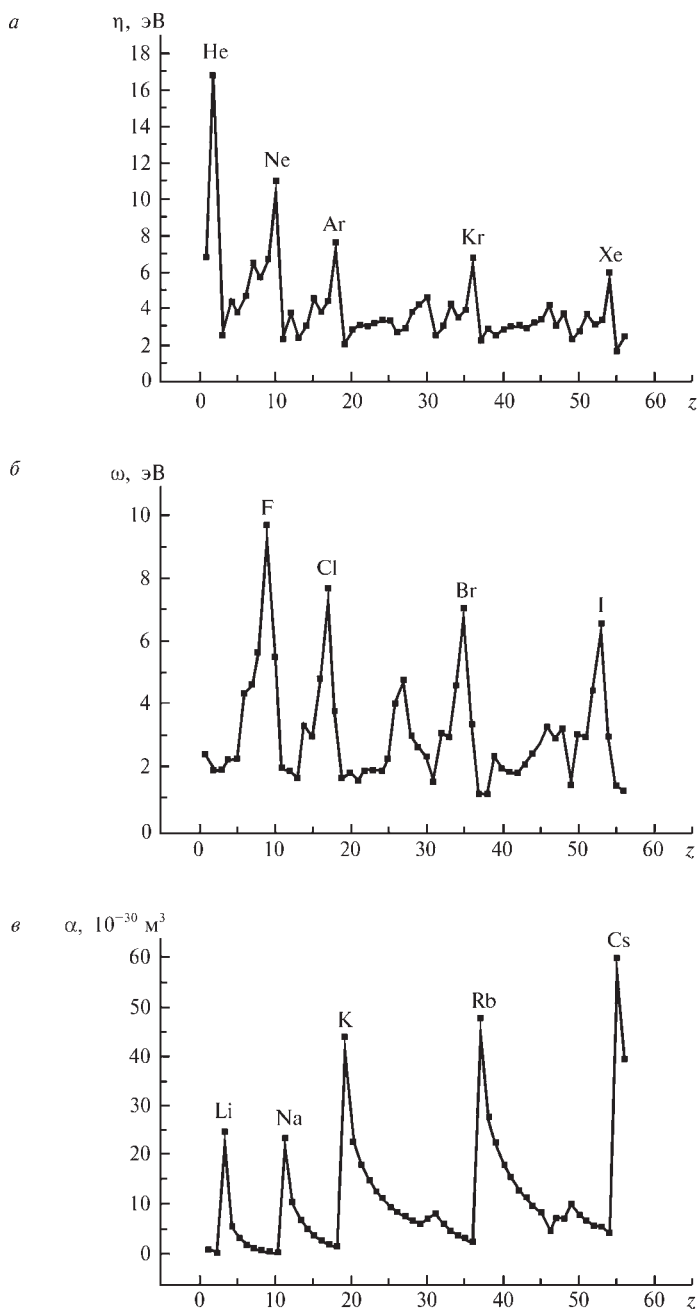


Рис. 2.19. Зависимость жесткости η (*a*), индекса электрофильности ω (*б*) и поляризуемости элементов α (*в*) от их атомного номера Z . Воспроизводится из [2.26] с разрешения. Copyright 2001 Division of Chemical Education, Inc.

оду и увеличивается по группе с ростом Z ; для величин η и ω наблюдается обратная тенденция. В зависимостях η и ω от Z структура электронных оболочек проявляется более отчетливо.

Атомные характеристики иногда позволяют проводить оценку технологических свойств материалов. Например, как показывает рис. 2.20, существует явная корреляция между величиной электроотрицательности элемента и температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_{\text{сн}}$ соответствующего металла. Наивысшими температурами перехода $T_{\text{сн}}$ обладают металлы с $\chi \approx 3,9$ эВ — Nb, Tc, Pb. Установлено, что максимальные температуры перехода в сверхпроводящее состояние наблюдаются для бинарных сплавов, средняя электроотрицательность которых составляет около 4 эВ. Таким образом, знание характеристик атомов может быть удобным инструментом для поиска потенциально перспективных материалов с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние.

Другой важной характеристикой веществ является *энергия связи* — разность между энергией системы и суммой энергий атомов. Для простых металлов в кристаллической фазе, когда распределение электронов вдали от ядер примерно однородно, эта величина связана с электронной плотностью свободного атома ρ_a следующим приближенным соотношением [2.28]:

$$E_{\text{св}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \Omega^{-2/3} \left\{ \int_{R_0}^{\infty} \rho_a(r) d^3r \right\}^{5/3}, \quad (2.95)$$

где $R_0 = \left(\frac{3}{4\pi\Omega} \right)^{1/3}$ — радиус Вигнера—Зейца; Ω — объем кристалла, приходящийся на один атом.

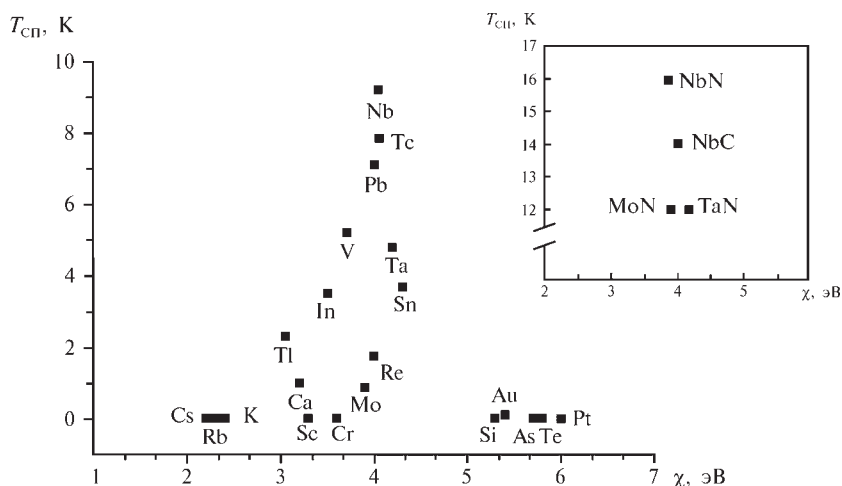


Рис. 2.20. Корреляция между температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_{\text{сн}}$ и их электроотрицательностями χ для 36 элементов с металлическими свойствами. Также показаны величины $T_{\text{сн}}$ для некоторых бинарных сплавов (по данным [2.27])

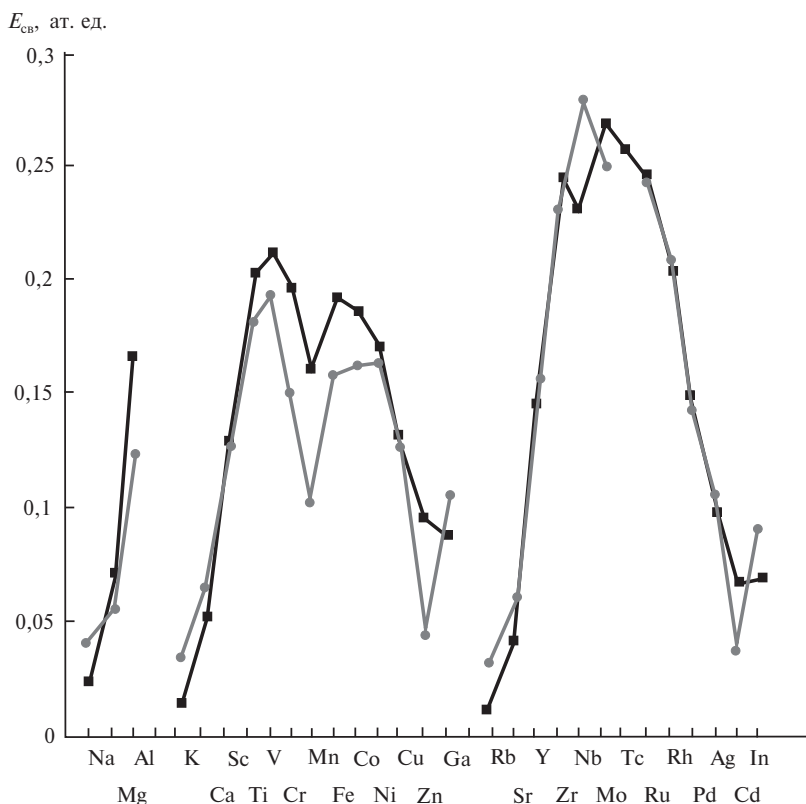


Рис. 2.21. Энергии связи простых металлов в кристаллической фазе: квадратами показаны расчетные значения, кружками — экспериментальные данные. Воспроизводится с разрешения из [2.28]. Copyright 1996 NRC Research Press Scientific Publishing

Величины энергий связи, рассчитанные по формуле (2.95), прекрасно согласуются с экспериментальными данными для широкого круга металлов (рис. 2.21). Подобного рода зависимость установлена также между электронной плотностью свободного атома ρ_a и модулями сдвига металлов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что понимают под словами «решить уравнение Шредингера»?
2. Почему нельзя получить точное решение уравнения Шредингера для систем, содержащих более одного электрона?
3. Запишите условие стационарности энергии системы.
4. Что такое интеграл перекрытия?
5. Какие приближения используют для решения уравнения Шредингера для многоэлектронных атомов?
6. В чем состоит приближение независимых частиц?
7. Как представляют волновую функцию и энергию атома в приближении независимых частиц?

8. Что такое волновая функция Хартри? Каким взаимодействием пренебрегают при ее записи?
9. В чем суть метода самосогласованного поля? Почему прибегают к приближению самосогласованного поля?
10. Какие ограничения накладывает на метод Хартри—Фока приближение независимых частиц?
11. Сформулируйте основные идеи, лежащие в основе метода Хартри—Фока.
12. Удовлетворяют ли самосогласованные решения уравнения Хартри—Фока вариационному принципу?
13. Сформулируйте основные идеи, лежащие в основе метода Кона—Шэма.
14. В чем состоит приближение центрального поля? Зачем оно вводится?
15. Запишите выражение для волновой функции в приближении центрального поля. Поясните смысл входящих в него величин.
16. Какими квантовыми числами определяются: радиальная функция, угловая функция и нормировочный множитель?
17. Перечислите основные свойства атомных радиальных функций.
18. Что такое узлы атомной радиальной функции? Как сосчитать их число?
19. Что такое орбиталь? Что такое спин-орбиталь?
20. Что такое сферические гармоники? Зачем при трактовке решений уравнений Шредингера и Хартри—Фока рассматривают их линейные комбинации?
21. Как обозначают орбитали с различными угловыми зависимостями? Различаются ли угловые зависимости орбиталей разных атомов?
22. Изобразите радиальные составляющие АО $1s$ -, $2s$ -, $3s$ -типа. Укажите узловые точки и наиболее вероятное положение электрона на каждой орбитали.
23. Изобразите радиальные составляющие АО $2p$ -, $3d$ -типа. Укажите наиболее вероятное положение электрона на каждой орбитали.
24. Изобразите радиальные составляющие АО $3p$ -, $4p$ -типа. Укажите узловые точки и наиболее вероятное положение электрона на каждой орбитали.
25. На одном графике изобразите радиальную составляющую $1s$ -АО, ее квадрат и радиальную функцию распределения.
26. На одном графике изобразите радиальную составляющую $2p$ -АО, ее квадрат и радиальную функцию распределения.
27. Проанализируйте расположение и величину максимумов радиальной составляющей $2s$ -АО и ее радиальной функции плотности.
28. Как графически представляют угловые составляющие АО? Изобразите угловую составляющую $2p$ -АО.
29. Проанализируйте узловые поверхности $3p$ -АО.
30. Теорема Купманса. Какие характеристики атомов можно рассчитать с ее помощью?
31. Как определяются электроотрицательность и жесткость атома в рамках теории функционала плотности?
32. Как определяются жесткость и мягкость атома в рамках орбитальных представлений?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [2.1] *Hylleraas E.A.* // *Z. Physik.* 1929. Vol. 54. P. 347.
- [2.2] *Рибане Т.К., Пенкина Н.Н.* Масштабное преобразование в квантовой теории атомов и молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 208 с.

- [2.3] *Slater J.C.* // Phys. Rev. 1930. Vol. 36. P. 57—64.
- [2.4] *Clementi E., Roetti C.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. Vol. 14. P. 177.
- [2.5] *Hartree D.R.* // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928. Vol. 24. P. 89.
- [2.6] *Fock V.A.* // Z. Phys. 1930. Vol. 61. P. 126.
- [2.7] *Umrigar C.J.* Variational Monte Carlo basics and applications to atoms and molecules. In Quantum Monte Carlo Methods in Physics and Chemistry / Eds. M.P. Nightingale, C.J. Umrigar. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1999. NATO ASI Series, Series C, Mathematical and Physical Sciences. Vol. C525. P. 129.
- [2.8] *Acioli P.H.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. Vol. 394. P. 75.
- [2.9] *Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge A.V.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. Vol. 53. P. 113.
- [2.10] *Koga T., Tatewaki H., Thakkar A.J.* // Phys. Rev. 1993 Vol. 47, A4510.
- [2.11] *Koga T., Seki Y., Thakkar A.J., Tatewaki H.* // J. Phys. 1993. Vol. B26. P. 2529.
- [2.12] *Buijse M.A.* Electron correlation. Fermi and Coulomb holes, dynamical and nondynamical correlation. Vrije Universiteit. Ph. D. Tesis. Amsterdam, 1991.
- [2.13] *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. B864—B871.
- [2.14] *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133—A1138.
- [2.15] *Wollan E.O.* // Phys. Rev. 1931. Vol. 38. P. 15.
- [2.16] *Bartell L.S., Brockway L.O.* // Phys. Rev. 1953. Vol. 90. P. 833.
- [2.17] *Mann J.B.* Report LA-3690. Los Alamos National Laboratory. 1967.
- [2.18] *Kraka E., Cremer D.* In The Concept of The Chemical Bond / Ed. Z.B. Maksic. Berlin: Springer-Verlag, 1990. P. 457
- [2.19] *Allen L.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 9003.
- [2.20] *Parr R.G., Donnelly R.A., Levy M., Palke W.E.* // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 3801.
- [2.21] *Parr R.G., Pearson R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. P. 7512.
- [2.22] *Parr R.G., Szentpal L.V., Liu S.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 1922.
- [2.23] *Pearson R.G.* // Coord. Chem. Rev. 1990. Vol. 100. P. 403.
- [2.24] *Pearson R.G.* // J. Chem. Educ. 1987. Vol. 64. P. 561.
- [2.25] *Chattaraj P.K., Poddar A.* // J. Phys. Chem. 1998. A102. P. 9944.
- [2.26] *Chattaraj P.K., Maiti B.J.* // Chem. Educ. 2001. Vol. 78. P. 811.
- [2.27] *Ichikawa S.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. Vol. 50. P. 931.
- [2.28] *Tal. Y.* // Can. J. Chem. 1996. Vol. 74. P. 870.
- [2.29] *Shi Z., Boyd R.J.* // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 4375.

ГЛАВА

МЕТОДЫ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛ

В этой главе мы рассмотрим методы, применяемые для расчета свойств изолированных молекул, находящихся в стационарных электронных состояниях. Квантовая химия рассматривает молекулу как образование из электронов и точечных ядер. Энергия молекулы имеет составляющие, связанные как с кинетическими энергиями каждого электрона и ядра, так и с энергиями их кулоновских взаимодействий. Величины этих энергий таковы, что ни одним из этих эффектов пренебречь нельзя (табл. 3.1). Это должно быть надлежащим образом отражено в математическом формализме, описывающем строение и свойства молекул, а волновая функция, с помощью которой могут быть, в принципе, рассчитаны все химические свойства молекулы, должна зависеть от координат всех электронов $\{r\}$ и ядер $\{R\}$, совокупность которых мы обозначим как $\{r, R\}$.

Таблица 3.1. Составляющие полной энергии неподвижной молекулы бензола ($E = -230,7031$ ат. ед.); равновесная геометрия, неэмпирический расчет в базисе 6-31G**

Составляющие энергии	Энергия, ат. ед.	Сравнение с полной энергией (абсолютное значение)
Кинетическая энергия электронов T_e	230,6093	~100 %
Энергия электронно-ядерного притяжения $V_{эя}$	-946,6432	410 %
Энергия межэлектронного взаимодействия (отталкивание + обмен)	280,6194	121 %
Энергия межъядерного отталкивания $V_{яя}$	204,8114	89 %

Основным уравнением квантовой химии молекул является независящее от времени нерелятивистское уравнение Шредингера

$$H\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}) = E\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\}), \quad (3.1)$$

где H — гамильтониан молекулы; $\Psi_{\text{точн}}(\{r, R\})$ — точная молекулярная волновая функция; E — полная энергия молекулы.

Гамильтониан и волновая функция при строгом описании должны учитывать тот факт, что молекула может произвольно перемещаться

в пространстве и вращаться как целое. Однако если предметом интереса являются лишь взаимодействия внутри молекулы как замкнутой системы, можно перейти к системе координат, связанной с центром масс, задавшись условием выполнения закона сохранения момента импульса. После этих преобразований закон сохранения полного импульса выполняется, а операторы квадратов полного, орбитального и спинового моментов импульса молекулы и их проекций на ось z по-прежнему коммутируют с гамильтонианом.

Упрощенный нерелятивистский гамильтониан молекулы, состоящей из K ядер и N электронов, включает члены, описывающие все перечисленные выше вклады в энергию (напомним, что спин-орбитальным взаимодействием мы пренебрегаем). В атомной системе единиц ($m = 1$, $e = 1$, $\hbar = 1$) гамильтониан имеет следующий вид:

$$H = T_{\text{я}}(\mathbf{R}) + T_{\text{э}}(\mathbf{r}) + V_{\text{эз}}(\mathbf{r}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R}) = \\ = -\frac{1}{2} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_a^K \sum_i^N \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b}^K \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (3.2)$$

Здесь $T_{\text{я}}(\mathbf{R})$, $T_{\text{э}}(\mathbf{r})$, $V_{\text{эз}}(\mathbf{r})$, $V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, $V_{\text{яя}}(\mathbf{R})$ — операторы кинетической энергии ядер и электронов и потенциальной энергии кулоновского межэлектронного, электронно-ядерного и межъядерного взаимодействий соответственно; M_a — массы ядер; индексы i, j относятся к электронам, a, b — к ядрам; Z_a, Z_b — атомные номера; R_{ab} — расстояние между ядрами, r_{ai} — расстояние между ядром a и электроном i ; r_{ij} — расстояние между электронами.

Операторы ∇_i^2 и ∇_a^2 в (3.2) действуют на координаты электронов и ядер соответственно, причем эти координаты задаются относительно центра масс, который можно считать покоящимся.

Поскольку поступательное движение молекулы как целого можно не рассматривать, из точной волновой функции исключают ту ее часть, которая описывает трансляционное движение. Оставшуюся часть волновой функции, описывающую внутримолекулярные движение и взаимодействия и отвечающую всем необходимым требованиям (см. разд. 1.4), обозначим далее $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$. Все изменения в такой системе происходят в ограниченной области пространства, охватывающей ядра молекулы.

3.1. ПРИБЛИЖЕНИЕ БОРНА—ОППЕНГЕЙМЕРА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА

Из-за наличия оператора электронно-ядерного взаимодействия $V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ результат действия гамильтониана (3.2) на волновую функцию $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ нельзя разделить на ядерную и электронную части. Такое разделение может быть, однако, реализовано приближенно. Для этого следует ввести электронную волновую функцию $\Psi_{\text{э}}(\{\mathbf{r}\}, \mathbf{R})$, в которой положения ядер не входят в число аргументов, а зависят от совокупности положений всех межъядерных конфигураций, каждая из которых характеризуется многомерным вектором $\{\mathbf{R}\}$. В этом случае говорят, что координаты ядер явля-

ются параметрами волновой функции $\Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$. В результате полная молекулярная волновая функция может быть записана как произведение электронной $\Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\})$ и ядерной $\Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\})$ компонент:

$$\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \mathbf{R}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}). \quad (3.3)$$

Понятно, что функция $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ отлична от $\Psi_{\text{точн}}$ в (3.1).

Теперь из молекулярного уравнения Шредингера

$$H\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \quad (3.4)$$

можно выделить электронное уравнение вида

$$H_{\circ} \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = E_{\circ} \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \quad (3.5)$$

с гамильтонианом

$$H_{\circ} = T_{\circ}(\mathbf{r}) + V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R}). \quad (3.6)$$

Обратим внимание читателя, что, строго говоря, гамильтониан H_{\circ} не является чисто электронным, так как включает член, описывающий межъядерное отталкивание $V_{\text{яя}}(\mathbf{R})$. Поэтому электронная энергия E_{\circ} в (3.5) соответствует определенной фиксированной геометрии ядерного остова молекулы, характеризуемой многомерным вектором \mathbf{R} ; в этом случае энергия межъядерного отталкивания есть просто константа.

Рассмотрим теперь члены, описывающие кинетические энергии электронов и ядер:

$$\nabla_i^2 \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) = \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) \nabla_i^2 \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}); \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \nabla_a^2 \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) &= \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_a^2 \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) + \\ &+ 2 \nabla_a \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_a \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) + \Psi_{\text{я}}(\{\mathbf{R}\}) \nabla_a^2 \Psi_{\circ}(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}). \end{aligned} \quad (3.8)$$

В жестких молекулах межъядерные расстояния меняются относительно слабо: ядра лишь совершают малые колебания относительно равновесных положений \mathbf{R}_0 , тогда как электроны распределены по всей молекуле. Это означает, что в стабильной молекуле электронная волновая функция Ψ_{\circ} является медленно меняющейся функцией ядерных координат $\{\mathbf{R}\}$, а поэтому ее первой и второй производной по этим координатам можно пренебречь. В этом состоит *приближение Борна—Оппенгеймера*. Отбрасывая соответствующие малые члены в (3.8), перепишем уравнение Шредингера (3.4) следующим образом:

$$-\frac{1}{2} \Psi_{\circ} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{я}} - \frac{1}{2} \Psi_{\text{я}} \sum_i^N \nabla_i^2 \Psi_{\circ} + [V_{\text{ээ}}(\mathbf{r}) + V_{\text{эя}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{\text{яя}}(\mathbf{R})] \Psi_{\circ} \Psi_{\text{я}} = E \Psi_{\circ} \Psi_{\text{я}}.$$

Примем теперь во внимание (3.5) и (3.6) и, подействовав оператором H_{\circ} на электронную волновую функцию Ψ_{\circ} , запишем:

$$-\frac{1}{2} \Psi_{\circ} \sum_a^K \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \Psi_{\text{я}} + E_{\circ} \Psi_{\circ} \Psi_{\text{я}} = E \Psi_{\circ} \Psi_{\text{я}}. \quad (3.9)$$

Оператор ∇_a^2 в этом уравнении действует только на ядерную волновую функцию $\Psi_{\text{я}}$. Разделив (3.9) на $\Psi_{\text{э}}$, получаем уравнение Шредингера для определения волновой функции ядер $\Psi_{\text{я}}$:

$$(T_{\text{я}} + E_{\text{э}})\Psi_{\text{я}}(\mathbf{R}) = E_{\text{э}}\Psi_{\text{я}}(\mathbf{R}). \quad (3.10)$$

Мы видим теперь, что электронная энергия $E_{\text{э}}$, являющаяся суммой кинетической и потенциальной энергий электронов в поле фиксированной конфигурации ядер \mathbf{R} и энергии ядерного взаимодействия, играет роль потенциальной энергии в уравнении Шредингера, описывающем движение ядер. Полная энергия молекул в приближении Борна—Оппенгеймера есть сумма

$$E = T_{\text{я}} + E_{\text{э}}, \quad (3.11)$$

где $T_{\text{я}}$ — колебательно-вращательная кинетическая энергия ядер.

Обоснованность приближения Борна—Оппенгеймера обусловлена тем, что отношение масс электрона и ядра в случае самого легкого атома — атома водорода — равно 1/1836; для остальных атомов это отношение еще меньше. Классически можно представить, что движение ядерной подсистемы происходит много медленнее, чем электронной, и поэтому состояния электронов «успевают» адиабатически подстроиться под изменяющуюся ядерную конфигурацию. В стабильных молекулах движение ядер происходит в ограниченной области пространства и носит характер колебаний относительно точек равновесия. Равновесная ядерная конфигурация молекулы \mathbf{R}_0 стабильна относительно малых колебаний ядер и характеризует *молекулярную структуру* — геометрический образ, который используется при описании строения молекулы в классической механике (см. разд. 1.2). Подчеркнем, что в квантовой механике молекулярная структура становится вполне определенным понятием только в приближении Борна—Оппенгеймера. И, строго говоря, для решения уравнения Шредингера и нахождения волновой функции системы $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$, зависящей от координат электронов и ядер, введения этого понятия не требуется.

Величина $E_{\text{э}}$, фигурирующая в (3.5) и (3.11), называется *адиабатическим электронным термом* молекулы, или *адиабатическим потенциалом*. Расчет величин $E_{\text{э}}$ для разных значений \mathbf{R} дает поверхность потенциальной энергии (ППЭ), вдоль которой ядра перемещаются в конфигурационном пространстве. Таким образом, каждому значению многомерного вектора \mathbf{R} отвечают определенная энергия и некоторая пространственная молекулярная структура.

Для многих задач структурной химии достаточно рассматривать электронные состояния, считая положения ядер фиксированными; часто можно даже ограничиться анализом молекулы при равновесной ядерной конфигурации \mathbf{R}_0 . Однако в случае, когда энергия ядерных колебаний сопоставима с разностью энергий основного и возбужденных электронных состояний, приближение Борна—Оппенгеймера несправедливо. При этом возникают так называемые *вибронные* состояния, зависящие от взаимодействия электронной и ядерной подсистем, а адиабатический потенциал теряет свой ясный физический смысл. Следствием этого является, в частности,

важный структурный эффект Яна—Теллера, который будет рассмотрен позже (см. подразд. 4.7.4).

Ранее мы уже познакомились со свойствами ППЭ при рассмотрении механической модели молекулы и обсудили основные черты конформационного анализа — метода исследования с помощью ППЭ множества стабильных пространственных структур молекулы и путей переходов между ними (см. разд. 1.2). Возникает вопрос, что нового привносит в этот метод квантовая механика? Достаточно ли достоверную информацию может дать конформационный анализ, оставаясь в рамках классической механики? Чтобы получить на это ответ, прежде всего, вспомним, что параметры потенциалов, фигурирующих в механической модели молекулы, невозможно получить без использования понятий квантовой механики. Далее, эти потенциалы применимы только внутри ограниченного ряда сходных молекул, вследствие чего необходимо иметь множество наборов потенциалов, ориентированных на определенные классы молекул. Этот недостаток, в частности, сильно осложняет исследование строения биосистем, размеры которых ограничивают применимость квантово-механических методов. И, наконец, механическая модель молекулы дает лишь очень грубые относительные энергетические характеристики ППЭ. В противоположность этому, квантовая механика позволяет проводить конформационный анализ, базируясь на единых физически обоснованных принципах, и дает удовлетворительные количественные оценки характеристик ППЭ.

На рис. 3.1 показаны устойчивые конформеры феноксизамещенного циклотрифосфазена $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$ — элемента темплата, используемого

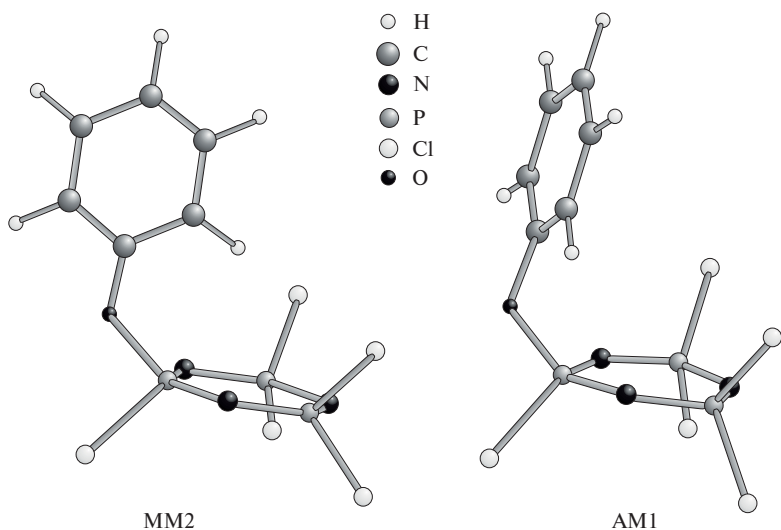


Рис. 3.1. Оптимизированное геометрическое строение феноксизамещенного циклотрифосфазена $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$: *слева* — структура, полученная с помощью механической модели молекулы (метод MM2), *справа* — структура, полученная с помощью полуэмпирического квантово-химического метода AM1 и неэмпирического расчета методом Хартри—Фока [3.1]

при синтезе по шаблону органическо-неорганических гибридных супрамолекулярных систем. Такой синтез осуществляется путем присоединения к неорганическому циклу через промежуточную группу, называемую спейсерной, различных функциональных групп, например, олигоаминокислотных фрагментов, и позволяет получить материалы с заданными физико-химическими свойствами. Для проведения направленного синтеза, прежде всего, необходимо знать пространственное строение темплата и спейсерной группы. Однако оказалось [3.1], что стандартная механическая модель молекулы (метод ММ2) дает структуру молекулы $P_3N_3Cl_5OC_6H_5$, отличающуюся от полученной с помощью полумпирического квантово-химического метода АМ1 и неэмпирического расчета (см. разд. 3.6): по данным этих методов плоскость бензольного кольца ориентирована по-разному. Этот пример показывает, что механическая модель молекулы должна с осторожностью применяться для решения подобного рода задач; существуют более надежные методы.

Итак, топология ППЭ молекулярной системы характеризуется наличием минимумов, которые различаются по глубине и разделены потенциальными барьерами. Самому низкому по энергии (основному) состоянию конфигурации ядер отвечает самый глубокий минимум. Если высота барьера превышает величину 20 ккал/моль, что значительно выше тепловой энергии молекулы, которую можно оценить величиной kT ($kT \approx 0,001$ ат. ед. $\approx 2,62$ кДж/моль $\approx 0,627$ ккал/моль $\approx 0,027$ эВ при $T = 295$ К), то каждому минимуму ППЭ соответствует определенная структурная область, внутри которой сохраняется некоторая стабильная конфигурация ядер и соответствующее ей распределение электронной плотности. Другими словами, набор валентных связей внутри каждой структурной области сохраняется, а ядерные колебания лишь изменяют мгновенные геометрические характеристики структуры. Однако при одинако-

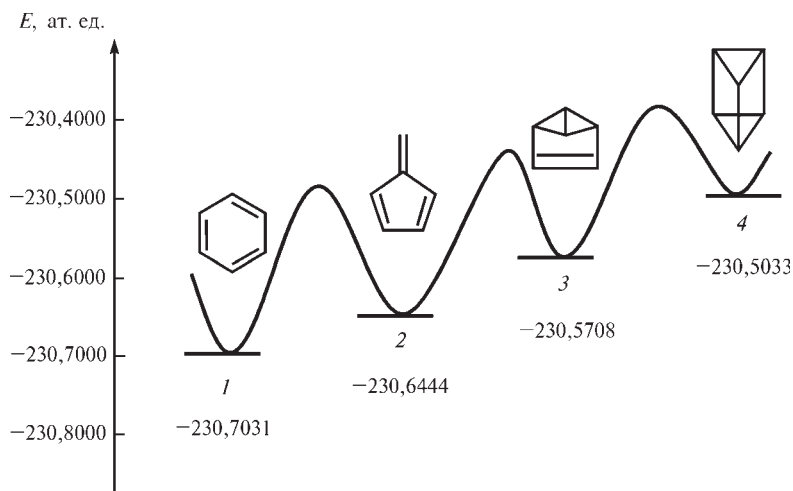


Рис. 3.2. Относительное расположение по энергиям стабильных валентных изомеров молекулы C_6H_6 , отвечающих глубоким минимумам ППЭ:

1 — бензол; 2 — фульвен; 3 — бензвален; 4 — призман

вом брутто-составе молекулярные системы в разных «глубоких» минимумах различаются как пространственной организацией ядер, так и набором валентных связей. Такие системы называются *структурными (валентными) изомерами*; в классической химии их воспринимают как разные молекулы. Несколько стабильных структурных изомеров молекулы C_6H_6 и соответствующие им значения энергии показаны на рис. 3.2.

Методы квантовой химии позволяют оценить энергию, необходимую для превращения одной пространственной формы молекулы в другую. Несмотря на то, что погрешность квантово-химического расчета методом Хартри—Фока (ХФ) энергий реакций изомеризации может достигать 40 % (табл. 3.2), геометрия молекулы определяется верно.

Таблица 3.2. Относительные энергии реакций изомеризации для некоторых молекул

Брутто-формула	Реакция	E, кДж/моль	
		Расчет методом ОХФ/6-31G**	Эксперимент
CH_3NO	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NO}$ Формамид \rightarrow нитрозометан	273,0	260,8
C_2H_4O	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \text{Cyclopropanone}$ Ацетальдегид \rightarrow этиленоксид	134,0	113,0
C_2H_6O	$C_2H_5OH \longrightarrow (CH_3)_2O$ Этанол \rightarrow диметиловый эфир	46,0	50,0
C_2H_3N	$H_3C-CN \longrightarrow H_3C-NC$ Ацетанитрил \rightarrow метилизоцианид	87,0	87,4
C_3H_6	$\text{Propene} \longrightarrow \text{Cyclopropane}$ Пропен \rightarrow циклопропан	42,0	29,0
C_4H_6	а) $\begin{array}{l} CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \\ \longrightarrow CH_3-C\equiv C-CH_3 \\ 1,3\text{-бутadien} \longrightarrow 2\text{-бутин} \end{array}$	29,0	38,0
	б) $CH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \text{Bicyclo[1,1,0]butane}$ 1,3-бутadien \rightarrow бицикло[1,1,0]бутан	138,0	109,0

Молекулярной структуре в пределах структурной области может соответствовать набор модификаций молекулы, сохраняющих одинаковую систему валентных химических связей при разной пространственной организации ядер. В этом случае глубокий минимум ППЭ дополнительно имеет несколько неглубоких (эквивалентных или неэквивалентных по энергии) минимумов, разделенных небольшими потенциальными барьерами. Различные пространственные формы молекулы, преобразующиеся друг в друга в пределах данной структурной области путем непрерывного изменения координат атомов и функциональных групп без разрыва или образования химических связей, составляют множество *конформаций* молекулы. Набор конформаций, энергии которых меньше наинизшего барьера, примыкающего к данной структурной области ППЭ, называется *конформационным изомером*, или *конформером*. Конформеры, соответствующие локальным минимумам ППЭ, называются *устойчивыми* или *стабильными*. Таким образом, *молекулярную структуру* можно определить как совокупность конформаций молекулы в определенной структурной области.

Часто встречающимся в молекулах типом конформационного перехода является вращение отдельных групп атомов относительно связей: говорят, что имеет место *внутреннее вращение*, а различные конформеры называют *вращательными изомерами*, или *ротамерами*. При вращении меняется и электронная энергия, причем ее значение в процессе такого движения может проходить через максимум; в этом случае говорят о *барьере внутреннего вращения*. На рис. 3.3 показан профиль ППЭ, соответствующий вращению вокруг связи C—C части молекулы этил-4,6-диметил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоксилата. Указанное соединение принадлежит к функционально замещенным гидропиримидинам, обладающим широким спектром фармакологических свойств. Последние во многом обусловлены способностью этих молекул легко адаптировать структуру при взаимодействии с разными системами. Каждому энергетическому минимуму ППЭ на рис. 3.3 соответствует пара энантиомеров с одинаковой энергией — правый (*R*) и левый (*S*). Эти пары имеют энергии, отличающиеся всего на 3,8 ккал/моль, однако они разделены барьером высотой 25,9 ккал/моль и, следовательно, весьма устойчивы при отсутствии внешних воздействий.

Результаты квантово-химических расчетов энергий барьеров внутреннего вращения для некоторых молекул и соответствующие экспериментальные значения приведены в табл. 3.3. Теоретические и экспериментальные величины барьеров вращения для связей C—C, C—P, C—S отличаются всего на 0,1 ккал/моль; для связей C—O, C—N, C—Si, несмотря на использование базисного набора с включением поляризационных функций (см. ниже), разница заметно выше. Тем не менее, можно констатировать удовлетворительную точность расчета энергий барьеров внутреннего вращения методом ХФ.

Подобные расчеты энергий барьеров внутреннего вращения для простых молекул помимо спектроскопических приложений важны как критерий качества того или иного расчетного метода. Большого внимания заслуживает внутреннее вращение в сложных молекулярных системах, например, в полипептидах и белках, где этот эффект обуславливает многие

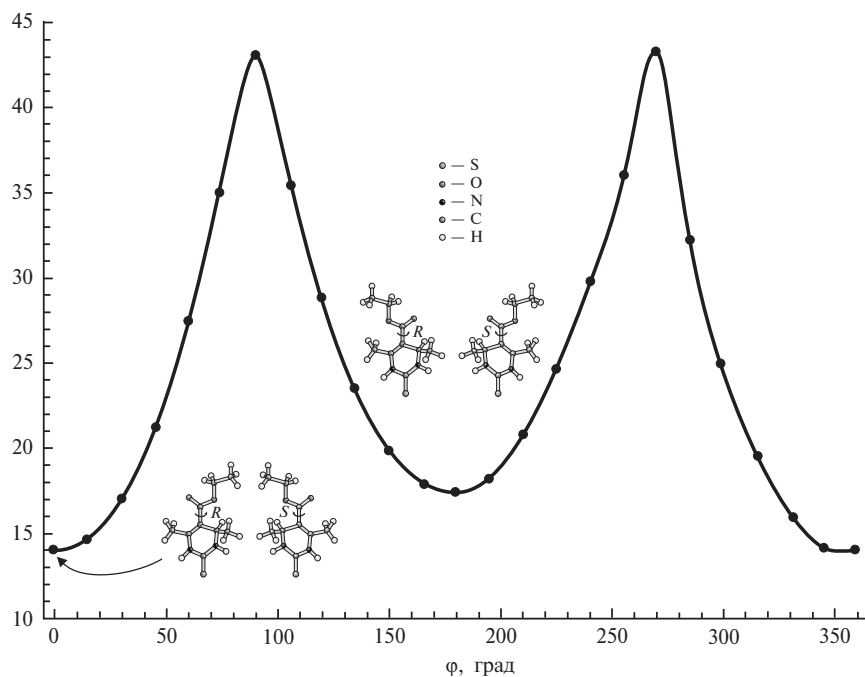
E , ккал/моль

Рис. 3.3. Профиль ППЭ, соответствующий вращению вокруг связи С—С части молекулы $C_9H_{14}N_2O_2S$ относительно пиримидинового цикла. Пары энантиомеров с одинаковой энергией обозначены как *R* (правый) и *S* (левый)

Таблица 3.3. Энергии барьеров внутреннего вращения для некоторых молекул [3.2]

Молекула	E , кДж/моль	
	Расчет ОХФ/6-31G**	Эксперимент
CH_3-CH_3	3,0	2,9
CH_3-NH_2	2,4	2,0
CH_3-OH	1,4	1,1
CH_3-SiH_3	1,4	1,7
CH_3-PH_2	2,0	2,0
CH_3-SH	1,4	1,3

биологически важные функции этих соединений. Вычисление поверхностной потенциальной энергии для таких объектов представляет собой сложную задачу как в теоретическом, так и в практическом плане.

Распространенным видом конформационного перехода является инверсия, такая, какая имеет место в пирамидальных молекулах типа $A\bar{X}_3$ ($A = N, Si, P, As, Sb$; $X = H, Li, F$ и др.). В этих молекулах атом A может занимать позиции как выше, так и ниже плоскости, образованной тремя атомами X . Например, в молекуле аммиака NH_3 метод ХФ дает величину энергетического барьера, равную 23,4 ккал/моль; это неплохо согласуется с экспериментальным значением барьера инверсии — 24,3 ккал/моль.

Если барьеры между минимумами ППЭ сопоставимы с тепловой энергией молекулы, это приводит к эффекту *структурной нежесткости* молекулы; конформационные переходы в таких молекулах происходят постоянно.

3.2. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МОЛЕКУЛ

3.2.1. Метод Хартри—Фока

Мы убедились, что в рамках приближения Борна—Оппенгеймера для анализа электронной структуры молекул часто достаточно рассматривать только электронное уравнение Шредингера (3.5) для фиксированных ядерных конфигураций. Однако получить точное решение уравнения (3.5) для многоэлектронной многоядерной молекулы, а тем более для кристалла, невозможно; это можно сделать только для молекулярных ионов типа H_2^+ или He_2^{3+} . Поэтому при анализе электронной структуры молекул используют знания, полученные в теории многоэлектронного атома, и вводят одноэлектронное приближение. Это означает, что поведение одного электрона в поле остальных электронов и (в отличие от атома) всех ядер системы описывают с помощью *молекулярных спин-орбиталей* $\varphi_i(\mathbf{x})$. Подобно атомным орбиталям (АО) молекулярные спин-орбитали зависят от координат лишь одного электрона и записываются в виде произведения пространственной $\varphi_i(\mathbf{r})$ и спиновой $\eta(s_i)$ компонент:

$$\varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varphi_i(\mathbf{r})\eta(s_i). \quad (3.12)$$

Отличие этих функций от АО состоит в том, что они, как правило, распределены по пространству молекулы и охватывают области, где находятся несколько ядер. На ядрах молекулярные спин-орбитали обладают асимптотикой, описываемой условием Като (1.152), а на периферии молекулы ведут себя как атомные орбитали (1.153).

В простейшем случае N -электронную волновую функцию молекулы аппроксимируют единственным детерминантом Слейтера, который составляется из занятых электронами молекулярных спин-орбиталей $\varphi_i(\mathbf{x})$:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_1(\mathbf{x}_N) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_2(\mathbf{x}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\mathbf{x}_1) & \varphi_N(\mathbf{x}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.13)$$

Это приближение приводит к методу Хартри—Фока, уравнения которого для молекул имеют вид

$$F_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (3.14)$$

где F_i — оператор Фока:

$$F_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{j=1}^N \int |\varphi_j(\mathbf{x}_j)|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{x}_j - \int \varphi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_j. \quad (3.15)$$

Каждая молекулярная спин-орбиталь $\varphi_i(\mathbf{x}_i)$ характеризуется своим значением энергии ε_i , которое является собственным значением оператора Фока молекулы: электроны заполняют одноэлектронные состояния в порядке понижения энергии молекулы и в соответствии с принципом Паули. Полная энергия молекулы с замкнутыми оболочками в методе ХФ определяется соотношением, аналогичным выражению для энергии в теории атома, а именно:

$$E_{\text{мол}} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i \neq j}^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (3.16)$$

Последний член описывает электростатическую энергию отталкивания ядер.

Одноэлектронные энергии МО ε_i выражаются следующим образом:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j \neq i}^N (J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.17)$$

а одноэлектронный интеграл

$$h_{ii} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) h_i \varphi_i(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \quad (3.18)$$

представляет собой среднее значение одноэлектронного оператора

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}},$$

который описывает кинетическую энергию электрона и потенциальную энергию его притяжения к ядрам молекулы; его иногда называют *остовным*. Двухэлектронные интегралы

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \varphi_i^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_j(\mathbf{x}_j) \varphi_j(\mathbf{x}_j) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j, \quad (3.19)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{x}_i) \varphi_j^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(\mathbf{x}_j) \varphi_j(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i d\mathbf{x}_j \quad (3.20)$$

имеют тот же смысл, что и в теории атома: кулоновский интеграл J_{ij} описывает энергию межэлектронного отталкивания, а обменный интеграл K_{ij} — понижение энергии взаимодействия электронов с параллельными спинами на орбиталях φ_i и φ_j в соответствии с принципом Паули.

Для решения уравнений ХФ применяется метод самосогласованного поля (см. разд. 2.3). В процессе решения оптимизируются только орбитали, занятые электронами, следовательно, энергии лишь этих орбиталей находят физически обоснованно. Однако метод ХФ дает и характеристики свободных орбиталей: такие молекулярные спин-орбитали называются *виртуальными*. К сожалению, они описывают возбужденные энергетические уровни молекулы с погрешностью около 100 %, и применять их для трактовки спектроскопических данных следует с осторожностью — для этого существуют другие методы (см. разд. 3.3 и подразд. 3.7.2).

Также как и для атомов, метод ХФ для молекул имеет различные версии, в зависимости от того, является ли однопредетерминантная волновая функция собственной функцией оператора квадрата полного спина системы S^2 или нет. Если волновая функция построена из пространственных орбиталей, занятых парой электронов с противоположными спинами (молекулы с замкнутыми оболочками), это условие выполняется, а метод называется *ограниченным методом Хартри—Фока (ОХФ)*. Если требование быть собственной функцией оператора S^2 на волновую функцию не накладывается, то каждая молекулярная спин-орбиталь отвечает определенному спиновому состоянию (α или β), то есть электроны с противоположными спинами занимают разные спин-орбитали. Такой метод обычно применяется для молекул с открытыми оболочками и называется *неограниченным методом ХФ (НХФ)*, или *методом разных орбиталей для разных спинов*.

Иногда низколежащие энергетические состояния описывают орбиталями, дважды занятыми электронами, а валентные состояния описывают однократно занятыми молекулярными спин-орбиталями; этот метод называется *ограниченным методом Хартри—Фока для открытых оболочек (ОХФ-ОО)*.

Как и в атомах волновая функция молекул с открытыми оболочками не соответствует чистому спиновому состоянию, и могут возникать решения, у которых симметрия волновой функции по спину понижена. Они называются *НХФ-нестабильными* решениями, а их наличие указывает на непригодность описания волновой функции единственным детерминантом.

Часто геометрия молекул известна лишь приближенно. Метод ХФ позволяет провести оптимизацию молекулярной геометрии и найти частоты гармонических колебаний ядер. Для этого вычисляются первые и вторые производные полной энергии (3.16) относительно ядерных координат; имеется полная сводка соответствующих аналитических формул [3.3]. Минимум полной энергии отвечает равновесной геометрии молекулы, а диагонализация матрицы вторых производных (гессиана) энергии, являющихся силовыми постоянными молекулы, дает частоты нормальных колебаний (см. разд. 1.1), которые в точке минимума ППЭ должны быть вещественными.

Оптимальная равновесная ядерная конфигурация, рассчитанная методом ХФ, определяется без учета температуры. Однако, как известно, даже при нулевой температуре в силу принципа неопределенности квантовые частицы совершают нулевые колебания. Энергия этих колебаний для одного моля молекул определяется по формуле

$$U_{\text{кол}}^0 = \frac{1}{2} N_A \sum_i \hbar \omega_i, \quad (3.21)$$

где N_A — число Авогадро, ω_i — частоты нормальных колебаний, определяемые при диагонализации гессиана полной энергии. Величина $U_{\text{кол}}^0$ называется *поправкой на нулевые колебания*; она добавляется к значению энергии молекулы, полученному с помощью выражения (3.16), что обеспечивает более точный результат.

В общем случае, стационарные точки поверхности ППЭ (точки, где первые производные энергии по ядерным координатам обращаются в нуль) могут быть минимумами, максимумами или седловыми точками. Анализируя расположение и типы этих точек, можно охарактеризовать превращения молекул в ходе химических реакций. Минимумы соответствуют реагентам, продуктам реакции и интермедиатам, тогда как седловые точки первого порядка (см. разд. 1.2) — переходным состояниям.

3.2.2. Приближение МО ЛКАО. Уравнения Рутана

Уравнения Хартри—Фока для молекул (3.14) можно решить численно, например квантовым методом Монте-Карло, получив молекулярные спин-орбитали в виде таблиц. Однако извлечение химической информации из волновых функций, выраженных таким образом, представляет собой нелегкую задачу. Существует простое и мощное приближение, позволяющее существенно упростить как решение уравнений ХФ, так и интерпретацию результатов. Суть его в следующем.

Двигаясь по молекуле, каждый электрон попадает под преимущественное влияние поля ядра, вблизи которого он находится в данный момент. Это означает, что описывающая этот электрон пространственная часть молекулярной орбитали (МО) вблизи данного ядра должна быть близка кцентрированной на этом ядре соответствующей АО. Поэтому пространственную часть каждой МО можно представить как линейную комбинацию всех АО системы, число которых равно M :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu}^M c_{i\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (3.22)$$

Коэффициенты разложения $c_{i\mu}$ определяют вклад каждой АО χ_{μ} в МО φ_i . Одна и та же АО по разному входит в разные МО, поэтому коэффициенты $c_{i\mu}$ для каждой МО различны. Из определения (3.22) ясно, что приближенные МО сохраняют многоцентровый характер канонических (то есть полученных прямым решением уравнения ХФ) молекулярных орбиталей.

Выражение (3.22) представляет собой *приближение МО ЛКАО*, что расшифровывается следующим образом: *молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей*. Это приближение очень удобно при использовании вариационного метода для решения уравнений ХФ. Выбирая волновую функцию в виде (3.13) и применяя приближение (3.22) с учетом ортонормировки МО $\int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$, из условия стационарности энергии получают уравнения ХФ в виде (см. разд. 2.1):

$$\sum_{v=1}^M c_{iv} (F_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, M, \quad (3.23)$$

где $F_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \mathbf{F} \chi_\nu d\mathbf{r}$ — элементы матрицы оператора Фока \mathbf{F} в базисе атомных орбиталей; $S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu \chi_\nu d\mathbf{r}$ — интеграл перекрывания АО χ_μ и χ_ν ; ϵ_i — энергия i -й МО. Уравнения (3.23) называются *уравнениями Хартри—Фока—Рутана* [3.4]; они представляют уравнения Хартри—Фока в базисе атомных орбиталей. Размерность матрицы оператора Фока равна $M \times M$, где M — число АО системы, матрица коэффициентов разложения МО по АО $c_{i\nu}$ имеет размерность $M \times N$ (N — число электронов), а диагональная матрица энергий ϵ_i — размерность $N \times N$.

Элементы матрицы оператора Фока $F_{\mu\nu}$ в приближении МО ЛКАО имеют вид

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | \mathbf{h} | \nu \rangle + \sum_j \sum_\lambda \sum_\sigma c_{j\lambda} c_{j\sigma} (\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle). \quad (3.24)$$

Здесь введены следующие обозначения, обычно применяемые в квантовой химии:

$$\langle \mu | \mathbf{h} | \nu \rangle = \int \chi_\mu^*(\mathbf{x}_i) \mathbf{h} \chi_\nu(\mathbf{x}_i) d\mathbf{r}_i; \quad (3.25)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \chi_\mu^*(\mathbf{x}_i) \chi_\nu^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_\lambda(\mathbf{x}_j) \chi_\sigma(\mathbf{x}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j; \quad (3.26)$$

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = \iint \chi_\mu^*(\mathbf{x}_i) \chi_\lambda^*(\mathbf{x}_j) \frac{1}{r_{ij}} \chi_\nu(\mathbf{x}_j) \chi_\sigma(\mathbf{x}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (3.27)$$

Введем теперь матрицу \mathbf{P} размерности $M \times M$ с элементами

$$P_{\mu\nu} = \sum_j^{\text{занятые МО}} c_{j\mu}^* c_{j\nu} \quad (3.28)$$

(суммирование ведется по занятым МО). Она называется *матрицей зарядов и порядков связей*, или *матрицей плотности*; смысл этого названия будет прояснен позже. Эта матрица играет важную роль в теории химической связи, поскольку описывает распределение электронной плотности в молекуле. Пока же примем во внимание, что матрица $P_{\mu\nu}$ позволяет записывать уравнения Рутана в более компактном виде. Например, полная электронная энергия молекулы с закрытыми оболочками в методе Рутана с помощью введенных обозначений записывается следующим образом:

$$E_{\text{мол}} = 2 \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + 2 \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left(\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right) + \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (3.29)$$

Уравнения Рутана нелинейны: решения можно получить, лишь задав некоторые волновые функции, чтобы построить оператор Фока (3.15); однако эти функции априорно неизвестны [мы уже обсуждали детально этот вопрос в теории многоэлектронного атома (см. разд. 2.3)]. Поэтому решение уравнений Рутана осуществляется тем же методом ССП, что и в случае атома. Блок-схема итерационного вычислительного процесса пред-

ставлена на рис. 3.4; вычисления ведутся до тех пор, пока разность энергий, полученных в двух последовательных итерациях, не станет, например, меньше, чем 10^{-6} ат. ед. Другим критерием является малое отличие сумм собственных значений (следа) матрицы зарядов-порядков (3.28).

Необходимость вычисления большого числа двухэлектронных кулоновских $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ и обменных $\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle$ интегралов по АО (или по базисным функциям, о которых пойдет речь ниже) при расчете из первых принципов в прежние годы являлась причиной большинства практических проблем. Сейчас эти сложности преодолены с помощью современных вычислительных и компьютерных технологий. Тем не менее, без учета симметрии молекулы число двухэлектронных интегралов равно приблизительно $M^4/8$ (M — число АО), что весьма велико, особенно, если учесть, что все четы-

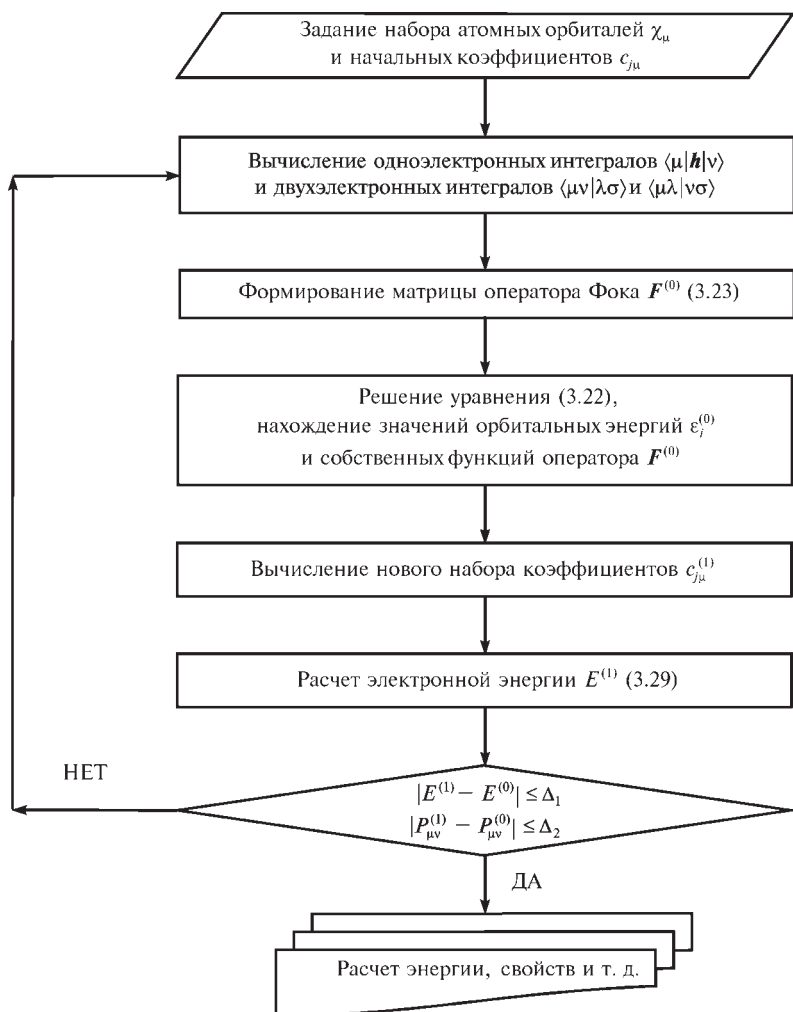


Рис. 3.4. Блок-схема вычислительного процесса решения уравнений Рутана

ре атомные орбитали χ_u , χ_v , χ_λ и χ_σ в общем случае центрированы на разных ядрах (для сравнения: число одноэлектронных интегралов $h_{\mu\nu} \approx M^2/2$). Отсюда ясно, сколь важен для эффективного вычислительного процесса выбор аналитического вида функций, по которым рассчитывают эти интегралы. В так называемых *прямых методах ССП* эти интегралы не запоминаются, а вычисляются в каждой итерации. Иногда малыми по величине двухэлектронными интегралами пренебрегают, что увеличивает риск погрешности, ибо число этих интегралов велико, а знаки одинаковы (положительны).

Многоэлектронная волновая функция и полные энергии молекулы, получаемые с помощью метода Рутана, сохраняют общее свойство метода Хартри—Фока: они инвариантны относительно ортогонального преобразования занятых электронами спин-орбиталей. Это означает, в частности, что если вместо АО для построения МО (3.12) будут использованы их линейные комбинации, полученные с помощью ортогональных преобразований, то одновременно и согласованно изменятся как все одно- и двухэлектронные интегралы, так и матрица P . Многоэлектронная волновая функция (3.13) и энергия системы (3.29) при этом останутся прежними. Как мы уже отмечали, это важное свойство метода упрощает химическую трактовку результатов расчета. Например, можно использовать не канонические, а гибридные АО или локализованные МО, описывающие электроны связи, неподеленные электронные пары и учитывающие другие особенности электронного строения молекул.

Введение приближения МО ЛКАО ограничивает точность метода ХФ лишь потому, что в расчеты включается конечное число АО. В принципе, чтобы воспроизвести точное ХФ-решение, в разложении (3.22) потребовалось бы использовать бесконечное число функций — этот случай, недостижимый на практике, известен как *хартри-фоковский предел*.

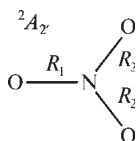
Перечислим недостатки метода Хартри—Фока. Главный из них — невозможность (из-за использования приближения независимых частей) учета кулоновской корреляции, вызванной мгновенным взаимным отталкиванием электронов независимо от их спинов. Мы подробно рассмотрим этот вопрос в следующем разделе. Далее, однодетерминантная функция ХФ вследствие самосогласования не имеет сингулярности

$\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rightarrow \infty$ при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \rightarrow 0$, которая следует из закона Кулона (1.54).

Кроме того, в некоторых молекулярных задачах, решаемых методом ХФ, проявляется так называемая *дилемма симметрии*. Дело в том, что из-за нелинейности уравнений ХФ среди решений всегда имеются такие, симметрия которых отличается от симметрии ядерной конфигурации молекулы. Класс однодетерминантных функций, обладающих надлежащей симметрией, всегда уже, чем при отсутствии симметричных ограничений. В последнем случае получают более низкое значение энергии из-за дополнительной вариационной свободы (иногда говорят о «синглетной нестабильности») решений метода ХФ. Таким образом, в вариационной процедуре возникает дилемма: что лучше — более низкая энергия или правильная симметрия орбиталей? Например, для правильного шестиугольника H_6 при больших расстояниях между атомами существуют ре-

нения, обладающие симметрией относительно оси 3-го, а не 6-го порядка. Аналогичная ситуация встречается и в полиенах.

Наглядным примером проявления проблемы нарушения пространственной симметрии является расчет структуры нитрат-радикала NO_3^\bullet — оксиданта, образующегося в атмосфере Земли в ходе реакции $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^\bullet + \text{O}_2$:



Днем из-за быстрого фотолиза этот радикал имеет время жизни ~ 5 секунд, однако в ночное время он весьма устойчив в тропосфере. Основное состояние нитрат-радикала NO_3^\bullet характеризуется плоской геометрией с осью третьего порядка, перпендикулярной плоскости молекулы (симметрия D_{3h}). Однако имеется также конформер с симметрией C_{2v} , причем область ППЭ между обоими конформерами очень плоская, а энергии низколежащих возбужденных состояний близки к энергии основного состояния. Поэтому, чтобы получить правильную геометрию NO_3 , необходим высокий уровень расчета. Оказалось, что расчет ограниченным методом Хартри—Фока для открытых оболочек приводит к молекуле с симметрией C_{2v} ; энергия основного состояния $E_{C_{2v}}$ составляет 56,535 ат. ед. Расчет же с помощью волновой функции, составленной из многих детерминантов (использование многоконфигурационного метода ССП, о котором пойдет речь ниже), показывает, что молекула имеет симметрию D_{3h} ($E_{D_{3h}} = 56,595$ ат. ед.) с геометрическими параметрами, очень близкими к экспериментальным (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Длины связей в нитрат-радикале, Å [3.5]

	Расчет		Эксперимент
	ОХФ-ОО	многоконфигурационный метод ССП	
R_1	1,389	1,231	1,24
R_2	1,189	1,231	1,24

Это означает, что однодетерминантное приближение не в состоянии передать структуру нитрат-радикала, теряя правильную симметрию в процессе самосогласования.

3.3. УЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В ОРБИТАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ

Мы убедились, что из-за игнорирования корреляции электронов метод ХФ не всегда позволяет точно рассчитать пространственную ядерную конфигурацию и электронную структуру молекул. Например, погрешность

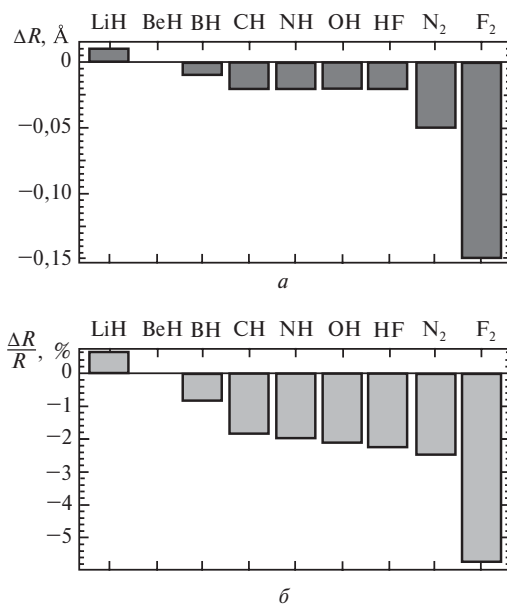


Рис. 3.5. Абсолютные (а) и относительные (б) погрешности определения межъядерных расстояний в некоторых двухатомных молекулах при игнорировании корреляции электронов [3.6]. Воспроизводится с разрешения из [3.6]

определения межъядерных расстояний даже для простых двухатомных молекул может достигать 0,15 Å, что приводит к неприемлемой погрешности в ~5 % (рис. 3.5). Кроме того, этот метод, как правило, дает неверные энергии диссоциации молекулы («диссоциационная катастрофа»). Например, для молекулы Н₂ значение энергии диссоциации, полученное методом ОХФ, равно 3,63 эВ, тогда как экспериментальная величина составляет 4,75 эВ. При диссоциации молекула водорода, имеющая замкнутую электронную оболочку, распадается на отдельные атомы водорода, которые имеют по одному электрону (гомолитическая диссоциация), и их электронные оболочки незамкнуты: Н₂ → Н + Н. Однако при расчете методом ОХФ молекула Н₂ ведет себя так, как будто она имеет тенденцию диссоциировать на ионы Н₂ → Н⁺ + Н⁻, которые можно описать, вводя дважды занятые орбитали на ионе Н⁻. При этом величина энергии отталкивания электронов на этом ионе будет завышена и не будет зависеть от межъядерного расстояния, а значение энергии диссоциации окажется заниженным. Не удастся описать методом ОХФ и диссоциацию других молекул (рис. 3.6), а в случае молекулы F₂ энергия диссоциации оказывается даже отрицательной. В неограниченном методе Хартри—Фока такой проблемы нет, однако этот метод не обеспечивает чистого спинового состояния.

Причина этих недостатков заключается в том, что метод Хартри—Фока использует приближение независимых частиц и однодетерминантную волновую функцию, а межэлектронное взаимодействие учитывается в нем как сумма взаимодействий каждого электрона со средней элект-

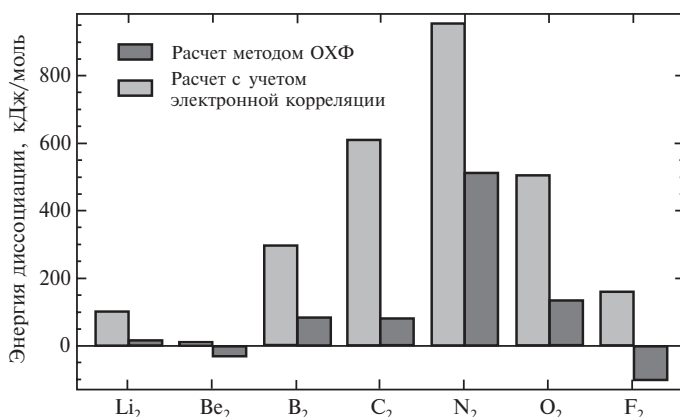


Рис. 3.6. Энергии диссоциации некоторых двухатомных молекул [3.6]. Воспроизводится с разрешения из [3.6]

ронной плотностью остальных электронов. В действительности, между всеми электронами существует мгновенное кулоновское отталкивание, то есть их движение коррелировано. Изменение энергии, вызванное этими мгновенными кулоновскими взаимодействиями, называется *энергией корреляции**:

$$E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} < 0. \quad (3.30)$$

Хотя разница в энергиях, рассчитанных с учетом и без учета корреляции, составляет около 1 %, она химически существенна.

Различают *динамическую корреляцию*, связанную с электронным движением и вносящую преобладающий вклад в энергию вблизи точки равновесия системы, и *статическую корреляцию*, обусловленную невозможностью учета в методе ХФ малых отличий в однодетерминантных волновых функциях, связанных с изменением молекулярной геометрии в ходе химических реакций, при электронных возбуждениях системы и т. д. Иногда говорят о «*правой—левой*» корреляции, имея в виду, что если двухцентровая химическая связь образуется парой электронов, описываемых одной и той же пространственной МО, то в тот момент, когда один из электронов находится вблизи ядра А («справа»), второй электрон с максимальной вероятностью можно найти около ядра В («слева»). Аналогично можно говорить о *радиальных* (то есть проявляющихся при удалении от ядра) и *угловых корреляциях*.

Чтобы точно учесть корреляцию электронов, необходимо явно ввести в волновую функцию зависимость энергии электронного отталкивания от расстояния между электронами ($r_i - r_j$), как поступил Хиллераас, рассматривая атом He (см. гл. 2). Но поскольку сделать это в общем случае невозможно (метод Хиллерааса применим лишь для гелиеподобных ато-

* Поскольку расчеты всегда проводятся с использованием одноэлектронных базисных функций, более корректно говорить о $E_{\text{кор}}$, относящейся именно к данному базису.

мов, таких как H^- , Li^+ , Be^{2+}), разработаны приближенные методы, позволяющие учесть электронную корреляцию и вычислить энергию молекулы более точно. Наиболее распространенными являются *метод конфигурационного взаимодействия, многоконфигурационный метод ССП, метод связанных кластеров, метод валентных схем и теория возмущений*, которые мы сейчас и рассмотрим.

3.3.1. Разложение по конфигурациям

Разложение N -электронной волновой функции молекулы по набору одностермодантных волновых функций, описывающих различные электронные конфигурации, является простым и естественным приемом учета электронной корреляции. Каждая электронная конфигурация отвечает вполне определенному набору орбиталей, и в процессе самосогласованного решения уравнений усредненное по конфигурациям межэлектронное взаимодействие охватывает различные варианты распределения электронов при различных расстояниях ($\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$) между ними.

В методе *конфигурационного взаимодействия* (КВ или CI — configuration interaction) многоэлектронная волновая функция раскладывается в ряд по детерминантам Слейтера Ψ_k , каждый из которых описывает систему в некотором электронном состоянии. Одно из этих состояний является основным и описывается методами ОХФ или НХФ. Остальные состояния описываются электронными конфигурациями, в которых последовательно учтены возможные переходы электронов с занятых МО на различные незанятые (виртуальные) орбитали. Это означает, что каждый такой детерминант строится из спин-орбиталей, отвечающих основному ($\Psi_0 = \Psi_{\text{ХФ}}$) или одному из возбужденных одноэлектронных состояний молекулы (Ψ_k , $k \neq 0$). Соответственно, их классифицируют по числу МО, замещенных виртуальными орбиталями; говорят об одно-, двух-, трех-, ..., N -кратно замещенных детерминантах (рис. 3.7). Занятые и виртуальные МО в методе ХФ ортонормированы; соответственно, замещенные детерминанты ортогональны детерминанту основного состояния: $\int \Psi_0 \Psi_k d\mathbf{r} = \delta_{0k}$. Для систем с открытыми электронными оболочками многоэлектронная волновая функция раскладывается в ряд по линейным комбинациям детерминантов Слейтера, являющимся собственными функциями операторов S_z и S^2 и обеспечивающим чистоту спинового состояния, отвечающего многоэлектронной волновой функции.

Полная волновая КВ-функция, учитывающая все возможные электронные конфигурации, имеет вид

$$\Psi_{\text{КВ}} = a_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k \quad (3.31)$$

и находится с помощью вариационного принципа. При этом спин-орбитали в каждом слейтеровском детерминанте Ψ_k остаются неизменными (их предварительно рассчитывают методом ХФ), а варьируются только

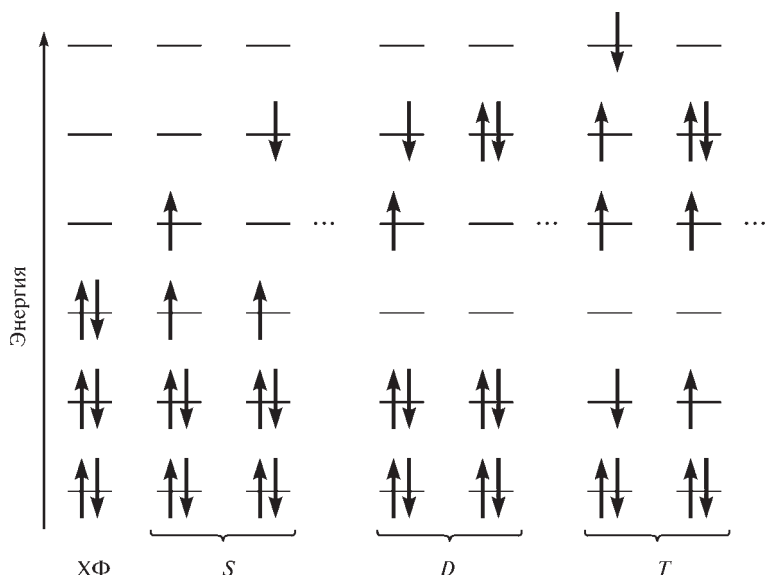


Рис. 3.7. Схема, иллюстрирующая формирование замещенных электронных конфигураций путем перемещения в детерминантах Слейтера электронов с МО, занятых в методе Хартри—Фока, на виртуальные МО. ХФ обозначает электронную конфигурацию, полученную методом Хартри—Фока, буквами *S*, *D* и *T* обозначены однократно, двукратно и трехкратно замещенные конфигурации соответственно

коэффициенты a_k . Среднее значение энергии, вычисленное с волновой функцией (3.31), определяется соотношением

$$\begin{aligned}
 E_{\text{КВ}} &= \left\langle \left(a_0 \Psi_0 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l \Psi_l \right) \middle| H \middle| \left(a_0 \Psi_0 + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k \right) \right\rangle = \\
 &= a_0^2 \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \left\langle \sum_{l=1}^{\infty} a_l \Psi_l \middle| H \middle| \sum_{k=1}^{\infty} a_k \Psi_k \right\rangle \approx E_{\text{ХФ}} + \Delta E.
 \end{aligned}
 \tag{3.32}$$

Здесь $E_{\text{ХФ}} \approx a_0^2 \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$. Поскольку коэффициент a_0 близок к единице, то отрицательная добавка к хартри-фоковской энергии ΔE и есть энергия корреляции $E_{\text{корр}}$ из выражения (3.30).

При бесконечном числе конфигураций (что невозможно) метод КВ обеспечил бы, в принципе, точное решение электронного уравнения Шредингера в пределах базисного набора, который используется для аппроксимации орбиталей. На практике число детерминантов определяется числом электронов в рассматриваемой системе и числом вариантов их размещения на МО; при их полном учете говорят о *полном методе* КВ (или full CI). К тому же, число ненулевых матричных элементов точного гамильтониана $\langle \Psi_l | H | \Psi_k \rangle$ между конфигурациями Ψ_l и Ψ_k ограничено. Можно строго показать, что матричные элементы точного гамильтониана между основной Ψ_0 и однократно возбужденной Ψ_1 электронными configura-

циями равны нулю (*теорема Бриллюэна*). Кроме того, для детерминантов с тремя и более замещенными по отношению к Ψ_0 МО матричные элементы $\langle \Psi_0 | H | \Psi_k \rangle$ равны нулю (*правило Кондона—Слейтера для вычисления матричных элементов*). Поэтому даже для приближенной волновой функции только двукратно замещенные детерминанты будут давать существенный вклад в энергию ΔE в выражении (3.32). Заметим, что однократно замещенные детерминанты будут взаимодействовать с двукратно замещенными, а следовательно, они тоже повлияют на величину ΔE . Исходя из этого в волновую КВ-функцию включают, как правило, однократно- и двукратно возбужденные электронные конфигурации, что определяет число детерминантов в многоэлектронной волновой функции (3.31) (рис. 3.8). В то же время для молекул, состоящих более чем из 10 атомов, это позволяет учесть около 90 % корреляционной энергии и понизить тем самым энергию системы на 2—3 эВ; этого, в частности, достаточно, чтобы качественно правильно описать диссоциацию молекулы F_2 . Такое приближение в литературе сокращенно обозначается CISD (configuration interaction singles and doubles).

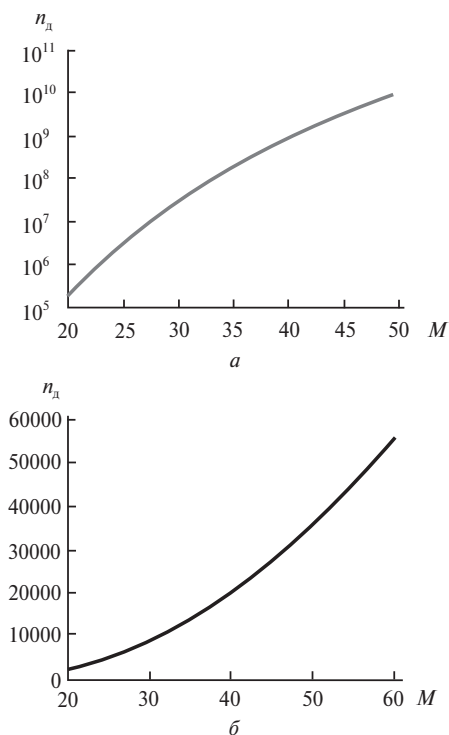


Рис. 3.8. Зависимость числа детерминантов $n_d = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ от числа базисных

функций M , аппроксимирующих орбитали молекул воды:

a — при расчете молекулы полным методом конфигурационного взаимодействия (N — число электронов в молекуле); b — при включении в расчет только одно- и двукратно возбужденных конфигураций (метод CISD)

Следующий уровень повышения точности расчета связан с включением в многоэлектронную волновую функцию трех- (Т) и четырехкратно (Q) замещенных детерминантов; эти методы обозначают как CISDT и CISDTQ соответственно. К сожалению, объем вычислительной работы при этом сильно возрастает, а значит, размер молекул, для которых эти методы применимы на практике, ограничен.

Все «усеченные» варианты метода CI применимы к описанию небольших молекул в электронно-возбужденных состояниях, молекул с открытыми оболочками, диссоциирующих молекул, фотохимических реакций. Однако метод CI не слишком удобен. Сходимость разложения энергии (3.32) низкая; число однократно замещенных конфигураций пропорционально $M_{\text{зан}} \times M_{\text{своб}}$, а двукратно замещенных — пропорционально $(M_{\text{зан}})^2 \times (M_{\text{своб}})^2$, где $M_{\text{зан}}$ и $M_{\text{своб}}$ — число занятых и свободных МО соответственно. Поэтому уже для небольших молекул приходится включать в расчет 10^6 – 10^{12} конфигураций, каждая из которых дает вклад в энергию основного состояния лишь около 10^{-3} эВ; число подлежащих вычислению матричных элементов гамильтониана между конфигурациями Ψ_0 и Ψ_k также велико (см. рис. 3.8). Кроме этого, расчет «усеченным» методом CI энергии двух молекул, удаленных друг от друга на расстояние нескольких десятков ангстрем, дает результаты, отличные от суммы энергий свободных молекул из-за различий в выборе возбужденных конфигураций фрагментов. Говорят, что нарушается свойство размерной согласованности, присущее методу ХФ и полному методу КВ, когда учитываются все возможные электронные конфигурации. Этот недостаток скорректирован в квадратичном методе КВ (QCISD). На расстояниях ~ 5 Å не соблюдается также пропорциональность между энергией системы и энергиями составляющих ее подсистем (size extensivity). Из-за этих недостатков расчеты энергии межмолекулярного взаимодействия и энергии диссоциации молекул методом CI недостаточно точны.

Многоконфигурационным методом самосогласованного поля (МК ССП), или *multi-configuration self-consistent field* (MCSCF), называется вариационный подход, в котором в последовательных циклах самосогласованно оптимизируются как хартри-фоковские МО в детерминантах, так и коэффициенты a_k в (3.31). При этом, если оптимизируются все орбитали во всех электронных конфигурациях без ограничения (не считая ограничений, диктуемых симметрией молекулы), метод называется *полным* МК ССП. Однако можно уменьшить число электронных конфигураций и включить в расчет лишь те из них, которые дают наиболее заметный относительный вклад в энергию. Понятно, что отбор конфигураций может быть сделан различными способами; наиболее популярен *ССП-метод полного активного пространства орбиталей* (*complete active space self-consistent field* — CASSCF). В этом методе среди всех МО, формирующих электронные конфигурации, выделяют активные, в качестве которых выступают некоторые высшие занятые и низшие свободные МО, полученные методом ОХФ (рис. 3.9). Активные МО ищут полным методом КВ с оптимизацией орбиталей. Низколежащие МО, такие как МО атомных остовов, практически не возмущаемые соседними атомами при образовании химической связи и полностью занятые электронами, а также



Рис. 3.9. Схема разделения пространства орбиталей на активную и неактивную части

соображений. Такая процедура отнюдь не является рутинной: иногда выбор конкретного вида волновой функции превращается в отдельную задачу, что ограничивает общность ССП-подхода, основанного на многоконфигурационном методе.

Активные орбитали могут входить в разные детерминанты с разными электронными заселенностями, равными 0, 1 или 2. Из-за этого нельзя приписать MCSCF-МО определенные энергии; можно лишь говорить об эффективных электронных заселенностях этих орбиталей, которые определяются как взвешенное среднее по детерминантам, включающим эти МО.

Все перечисленные методы используют в качестве исходной электронную конфигурацию, отвечающую хартри-фоковскому детерминанту. Можно заменить ее многодетерминантной волновой функцией, полученной методами CI или MCSCF (*multi-reference configuration interaction* — MRCI). В этом случае на уровне CISD в каждом из детерминантов, входящих в волновую функцию, будут одновременно учитываться одно- и двукратные электронные возбуждения. Это позволяет получить весьма точную многоэлектронную волновую функцию, но объем расчетов при этом стремительно возрастает.

высоколежащие виртуальные МО считаются неактивными; в качестве этих орбиталей используются хартри-фоковские МО. Такой подход не обеспечивает точных абсолютных значений энергии, но хорошо передает относительные изменения энергии из-за изменений в системе, например, при диссоциации молекул. К сожалению, универсального способа формирования активного пространства функций не существует и это приходится делать вручную.

Чтобы уменьшить размер уравнений, возникающих в методе CASSCF, активное пространство МО разбивают на области, в пределах которых накладывают дополнительные ограничения (*ССП-метод ограниченного активного пространства орбиталей*, или *restricted active space self-consistent field* — RASSCF). Например, в какой-то из областей ограничиваются учетом только однократно и двукратно возбужденных конфигураций, в другой области некоторые МО, например МО неактивных в данной системе неподделенных электронных пар, фиксируют на основании химических

Необходимо отметить, что словосочетание *конфигурационное взаимодействие*, попавшее в название рассматриваемого подхода по историческим причинам, может ввести в заблуждение. На самом деле никакого особого взаимодействия нет, а речь идет о методах расчета, в которых волновая функция молекулы представляется в виде разложения в ряд по детерминантам, описывающим различные электронные конфигурации. Поэтому более корректно было бы говорить не о конфигурационном взаимодействии, а о суперпозиции электронных конфигураций.

3.3.2. Теория возмущений

Теория возмущений является мощным инструментом при решении многих квантово-химических задач, в которых фигурируют разные по порядку величины. При этом основным приемом является решение в первую очередь более простой задачи, близкой к рассматриваемой, с последующей модификацией полученного решения (поправками).

Представим гамильтониан рассматриваемой системы H в виде суммы гамильтониана «невозмущенной» системы H_0 и гамильтониана малого возмущения H' :

$$H = H_0 + H'. \quad (3.33)$$

Тогда уравнение Шредингера системы имеет вид

$$H\Psi = (H_0 + H')\Psi = E\Psi. \quad (3.34)$$

Воспользуемся теорией возмущений Рэлея—Шредингера и предположим, что уравнение Шредингера для более простой системы с гамильтонианом H_0 решено, то есть известны все собственные функции $\Psi_m^{(0)}$ и собственные энергии $E_m^{(0)}$. Чтобы найти поправки, связанные с возмущением, представим многоэлектронную волновую функцию Ψ_m в виде разложения по ортонормированным невозмущенным функциям $\Psi_m^{(0)}$

$$\Psi_m = \sum_m c_m \Psi_m^{(0)} \quad (3.35)$$

и подставим (3.35) в (3.34):

$$\sum_m c_m (H_0 + H') \Psi_m^{(0)} = \sum_m c_m E \Psi_m^{(0)}. \quad (3.36)$$

Умножим обе части (3.36) слева на $\Psi_k^{(0)*}$ и проинтегрируем. С учетом ортонормировки функций $\Psi_m^{(0)}$ получим:

$$(E - E_k^{(0)})c_k = \sum_m c_m \int \Psi_k^{(0)*} H' \Psi_m^{(0)} dx. \quad (3.37)$$

Разложим теперь энергию E и коэффициенты c_m в ряды по малому возмущению:

$$\begin{aligned} E &= E_m^{(0)} + E_m^{(1)} + E_m^{(2)} \dots; \\ c_m &= c_m^{(0)} + c_m^{(1)} + c_m^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.38)$$

Величины с индексом (1) имеют первый порядок малости, то есть тот же, что и возмущение H' , с индексом (2) — второй порядок малости и т. д. Они рассматриваются как поправки к исходным величинам, обозначенным индексом (0).

Найдем поправки к n -му собственному значению и n -й собственной функции, для чего примем $c_n^{(0)} = 1$, $c_m^{(0)} = 0$ ($m \neq n$). Поправка первого порядка получается, если подставить $E = E_m^{(0)} + E_m^{(1)}$ и $c_m = c_m^{(0)} + c_m^{(1)}$ в (3.37). При $k = n$ имеем:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \int \Psi_n^{(0)*} H' \Psi_n^{(0)} dx, \quad (3.39)$$

то есть поправка первого порядка к энергии $E_m^{(0)}$ есть среднее значение оператора возмущения, вычисленное с невозмущенными волновыми функциями. При $k \neq n$

$$c_n^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (3.40)$$

Коэффициент $c_n^{(1)}$ должен быть выбран так, чтобы функция $\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \Psi_n^{(1)}$ была нормирована на единицу с точностью до членов первого порядка; для этого следует принять $c_n^{(1)} = 0$. Тогда поправка первого порядка к волновой функции $\Psi_n^{(0)}$ равна

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m > n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)}. \quad (3.41)$$

Из последнего выражения вытекает условие применимости теории возмущений:

$$|H'_{mn}| \ll |E_n^{(0)} - E_m^{(0)}|, \quad m > n. \quad (3.42)$$

Другими словами, величины матричных элементов возмущения должны быть намного меньше, чем разность энергий невозмущенных электронных уровней.

Аналогичным образом находят поправки второго порядка:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m > n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad (3.43)$$

$$\Psi_n^{(2)} = \sum_{m > n} \sum_{k > n} \left[\frac{H'_{mk} H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})} - \frac{H'_{mn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \Psi_m^{(0)}. \quad (3.44)$$

Поправка второго порядка к энергии основного состояния всегда отрицательна: $E_0^{(0)}$ отвечает наинижнему отрицательному значению энергии задачи с гамильтонианом H_0 , поэтому $E_n^{(0)} - E_m^{(0)} < 0$ ($m > n$) и, как следствие вариационного принципа, все члены в (3.44) отрицательны.

Приведенные результаты справедливы для дискретного спектра значений энергии при условии отсутствия вырожденных электронных состояний. При наличии вырождения следует применять несколько иную форму теории возмущений [3.7]. Результаты можно также обобщить на случай непрерывного спектра. В итоге, теория возмущений применима к широкому кругу задач, в том числе, — к описанию электронной корреляции в молекулах.

Рассмотрим как возмущение разницу между точным гамильтонианом системы H и гамильтонианом нулевого порядка H_0 , в качестве которого выберем оператор Фока F :

$$H' = H - F. \quad (3.45)$$

Вычисление среднего значения энергии для точного гамильтониана с волновой функцией вида (3.35) ведет к той же иерархии уравнений для волновой функции и энергии, что описана выше. Поправки к хартри-фоксовским величинам могут быть сделаны в любом порядке энергии и волновой функции, этот случай носит название *теории возмущений Мёллера—Плессета* (MP) [3.8]. Энергия $E = E_{\text{MP}}^{(0)}$, вычисленная исходя из того, что возмущение равно нулю, равна сумме энергий МО системы. Энергия с учетом поправки первого порядка (3.39) $E = E_{\text{MP}}^{(0)} + E_{\text{MP}}^{(1)}$ в точности равна энергии ХФ системы. Первая дающая вклад и учитывающая корреляцию электронов поправка к энергии ХФ имеет второй порядок малости; соответствующий уровень теории обозначается как MP2. При малом возмущении это приближение уже довольно надежно: оно обеспечивает размерное согласование, а по времени расчета τ сопоставимо с методом ХФ ($\sim M^5$; M — число базисных функций). Поэтому в методе MP2 удастся аппроксимировать МО довольно широким базисом, включающим поляризационные и диффузные функции (базис 6-31G* и шире — см. ниже). Более высокие уровни теории возмущений (MP3, MP4, ...) значительно увеличивают время расчета: $\tau \sim M^7$. Например, расчет энергии молекулы пентана C_5H_{12} в базисе 6-31G** (99 базисных функций) на уровне MP2 требует в 4 раза больше времени, чем расчет по методу ХФ, а MP4 требует уже в 90 раз больше времени.

Иногда применяют обозначение метода расчета по теории возмущений типа MP4SDT: оно включает не только указание на используемый уровень теории возмущений, но и указывает, какие возбужденные конфигурации включены в аппроксимацию волновой функции. Так, дополнение SDT указывает, что в волновую функцию включены однократно, двукратно и трехкратно возбужденные электронные конфигурации.

Теория возмущений Мёллера—Плессета не лишена недостатков. Она дает невариационное решение, а потому полученное значение $E_{\text{кор}}(\text{MP})$ может оказаться завышенным. Кроме того, сходимость MP-разложения может сильно меняться от молекулы к молекуле, поскольку относительная величина возмущения, определяемая, главным образом, немалым межэлектронным взаимодействием, зависит от рассматриваемой системы и используемого базисного набора [3.9].

3.3.3. Метод связанных кластеров

Существует метод учета электронной корреляции, построенный на разбиении молекулы на слабо взаимодействующие атомные фрагменты, или кластеры, который включает все электронные возбуждения заданного типа (S, D, T, Q, ...), учитываемые до очень высоких порядков возмущения. Он известен как *метод связанных кластеров*, или *method of coupled clusters* — CC [3.10—3.14]. Метод использует разложение волновой функции системы в виде

$$\Psi = \exp(T) \Psi_{\text{ХФ}} = \left(1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots\right) \Psi_{\text{ХФ}}, \quad (3.46)$$

где кластерный оператор T представляется суммой $T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$. Оператор T_1 при действии на хартри-фоковскую волновую функцию $\Psi_{\text{ХФ}}$ порождает все возможные однократные возбуждения, оператор T_2 — все возможные двукратные возбуждения за вычетом вкладов, обусловленных двумя однократными возбуждениями, оператор T_3 — все возможные трехкратные возбуждения за вычетом вкладов, обусловленных произведением одно- и двукратных, и т. д. Все эти операторы коммутируют между собой и, следовательно, порядок их действия на волновую функцию $\Psi_{\text{ХФ}}$ несущественен.

Ограничимся для простоты одно- и двукратными возбуждениями. Соответствующие операторы действуют на $\Psi_{\text{ХФ}}$ следующим образом:

$$T_1 \Psi_{\text{ХФ}} = \sum_i^{\text{зан}} \sum_a^{\text{своб}} t_i^a \Psi_i^a;$$

$$T_2 \Psi_{\text{ХФ}} = \sum_{i < j}^{\text{зан}} \sum_{a < b}^{\text{своб}} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}.$$

Индексы i и j нумеруют занятые спин-орбитали, а индексы a и b — свободные; Ψ_i^a обозначает детерминант, в котором электрон возбужден с i -й спин-орбитали на a -ую спин-орбиталь. Коэффициенты разложения t называют амплитудами; по смыслу они близки к коэффициентам a_k в выражении (3.31). Среднее значение энергии с учетом только указанных возбуждений равно

$$\begin{aligned} E_{\text{CC}} &= \left\langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2\right) \Psi_{\text{ХФ}} \right\rangle = \\ &= \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | \Psi_{\text{ХФ}} \rangle + \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | T_1 \Psi_{\text{ХФ}} \rangle + \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | T_2 \Psi_{\text{ХФ}} \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | T_1^2 \Psi_{\text{ХФ}} \rangle = \\ &= E_{\text{ХФ}} + \Delta E. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Здесь

$$\Delta E = \sum_i^{\text{зан}} \sum_a^{\text{своб}} t_i^a \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | \Psi_i^a \rangle + \sum_{i < j}^{\text{зан}} \sum_{a < b}^{\text{своб}} t_{ij}^a \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a \right) \langle \Psi_{\text{ХФ}} | H | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (3.48)$$

есть поправка к хартри-фоковской энергии, учитывающая корреляцию электронов. Величина ΔE зависит от того, как происходят возбуждения в пределах слабо связанных подсистем — порознь ($i \rightarrow a, j \rightarrow b$) или между ними ($i \rightarrow b, j \rightarrow a$), что определяет вид коэффициентов ($t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a$) в (3.48).

Такое приближение называется *схемой связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями* (coupled cluster singles and doubles — CCSD). Обычно используется несколько более сложные варианты метода, в которых частично учитываются трех- и четырехкратные возбуждения: они обозначаются как CCSD(T) и CCSD(TQ) соответственно [3.15]. Применяют также так называемый *квадратичный метод связанных кластеров* QCCSD [3.16], обеспечивающий пропорциональность между энергией системы и энергиями составляющих ее подсистем (size extensivity). Все разновидности метода связанных кластеров обеспечивают согласование решений по размеру.

Табл. 3.5 и рис. 3.10 позволяют сравнить производительность всех рассмотренных выше методов с точки зрения их зависимости от числа используемых базисных функций. В настоящее время целесообразными для рутинных практических целей с точки зрения затрат расчетного времени является метод Хартри—Фока (до 5000 базисных функций) и MP2 (до 1000 базисных функций). Расчеты более высокого уровня требуют уже значительно большего времени.

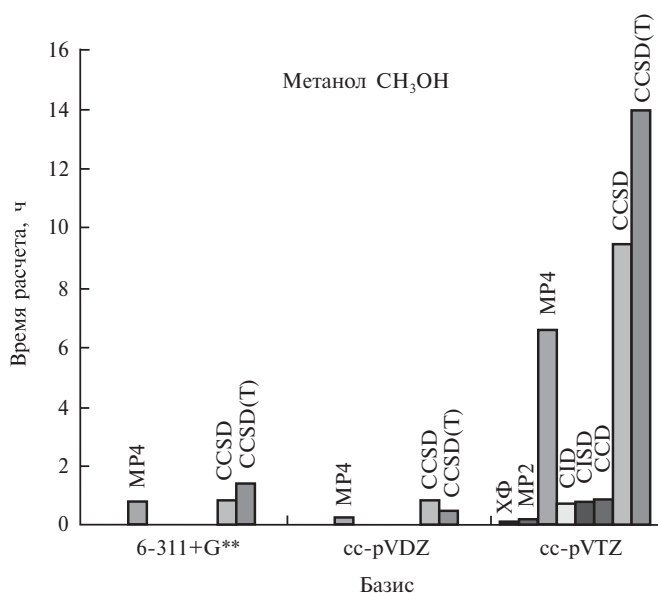


Рис. 3.10. Сравнение производительности разных расчетных методов: расчет молекулы метанола с использованием базисов различной широты. Воспроизводится с разрешения (источник: www.cfs.dl.ac.uk)

Таблица 3.5. Число базисных функций, используемых в различных методах расчета молекул [3.17]

Метод	Число базисных функций
ХФ	M^4
MP2	M^5
MP3, CISD, MP4SDQ, CCSD, QCISD	M^6
MP4, CCSD(T), QCISD(T)	M^7
MP5, CISDT, CCSDT	M^8
MP6	M^9
MP7, CISDTQ, CCSDTQ	M^{10}

3.3.4. Метод валентных схем

Выше мы рассматривали методы, основанные на орбитальных моделях, в которых детерминанты строятся из молекулярных спин-орбиталей. На другом принципе построен *метод валентных схем*, или *валентных связей* (valence bond — VB) — исторически первый квантово-химический вычислительный метод, в рамках которого Гайтлер и Лондон рассчитали в 1927 г. электронную структуру молекулы водорода [3.18]. Метод основан на предположении, что атомы в молекулах сохраняют во многом свою индивидуальность, а образование химической связи рассматривается как результат возмущения, приводящего к обмену электронами и их спариванию в соответствии с требованием принципа Паули. Поэтому многоэлектронная волновая функция Ψ строится как суперпозиция линейно независимых антисимметризованных произведений наборов атомных орбиталей:

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i^{\text{BC}}. \quad (3.49)$$

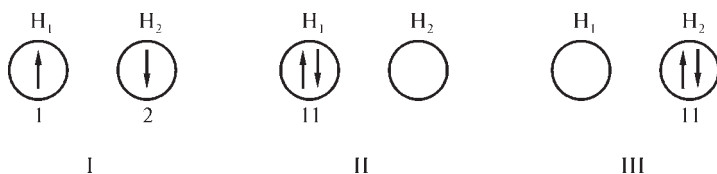
Функции Ψ_i^{BC} составляются из АО полного набора атомов, каждый из которых характеризуется определенной электронной конфигурацией: они называются *валентными структурами* (ВС). Их спиновые части выбираются таким образом, чтобы функции Ψ_i^{BC} были собственными функциями оператора S^2 . Параметры атомных орбиталей, входящих в ВС, и их веса c_i определяются с помощью вариационного принципа. Электронное строение и свойства системы, таким образом, представляются в методе валентных схем как среднее по различным ВС, число которых может быть очень велико. Иногда, впрочем, для хорошего описания достаточно нескольких ВС. На первых стадиях развития квантовой химии эта взвешенная суперпозиция валентных структур получила название *резонанс-*

ный гибрид; сами ВС называются *резонансными*. Разложение волновой функции на валентные структуры — не более чем математический прием: ни одна из резонансных структур по отдельности не отвечает реально существующему состоянию молекулы.

Рассмотрим, как строится волновая функция в методе валентных схем на примере молекулы водорода. Ограничимся случаем основного (синглетного) состояния H_2 , описывая его с помощью двух атомных спин-орбиталей $1s_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\alpha)$ и $1s_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\alpha)$ — по одной на каждом центре; $\sigma_i(\alpha)$ обозначает спиновую часть орбитали, $\alpha = \alpha, \beta$. Валентные структуры, отвечающие различным способам размещения двух электронов молекулы водорода на этих орбиталях, следующие:

$$\begin{aligned}\Psi_I &= N_I[1s_1(\mathbf{r}_1)1s_2(\mathbf{r}_2) + 1s_2(\mathbf{r}_1)1s_1(\mathbf{r}_2)][\sigma_1(\alpha)\sigma_2(\beta) - \sigma_2(\alpha)\sigma_1(\beta)]; \\ \Psi_{II} &= N_{II}[1s_1(\mathbf{r}_1)1s_1(\mathbf{r}_2)][\sigma_1(\alpha)\sigma_2(\beta) - \sigma_2(\alpha)\sigma_1(\beta)]; \\ \Psi_{III} &= N_{III}[1s_2(\mathbf{r}_1)1s_2(\mathbf{r}_2)][\sigma_1(\alpha)\sigma_2(\beta) - \sigma_2(\alpha)\sigma_1(\beta)],\end{aligned}\quad (3.50)$$

где N_I — нормировочные коэффициенты. Валентная структура Ψ_I отвечает случаю, когда вероятность найти один электрон вблизи ядра 1, а второй вблизи ядра 2 максимальна: электроны поровну распределены между двумя центрами, и это отвечает случаю ковалентной химической связи. Структуры Ψ_{II} и Ψ_{III} описывают случаи, когда электроны концентрируются только у одного центра, что характерно для ионной связи. Соответствующие валентные схемы показаны ниже:



Результирующая волновая функция системы имеет вид

$$\Psi = c_1\Psi_I + c_2\Psi_{II} + c_3\Psi_{III}. \quad (3.51)$$

Расчеты показывают, что коэффициент c_1 , дающий оценку вклада ковалентной ВС-структуры Ψ_I в волновую функцию равновесного состояния молекулы H_2 , приблизительно равен 0,9; он слабо меняется в зависимости от числа функций, аппроксимирующих орбитали. Соответственно, коэффициенты $c_1 = c_3 \approx 0,3$. Энергия диссоциации молекулы H_2 , вычисленная с волновой функцией (3.51), равна 96 ккал/моль; это еще далеко от экспериментального значения 104 ккал/моль, но намного лучше, чем хартри-фоксовский результат (85 ккал/моль). Лучшего согласия с экспериментом можно добиться, улучшая аппроксимацию орбиталей и варьируя их параметры.

Необходимо отметить, что Гайтлер и Лондон при расчете молекулы водорода учитывали только ковалентную структуру Ψ_I . Волновая функция вида (3.50)—(3.51) охватывает систему наиболее полно, учитывая, в частности, что электроны какое-то относительно короткое время ока-

зываются локализованными вблизи каждого из атомных центров. Это, конечно, не говорит о том, что химическая связь в молекуле водорода имеет ионную компоненту; как мы уже отмечали, не следует придавать физический смысл отдельным валентным структурам.

Метод валентных схем близок по духу к методу конфигурационного взаимодействия (см. разд. 3.3.1). Отличие состоит в том, что в методе валентных связей исходными «строительными блоками» многоэлектронных функций являются АО всех атомов, тогда как в КВ-методе — МО. То обстоятельство, что ВС строятся из АО, отвечающих определенным электронным конфигурациям атомов, привело вскоре после появления метода к понятию *валентного состояния атома*. Валентное состояние атома связывается с его определенной электронной конфигурацией, «подготовленной» для вступления атома в химическую связь в том или ином соединении с минимальным изменением энергии. При этом часть валентных электронов оказывается неспаренными, волновая функция атома не отвечает определенным значениям операторов L^2 , L_z , S^2 , S_z , а электронные заселенности орбиталей могут оказаться нецелочисленными. Кроме того, электронные конфигурации могут быть выбраны различными способами. Все это означает, что валентное состояние атома не есть стационарное или некоторое возбужденное состояние, а следовательно, оно не будет спектроскопически наблюдаемым. Поэтому использование понятия валентного состояния — лишь вспомогательный прием, иногда облегчающий описание процессов, происходящих в химических системах.

Метод ВС не обладает заметными преимуществами по сравнению с многоконфигурационным методом ССП, теорией возмущений или методом связанных кластеров. Однако он может способствовать лучшему пониманию природы химической связи в молекулах [3.19, 3.20]. Так, можно выделить следующие умозрительные стадии образования молекулы из свободных атомов (рис. 3.11):

- гибридизация атомов (взаимная ориентация, поляризация электронов и промотирование);
- перераспределение (делокализация) электронов, включая их межатомное смещение;
- взаимное проникновение (интерференция) орбиталей с последующим спариванием электронов в соответствии с принципом Паули.

Этим стадиям соответствует несколько валентных структур: $\Psi_{\text{ат}}^{\text{BC}}$ описывает совокупность сферических атомов, $\Psi_{\text{гибр}}^{\text{BC}}$ — набор атомов в валентных состояниях, $\Psi_{\text{делок}}^{\text{BC}}$ — набор атомов в валентных состояниях, существующих после делокализации электронов, но до связывания по спинам, $\Psi_{\text{мол}}^{\text{BC}}$ — электронное строение молекулы. Причем каждой из ВС отвечает свое распределение электронной плотности, получаемое из соответствующей волновой функции. На рис. 3.12 изображены карты, демонстрирующие разность между различными функциями электронной плотности для молекулы гидрида лития: они позволяют проследить изменения в электронных оболочках взаимодействующих атомов, образующих химическую связь.

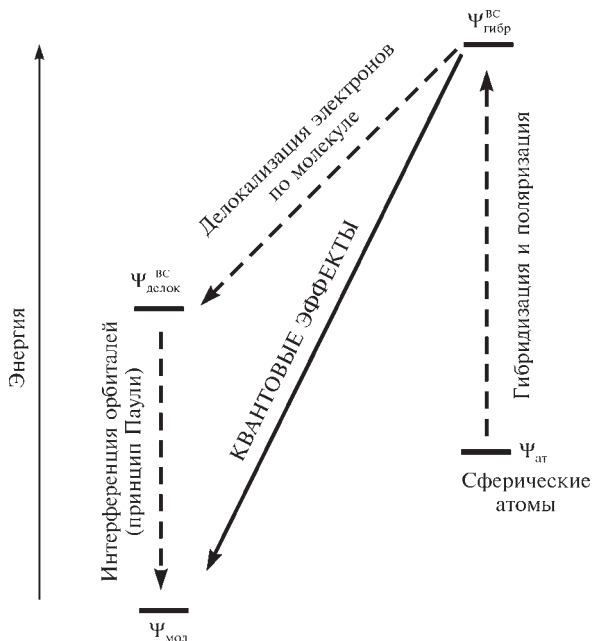


Рис. 3.11. Стадии образования молекулы из свободных атомов, представляемые в рамках метода валентных схем

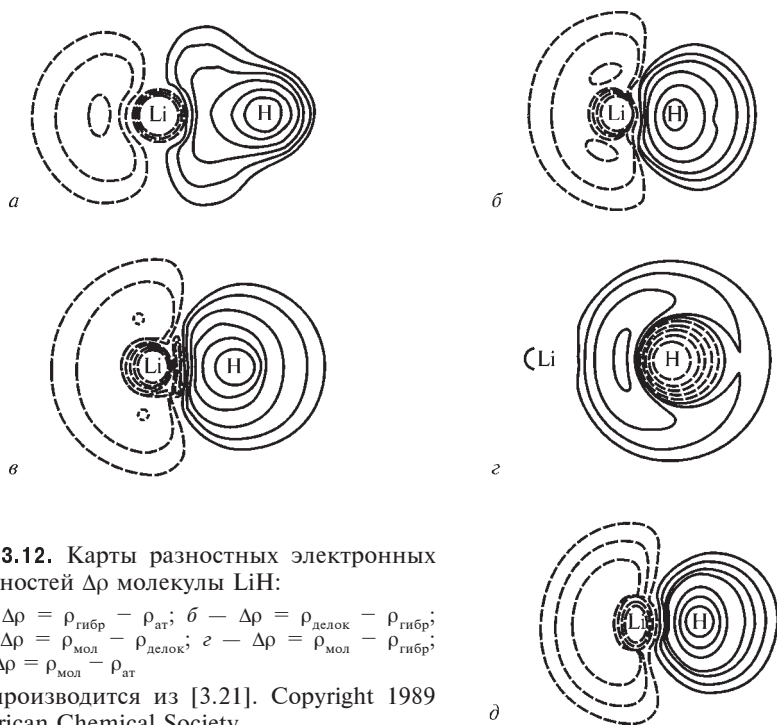


Рис. 3.12. Карты разностных электронных плотностей $\Delta\rho$ молекулы LiH:

$a - \Delta\rho = \rho_{\text{гибр}} - \rho_{\text{ат}}$; $б - \Delta\rho = \rho_{\text{делок}} - \rho_{\text{гибр}}$;
 $в - \Delta\rho = \rho_{\text{мол}} - \rho_{\text{делок}}$; $г - \Delta\rho = \rho_{\text{мол}} - \rho_{\text{гибр}}$;
 $д - \Delta\rho = \rho_{\text{мол}} - \rho_{\text{ат}}$

Воспроизводится из [3.21]. Copyright 1989 American Chemical Society

Эффект гибридизации (рис. 3.12, *а*) состоит в суперпозиции («смешивании») $2s$ - и $2p$ -АО атома Li и определяет его валентное состояние: гибридизация приводит к уменьшению электронной плотности позади ядра этого атома и к аккумуляции электронов в межъядерном пространстве с их одновременным смещением к атому H. Делокализация электронов (рис. 3.12, *б*) приводит к их аккумуляции вблизи атома H; одновременно электроны распределяются близ атома Li «диполеобразно», концентрируясь позади ядра. Интерференция орбиталей (рис. 3.12, *в*) проявляется в появлении неоднородного кольца электронной плотности, охватывающего положение атома H, при этом аккумуляция электронов имеет место в пространстве между ядрами. Суммарное действие квантовых эффектов делокализации и переноса электронов, интерференции орбиталей и проявления принципа Паули демонстрирует рис. 3.12, *г*. И, наконец, рис. 3.12, *д* показывает полный эффект перераспределения электронов при образовании молекулы LiH из атомов.

Хотя все рассмотренные стадии образования молекулы носят умозрительный характер и не могут быть зафиксированы экспериментально, проведенный анализ представляет процесс образования молекулы в виде нескольких действий, происходящих одновременно. Вывод, который можно из него сделать, заключается в том, что межатомное взаимодействие приводит к перераспределению электронов во всем пространстве молекулы, а не только вдоль межъядерных векторов. Причем квантово-механические эффекты делокализации электронов и интерференции орбиталей в одних частях молекулы усиливают, а в других — ослабляют друг друга.

3.4. МЕТОД КОНА—ШЭМА ДЛЯ МОЛЕКУЛ

Метод Кона—Шэма, основанный на теории функционала плотности (ТФП), был рассмотрен применительно к атомам в подразд. 2.6.2. ТФП связывает энергию и свойства любых электронно-ядерных систем — атомов, молекул и кристаллов — с электронной плотностью основного состояния $\rho(\mathbf{r})$ (2.65) и опирается на теорему Хоэнберга—Кона. Эта теорема утверждает, что энергия системы есть функционал электронной плотности (2.67), а точная электронная плотность основного состояния обеспечивает минимум энергии. Вид функционала (2.67) одинаков (универсален) для всех многоэлектронных систем, однако точные выражения для некоторых его составляющих неизвестны.

Электронная плотность описывает среднюю по системе плотность электронов и зависит только от пространственного положения рассматриваемой точки $\mathbf{r} = (x, y, z)$; важно, что функция $\rho(\mathbf{r})$ может быть измерена с помощью дифракции рентгеновских лучей [3.22]. Средние значения локальных одноэлектронных операторов (операторов величин, которые в каждой точке \mathbf{r} являются функцией ρ в этой точке и не зависят от значений ρ в других точках \mathbf{r}') описываются с помощью $\rho(\mathbf{r})$ посредством формулы (2.68). В противоположность этому, многоэлектронная волновая функция $\Psi(\{x\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$ зависит от координат и спинов каж-

дого из N электронов, то есть от $4N$ переменных в функциональном гильбертовом пространстве. Таким образом, волновая функция есть лишь математическая абстракция, с помощью которой можно вычислить средние значения одноэлектронных и двухэлектронных локальных и нелокальных операторов физических величин, используя соотношение (1.108).

Опираясь на идею Кона и Шэма (см. подразд. 2.6.2), выберем волновую функцию электронно-ядерной системы в виде детерминанта Слейтера и перепишем функционал электронной энергии системы (2.67) следующим образом:

$$E_{\text{кш}}[\rho] = T_{\text{кш}}[\rho] + \int V_{\text{я}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (3.52)$$

Первое слагаемое в (3.52) имеет вид

$$T_{\text{кш}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.53)$$

и включает орбитали Кона—Шэма ϕ_i , которые описывают состояния не-взаимодействующих электронов и дают электронную плотность основного состояния

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i [\phi_i(\mathbf{r})]^2,$$

совпадающую в каждой точке с $\rho_{\text{точн}}(\mathbf{r})$.

Второе слагаемое в (3.52) содержит электростатический потенциал ядер

$$V_{\text{я}}(\mathbf{r}) = \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|}, \quad (3.54)$$

с его помощью описывают притяжение электронов к ядрам системы.

Третье слагаемое в (3.52) описывает классическое кулоновское межэлектронное отталкивание $E_{\text{кул}}[\rho]$.

Обменно-корреляционная энергия электронов $E_{\text{xc}}[\rho]$ определяется в ТФП следующим образом:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T_{\text{точн}}[\rho] - T_{\text{кш}}[\rho] + E_{\text{я}}[\rho] - E_{\text{кул}}[\rho]), \quad (3.55)$$

где $E_{\text{я}}[\rho]$ есть полное межэлектронное взаимодействие. Обмен и корреляцию в ТФП разделяют: $E_{\text{xc}}[\rho] = E_{\text{x}}[\rho] + E_{\text{c}}[\rho]$, а энергию корреляции записывают как разность

$$E_{\text{c}}[\rho] = E[\rho] - E_{\text{кш,х}}[\rho]. \quad (3.56)$$

Здесь $E[\rho]$ — точная энергия системы, а $E_{\text{кш,х}}[\rho]$ — энергия, вычисленная согласно (3.52), но с учетом лишь обмена. Понятно, что $E_{\text{x}}[\rho] = E_{\text{xc}}[\rho] - E_{\text{c}}[\rho]$. Подчеркнем, что определения обменной и корреляционной энергий в теории функционала плотности и в орбитальных теориях не совпадают. Отметим также, что $E_{\text{x}}[\rho] \gg E_{\text{c}}[\rho]$: в зависимости от системы, величина $E_{\text{c}}[\rho]$ может составлять 10 — 10^4 ккал/моль, тогда как значение $E_{\text{x}}[\rho]$, по крайней мере, на порядок выше.

Минимизация функционала (3.52) относительно одноэлектронных функций ϕ_i при дополнительных условиях их ортонормировки (что эквивалентно требованию выполнения ограничений, вытекающих из принципа Паули) и постоянства числа электронов в системе дает одноэлектронные уравнения Кона—Шэма (КШ):

$$h_i^{\text{КШ}} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (3.57)$$

Эффективный одноэлектронный оператор Кона—Шэма

$$h_i^{\text{КШ}} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_a^K \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \mathcal{V}_{xc}(\mathbf{r}_i), \quad (3.58)$$

включающий обменно-корреляционный потенциал $\mathcal{V}_{xc} = \delta E_{xc}[\rho]/\delta \rho$, являющийся аналогом оператора Фока. Система уравнений (3.57) решается методом самосогласованного поля, начиная с некоторой начальной электронной плотности

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

и заменяет в ТФП одноэлектронные уравнения Хартри—Фока. Как и в методе ХФ, существуют *ограниченный* и *неограниченный* (спин-поляризованный) методы Кона—Шэма.

Орбитали КШ $\phi_i(\mathbf{r})$ могут быть рассчитаны численно или с помощью некоторого базиса аналитических функций. По построению они относятся к основному электронному состоянию, и их физический смысл состоит в том, что, входя в соотношение типа (2.66), они воспроизводят электронную плотность. Однако поскольку асимптотическое поведение функций $\phi_i(\mathbf{r})$ совпадает с таковыми у орбиталей ХФ, орбитали КШ интенсивно используются во многих химических задачах [3.23—3.25].

Полная энергия системы в методе Кона—Шэма определяется так же, как и в методе независимых электронов Хартри, а именно как сумма энергий одноэлектронных состояний $\varepsilon_{i\text{КШ}} = \delta E[\rho]/\delta n_i$ (где n_i — электронная заселенность состояния i):

$$E = \sum_i \varepsilon_{i\text{КШ}}. \quad (3.59)$$

Мы видим, что все величины в уравнениях КШ (3.57) зависят от электронной плотности, а потенциал \mathcal{V}_{xc} является локальным, то есть зависит только от значения входящих в него величин в точке \mathbf{r} . В этом состоит его отличие от нелокального потенциала межэлектронного взаимодействия в методе Хартри—Фока, зависящего одновременно от значений волновых функций в точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' [см. (2.60) и (2.61)]. Если используется приближение МО ЛКАО, матричные элементы уравнений КШ включают пары АО $\phi_i(\mathbf{r})$ и $\phi_j(\mathbf{r})$ и имеют размерность $\sim M^2$, где M — число атомных спин-орбиталей. Напомним, что в методе Хартри—Фока кулоновские J_{ij} (2.60) и обменные интегралы K_{ij} (2.61) включают по две пары таких функций, а соответствующие матрицы имеют размерность $\sim M^4$, поэтому ХФ-расчеты требуют значительно большего времени.

Все приближения метода КШ связаны со способами аппроксимации обменно-корреляционного потенциала \mathcal{V}_{xc} . Рассмотрим основные подходы, используемые для этой цели [3.26—3.29].

Прежде всего отметим, что обменно-корреляционную энергию $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ можно переписать как сумму обменной и корреляционной энергий, приходящихся на один электрон, ϵ_x и ϵ_c соответственно:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.60)$$

Как мы увидим ниже, с помощью функций ϵ_x и ϵ_c удобно строить приближения для описания обмена и корреляции. Однако следует подчеркнуть, что представление (3.60) носит условный характер, поскольку физический смысл имеет только полная энергия $E_{xc}[\rho]$. Выделим теперь явно вклады от электронов с разными направлениями спинов:

$$E_x[\rho] = E_{x\uparrow}[\rho] + E_{x\downarrow}[\rho], \quad (3.61)$$

$$E_c[\rho] = E_{c\uparrow\uparrow}[\rho] + E_{c\downarrow\downarrow}[\rho] + E_{c\uparrow\downarrow}[\rho]. \quad (3.62)$$

Приведенные соотношения учитывают, что обменная энергия связана с электронами с параллельными спинами, тогда как энергия электронной кулоновской корреляции от спина не зависит. Для молекул с замкнутыми оболочками (синглетное состояние) $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, причем спиновые плотности равны: $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$.

Существенным элементом практически всех приближенных схем является локальное применение модели однородного невырожденного газа невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле ядер, и поправок к ней (*приближение локальной плотности — ПЛП*, или *local density approximation — LDA*). Плотность такого электронного газа $\bar{\rho}$ одинакова в любой точке системы, а волновые функции представляют собой бегущие волны. Принимают, что в каждой точке молекулы справедливы соотношения, полученные для однородного электронного газа, при условии, что электронная плотность газа в этой точке равна точной электронной плотности. Другими словами, для каждой точки \mathbf{r} в формулы, справедливые для однородного электронного газа, подставляют значение электронной плотности реальной системы в этой точке. Это можно сделать, если электронная плотность является медленно меняющейся функцией координат.

Выражение для обменной энергии в ПЛП-модели было получено Блохом и Дираком. В том случае, когда спиновые плотности неравны (*приближение локальной спиновой плотности — ПЛСП*, или *local spin density approximation — LSDA*), обменная энергия представляется как сумма вкладов от электронов, имеющих разные спины, в виде

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int (\rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3}) d\mathbf{r}; \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.63)$$

Для молекул с замкнутыми оболочками, учитывая, что

$$\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \frac{1}{2}\rho,$$

формула (3.63) сводится к соотношению

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} = \int \epsilon_x^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \epsilon_x^{\text{LDA}} = C_x \rho^{1/3}.$$

Обменно-корреляционный потенциал $\mathcal{V}_{xc} = \delta E_{xc}[\rho]/\delta \rho$, как и обменно-корреляционную энергию, можно разделить на обменную и корреляционную части: $\mathcal{V}_{xc} = \mathcal{V}_x + \mathcal{V}_c$. Обменные потенциалы для электронов со спином вверх и вниз аппроксимируются в LSDA выражениями

$$\mathcal{V}_{x\uparrow}(\mathbf{r}) = -6 \left[\left(\frac{3}{4} \pi \right) \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) \right]^{1/3} \quad \text{и} \quad \mathcal{V}_{x\downarrow}(\mathbf{r}) = -6 \left[\left(\frac{3}{4} \pi \right) \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \right]^{1/3}.$$

Иногда в эти формулы добавляют параметр α (см. подразд. 2.6.2), оптимизируя который можно повысить точность расчетов.

Для молекул с незамкнутыми оболочками разные спиновые плотности обычно не рассматривают явно, а вводят параметр спиновой поляризации

$$\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \quad (3.64)$$

с помощью которого плотность обменной энергии, приходящаяся на один электрон, в LSDA-приближении имеет вид

$$\epsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} \left[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} \right]. \quad (3.65)$$

Плотность корреляционной энергии, приходящуюся на один электрон $\epsilon_c[\rho]$, определить более сложно. Для этого проводят расчет численным квантовым методом Монте-Карло, а затем аппроксимируют результат аналитической формулой. Часто применяемая для описания плотности корреляционной энергии $\epsilon_c^{\text{LSDA}}[\rho]$ приближенная формула такого рода имеет следующий вид [3.30]:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{\text{LSDA}}[\rho] = & \quad (3.66) \\ = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctg \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctg \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Здесь $x = (r_s)^{1/2}$, $r_s = [(3/4\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$. Для молекул с закрытыми оболочками ($\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow}$)

$$A = 0,0621814; \quad x_0 = -0,409286; \quad b = 13,0720; \quad c = 42,7198,$$

тогда как в спин-поляризованном случае ($\rho_{\uparrow} \neq \rho_{\downarrow}$)

$$A = 0,0310907; \quad x_0 = -0,743294; \quad b = 20,1231; \quad c = 101,578.$$

Функционал (3.66), как это принято в ТФП, называется по первым буквам фамилий предложивших его авторов — *функционал VWN* [3.30]. Имеются и другие приближения для плотности корреляционной энергии в приближении LSDA, в том числе другие параметризации формулы (3.66).

Понятно, что модель однородного электронного газа не слишком приспособлена для описания реальных атомов, молекул и кристаллов, в которых распределение электронной плотности весьма неоднородно. Чтобы учесть неоднородность, можно, в принципе, использовать разложение энергии в ряд Тейлора относительно LSDA-энергий в каждой точке. Однако оказалось, что это разложение не обязательно сходится и даже ухудшает точность результатов расчета. Поэтому используют так называемое *обобщенное градиентное разложение плотности (generalized gradient approximation — GGA)*, применяя его локально в каждой точке молекулы. Общее выражение для обменно-корреляционной энергии в этом приближении можно записать следующим образом:

$$\varepsilon_i^{\text{GGA}}[\rho] = \varepsilon_i^{\text{LSDA}}[\rho] + \nabla \varepsilon_i(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, \dots), \quad i = x, c. \quad (3.67)$$

Единого и последовательного способа ввода поправки $\Delta \varepsilon_i$ не существует; предложены ее различные приближенные формы. В табл. 3.6 приведены формулы, представляющие наиболее часто применяемые функционалы для плотностей обменной и корреляционной энергии. Параметры всех этих моделей найдены стандартным образом, принятым в ТФП: проводился неэмпирический расчет атомов благородных элементов в орбитальном приближении с максимально полным учетом обмена и корреляции (например, методом связанных кластеров в широком базисе), затем выделялись члены, связанные с обменной и корреляционной энергиями, и под них «подгонялись» приближенные выражения для $\varepsilon_x[\rho]$ и $\varepsilon_c[\rho]$.

Отсутствие регулярного подхода к построению функционалов — недостаток ТФП. Можно, однако, сформулировать следующие требования, которым должны отвечать эти функционалы [3.36]:

- энергии $E_x[\rho]$ и $E_c[\rho]$ должны быть отрицательны;
 - $E_x[\rho] = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$, если $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$ (для одного электрона);
 - $E_c[\rho] = 0$, если $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1$;
 - $E_{xc}[\rho] \geq -D \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, $1,44 < D < 1,68$ (предел Либя—Оксфорда);
 - $E_{xc}[\rho] \rightarrow E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho]$ при $\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow} = \text{const}$.
- Для потенциалов эти требования следующие:
- $\mathcal{V}_x \rightarrow -\frac{1}{r}$ при $r \rightarrow \infty$;
 - значения \mathcal{V}_x и \mathcal{V}_c конечны на ядрах.

Кроме того, обменная и корреляционная плотности энергии должны подчиняться определенным правилам преобразования масштаба, следующим из теории [3.13, 3.14, 3.36]. При поиске новых функционалов стремятся удовлетворить максимальному числу этих требований.

Таблица 3.6. Некоторые функционалы плотности обменной и корреляционной энергий, часто применяемые в расчетах

Название функционала	Вид функционала	Источник
PW86	$\varepsilon_x^{\text{PW86}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15}, \quad x = \frac{ \nabla\rho }{\rho^{4/3}}$	[3.31]
B88	$\varepsilon_x^{\text{B88}} = \varepsilon_x^{\text{LSDA}} - \sum_{\text{spin}} \rho_{\uparrow}^{1/3} \frac{\beta X_{\uparrow}^2}{1 + 6bX_{\uparrow} \operatorname{arsh}(X_{\uparrow})}, \quad X_{\uparrow} = \frac{ \nabla\rho_{\uparrow} }{\rho_{\uparrow}^{4/3}}$ $\varepsilon_x^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{4/3}(r)$	[3.32]
PW91(x)	$\varepsilon_x^{\text{PW91}} = \varepsilon_x^{\text{LDA}} \frac{1 + a_1 x \operatorname{arsh}(xa_2) + [a_3 + a_4 \exp(-bx^2)]x^2}{1 + a_1 x \operatorname{arsh}(a_2x) + a_5 x^2}, \quad x = \frac{ \nabla\rho }{\rho^{4/3}}$	[3.33]
LYP	$\varepsilon_c^{\text{LYP}} = -a \frac{\gamma}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ 1 + 2b\rho^{-2/3} \exp(-c\rho^{-1/3}) \left[\frac{3}{10} (6\pi^2)^{2/3} (\rho_{\uparrow}^{8/3} + \rho_{\downarrow}^{8/3}) - \rho t_w + \frac{1}{9} (\rho_{\uparrow} t_w^{\uparrow} + \rho_{\downarrow} t_w^{\downarrow}) + \frac{1}{18} (\rho_{\uparrow} \nabla^2 \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \nabla^2 \rho_{\downarrow}) \right] \right\}$ $\gamma = 2 \left(1 - \frac{\rho_{\uparrow}^2 + \rho_{\downarrow}^2}{\rho^2} \right), \quad t_w^{\uparrow} = \frac{1}{8} \left(\frac{ \nabla\rho_{\uparrow} ^2}{\rho_{\uparrow}} - \nabla^2 \rho_{\uparrow} \right)$	[3.34]

PW91(c)	$\varepsilon_c^{\text{PW91}}[\rho] = \varepsilon_c^{\text{LSDA}} + H_0 + H_1$ $H_0 = \frac{\beta^2}{2\alpha} g^3 \ln \left(1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + At^4} \right), \quad A = \frac{2\alpha}{\beta} \left[\exp \left(-\frac{2\alpha}{g^3 \beta^2} \varepsilon_c^{\text{LSDA}} \right) - 1 \right]^{-1}$ $H_1 = \frac{16}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} [C_c(T_s) - 0,003521] g^3 t^2 \exp \left[-100 g^4 t^2 \left(\frac{k_s}{k_F} \right)^2 \right]$ $g = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right], \quad t = \frac{ \nabla \rho }{2gk_s \rho}, \quad k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}, \quad k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}$ $C_c(r_s) = 0,001667 + \frac{b_1 + b_2 r_s + b_3 r_s^2}{1 + b_4 r_s + b_5 r_s^2 + b_5 r_s^3}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\rho} \right)^{1/3}$	[3.33]
PBE96	$\varepsilon_c^{\text{PBE}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_c^{\text{LSDA}}(\mathbf{r}) + H(\mathbf{r})$ $H(\mathbf{r}) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2(\mathbf{r}) \left(\frac{1 + A(\mathbf{r}) t^2(\mathbf{r})}{1 + A(\mathbf{r}) t^2(\mathbf{r}) + A^2(\mathbf{r}) t^4(\mathbf{r})} \right) \right]$ $A(\mathbf{r}) = \frac{\beta}{\gamma \exp \left(-\frac{\varepsilon_c^{\text{LSDA}}(\mathbf{r})}{\gamma} \right) - 1}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{ \nabla \rho(\mathbf{r}) }{2k_s \rho(\mathbf{r})}, \quad k_s(\mathbf{r}) = 2 \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/6}$	[3.35]

Примечание. Индексами x и c обозначены функционалы обменной и корреляционной энергий соответственно. Буквами a , b , c , d и α , β , γ обозначены эмпирически подобранные параметры функционалов.

Функционалы энергии типа (3.67) были позднее усовершенствованы путем включения в них члена, связанного с кинетической энергией, который обеспечил равенство нулю плотности корреляционной энергии в областях молекулы, где плотность, в основном, определяется каким-либо одним электроном. Плотность кинетической энергии выражалась с помощью градиентного разложения с точностью до членов 2-го порядка:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3} + \frac{1}{72} \frac{[\nabla \rho(\mathbf{r})]^2}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{1}{6} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}).$$

Это приближение, получившее название мета-GGA (MGGA) [3.37, 3.38], записывают как

$$\varepsilon_i^{\text{MGGA}}[\rho] = \varepsilon_i^{\text{LSDA}}[\rho] \left\{ 1 + F_i(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, g) \right\}, \quad i = x, c. \quad (3.68)$$

Здесь

$$F_i(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho, g) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + x/\kappa}, \quad (3.69)$$

где x — сложная функция переменных ρ , $\nabla \rho$, $\nabla^2 \rho$ и g , представляемая по-разному в разных вариантах MGGA. Важным преимуществом MGGA-функционалов является тот факт, что они отвечают многим перечисленным выше требованиям, вытекающим из теории. В частности, соответствующие потенциалы конечны на ядрах для одноэлектронных плотностей и плавно переходят в LSDA-потенциалы для однородного электронного газа, в то время как такие популярные приближения, как BLYP и B3LYP (см. ниже), не обеспечивают этого требования.

Энергии атомизации* некоторых малых молекул, вычисленные методом Кона—Шэма с использованием различных функционалов, приведены в табл. 3.7. Видно, что MGGA-функционалы обеспечивают точность расчета энергии ~ 3 ккал/моль.

Наиболее точные и, одновременно, более сложные обменно-корреляционные функционалы связаны с использованием концепции адиабатического включения межэлектронного взаимодействия (концепции адиабатического связывания):

$$E_{xc}(\lambda) = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle d\lambda. \quad (3.70)$$

Оператор $V_{xc}(\lambda)$ описывает обмен и корреляцию в многоэлектронном гамильтониане $H = T + V_{\text{я}} + V_{\text{кул}}(\lambda) + V_{xc}(\lambda)$. При $\lambda = 0$ взаимодействие между электронами отсутствует (модель невзаимодействующих электронов) и проявляется только обмен, который можно аппроксимировать хартри-фоковским обменным интегралом, несмотря на то, что орбитали ХФ и орбитали КШ различаются. При увеличении λ до $\lambda = 1$ происходит постепенный переход к реальной системе (считается, что электронная плотность в процессе изменения λ остается постоянной).

* Энергия атомизации есть разность энергии молекулы и суммы энергий составляющих ее атомов.

Таблица 3.7. Энергии атомизации ΔE (ккал/моль) некоторых молекул, вычисленные методом Кона—Шэма 6-311G(fd, dp) с использованием различных функционалов, в сравнении с экспериментом. Воспроизводится из [3.39] с разрешения Copyright 1999 American Physical Society

Молекула	ΔE^{LSDA}	$\Delta E^{\text{GGA-PBE}}$	ΔE^{MGGA}	$\Delta E^{\text{ЭКСП}}$
H ₂	113,3	104,6	114,5	109,5
LiH	61,1	53,5	58,4	57,8
CH ₄	462,6	419,8	421,1	419,3
NH ₃	337,3	301,7	298,8	297,4
OH	124,2	109,8	107,8	106,4
H ₂ O	266,6	234,2	230,1	232,2
HF	162,3	142,0	138,7	140,8
Li ₂	23,8	19,9	22,5	24,4
LiF	156,1	138,6	128,0	138,9
Be ₂	12,8	9,8	4,5	3,0
C ₂ H ₂	460,3	414,9	401,2	405,4
C ₂ H ₄	632,7	571,5	561,5	562,6
HCN	360,8	326,1	311,8	311,9
CO	298,9	268,8	256,0	259,3
N ₂	266,9	243,2	229,2	228,5
NO	198,4	171,9	158,5	152,9
O ₂	174,9	143,7	131,4	120,5
F ₂	78,2	53,4	43,2	38,5
P ₂	143,3	121,1	117,8	117,3
Cl ₂	82,9	65,1	59,4	58,0
Средняя абсолютная погрешность	31,69	7,85	3,06	

Как мы видели выше, строгое описание энергии

$$E_{xc}(\lambda = 1) = \langle \Psi_{\lambda=1} | V_{xc}(\lambda = 1) | \Psi_{\lambda=1} \rangle$$

(ее точная зависимость от ЭП) отсутствует. Примем предположение, что E_{xc} линейно по λ и что справедливо соотношение

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} \langle \Psi_{\lambda=0} | V_{xc}(\lambda = 0) | \Psi_{\lambda=0} \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_{\lambda=1} | V_{xc}(\lambda = 1) | \Psi_{\lambda=1} \rangle. \quad (3.71)$$

Неизвестную часть энергии $E_{xc}(\lambda = 1)$ можно аппроксимировать в приближении локальной плотности. Тогда:

$$E_{xc} \approx \frac{1}{2} E_x^{\text{XФ}} + \frac{1}{2} (E_x^{\text{LSDA}} + E_c^{\text{LSDA}}). \quad (3.72)$$

Такие функционалы называются *гибридными*. Наиболее часто из них применяется обменно-корреляционный функционал B3LYP [3.40], в котором эмпирически «смешаны» различные способы описания обмена и корреляции:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = a E_x^{\text{LSDA}} + (1-a) E_x^{\text{XФ}} + b E_x^{\text{B88}} + (1-c) E_c^{\text{LSDA}} + c E_{xc}^{\text{LYP}}. \quad (3.73)$$

Название этого функционала связано с первыми буквами фамилий авторов, предложивших используемые здесь формулы для описания обмена и корреляции, а цифра 3 указывает, что обменная часть функционала состоит из трех членов. Коэффициенты a , b , c , равные 0,80, 0,72 и 0,81 соответственно, найдены подгонкой к 56 энергиям атомизации, 42 потенциалам ионизации, 8 значениям сродства к протону для широкого круга молекул, а также к энергиям атомов с $Z \leq 10$. В результате, метод Кона—Шэма с функционалом B3LYP (сокращенно — KS/B3LYP) позволяет вычислить энергию связи в молекулах среднего размера с точностью ~2—3 ккал/моль.

Сравнение расчетных данных по длинам связей металл—лиганд в разных классах соединений переходных металлов, полученных с использованием различных базисов, с экспериментальными значениями показано на рис. 3.13 (см. цв. вклейку). Можно убедиться в том, что метод ХФ и даже метод MP2 по точности определения межъядерных расстояний уступают методам теории функционала плотности, включая такой ее простой вариант как LSDA.

Анализ приведенных на рис. 3.14 расчетных данных по электронным плотностям двухатомных молекул позволяет сравнить метод Кона—Шэма с использованием разных функционалов с методом QCISD. GGA-методы ТФП переоценивают величину ЭП на ядрах в молекуле N_2 и недооценивают ее в молекулах O_2 и F_2 . В центрах межъядерных расстояний согласие данных разных методов весьма впечатляющее.

Итак, волновая функция в методе Кона—Шэма аппроксимируется единственным детерминантом Слейтера, а кинетическая энергия (3.53) записывается в предположении, что электроны не взаимодействуют. В этом отношении метод Кона—Шэма напоминает метод Хартри—Фока, уравнения которого получают из первых принципов на основании физических обоснованных приближений. С другой стороны, функционалы, описывающие обмен и корреляцию, часто содержат подгоночные параметры. Поэтому, строго говоря, метод КШ не является неэмпирическим методом квантовой химии. В то же время, он допускает последовательные модификации за счет использования все более точных функционалов энергии, основанных на последовательной теории, как это имеет место в неэмпирической квантовой химии.

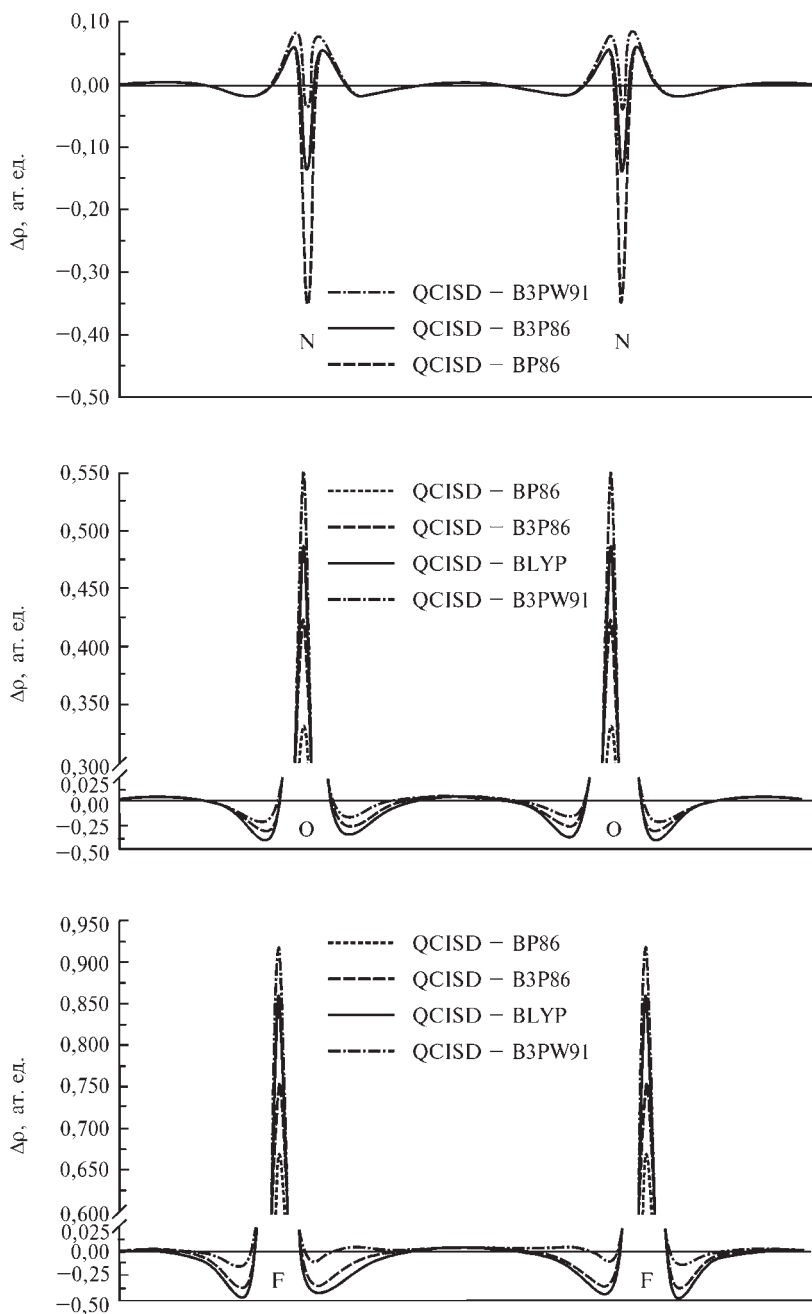


Рис. 3.14. Сравнение электронных плотностей молекул N_2 , O_2 и F_2 , вычисленных методом Кона—Шэма с использованием функционалов BP86, B3P86, BLYP и B3PW91 и методом QCISD (во всех случаях использовался базис pVTZ). Воспроизводится с разрешения из [3.41]. Copyright 1996 American Chemical Society

Суммируя материал, изложенный в данном разделе, можно расположить все рассмотренные выше методы в следующем порядке повышения точности расчета энергии:

$$\begin{aligned} \text{ХФ} < \text{MP2} \approx \text{VB} \approx \text{KS/B3LYP} < \text{MP4} \leq \text{CISD} < \text{MP4SDQ} \approx \\ \approx \text{QCISD} \approx \text{CCSD} < \text{MP4} < \text{QCISD(T)} \approx \text{CCSD(T)}. \end{aligned}$$

Расчет на уровне теории CCSD(T) обеспечивает точность расчета полной энергии 1—2 ккал/моль и лучше. Таким образом, современная вычислительная квантовая химия позволяет проводить расчеты энергетических характеристик молекул с химической точностью. Мы вернемся к вопросу точности расчетных методов ниже.

Имея в руках такой набор мощных расчетных методов, можно глубже проникнуть в природу электронных эффектов в молекулах. Продемонстрируем это, воспользовавшись понятием обменно-корреляционной дырки. Как показано в подразд. 2.6.1, дырка Ферми описывает уменьшение вероятности нахождение электрона с заданным спином относительно другого электрона с таким же спином, помещенного в заданное положение (опорного электрона). Другими словами, она характеризует степень локализации в пространстве электрона с заданным направлением спина. В однодетерминантном приближении (метод Хартри—Фока) эта функция для спина «вверх» $h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ определяется соотношением (2.64). В общем случае, рассматривая не только обмен, но и кулоновскую корреляцию электронов, необходимо рассмотреть зависящую от многоэлектронной волновой функции $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$ парную плотность [3.42] — плотность вероятности одновременного нахождения одного электрона в точке \mathbf{r}_1 , а другого — в точке \mathbf{r}_2 :

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ = N(N-1) \int \dots \int \dots \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) d\mathbf{r}_3 ds_3 d\mathbf{r}_4 ds_4 \dots \end{aligned} \quad (3.74)$$

Именно эта функция определяет полную энергию межэлектронного взаимодействия

$$E_s[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3.75)$$

а также плотность вероятности $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/\rho(\mathbf{r}_1)$ нахождения электрона в точке \mathbf{r}_2 при условии, что второй (опорный) электрон находится в \mathbf{r}_1 . Разность между этой функцией и плотностью вероятности нахождения электрона в точке \mathbf{r}_2 $\rho(\mathbf{r}_2)$ называется *обменно-корреляционной дыркой*:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} - \rho(\mathbf{r}_2). \quad (3.76)$$

Функция $h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ определяет обменно-корреляционную энергию, являющуюся неотъемлемой частью межэлектронного взаимодействия:

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.77)$$

Эта функция обладает следующими свойствами:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \leq 0; \quad \int h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (3.78)$$

Аналогично (3.60), представим обменно-корреляционную дырку в виде суммы обменной и кулоновской частей:

$$h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (3.79)$$

Таким образом, уже знакомая нам обменная дырка есть лишь часть обменно-корреляционной дырки $h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, более полно описывающей электронное взаимодействие.

Кулоновская корреляционная дырка описывает плотность вероятности нахождения вблизи опорного электрона любого другого электрона, независимо от его спина. Отметим, что интеграл от кулоновской дырки по всему пространству равен нулю:

$$\int h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0.$$

Рассмотрим, как выглядят плотности обменной и корреляционной дырок на примере гомоядерной молекулы N_2 . На рис. 3.15, а показана плотность функции $h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, рассчитанная из хартри-фоковских волновых функций, при опорном электроном, расположенном в центре расстояния между ядрами (слева) и в положении одного из ядер (справа). В первом случае плотность дырки Ферми симметрично распределена между ядрами, а во втором — хорошо локализована в малой области вокруг ядра, куда помещен опорный электрон. В этих областях вероятность найти электрон с таким же направлением спина, как у опорного, понижена.

На рис. 3.15, б представлена плотность кулоновской корреляционной дырки, рассчитанная как разность между обменно-корреляционной дыркой, вычисленной методом CISD, и хартри-фоковской дыркой Ферми: $h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = h_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - h_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Распределение $h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ показывает, что кулоновская корреляция увеличивает плотность обменно-корреляционной дырки вокруг положения опорного электрона. Это согласуется с тем фактом, что вероятность нахождения двух электронов с любым спином поблизости друг от друга при сближении электронов уменьшается. Напомним, что рассматриваемые функции плотности отрицательны в каждой точке пространства, и дырку h_c следует рассматривать относительно дырки h_x .

Поскольку интеграл от кулоновской дырки по всему пространству равен нулю, области увеличения плотности функции $h_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ всегда ком-

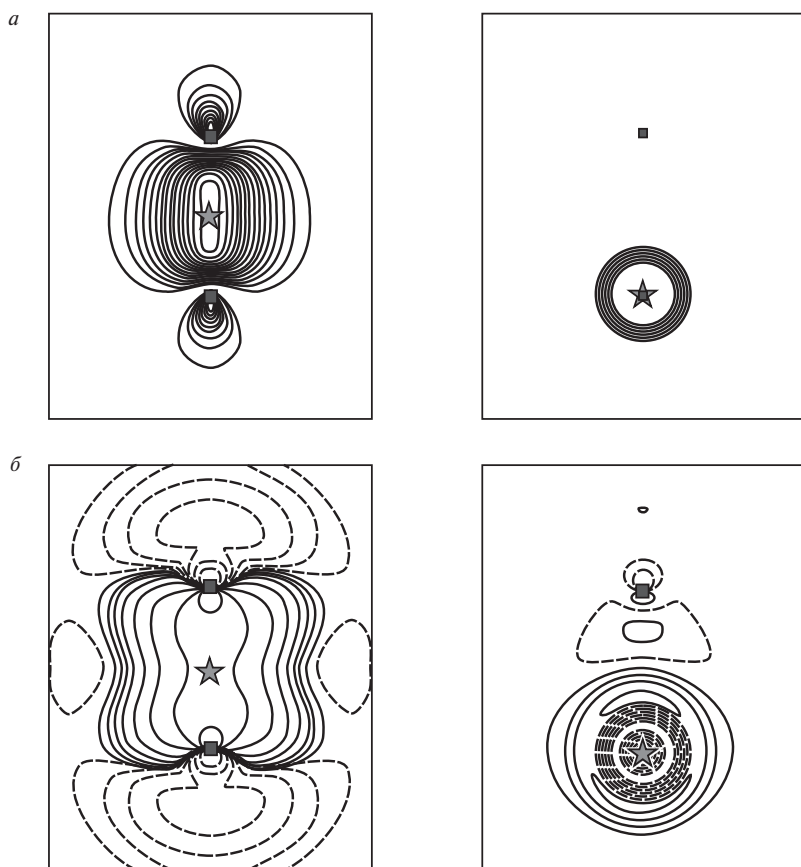


Рис. 3.15. Плотности обменной (*a*) и корреляционной (*б*) дырок в молекуле N_2 . Звездочкой показано положение опорного электрона. Изолинии на *a* проведены с интервалом 0,05 ат. ед., а на *б* — с интервалом $0,001 \cdot 2^n$ ат. ед. ($n = 1, 2, \dots$). Непрерывные линии соединяют точки с отрицательными значениями функций. Воспроизводится из [3.43] с разрешения John Wiley&Sons, Inc.

пенсируются областями ее уменьшения. Размеры и формы этих областей зависят от положения опорного электрона и от степени локализации дырки Ферми в каждой опорной точке. Это обстоятельство проявляется в том, что, поместив опорный электрон в положение ядра N (рис. 3.15, *б* справа), с помощью корреляционной дырки можно явно выделить оболочечную электронную структуру атома N.

Укажем, что корреляция Ферми сама по себе не приводит к спариванию электронов; образование пар есть скорее результат того, что энергия кулоновского отталкивания электронов на малых расстояниях меньше, чем энергия, связанная с обменом электронов с одинаковыми спинами.

3.5. ИЕРАРХИЯ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

В принципе, приближенное решение электронного уравнения Шредингера для молекулы может быть получено методом Хартри—Фока, Кона—Шэма или одним из изложенных выше методов, учитывающих электронную корреляцию, лишь на основе физических законов и математических методов. Для этого необходимо знать только фундаментальные физические константы, число и сорт атомных ядер. Однако это слишком сложный путь для массовых расчетов, и на практике поступают иначе. Прежде всего, используя приближение Борна—Оппенгеймера, задают *приблизительную структуру молекулы в виде набора координат ядер*. Затем, как правило, прибегают к *приближению МО ЛКАО* и выбирают *аналитические функции*, которыми будут аппроксимироваться радиальные части спин-орбиталей. Эти функции называются *базисными* (или просто *базисом*). Этим исходная информация и ограничивается. Далее проводится последовательный самосогласованный квантово-химический расчет с вычислением всех необходимых интегралов; если возможно, учитывается симметрия молекулы, что ускоряет расчет. Такой способ вычисления МО называется *неэмпирическим*, или *ab initio* (от *лат.* — из первых принципов).

Степень строгости расчета и, соответственно, его сложности, может быть различной: в вычисления с разной степенью полноты можно включить детерминанты, отвечающие возбужденным электронным конфигурациям, а можно ограничиться однодетерминантным приближением. Число базисных функций, используемых в неэмпирическом расчете, также может быть различным и определяется целью расчета и производительностью доступных компьютерных ресурсов. Ясно, что чем более высокого уровня проводится расчет, тем более точные результаты могут быть получены с его помощью. Пропорционально уровню расчета растут и финансовые затраты.

В то же время, для многих целей в практике химических исследований достаточно ограничиться весьма умеренным уровнем расчета. Более того, в случаях, когда исследуются ряды соединений и важны лишь относительные, а не абсолютные значения энергии и других характеристик, можно не вычислять интегралы, возникающие в схеме расчета, а оценивать их значения на основании некоторой экспериментальной информации. При этом оказывается, что значительную часть интегралов, считая их малыми, можно приравнять нулю, соответствующим образом эффективно изменив величины параметров. Такие методы называются *полуэмпирическими*: расчет с их помощью значительно проще и быстрее неэмпирических методов; подчас он дает и лучшие результаты. Это достигается за счет удачной параметризации и одновременно выявляет основной недостаток полуэмпирических методов — плохую переносимость параметров от одного класса соединений к другому.

Иерархию существующих квантово-химических расчетных методов в обобщенной форме иллюстрирует рис. 3.16. Эти методы могут быть реализованы на практике с помощью большого количества квантово-химических программ, доступных для любого пользователя. Наиболее полное их собрание существует в фонде квантово-химических программ при университете штата Индиана (США); некоторые популярные программы охарактеризованы в Приложении 3. Исчерпывающий список программ может быть найден в Интернете по адресу www.ccl.net.

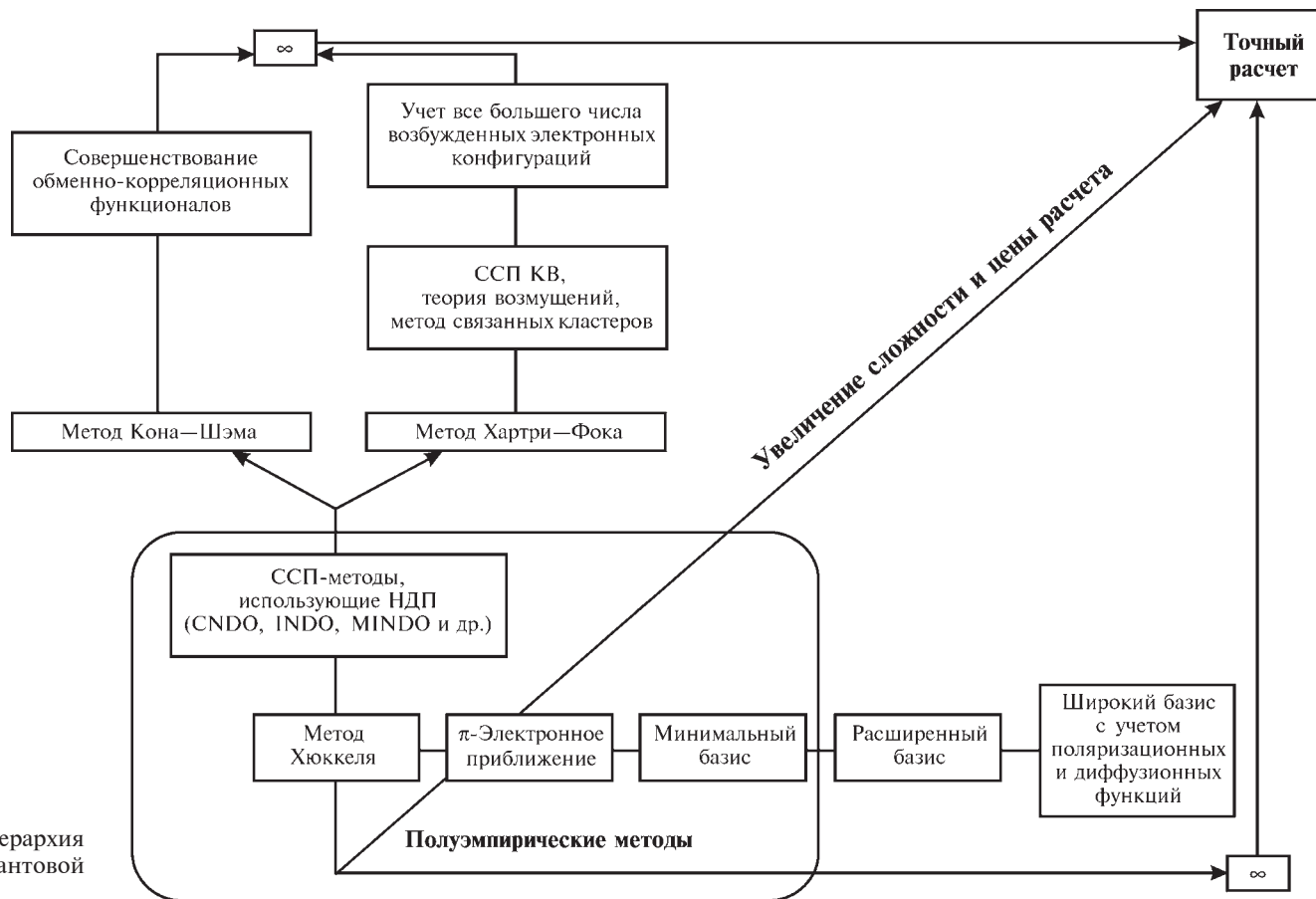


Рис. 3.16. Иерархия методов квантовой химии

3.6. НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Неэмпирический метод Хартри—Фока и его расширение за счет различных способов учета электронной корреляции, а также метод Кона—Шэма, реализованы в нескольких компьютерных программах, нашедших повсеместное распространение. Это, прежде всего, программы GAMESS, GAUSSIAN, CADPAC, CRYSTAL, HYPERCHEM, SPARTAN, ADF. Они ориентированы на работу как с мощными современными рабочими UNIX-станциями на различных платформах, так и с персональными компьютерами, работающими под управлением операционной системы WINDOWS. Для проведения расчета необходимо указать метод, задать координаты ядер молекулы и число электронов, а также выбрать базис, в котором будет произведен расчет. Последнее имеет важное значение: точность результатов, время, а также стоимость расчета зависят от выбранного базиса. Мы продемонстрируем это ниже.

3.6.1. Базисные функции для неэмпирических расчетов

3.6.1.1. Аналитические базисные функции

Приближение МО ЛКАО (3.22) состоит в аппроксимации МО суммой АО, центрированных на всех ядрах. АО есть решения уравнений Хартри—Фока для атома, то есть одноэлектронные атомные волновые функции, рассчитанные для среднего потенциала, созданного остальными ($N - 1$) электронами и ядром. Угловые части АО хорошо известны — это сферические гармоники $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ (см. разд. 1.5), а радиальные части АО обычно аппроксимируют с помощью аналитических функций, что позволяет значительно упростить и ускорить вычисления. Именно в этом смысле говорят об использовании того или иного базиса.

В принципе, в качестве базисных функций можно использовать любые функции, которые в достаточной степени охватывают все детали электронного распределения. С другой стороны, «правильные» атомные орбитали должны обладать рядом свойств и демонстрировать квантово-механически корректное поведение вблизи от ядер и вдали от них (см. разд. 1.5). Оптимальный выбор состоит в том, чтобы аналитическая функция была максимально близкой к радиальной составляющей точной АО атома водорода. Такие функции известны как *орбитали слейтеровского типа* — ОСТ (2.41):

$$R_{n,l}(\zeta, n^*, l; r) = N(n^*) r^{n^*-1} \exp(-\zeta r).$$

Аппроксимируя атомные орбитали большим числом ОСТ, можно достичь хорошего описания электронного распределения.

К сожалению, ОСТ не подходят для быстрого вычисления двух-, трех- и четырехцентровых кулоновских (3.26) и обменных (3.27) интегралов в методе Хартри—Фока—Рутана: расстояние r , которое служит аргументом во всех функциях, входящих в эти интегралы, выражается через декартовы координаты как $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, и точно разделить переменные

в аргументе такого вида не удастся. К счастью, вычисление этих интегралов весьма упрощается при использовании в качестве базисных функций *орбиталей гауссова типа* (ОГТ). В сферических координатах r , θ , φ ОГТ имеют вид

$$g(\alpha, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1} \exp(-\alpha r^2) Y_{l,m}(\theta, \varphi), \quad (3.80)$$

где N — нормировочный множитель; n , l , m — главное, орбитальное и магнитное квантовые числа соответственно. ОГТ отвечают потенциалу центрального поля вида

$$V(r) = 2\alpha^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}. \quad (3.81)$$

Этот потенциал заметно отличается от потенциала, которому отвечает ОСТ (2.43), поэтому радиальное поведение отдельных ОГТ вблизи и вдали от ядра отличается от поведения ОСТ (рис. 3.17), а тем более — от поведения точных волновых функций: ОГТ не удовлетворяют условию Като (1.152) и не спадают экспоненциально с расстоянием (1.153). Кроме того, центрированные в одной точке ОГТ с одинаковыми l , но разными n , не ортогональны. Впрочем, этот же недостаток присущ и ОСТ.

Однако все эти недостатки компенсируются тем, что функции ОГТ обладают следующим свойством: произведение двух гауссовых функций $\exp(-\alpha_1 r_A^2)$ и $\exp(-\alpha_2 r_B^2)$, центрированных в точках $\mathbf{A}(A_x, A_y, A_z)$ и $\mathbf{B}(B_x, B_y, B_z)$, есть гауссова функция, центрированная в точке

$$\mathbf{P} = (\alpha_1 \mathbf{A} + \alpha_2 \mathbf{B}) / (\alpha_1 + \alpha_2),$$

лежащей на линии АВ:

$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp\left(-\frac{\alpha_1 \alpha_2 r_{AB}^2}{\alpha_1 + \alpha_2}\right) \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2) r_P^2]. \quad (3.82)$$

Графическая иллюстрация этого свойства гауссовых функций показана на рис. 3.18. Важным следствием этого свойства является то, что функции, центрированные на разных атомах, можно заменить единственной

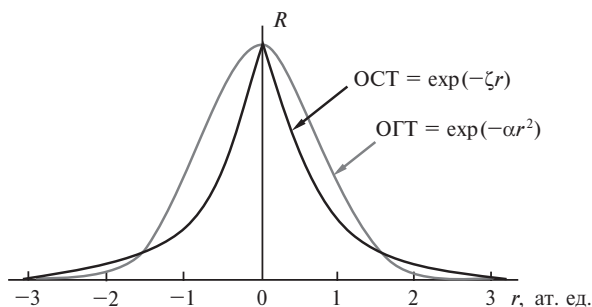


Рис. 3.17. Радиальная зависимость $R(r)$ орбиталей слейтеровского типа (ОСТ) и гауссовского типа (ОГТ): $\zeta = \alpha = 1$

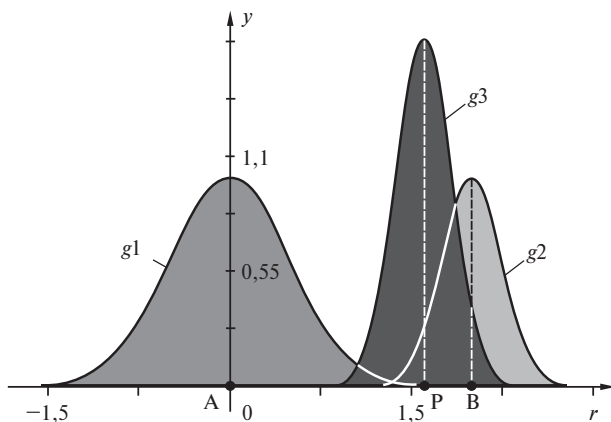


Рис. 3.18. Иллюстрация к формуле (3.82): произведение двух ненормированных гауссиан $g1 = \exp(-2x^2)$ с центром в точке А и $g2 = \exp[-8(x-2)^2]$ с центром в точке В есть третий гауссиан $g3 = \exp(-10x^2 + 32x - 32)$, центрированный в точке Р. Значение $g3$ умножено на 1000 для приведения в соответствие амплитуды гауссовой функции при изображении

эффективной одноцентральной ОГТ. Соответственно, вычисление двух-, трех- и четырехцентровых кулоновских и обменных интегралов существенно упрощается.

Особенно удобны в расчетах так называемые *декартовы ОГТ*, которые в координатах x, y, z имеют вид

$$G(\alpha, l, m, n; x, y, z) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{l+m+n} l! m! n!}{(2l)!(2m)!(2n)!} \right]^{1/2} \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)] x^l y^m z^n. \quad (3.83)$$

Числа n, l, m , входящие в декартовы ОГТ, не являются обычными квантовыми числами: их сумма $(n + l + m)$, аналогичная орбитальному квантовому числу для атомов, определяет вид угловой части ОГТ в декартовых координатах (табл. 3.8). Строго говоря, отдельные декартовы ОГТ даже не являются приближениями к АО: это лишь простые и удобные математические функции, ускоряющие вычисление интегралов; их обычно называют *гауссовыми примитивами*.

АО аппроксимируют линейной комбинацией ОГТ с различными экспоненциальными множителями α_i и весовыми коэффициентами c_i :

$$\chi = \sum_i c_i G_i.$$

Использование даже десяти гауссовых примитивов для аппроксимации АО позволяет вычислять интегралы намного быстрее, чем при использовании одной ОСТ. Поэтому на сегодняшний день в квантово-химических расчетах используются, как правило, базисные наборы, составлен-

ные из ОГТ. Чтобы обеспечить правильное поведение АО в непосредственной близости от ядра (например, при вычислении градиента электрического поля на ядре — важной характеристики методов ядерного квадрупольного резонанса и гамма-резонансной спектроскопии [3.44]), разложение радиальной функции по ОГТ можно дополнить ОСТ, имеющими радиальную зависимость типа $\exp(-\xi r)$.

Таблица 3.8. Основные декартовы гауссианы

Тип ОГТ	n	l	m	$m+l+n$	Вид ОГТ
$1s$	0	0	0	0	$N \exp(-\alpha r^2)$
$2p_x$	1	0	0	1	$N \exp(-\alpha r^2) x$
$2p_y$	0	1	0	1	$N \exp(-\alpha r^2) y$
$2p_z$	0	0	1	1	$N \exp(-\alpha r^2) z$
$3d_{xx}$	2	0	0	2	$N \exp(-\alpha r^2) x^2$
$3d_{xy}$	1	1	0	2	$N \exp(-\alpha r^2) xy$
$3d_{xz}$	1	0	1	2	$N \exp(-\alpha r^2) xz$
$3d_{yy}$	0	2	0	2	$N \exp(-\alpha r^2) y^2$
$3d_{yz}$	0	1	1	2	$N \exp(-\alpha r^2) yz$
$3d_{zz}$	0	0	2	2	$N \exp(-\alpha r^2) z^2$

Первоначально базисные наборы строились из ОГТ так, чтобы наилучшим образом описывать ОСТ. Сейчас базисы составляют из линейных комбинаций ОГТ, или, говоря иначе, из сгруппированных (их также называют *сжатыми*, *контрактированными*) орбиталей — СОГТ:

$$g_i = \sum_j a_{ij} G_j. \quad (3.84)$$

Это означает, что в качестве базисных функций используются не одна ОГТ G_j , а их линейные комбинации g_i с фиксированными коэффициентами a_{ij} и экспоненциальными множителями α_{ij} . В итоге АО принимают вид

$$\chi = \sum_i d_i g_i.$$

Отметим, что СОГТ часто даже не похожи на орбитали изолированных атомов.

Для указания степени контракции ОГТ используется запись типа

$$(11s6p3d2f1g/4s1p) \rightarrow [5s3p3d2f1g/2s1p].$$

Слева в круглых скобках записывают число примитивов до контракции: до косой черты для неводородного атома (имеются ввиду атомы от Li до F), после косой черты — для атома водорода. В квадратных скобках, соответственно, указаны числа СОГТ. Полное число исходных примитивов в приве-

денном примере равно $11 \cdot 1 + 6 \cdot 3 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 7 + 1 \cdot 9 = 67$, тогда как после сжатия число СОГТ составляет уже $5 \cdot 1 + 3 \cdot 3 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 7 + 1 \cdot 9 = 52$.

Контракция функций уменьшает время вычисления интегралов, которое в методе Хартри—Фока пропорционально четвертой степени числа базисных функций, а для более строгих методов — еще выше (см. табл. 3.5). Путь, которым получены СОГТ, зависит от их предполагаемого использования. Одни базисные наборы служат для определения геометрии и энергии молекул, вторые нацелены на расчет спектров, третьи хороши для анионов, четвертые — для катионов и нейтральных молекул и т. д. Соответственно одни базисные наборы оптимизируются в однодетерминантном приближении, тогда как другие построены с помощью корреляционных вычислений. Для некоторых задач, например, при анализе спектров ЯМР, необходимо хорошее представление низколежащих (внутренних) орбиталей, тогда как для анализа химической связи требуется тщательное описание распределения валентных электронов. Все это следует учитывать в реальных вычислениях, выбирая базис в соответствии с решаемой задачей.

3.6.1.2. Атомные базисные наборы

На первых порах сжатые орбитали гауссова типа (СОГТ) получали методом наименьших квадратов подгонкой под единственную ОСТ (2.41) с экспоненциальным фактором $\zeta = 1,0$. Затем экспоненциальный параметр α в ОГТ умножали на величину ζ^2 в соответствие с требованием теоремы преобразования масштаба радиальной функции [3.45]. Величины ζ для атомов определяли путем усреднения результатов минимизации энергий близких по строению молекул. Соответствующие базисы обозначаются STO- nG (n — число примитивов в СОГТ). Для базисных функций, описывающих орбитали с одинаковым главным квантовым числом, берутся одни и те же экспоненты гауссиан (например, и для $2s$ -, и для $2p$ -функций). На этой стадии и возникла терминология, в основном используемая для обозначения базисных наборов в настоящее время.

Минимальный атомный базисный набор включает только одну базисную функцию на каждую АО атомного остова, занятую парой электронов, и одну функцию на каждую валентную атомную орбиталь каждого атома в основном состоянии, в число которых входят все орбитали частично занятых внешних электронных подоболочек. Минимальный базисный набор для атома водорода состоит из одной функции (например, единственной СОГТ). Для всех элементов второго периода Периодической системы минимальный базис состоит из пяти функций и описывает АО s - и p -типов: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Для атомов от Na до Ag используют 9 функций, от K до Ca — 13 функций и т. д. Минимальный базисный набор называют также одноэкспоненциальным, или единичным зета-набором (сокращенно обозначается как SZ, где Z означает экспоненциальный множитель в ОСТ).

Расширенные атомные базисные наборы. Параметры СОГТ находят, добиваясь минимума энергии свободного атома или молекулы, содержа-

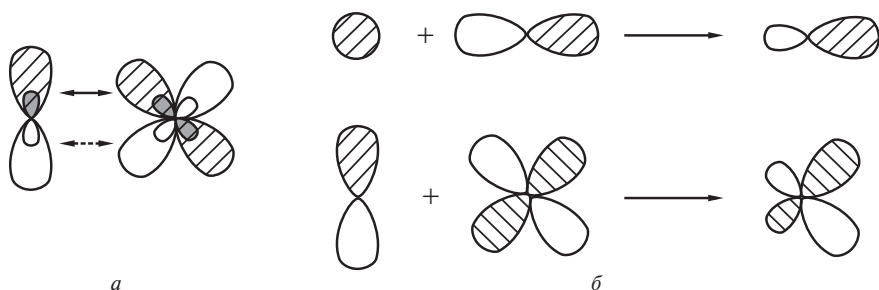


Рис. 3.19. Иллюстрация повышенной гибкости расширенных базисных наборов:

а — пример DZ-базиса, из которого видно, что более компактные части АО будут интерферировать как между собой, так и с более диффузными частями АО. В итоге использование DZ-базиса при описании взаимодействия двух атомов позволяет охватить изменения как во внутренней, так и во внешней частях валентных оболочек; *б* — применение поляризационных функций позволяет учесть смещение центра тяжести электронного заряда от ядра

шей этот атом. Чтобы обеспечить лучшее описание МО, каждую атомную орбиталь описывают большим числом базисных функций: двумя, тремя и более, каждая из которых имеет свои параметры и, соответственно, размер (рис. 3.19, *а*). Следуя Фудзинаге и Даннингу, различают двухэкспоненциальный (DZ), трехэкспоненциальный (TZ) базисы и т. д. Если расширение базиса применяется только к валентным орбиталям, базисы называются *валентно-расщепленными*.

Поляризационные и диффузные функции. При описании химической связи наборы СОГТ, полученные расчетом отдельных атомов в основном состоянии методом Хартри—Фока, часто дополняют другими функциями. *Поляризационные функции* помогают лучше описать химическую связь, учитывая смещение центра тяжести электронного заряда (рис. 3.19, *б*), а также совершенно необходимы для расчетов с учетом корреляции электронов, чтобы обеспечить описание возбужденных состояний. Эти функции имеют более высокие значения орбитального квантового числа l по сравнению с орбиталью соответствующего атома, занятой электронами в основном состоянии. Экспоненты для них нельзя получить из атомных вычислений по Хартри—Фоку, так как в основном состоянии эти АО не заселены электронами. Поэтому параметры поляризационных функций определяют при расчетах молекул. Чтобы описать поляризацию s -АО используют p -функции, p -АО — d -функции, d -АО — f -функции и т. д. Для молекул, включающих атомы от Li до F, в качестве поляризационных функций обычно используют шесть d -ОГТ, для атома водорода — три p -ОГТ.

Z -терминология применяется и для поляризационных функций. Так, DZP означает двухэкспоненциальный базис, в который дополнительно включены поляризационные функции, TZP — трехэкспоненциальный базис, к которому добавлены поляризационные функции и т. д. Иногда указывают число наборов поляризационных функций: TZDP (или TZ2P) означает трехэкспоненциальный Z -базис, к которому добавлены два набора поляризационных функций.

Диффузные функции важны для правильного описания анионов и слабых связей (например, ван-дер-ваальсовых и водородных связей), для вычислений дипольного момента, поляризуемости и т. д. Обычно это гауссианы *s*- и *p*-типа с малыми экспоненциальными множителями, медленно спадающие при увеличении расстояния от ядра.

Атомные базисные наборы могут применяться таким образом, что каждый атом рассматриваемой молекулы будет описываться по-разному. Это имеет смысл, если размеры молекулы велики, а интерес представляет не вся система, а ее определенная часть, например, атом с химически активной неподеленной электронной парой. В этом случае большая часть системы описывается в небольшом базисе, тогда как для активного фрагмента используют более широкий базисный набор. Применение такого рода тактики расчета ставит вопрос, каким образом следует проводить расширения базиса, чтобы искусственно не ухудшить результат? Ответ на этот вопрос дает *концепция сбалансированного базиса*, суть которой сводится к следующему положению: каждая добавляемая в базис орбиталь должна приводить к такому процентному понижению энергии, которое имеет место в хартри-фоковском пределе [3.46]. Этим и следует руководствоваться при выборе расширенного базисного набора.

3.6.1.3. Молекулярные базисные наборы Попла

Дж. Попл с сотрудниками, внесшие огромный вклад в развитие неэмпирических расчетов [3.47], ввели иную структуру базисного набора. Они предложили задавать одинаковый валентно-расщепленный базисный набор для всех атомов молекулы. Такие наборы обозначаются как *n-ijG* или *n-ijkG*, что расшифровывается следующим образом. Цифра *n* задает число ОГТ, применяемых для описания внутренних оболочек, а каждая из двух цифр *ij* (или трех цифр *ijk*) определяет число ОГТ, входящих в СОГТ и описывающих валентные оболочки. Количество цифр *ij* или *ijk* указывают на используемый валентный набор — *DZ* или *TZ*. Табл. 3.9 раскрывает суть применяемых обозначений.

Число гауссиан *s*- и *p*-типа для одной той же *nsp*-электронной подоболочки одинаково, и они имеют одинаковые экспоненты, однако коэффициенты разложения для СОГТ *s*- и *p*-типа различны.

Базисные наборы Попла также могут быть расширены за счет включения поляризационных функций *d*-типа для неводородных атомов (обозначается *n-ijG** или *n-ijkG**) и *p*-функций для атомов водорода (*n-ijG*** и *n-ijkG***). Так, в молекуле метана CH_4 базис 6-31G** предполагает наличие шести ОГТ для единственной остовной 1s-АО углерода, четырех (3 + 1) ОГТ для каждой из двух функций, аппроксимирующих валентные (2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z) АО углерода (*DZ*-базис), плюс шесть поляризационных 3d-АО на атоме С. Каждый атом Н описывается двумя *s*-функциями и тремя поляризационными функциями *p*-типа. Полное число базисных функций равно:

$$\{1 \cdot (1s) + 2 \cdot [1(2s) + 3 \cdot (2p)] + 6 \cdot (3d)\} + 4 \cdot [2(1s) + 3 \cdot (2p)] = 35.$$

Таблица 3.9. Некоторые базисные наборы Поппа для молекул, содержащих атомы от H до F

Базисный набор	Описание	Число базисных функций	
		Неводородные атомы	Атом водорода
STO-3G	Минимальный базисный набор (полуколичественные результаты в больших системах)	5	1
3-21G	Двухэкспоненциальный базисный набор (более точное представление для валентных орбиталей)	9	2
6-31G* или 6-31G(d)	Для неводородных атомов добавлены 6 поляризационных d -ОГТ (расчеты систем среднего размера)	15	2
6-31G** или 6-31G(d, p)	Для атомов водорода добавлены также 3 поляризационные p -ОГТ (полуколичественное исследование химической связи)	15	5
6-31+G* или 6-31+G(d)	Для неводородных атомов добавлены 4 диффузные ОГТ (молекулярные системы с неподеленными электронными парами, молекулярные анионы, возбужденные состояния)	19	2
6-31+G** или 6-31G+(d, p)	Для атомов водорода добавлены 3 поляризационные p -ОГТ	19	5

Вместо обозначений типа $n-ijG^*$ и $n-ijG^{**}$ в последнее время часто используют эквивалентные обозначения $n-ijG(d)$ и $n-ijG(d, p)$. Они удобны, когда применяется несколько наборов поляризационных функций. Например, обозначение 6-31G(2df, 2pd) соответствует дополнительному включению в базис 6-31G двух наборов поляризационных d -функций и одного набора f -функций для неводородного атома и двух наборов p -функций и одного набора d -функций для атома водорода.

При введении диффузных функций используются следующие обозначения: $n-ij+G$, или $n-ijk+G$. Это означает, что к стандартному базисному набору для неводородных атомов добавлен диффузный гауссиан s -типа и три гауссиана p -типа: все они имеют одинаковые экспоненты. Наборы $n-ij++G$ и $n-ijk++G$ получены из предыдущих добавлением для атома водорода трех диффузных гауссиан p -типа.

3.6.1.4. Другие базисные наборы

Можно построить базис таким сбалансированным образом, чтобы были учтены все поляризационные функции, понижающие энергию на величину одного порядка. Например, при использовании двух наборов поля-

ризационных d -функций необходимо также учесть один набор f -функций, с которым связано такое же понижение энергии молекулы, как и со вторым набором d -функций. Использование третьего набора d -функций понижает энергию, как и учет второго набора f -функций, и добавление в базис набора g -функций и т. д. Все эти особенности учтены в *корреляционно-согласованных валентных базисных наборах* (*correlation consistent polarized valence basis sets*) [3.48]. Эти наборы обозначаются как cc -pVDZ, cc -pVTZ и т. д. Принцип построения корреляционно-согласованных валентных базисных наборов поясняет табл. 3.10. В том случае, когда такой базис расширяется за счет включения диффузных функций, в его обозначение добавляется приставка «aug»; например, aug- cc -pVDZ.

Таблица 3.10. Корреляционно-согласованные базисные наборы

Базис	Набор гауссовых примитивов	Сжатые гауссовы функции
cc -pVDZ	(9s4p1d)	[3s2p1d]
cc -pVTZ	(10s5p2d1f)	[4s3p2d1f]
cc -pVQZ	(12s6p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
cc -pV5Z	(14s9p4d3f2g1h)	[6s5p4d3f2g1h]
cc -pV6Z	(16s10p5d4f3g2h1i)	[7s6p5d4f3g2h1i]

Корреляционно-согласованные базисные наборы отчетливо демонстрируют важность последовательного учета поляризационных функций для достижения высокой точности расчета. Существенно, что по мере расширения такого базиса энергия молекулы стремится к своему максимально точному значению в выбранном пространстве функций; таким образом, корреляционно-согласованные базисные наборы являются асимптотически полными. Недостатком, однако, является то обстоятельство, что каждый шаг, расширяющий корреляционно-согласованный базисный набор, фактически удваивает число используемых функций M , которое возрастает пропорционально l^3 , где l — максимальный орбитальный угловой момент используемых функций. При этом возрастает опасность возникновения линейных или почти линейных зависимостей базисных функций, что сильно осложняет практическое решение уравнений используемого метода ССП.

Для молекул, содержащих атомы с $Z \geq 20$, часто применяют базис другого типа. Он основан на том, что у «тяжелых» атомов химически неактивные электроны внутренних оболочек (электроны атомного остова) дают большой и относительно неизменный вклад в энергию в разных молекулах. Поэтому вводят понятие *эффективного потенциала остова*, или *псевдопотенциала*, аппроксимируя электроны остова некой эффективной функцией и рассматривая явно лишь валентные электроны. Для этого поступают следующим образом. Вначале проводится максимально точный атомный расчет, например, численным методом Хартри—Фока или

его релятивистским аналогом (таким образом, в рассмотрение сразу же включают релятивистские эффекты, что важно для тяжелых атомов). Затем валентные АО заменяют безузловыми ОСТ, которые воспроизводят поведение «правильных» АО вне остова, а вместо атомного остова вводят эффективные потенциалы, которые при решении уравнений ССП дают валентные АО, максимально приближенные к введенным псевдоорбиталям. Эти потенциалы получают в виде таблиц; на последнем шаге их аппроксимируют аналитическими функциями, так что атомный псевдопотенциал имеет, как правило, вид

$$U_{\text{псевдо}}(r) = \sum_i a_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r^2). \quad (3.85)$$

Параметры a_i , n_i и α_i зависят от значений s -, p -, d -, ... орбитального момента.

Наиболее широко используемые псевдопотенциалы обозначают аббревиатурой LANL (Los Alamos National Laboratory) [3.49]. Их применение существенно экономит время расчета молекул, содержащих тяжелые элементы, при сохранении точности, которая достигается при использовании двух- или трехэкспоненциального базиса, расширенного за счет включения поляризационных функций.

3.6.2. Многоуровневые экстраполяционные расчетные схемы

Простейший двухуровневый алгоритм расчета энергии молекул состоит в первоначальной оптимизации геометрии в небольшом базисе типа 6-31G и последующем расчете на более высоком уровне теории и в более широком базисе, осуществляемом при фиксированной геометрии. Если последний расчет проводится методом MP2 в базисе 6-311G(2df), такая схема кратко обозначается как MP2/6-311G(2df)//XФ/6-31G. Существуют и многоуровневые экстраполяционные алгоритмы, позволяющие при использовании промежуточного уровня неэмпирического расчета достичь для энергии, потенциалов ионизации, сродства к электрону и теплот образования точности, соответствующей расчету этих величин в базисе 6-311+G(2df) с учетом согласно теории возмущений всех одно-, дву-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций и оптимизацией геометрии. В основе многоуровневых схем лежит замеченная аддитивность энергии молекулы, которую иллюстрирует следующий пример:

$$\begin{aligned} E[\text{MP3}/6\text{-}31\text{G}(\text{d}, \text{p})] &\approx \\ &\approx E[\text{MP3}/6\text{-}31\text{G}] + \{E[\text{XФ}/6\text{-}31\text{G}(\text{d}, \text{p})] - E[\text{XФ}/6\text{-}31\text{G}]\}. \end{aligned} \quad (3.86)$$

Благодаря этой особенности геометрию в многоуровневых схемах оптимизируют методом MP2/6-31G(d), а затем, зафиксировав положения атомов, проводят расчеты с учетом возбужденных конфигураций высших порядков.

Наиболее распространенными являются предложенные Поплом с сотрудниками схемы, известные как Gaussian- n или Gn ($n = 1, 2, 3, 4$) [3.50, 3.51]. В широко распространенной схеме G3 [3.52] энергия вычисляется в следующих шагах:

1. Оптимизируют геометрию молекулы методом ХФ/6-31G(d) и рассчитывают частоты колебаний.

2. Оптимизируют геометрию молекулы методом теории возмущений Мёллера—Плессета 2-го порядка, учитывая все возможные возбужденные электронные конфигурации (метод MP2(Full)/6-31G(d)); полученная геометрия фиксируется.

3. Рассчитывают следующие поправки к энергии:

$$\Delta E_1 = E[\text{MP4/6-31} + \text{G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}];$$

$$\Delta E_2 = E[\text{MP4/6-31} + \text{G(2df, p)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}];$$

$$\Delta E_3 = E[\text{QCISD(T)/6-31G(d)}] - E[\text{MP4/6-31G(d)}];$$

$$\Delta E_4 = E[\text{MP4(Full)/G3large}] - E[\text{MP2/6-31G(2df, p)}] - \\ - E[\text{MP2/6-31} + \text{G(d)}] + E[\text{MP2/6-31G(d)}].$$

4. Окончательная энергия молекулы рассчитывается по формуле

$$E = 0,8929 \cdot E[\text{ХФ/6-31G(d)}] + E[\text{MP4/6-31G(d)}] + \\ + \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_{extra}, \quad (3.87)$$

где ΔE_{extra} включает поправку на спин-орбитальное взаимодействие и поправку на ограничения базиса, зависящую от числа спаренных и неспаренных валентных электронов; G3large — специальный базисный набор, включающий 5 функций *d*-типа и 7 функций *f*-типа. В итоге для молекул среднего размера, состоящих из атомов с $Z < 18$, удастся достичь точности расчета энергии атомизации ~1 ккал/моль, а теплоты образования — 2 ккал/моль.

Еще более точна экстраполяционная схема G4 [3.53]: геометрия молекулы определяется на уровне MP2-теории, а учет корреляции электронов проводится с помощью метода MP4 или метода связанных кластеров; во всех случаях используют очень широкие корреляционно-согласованные базисные наборы.

3.6.3. Точность неэмпирических квантово-химических расчетов молекул

Точность неэмпирических расчетов молекул зависит от метода расчета и используемого базисного набора АО и лимитируется имеющимися вычислительными ресурсами и приемлемой длительностью вычислений. В методе Хартри—Фока время расчета в основном зависит от двухэлектронных интегралов, число которых пропорционально числу базисных функций в четвертой степени. В методах конфигурационного взаимодействия это время определяется числом учитываемых электронных конфигураций, в методе теории возмущений — порядком теории, а в методе связанных кластеров — всеми упомянутыми факторами. Вследствие иного способа описания межэлектронного взаимодействия метод Кона—Шэма требует существенно меньшего времени вычислений, однако использо-

Таблица 3.11. Межъядерные расстояния для некоторых связей

Связь	Молекула	R_e , Å			
		ХФ/6-31G*	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	Эксперимент
C—C	Бут-1-ин-3-ен	1,439	1,424	1,429	1,431
	Пропин	1,468	1,461	1,463	1,459
	1,3-Бутадиен	1,467	1,458	1,458	1,483
	Пропен	1,503	1,502	1,499	1,501
	Циклопропан	1,497	1,509	1,504	1,510
	Пропан	1,528	1,532	1,526	1,526
	Циклобутан	1,548	1,553	1,545	1,548
C=C	Циклопропен	1,276	1,295	1,303	1,300
	Аллен	1,296	1,307	1,313	1,308
	Пропен	1,318	1,333	1,338	1,318
	Циклобутен	1,322	1,341	1,347	1,332
	Бут-1-ин-3-ен	1,322	1,341	1,344	1,341
	1,3-Бутадиен	1,323	1,340	1,344	1,345
	Циклопентадие́н	1,329	1,349	1,354	1,345
C—N	Формамид	1,349	1,362	1,362	1,376
	Метил-изоцианид	1,421	1,420	1,426	1,424
	Триметиламин	1,445	1,456	1,455	1,451
	Азиридин	1,448	1,473	1,474	1,475
	Нитрометан	1,481	1,499	1,488	1,489
C—O	Муравьиная кислота	1,323	1,347	1,352	1,343
	Фуран	1,344	1,364	1,367	1,362
	Диметиловый эфир	1,392	1,410	1,416	1,410
	Оксиран	1,401	1,430	1,439	1,436
Средняя абсолютная погрешность		0,014	0,005	0,006	

вание приближенных функционалов для обменной и корреляционной энергий не позволяет *a priori* оценить точность получаемых результатов. Поэтому целесообразность выбора того или иного метода или базисного набора определяется конкретной квантово-химической задачей.

При определении геометрических параметров молекул в основном электронном состоянии хорошие результаты можно получить уже в одностермиантном приближении, используя небольшие базисные наборы с поляризационными функциями (табл. 3.11). Расчетные значения длин связей лишь слабо зависят от корреляционных эффектов; это справедливо и для валентных углов. Такая же картина наблюдается при расчете энергий реакций изомеризации и барьеров внутреннего вращения молекул (см. табл. 3.2 и 3.3). Это означает, что при определении геометрии молекулы и при поиске структурных изомеров электронную корреляцию можно не учитывать. Однако уже при определении дипольных моментов молекул (табл. 3.12) учет корреляции приближает расчетные значения к экспериментальным.

Таблица 3.12. Дипольные моменты некоторых молекул

Молекула	μ_0 , Д			
	ХФ/6-31G*	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	Эксперимент
NH ₃	1,9	1,9	2,0	1,47
HF	2,0	1,9	1,9	1,82
H ₂ O	2,2	2,1	2,2	1,85
CH ₃ F	2,0	1,7	1,9	1,85
CH ₂ O	2,7	2,2	2,3	2,34
HCN	3,2	2,9	3,0	2,99
LiH	6,0	5,6	5,8	5,83
LiF	6,2	5,6	5,9	6,28
Средняя абсолютная погрешность	0,24	0,18	0,17	

Расчет электронной плотности, определяющей особенности химической связи, требует обязательного введения поляризационных функций и часто — учета электронной корреляции [3.55]. Для описания водородных связей и межмолекулярных взаимодействий базисные наборы еще более расширяют за счет включения диффузных функций на атомах, расположенных на периферии молекулы.

При расчетах энергий диссоциации ковалентной химической связи (типичное значение варьируется от 80 до 100 ккал/моль) учет корреляции электронов играет даже более важную роль, чем расширение базисного набора (табл. 3.13). Дело в том, что в этом случае необходимо корректно описать весьма малые изменения в волновых функциях фрагментов, на которые диссоциирует молекула, например, возмущения орбиталей атомов, далеких от разорванной связи. Учет этих слабых возмущений как раз и эквивалентен учету электронной корреляции путем включения

Таблица 3.13. Энергии гомолитической диссоциации связей в некоторых молекулах

Реакция диссоциации	D_e , кДж/моль				
	ХФ/6-31G*	ХФ (лимит)	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*	Эксперимент
$\text{CH}_3\text{—CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{CH}_3\bullet$	293	276	406	414	406
$\text{CH}_3\text{—NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{NH}_2\bullet$	243	238	372	385	389
$\text{CH}_3\text{—OH} \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{OH}\bullet$	247	243	402	410	410
$\text{CH}_3\text{—F} \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{F}\bullet$	289	289	473	473	477
$\text{NH}_2\text{—NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\bullet + \text{NH}_2\bullet$	142	138	293	305	305
$\text{HO—OH} \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{OH}\bullet$	0	–8	226	230	230
$\text{F—F} \rightarrow \text{F}\bullet + \text{F}\bullet$	–138	–163	176	159	160

в расчет возбужденных электронных конфигураций. Кроме того, необходимо учесть, что даже если исходная молекула является системой с закрытыми оболочками, ее фрагменты могут иметь открытые оболочки (как в случае диссоциации молекул водорода или фтора).

Аналогичная ситуация имеет место и при расчете энергий химических реакций (типичные значения энергии этого вида составляют ~ 10 ккал/моль). Чтобы правильно описать химические эффекты, от расчетных методов требуется точность оценки энергетических характеристик ~ 1 ккал/моль — так называемая «химическая точность» (напомним, что $kT \approx 0,6$ ккал/моль при $T = 300$ К). Уместно заметить, что из-за взаимной компенсации погрешностей точность определения разности энергий (например, энергий реагентов и продуктов или энергий реагентов и переходного состояния) иногда оказывается выше точности расчета энергий отдельных молекул.

Корректный выбор размера базиса очень важен для предсказания свойств молекул. Как показывают табл. 3.14 и рис. 3.20, малые базисы не в состоянии правильно передать распределение электронов в двухатомной молекуле CO, причем минимальный базис даже не воспроизводит верный знак дипольного момента.

Таблица 3.14. Характеристики молекулы CO, рассчитанные методом Хартри—Фока с разной степенью точности и измеренные экспериментально. Воспроизводится из [3.56] с разрешения. Copyright 1980 Elsevier

Базис	Равновесное расстояние R_e , ат. ед.	Собственная частота колебаний ω_e , см ⁻¹	Энергия диссоциации D_e , эВ	Дипольный момент μ_0 , Д	Градиент электрического поля на ядре	
					C	O
DZ	2,175	2003	10,196	+0,259	0,745	0,637
DZD	2,137	2179	11,817	-0,076	0,819	0,661
DZDF	2,136	2183	11,914	-0,072	0,845	0,700
TZ	2,182	1985	10,329	-0,060	0,921	0,606
TZD	2,139	2154	11,785	-0,230	0,985	0,676
TZDD	2,135	2152	11,808	-0,218	0,983	0,693
TZDF	2,132	2170	11,911	-0,197	1,001	0,730
TZDDF	2,132	2167	11,929	-0,220	1,002	0,730
QZ	2,177	2012	10,502	-0,104	0,858	0,571
QZDDF	2,132	2173	11,966	-0,243	0,980	0,744
Численный ХФ-расчет	2,128	2174	12,084	-0,241 (KB: -0,12*)	0,9691(5)	0,7559(5)
Эксперимент	2,132	2170	11,2	-0,122	—	—

* По данным работы [3.57].

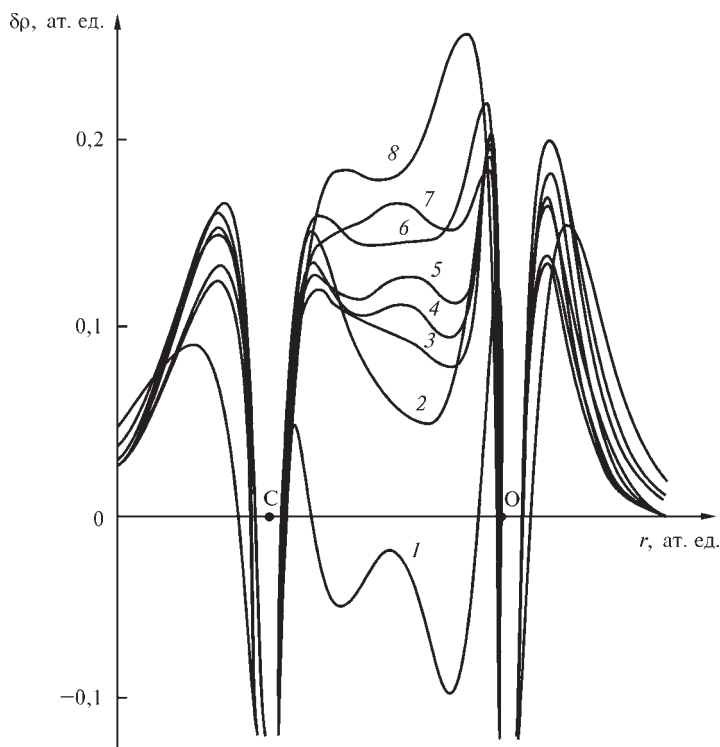


Рис. 3.20. Деформационные электронные плотности $\delta\rho(r)$ молекулы CO (разности между электронной плотностью молекулы и плотностями составляющих ее атомов), вычисленные с использованием следующих наборов базисных функций:

1 — SZ; 2 — DZ; 3 — TZ; 4 — DZDP; 5 — TZDP; 6 — TZ2DP; 7 — TZDPFP; 8 — TZ2DP2FP

Воспроизводится из [3.56] с разрешения. Copyright 2006 Elsevier

Рассмотрим пример, иллюстрирующий и эффект расширения базиса, и роль электронной корреляции. Метилен CH_2 имеет триплетное основное состояние 3B_1 (угол H—C—H равен 136°) и низколежащее синглетное возбужденное состояние 1A_1 (два неспаренных электрона обладают противоположными спинами; угол H—C—H равен 105°). Единственный детерминант Слейтера очень плохо описывает состояние 1A_1 , для которого детали взаимодействия электронов существенны, поэтому расчет методом ХФ завышает величину энергии синглет-триплетного расщепления на 16—19 ккал/моль даже при использовании очень широкого базиса (табл. 3.15). В то же время расчеты на уровне теории MP4SDTQ при использовании двухэкспоненциального базиса дают погрешность, сопоставимую с экспериментальной величиной 9,2 ккал/моль. Только при совместно применяемом расширении базиса и повышении уровня расчета результат стремится к экспериментальному значению.

Таблица 3. 15. Расчетные значения энергий синглет-триплетного расщепления уровней метилена (ккал/моль), полученные разными методами в разных базисных наборах

Метод	Базис					
	6-31G	6-31G*	6-31G(d, p)	6-311G(d, p)	6-311++G(d, p)	6-311++G(3df, 2pd)
НХФ	33,9	27,6	27,6	26,0	25,5	24,7
ОХФ	36,8	30,9	30,9	29,3	28,8	28,1
MP2	28,7	20,8	20,1	18,0	17,4	15,0
MP3	26,4	18,3	17,5	15,3	14,8	12,6
MP4D	25,3	17,1	16,3	14,1	13,5	11,3
MP4DQ	25,4	17,3	16,6	14,4	13,9	11,8
MP4SDTQ	25,2	17,0	16,2	14,1	13,5	11,4

Примечание. Экспериментальное значение равно 9,2 ккал/моль.

В принципе, совершенствуя методы учета кулоновской электронной корреляции и увеличивая размер и гибкость базисного набора, можно последовательно улучшать квантово-химические результаты, приближаясь к точному значению энергии. На деле, однако, применяются определенные базисные наборы и трудно заранее определить «сходимость» расширяемого базиса по отношению к тому или иному свойству молекулы, отличному от энергии. В табл. 3.16 приведены данные по расчету энергии инверсии молекулы NH_3 , а в табл. 3.17 — значения барьера внутреннего вращения в молекуле этана; все результаты систематизированы по мере повышения уровня расчета и расширения и усовершенствования базиса, причем по мере применения все более точного расчета энергия молекул последовательно понижается. К сожалению, для других характеристик молекул сходимости к определенному значению не наблюдается; поэтому надежный расчет всегда предполагает дополнительную работу, связанную с подбором оптимального базисного набора.

Некоторым ориентиром, позволяющим выбрать нужный базисный набор на первом этапе квантово-химических вычислений, может служить табл. 3.18. Данные рекомендации основаны на опыте практических расчетов и в среднем отражают соответствие между рассчитываемыми свойствами и требованиями к базисному набору.

Суммируя вышесказанное, можно дать следующие оценки точности расчета характеристик органических и элементоорганических молекул методами ХФ, MP2 или B3LYP при базисе, не хуже 6-31G**:

- длины связей — $\sim 0,01 \text{ \AA}$;
- валентные углы — $\sim 2\text{--}3^\circ$;
- дипольные моменты — $\sim 0,2 \text{ Д}$;
- электронная плотность — $\sim 0,01 \text{ ат. ед.}$ (в центре межъядерного расстояния);

Таблица 3.16. Зависимость расчетного значения барьера инверсии (см^{-1}) молекулы NH_3 от метода расчета и базисного набора. Воспроизводится из [3.58]. Copyright 1997 American Chemical Society

Метод	Базисный набор					
	6-31+G(d)	6-311++G(d, p)	6-311++G(3df, 3pd)	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVQZ
ХФ	1914	1620	1678	1793	1688	1673
MP2	1757	1763	1744	1850	1768	1707
MP3	1876	1878	1821	1923	1833	1763
MP4DQ	1921	1891	1851	1951	1862	1792
MP4SDQ	1939	1909	1886	1979	1899	1833
MP4SDTQ	1972	1956	1921	2023	1939	1873
QCISD	1952	1913	1893	1987	1906	1839
QCISD(T)	1988	1961	1922	2032	1938	1871

Примечание. Экспериментальное значение равно $1839 \pm 46 \text{ см}^{-1}$ ($5,28 \pm 0,13 \text{ ккал/моль}$).

Таблица 3.17. Зависимость рассчитанного значения барьера внутреннего вращения (см^{-1}) молекулы C_2H_6 от метода расчета и базисного набора. Воспроизводится из [3.58]. Copyright 1997 American Chemical Society

Метод	Базисный набор					
	6-31G	6-31G(d)	6-311G(3df, 3pd)	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
ХФ	965	1045	1065	1152	1060	1065
MP2	1074	1099	1030	1135	1016	991
MP3	1049	1066	995	1099	985	
MP4DQ	1033	1056	994	1094	985	
MP4SDQ	1031	1054	995	1095	987	
MP4SDTQ	1041	1064	990	1103	984	
QCISD	1016	1046	994	1092	986	
QCISD(T)	1025	1054	987	1096	980	

Примечание: Экспериментальное значение равно 1009 см^{-1} (2,90 ккал/моль).

Таблица 3.18. Рекомендуемые уровень расчета и минимальные базисные наборы, обеспечивающие описание свойств молекул

Свойства	Метод и базис
Молекулярная геометрия, силовые постоянные, вращательные и инверсионные барьеры	HF/6-31G(d, p); B3LYP/6-31G(d, p)
Дипольные моменты	MP2/6-31G(d, p); B3LYP/6-31G(d, p)
Распределение электронной плотности (химическая связь)	MP2/6-311G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVDZ]; B3LYP/6-311G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVDZ]
Внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Водородные связи	MP2/6-311++G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVTZ]; B3LYP/6-311++G(2fd, 2dp) [aug-cc-pVTZ]
Энергии диссоциации молекул и энергии реакций	QCISD/6-311++G(d, p); G3 или G4

Примечание. В квадратных скобках указаны альтернативные базисные наборы.

- энергии конформационных переходов (барьеры внутреннего вращения и инверсии) — ~ 2 ккал/моль;
- энергии нулевых колебаний — ~ 1 ккал/моль;
- энергии изодесмических реакций — 2 ккал/моль;
- энергии реакции присоединения (отщепления) протона в газовой фазе — ~ 10 ккал/моль;
- энергии реакций атомизации и гомолитического разрыва связи и барьеры активации реакций — 1—2 ккал/моль.

Частоты колебаний атомов в методе ХФ систематически завышаются на $\sim 10\%$ из-за пренебрежения электронной корреляцией и ангармонизмом колебаний (очень низкие частоты колебаний обычно имеют более высокие относительные погрешности); если умножить получаемые частоты на 0,90 можно получить прекрасное согласие с экспериментом. Методы MP2, QCISD, B3LYP (и другие методы ТФП) завышают частоты колебаний на $\sim 5\%$.

Подчеркнем, что точность, равная $\sim 10^{-6}$ ат. ед. энергии ($\sim 0,1$ см $^{-1}$), которую обеспечивает энергетическое разрешение современных спектроскопических методов, в квантово-химических расчетах достижима только для двухатомных молекул, состоящих из легких атомов.

В стандартных квантово-химических расчетах релятивистские эффекты, как правило, игнорируются. В основном, эти эффекты проявляются для остовных МО: электроны, движущиеся вблизи ядра, имеют скорость, сравнимую со скоростью света, поэтому необходимо учитывать релятивистское изменение их массы. Кроме, того, начиная с d -элементов, проявляется спин-орбитальное взаимодействие. Учет релятивистских эффектов приводит к дополнительному сжатию s - и p -подоболочек относительно ядер, их большему экранированию и, как следствие, к расширению d -подоболочек [3.59]. Все это сложным образом влияет на межъядерные расстояния и распределение валентных электронов [3.60, 3.61]. Поэтому при рассмотрении эффектов, связанных с остовными МО, таких как градиент электрического поля на ядрах тяжелых атомов ($Z > 18$) или рассеяние этими атомами рентгеновских лучей, а также при анализе распределения электронной плотности в соединениях, содержащих d -элементы, релятивистские эффекты следует принимать во внимание.

3.7. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Принципиально иное направление расчетной квантовой химии, сыгравшее огромную роль в современном развитии химии в целом, состоит в полном или частичном отказе от вычисления одноэлектронных (3.18) и двухэлектронных (3.19)—(3.20) интегралов, фигурирующих в методе ХФ. Вместо точного оператора Фока используется приближенный, элементы которого получают эмпирическим путем. Параметры оператора Фока подбирают для каждого атома (иногда с учетом конкретного окружения) или для пар атомов: они либо являются фиксированными, либо зависят от расстояния между атомами. При этом часто (но не обязательно — см. ниже) предполагается, что многоэлектронная волновая функция является

однодетерминантной, базис — минимальным, а атомные орбитали $\bar{\chi}_i$ — симметричными ортогональными комбинациями ОСТ χ_j . Такие комбинации легко получить, аппроксимируя исходные АО функциями Слейтера χ_j (2.41) с помощью преобразования

$$\bar{\chi}_i = \sum_j S_{ij}^{-1/2} \chi_j, \quad (3.88)$$

где S_{ij} — матрица интегралов перекрывания; эта процедура называется *симметричной ортогонализацией функций по Лёвдину*. Расчет собственных значений МО и энергии молекулы проводится обычным методом самосогласованного поля.

Полуэмпирические методы работают гораздо быстрее, чем неэмпирические. Они применимы к большим (часто — к очень большим, например, биологическим) системам и для некоторых классов соединений дают более точные результаты. Однако следует понимать, что это достигается за счет специально подобранных параметров, справедливых лишь в пределах узкого класса соединений. При переносе на другие соединения те же методы могут дать абсолютно неверные результаты. Кроме того, параметры часто подбираются таким образом, чтобы воспроизводить только определенные молекулярные свойства, поэтому придавать физический смысл отдельным параметрам, используемым в схеме расчета, не следует.

Перечислим основные приближения, используемые в полуэмпирических методах [3.62].

1. Рассматриваются только валентные электроны. Считают, что электроны, относящиеся к атомным остовам, лишь экранируют ядра. Поэтому влияние этих электронов учитывают, рассматривая взаимодействие валентных электронов с атомными остовами, а не с ядрами, и вводя энергию отталкивания остовов вместо энергии межъядерного отталкивания. Поляризацией остовов пренебрегают.

2. В МО учитывают только АО с главным квантовым числом, соответствующим высшим заселенным электронами орбиталям изолированных атомов (минимальный базис). Предполагают, что базисные функции образуют набор ортонормированных атомных орбиталей — ОСТ, ортогонализированных по Лёвдину (3.38).

3. Для двухэлектронных кулоновских и обменных интегралов вводят приближение *нулевого дифференциального перекрывания* (НДП) [3.63]:

$$\chi_\mu^*(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \mu \neq \nu. \quad (3.89)$$

Считают, что из-за зависимости от расстояния радиальной части АО, пропорциональной $\exp(-\xi r)$, можно пренебречь двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами, которые содержат произведения разных атомных орбиталей, зависящих от одного аргумента:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle. \quad (3.90)$$

Это приближение резко уменьшает число вычисляемых двухэлектронных интегралов, поэтому оно в том или ином виде используется во всех полуэмпирических методах.

В приближении НДП (3.90) уравнения Рутана имеют вид

$$\sum_v c_{iv} (F_{\mu v} - \varepsilon_i \delta_{\mu v}) = 0, \quad \mu = 1, 2, 3, \dots, \quad (3.91)$$

а элементы матрицы Фока записываются следующим образом:

$$F_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\lambda \neq \mu} P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle; \\ F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle, \quad \mu \neq \nu. \quad (3.92)$$

4. Результат расчета не должен зависеть от выбора декартовой системы координат, в которой определяются ориентации p -, d - и других АО. Однако приближение НДП нарушает это требование.

Рассмотрим двухцентровый кулоновский интеграл $\langle p_x p_y | s^2 \rangle$, где p_x и p_y — атомные орбитали одного и того же атома. В приближении НДП этот интеграл должен быть принят равным нулю, поскольку $p_x p_y d\mathbf{r} = 0$. Повернем теперь декартову систему координат вокруг оси z на угол θ (рис. 3.21). Тогда

$$p'_x = p_x \cos \theta + p_y \sin \theta; \\ p'_y = p_x \sin \theta - p_y \cos \theta. \quad (3.93)$$

Интеграл $\langle p'_x p'_y | s^2 \rangle$ в повернутой системе координат запишется следующим образом:

$$\langle p'_x p'_y | s^2 \rangle = -\langle p_x^2 | s^2 \rangle \cos \theta \sin \theta + \langle p_y^2 | s^2 \rangle \cos \theta \sin \theta + \\ + \langle p_x p_y | s^2 \rangle (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = (\langle p_y^2 | s^2 \rangle - \langle p_x^2 | s^2 \rangle) \cos \theta \sin \theta \quad (3.94)$$

(мы учли, что s -АО при повороте не меняется и что p_x - и p_y -АО — ортогональны).

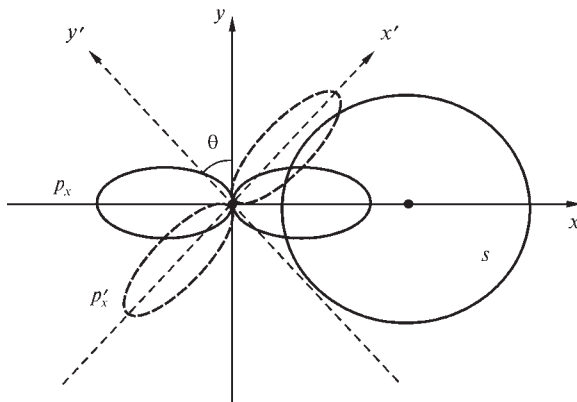


Рис. 3.21. Иллюстрация происхождения неинвариантности двухцентрового кулоновского интеграла по отношению к повороту осей координат

Выражение (3.94) равно нулю только при $\theta = 0^\circ$ или 90° . Это означает, что рассматриваемый интеграл кулоновского отталкивания не инвариантен относительно произвольного поворота атомной системы координат. Такое нарушение вращательной инвариантности имеет место каждый раз, когда двухэлектронные интегралы включают перекрывание двух разных p - или d -АО одного и того же атома.

Чтобы преодолеть возникшее затруднение, в таких случаях, в дополнение к НДП, вводится еще одно приближение: считают, что двухэлектронные интегралы $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$ зависят только от природы атомов, на которых центрированы орбитали χ_μ и χ_ν , и не зависят от конкретного вида орбиталей. Это соответствует сферическому усреднению распределения валентных электронов на АО различных атомов молекулы при расчете их взаимодействия и обеспечивает инвариантность решения относительно поворота систем координат. Для усредненного интеграла $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$ используется обозначение γ_{AB} , где А и В обозначают атомы, на которых центрированы орбитали μ и λ . Вычисляется этот усредненный интеграл с s -АО соответствующих атомов:

$$\gamma_{AB} = \langle s_A^2 | s_B^2 \rangle. \quad (3.95)$$

Что касается одноэлектронных интегралов, то для них также вводятся различные приближения, которые мы обсудим ниже применительно к конкретным методам.

Рассмотрим теперь стандартные полуэмпирические методы, получившие наибольшее распространение.

3.7.1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

В этой схеме, сокращенно называемой ППДП (полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием, или complete neglect of differential overlap — CNDO) [3.64], матричные элементы оператора Фока имеют вид

$$F_{\mu\mu} = h_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A; \quad (3.96)$$

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B.$$

Здесь $P_{BB} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu}$ ($\mu \in B$) — полная электронная заселенность валентных АО атома В.

Приближения, касающиеся одноэлектронных интегралов $h_{\mu\nu}$, называемых *основными*, состоят в следующем. Представим диагональные элементы $h_{\mu\mu}$ в виде:

$$h_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_{\text{ост } A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right| \mu \right\rangle - \sum_{B \neq A} \left\langle \mu \left| \frac{Z_{\text{ост } B}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_B|} \right| \mu \right\rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle, \quad (3.97)$$

$$\mu \in A,$$

где $Z_{\text{ост } A}$ — заряд остова атома А. Величину $U_{\mu\mu}$ можно рассматривать как энергию электрона на валентной орбитали χ_{μ} свободного атома А, а интегралы $\langle \mu | V_B | \mu \rangle$ описывают электростатическое взаимодействие электрона на орбитали χ_{μ} , локализованной на атоме А, с остовом атома В. Этот интеграл можно вычислить, задав вид АО. Часто принимают, что взаимодействие любого электрона атома А с остовом В одинаково, то есть $\langle \mu | V_B | \mu \rangle = V_{AB}$.

В методе CNDO используют приближение Гепперт-Майера и Складра [3.65]

$$V_{AB} = \langle \mu | V_B | \mu \rangle = \langle \mu | V_B^0 | \mu \rangle - Q_B \gamma_{AB}, \quad (3.98)$$

где V_B^0 — потенциал нейтрального атома. Член $\langle \mu | V_B^0 | \mu \rangle$ описывает энергию кулоновского взаимодействия электрона на орбитали χ_{μ} , локализованной на атоме А, с нейтральным атомом В: он называется *интегралом проникновения*. Член $Q_B \gamma_{AB}$ описывает кулоновское взаимодействие заряда $Q_B = Z_{\text{ост } B} - P_{BB}$ на атоме В с электронами на атоме А. Оказалось, что интегралы проникновения, как правило, малы по величине и ими можно пренебречь (это приближение не выполняется для систем с гетероатомами и не годится при расчете оптических спектров). Тогда можно принять, что $V_{AB} \approx -Q_B \gamma_{AB}$ (заметим, что $V_{AB} \neq V_{BA}$). В итоге диагональные элементы оператора Фока в (3.96) можно переписать следующим образом:

$$F_{\mu\mu} \approx U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_{\text{ост } B}) \gamma_{AB}, \quad \mu, v \in A. \quad (3.99)$$

Обратимся теперь к недиагональным матричным элементам оператора Фока. В приближении НДП одноэлектронные интегралы $h_{\mu\nu}$ при АО χ_{μ} и χ_{ν} , центрированных на одном и том же атоме, равны нулю. Однако для орбиталей χ_{μ} и χ_{ν} , центрированных на разных атомах, приближение НДП при вычислении интегралов $h_{\mu\nu}$ не применяется во избежание потерь информации о химической связи. Учитывая это, запишем $h_{\mu\nu}$ следующим образом:

$$h_{\mu\nu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B \right| \nu \right\rangle - \sum_{C \neq A, B} \langle \mu | V_C | \nu \rangle, \quad \mu \in A, \nu \in B. \quad (3.100)$$

Сумма в выражении (3.100) включает члены, описывающие трехцентровые взаимодействия типа А—В—С, которыми пренебрегают. Первый член в (3.100) называется *резонансным интегралом* и обозначается $\beta_{\mu\nu}$; в методе CNDO для него принимают приближение Маллиkena

$$h_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} \quad (3.101)$$

($S_{\mu\nu}$ — интеграл перекрывания). Эмпирический параметр $\beta_{\mu\nu}^0$ в CNDO не зависит от типа взаимодействующих орбиталей, а характеризует лишь атомы А и В. Именно способами выбора этого параметра и отличаются различные варианты метода CNDO.

С учетом приближения НДП (3.89) недиагональные элементы оператора Фока в (3.96) имеют вид

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \neq \nu. \quad (3.102)$$

Отметим, что поскольку вращательная инвариантность метода CNDO достигается путем сферического усреднения электронной плотности валентных АО, то угловая зависимость АО проявляется лишь в величинах $U_{\mu\mu}$ и $S_{\mu\nu}$.

Полная энергия молекулы в приближении CNDO записывается следующим образом:

$$E_{\text{полн}} = \sum_A E_A + \sum_{A < B} \sum_{A < B} E_{AB}, \quad (3.103)$$

при этом одноатомные

$$E_A = \sum_{\mu \in A} F_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} P_{AA}^2 \gamma_{AA} - \frac{1}{4} \gamma_{AB} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}^2, \quad \mu, \nu \in A \quad (3.104)$$

и двухатомные члены

$$\begin{aligned} E_{AB} = & \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu}^0 S_{\mu\nu} - (P_{AA} Z_{\text{ост } B} + P_{BB} Z_{\text{ост } A}) \gamma_{AB} + \\ & + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} \gamma_{AB} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 + \sum_{A \neq B} \frac{Z_{\text{ост } A} Z_{\text{ост } B}}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (3.105)$$

разделены.

3.7.2. Принципы параметризации полуэмпирических методов

Рассмотрим на примере метода CNDO, как находят параметры полуэмпирических методов. Параметрами метода CNDO являются интегралы $\beta_{\mu\nu}$, γ_{AB} , $U_{\mu\mu}$ и V_{AB} , причем основным эмпирическим параметром, калибрующимся для воспроизведения определенных свойств молекул, является резонансный интеграл $\beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} = \beta_{AB}^0 S_{AB}$ (3.101). Параметры $\beta_{\mu\nu}^0$ зависят только от сорта соседних атомов A и B и определяются по формуле

$$\beta_{AB}^0 = k \frac{\beta_A^0 + \beta_B^0}{2}. \quad (3.106)$$

Величины β_A^0 подбираются таким образом, чтобы в результате расчета воспроизводились разности орбитальных энергий ($\epsilon_i - \epsilon_j$) для основного состояния, а коэффициенты разложения МО по АО наилучшим образом совпадали с результатами неэмпирических расчетов в минимальном ОСТ-базисе. Таким образом, в методе CNDO параметризуемым свойством является электронная плотность. Коэффициент $k = 1$ для пар s - и p -элементов и $k = 0,75$, если один атом из пары является d -элементом.

Для оценки величин $U_{\mu\mu}$ используют выражения, описывающие удаление и присоединение электрона, связанного с орбиталью χ_{μ} :

$$\begin{aligned} I_{\mu} &= E^{+} - E = -U_{\mu\mu} - (Z_{\text{ост } A} - 1)\gamma_{AA}; \\ A_{\mu} &= -U_{\mu\mu} - Z_{\text{ост } A}\gamma_{AA}. \end{aligned} \quad (3.107)$$

Здесь E и E^{+} — энергии нейтрального и ионизированного атома; I_{μ} — потенциал ионизации, A_{μ} — сродство к электрону, занимающему невозмущенную АО χ_{μ} . Чтобы охватить и увеличение, и уменьшение электронной плотности на АО χ_{μ} , проводят усреднение

$$-0,5(I_{\mu} + A_{\mu}) = U_{\mu\mu} + (Z_{\text{ост } A} - 0,5)\gamma_{AA} \quad (3.108)$$

и используют полученное выражение для оценки величины $U_{\mu\mu}$.

Кулоновские интегралы γ_{AB} (3.95) рассчитывают теоретически с помощью s -ОСТ, а интегралы V_{AB} оценивают с помощью соотношения

$$V_{AB} = -Q_B\gamma_{AB} = -(Z_{\text{ост } B} - P_{BB})\gamma_{AB}. \quad (3.109)$$

Приведенная параметризация является стандартной, а соответствующий ей вариант метода называется CNDO/2 (2 указывает номер параметризации по внутренней классификации разработчиков метода). Диагональные элементы оператора Фока в этой схеме имеют вид (3.99), где

$$U_{\mu\mu} = -0,5(I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_{\text{ост } A} - 1)\gamma_{AA}, \quad (3.110)$$

а недиагональные элементы описываются формулой (3.102).

Метод CNDO/2 дает хорошие оценки длин связей, валентных углов, дипольных моментов, силовых постоянных, химических сдвигов ЯМР, барьеров внутреннего вращения и электростатического потенциала органических и элементоорганических молекул. Чтобы распространить его на расчет спектров молекул, применяется иная параметризация, эффективно учитывающая электронную корреляцию, а метод называется CNDO/S [3.66]. Резонансные интегралы разделяют на отдельные группы для σ - и π -электронов и вычисляют по формуле (3.106), в которой коэффициент k для π -электронов берется равным 0,585, что уменьшает вклад в энергию взаимодействий π -электронов с атомными остовами. Одноцентровые кулоновские интегралы γ_{AA} находят по формуле Паризера—Пара [3.67, 3.68]

$$\gamma_{AA} = I_{\mu} - A_{\mu}, \quad (3.111)$$

величины I_{μ} и A_{μ} определяют из спектроскопических данных, предполагая, что атомы находятся в определенных валентных состояниях. Двухцентровые интегралы γ_{AB} рассчитывают с помощью соотношения

$$\gamma_{AB} = (r_{AB} + a_{AB})^{-n}, \quad a_{AB} = 2/(\gamma_{AB} + \gamma_{AB}), \quad (3.112)$$

в котором $n = 1$ (приближение Нишимото—Матага [3.69]) или $1/2$ (приближение Оно—Клопмана [3.70, 3.71]). Зависимость интеграла γ_{AB} (3.112) от межатомного расстояния r_{AB} такова, что удовлетворяет граничным условиям

$$\begin{aligned} \gamma_{AB} &\rightarrow \gamma_{AA} \text{ при } r_{AB} \rightarrow 0, \\ \gamma_{AB} &\rightarrow 1/r_{AB} \text{ при } r_{AB} \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (3.113)$$

Последнее условие соответствует тому, что на больших расстояниях отталкивание двух электронных облаков близко к отталкиванию точечных зарядов. (Следует отметить, что формула (3.112) несколько занижает величину γ_{AB} по сравнению с прямым расчетом кулоновского интеграла.)

3.7.3. Методы, использующие частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

Метод CNDO игнорирует отличия в кулоновском отталкивании электронов с параллельными и антипараллельными спинами. Следовательно, он не удовлетворяет правилу Хунда, согласно которому два электрона с параллельными спинами на различных орбиталях одного атома отталкиваются слабее. Метод также непригоден для расчета молекул с неспаренными электронами и свободных радикалов. Эти недостатки в какой-то мере преодолены в методе *частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием* (ЧПДП, или INDO) [3.72], в котором одноцентровые двух-электронные обменные интегралы $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$ ($\mu, \nu \in A$) сохраняются и вычисляются аналитически с явным учетом угловой зависимости АО. Кроме того, электроны с одинаковыми квантовыми числами n, l, m , но с противоположным направлением спинов, описываются разными АО. Это позволяет удовлетворительно рассчитывать свойства систем с открытыми оболочками, где полный спин отличен от нуля, например, изучать спиновые плотности (разность между плотностями электронов с противоположными спинами), ответственные за магнитные свойства, и параметры спектров ЯМР и ЭПР. Именно спиновая плотность является параметризуемым свойством в методе INDO.

На рис. 3.22 (см. цв. вклейку) приведено изображение распределения спиновой плотности в молекуле O_2 , рассчитанное методом INDO. Оно показывает области молекулы, где локализованы неспаренные электроны, связанные с разрыхляющими π -МО. Тороидальная форма поверхности отражает тот факт, что из-за цилиндрической симметрии молекулы нельзя точно задать ориентацию орбиталей, перпендикулярных оси молекулы.

Более поздние параметризации метода INDO дополнительно к обмену эффективно учитывают корреляцию электронов и охватывают почти всю таблицу Менделеева. Это позволяет рассчитывать с их помощью полные энергии больших систем с несколькими низколежащими возбужденными электронными состояниями (ZINDO1 [3.73]) и характеристики спектров УФ- и видимого диапазонов (ZINDO/S [3.74, 3.75]) и (INDO/S [3.76]).

Способ параметризации методов CNDO и INDO не позволяет рассчитывать с необходимой точностью поверхности потенциальной энергии, а следовательно, непригоден для исследования относительной устойчивости молекул и механизмов реакций. Поэтому Дьюар с сотрудниками [3.77] усовершенствовали метод INDO, изменив параметризацию интегралов $\beta_{\mu\nu}$ и γ_{AB} таким образом, чтобы обеспечить возможность расчета перечисленных свойств. Резонансные интегралы $\beta_{\mu\nu}$ рассчитываются в модифицированном методе ЧПДП (или MINDO) по формуле

$$\beta_{\mu\nu} = G_{AB}(I_{\mu} + I_{\nu})S_{\mu\nu}, \quad (3.114)$$

где G_{AB} — безразмерный эмпирический параметр, характеризующий пары взаимодействующих атомов. Двухэлектронные кулоновские интегралы γ_{AB} вычисляются по модифицированной формуле (3.112), а отталкивание атомных остовов — с эмпирической поправкой, зависящей от межъядерного расстояния.

Матричные элементы оператора Фока в методе MINDO для систем с закрытыми оболочками в пренебрежении интегралами проникновения приведены в табл. 3.19.

Существуют различные параметризации метода MINDO, из которых наиболее известной является схема MINDO/3. Параметризуемыми свойствами здесь служат теплоты образования, причем параметры метода зависят от свойств как атомов, так и от их парных комбинаций. Кроме того, орбитальные экспоненциальные множители, используемые для расчета интегралов, при расчете оптимизируют. В версии SINDO [3.78, 3.79] используется симметричная ортогонализация орбиталей, а параметры находят с учетом поляризационных d -функций, что позволяет проводить расчеты для молекул с гипервалентными связями.

Метод MINDO/3 применяют к органическим и элементоорганическим соединениям, где он обеспечивает точность расчета теплот образования молекул ~ 10 ккал/моль. Однако теплоты образования ароматических и сопряженных углеводородов получаются в MINDO/3 завышенными, а соединений с тройными связями $\text{—C}\equiv\text{C—}$ и $\text{—C}\equiv\text{N}$ и соединений с неподеленными электронными парами — заниженными. Например, разность рассчитанных и экспериментальных теплот образования молекулы малеинового ангидрида $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ составляет 6,53 ккал/моль, а для молекул $\text{NH}_2\text{—NH}_2$ и $\text{CH}_3\text{NH—NH}_2$ — 8,51 и 6,03 ккал/моль соответственно. Далее, длины ординарных связей C—C в ненасыщенных углеводородах, C—O в спиртах и C—N в аминах, а также валентные углы C—C=C в алициклических углеводородах и H—C—N в аминах определяются с большими погрешностями. Геометрия некоторых неорганических молекул, таких как H_2O_2 , H_2N_2 , а также энергия стабилизации димеров с водородными связями типа $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{NH}_3)_2$ предсказываются неудовлетворительно. И, наконец, рассчитанные методом MINDO/3 потенциалы ионизации недостаточно хорошо согласуются с данными фотоэлектронных спектров.

Недостатки метода MINDO/3 преодолены в *методе модифицированного пренебрежения двухатомным перекрыванием* (MNDO) [3.80]. Изменения касаются расчета двухцентровых двухэлектронных интегралов и способа выбора параметров (метод параметризован по 32 молекулам). Приближение нулевого дифференциального перекрывания сохраняется в методе MNDO только для трех- и четырехцентровых интегралов; в отношении одно- и двухцентровых двухэлектронных интегралов оно не действует. Благодаря этому обеспечивается описание отталкивания неподеленных электронных пар разных атомов, игнорируемое методом MINDO/3. Кроме того, параметры MNDO, в отличие от MINDO/3, зависят от свойств отдельных атомов, а не от их парных комбинаций.

Матричные элементы оператора Фока в приближении MNDO даны в табл. 3.19. Интегралы $h_{\mu\mu}$ (3.97) и $h_{\mu\nu}$ (3.100) вычисляются так же, как

Таблица 3.19. Характеристики основных полуэмпирических методов ССП, использующих приближение НДП

Метод; волновая функция	Матричные элементы оператора Фока	Обозначения
ППДП (CNDO); детерминант Слейтера	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - V_{AB}) \gamma_{AB}, \quad \mu \in A$ $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B$ $F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA}, \quad \mu, \nu \in A$	$U_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right \mu \right\rangle$ $V_A = -\frac{Z_{\text{ост}, A}}{ \mathbf{r} - \mathbf{R}_A }$
МЧПДП (MINDO); детерминант Слейтера	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \left[\langle \mu\mu \lambda\lambda \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda \mu\lambda \rangle \right] + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_{\text{ост}, B}) \gamma_{AB}, \quad \mu, \nu \in A$ $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B$ $F_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} P_{\mu\nu} \langle \mu\mu \nu\nu \rangle, \quad \mu, \nu \in A$	$P_{AA} = \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}$ $\gamma_{AA} = \langle s_A^2 s_A^2 \rangle$ $\gamma_{AB} = \langle s_A^2 s_B^2 \rangle$
МПДП (MNDO), AM1/RM1, PM3/PM5; детерминант Слейтера	$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} Z_{\text{ост}, B} \langle \mu\mu s_B s_B \rangle + \sum_{\nu \in A} P_{\nu\nu} \left[\langle \mu\mu \nu\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\nu \mu\nu \rangle \right] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu \lambda\sigma \rangle$ $\mu, \nu \in A, \lambda, \sigma \in B$ $F_{\mu\nu} = - \sum_{B \neq A} Z_{\text{ост}, B} \langle \mu\nu s_B s_B \rangle + \frac{1}{2} P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu \nu\nu \rangle] + \sum_B \sum_{\lambda, \sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu \lambda\sigma \rangle,$ $\mu, \nu \in A, \lambda, \sigma \in B$ $F_{\mu\lambda} = h_{\mu\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} P_{\nu\sigma} \langle \mu\nu \lambda\sigma \rangle, \quad \mu, \sigma \in A, \lambda, \nu \in B$	$V_{AB} = \langle \mu V_B \mu \rangle, \quad \mu \in A$ $h_{\mu\nu} \equiv \beta \equiv \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu}$ $\mu \in A, \quad \nu \in B$

в методе CNDO. Параметры β_{AB}^0 для двухцентрового случая зависят только от сорта атомов А и В и определяются по формуле (3.106) при $k = 1$. Атомные параметры β_A^0 и β_B^0 калиброваны по теплотам образования молекул в основном электронном состоянии. Таким образом, теплоты образования являются параметризуемыми свойствами метода MNDO.

Двухцентровые одноэлектронные интегралы V_{AB} (3.98) вычисляются аналитически по формуле $V_{AB} = Q_A \langle \mu \nu | s_B s_B \rangle$. Двухцентровые двухэлектронные кулоновские интегралы рассчитываются с помощью классических точечных мультиполей на атомах; при этом угловая зависимость всех АО учитывается явно. Метод MNDO/d [3.81] позволяет рассчитывать молекулы с d -элементами.

Чтобы приблизить результат расчета к эксперименту, энергию межостовного отталкивания эмпирически завышают, определяя ее по формуле

$$E_{AB \text{ ост}} = Z_{A \text{ ост}} Z_{B \text{ ост}} [\exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})] \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle, \quad (3.115)$$

где α_A , α_B — параметры метода; $Z_{A \text{ ост}}$ — заряд остова атома А; R_{AB} — расстояние между центрами атомов А и В.

Метод MNDO хорошо предсказывает теплоты образования и геометрии молекул с ковалентными связями в основном электронном состоянии, но плохо описывает водородные связи, свойства ионных соединений и молекул в электронно-возбужденных состояниях, химические реакции, энергии межмолекулярного взаимодействия. Поэтому были предложены другие методы, основанные на приближении MNDO, но более эффективные: AM1 [3.82] (Austin Model 1) и PM3 [3.83] (Parameterised Model 3). В методе AM1 скорректировано завышение межостовного отталкивания в формуле (3.115) при $R_{AB} > 3 \text{ \AA}$, что улучшило точность определения энергий образования органических молекул и энергий водородных связей (параметры метода получены для атомов H, Li, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg и определены по 100 молекулам). Имеется версия метода SAM1*, явно учитывающая d -АО. Метод PM3 отличается от AM1 способом выбора и большим числом параметров, определенным по 657 молекулам (параметризованы атомы H, Li, Be, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Hg, Pb), и пригоден для расчета соединений переходных элементов.

Метод AM1 не описывает соединений с гипервалентными связями, завышает значение энергий диссоциации, активации молекул и барьер переноса протона. Метод PM3 уже пригоден для расчета гипервалентных соединений. Он хорошо воспроизводит геометрию молекул, водородную связь, теплоты образования, но завышает величину барьера переноса протона, энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия и непригоден для расчета потенциалов ионизации.

* <http://en.academic.ru/dic.nsf/enwiki/10023275>.

Недавно оба метода были репараметризованы. Параметры новой версии метода AM1, названной RM1 [3.84], были определены по 1736 биологически важным молекулам, содержащим атомы C, H, N, O, P, S, F, Cl, Br и I. В методах PM5 и PM6 [3.85] усовершенствовано описание межостовного отталкивания и при расчете параметров в атомный набор включены щелочные, щелочно-земельные и переходные элементы, входящие в состав биомолекул. Указанные методы обеспечивают возможность расчета энергии межмолекулярного взаимодействия, водородной связи и переходных состояний органических реакций с химической точностью.

Как мы видим, полуэмпирические квантово-химические расчеты не универсальны и требуют адекватного выбора метода для постановки компьютерного эксперимента. Обилие методов и их ориентация на расчет определенных свойств [3.86] затрудняет этот выбор для начинающего исследователя. Поэтому важно отметить, что на практике в настоящее время в разных вариантах используются главным образом следующие полуэмпирические квантово-химические методы, основанные на приближении пренебрежения двухатомным дифференциальным перекрытием: MNDO, AM1, PM3, RM1 и PM5/PM6. Сравнение современных возможностей этих популярных методов приведены в табл. 3.20. Эти данные можно использовать как практические рекомендации при выборе полуэмпирического метода расчета.

Таблица 3.20. Средние погрешности для расчетных величин некоторых характеристик молекул, получаемых полуэмпирическими методами NDDO [3.85]

Характеристика молекул	MNDO	AM1	PM3	PM5	RM1
Теплоты образования, ккал/моль	18,422	11,923	9,916	5,894	6,030
Длины связей, Å	0,066	0,053	0,065	0,051	0,027
Валентные узлы, град	6,289	5,467	5,708	5,413	6,820
Дипольные моменты, Д	0,713	0,485	0,572	0,659	0,340
Потенциалы ионизации, эВ	0,921	0,715	0,752	0,557	0,450

3.7.4. Разделение σ - и π -электронов. π -Электронное приближение

При квантово-химических исследованиях ненасыщенных и ароматических молекул, имеющих плоские или почти плоские фрагменты, часто используют π -электронное приближение, состоящее в следующем. Для плоских молекул валентные АО можно разбить на две группы. Одна из них содержит орбитали, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы (σ -АО), другая — орбитали, антисимметричные относительно такого отражения (π -АО). Оба эти случая проиллюстрированы на рис. 3.23 (см. цв. вклейку). В молекуле этилена σ -электроны имеют максимальную вероятность нахождения в плоскости молекулы, то есть локализованы между ядрами; вероятность нахождения здесь π -электронов,

которые сконцентрированы выше и ниже плоскости молекулы, равна нулю. Из-за этого π -электроны слабее связаны с атомным остовом молекулы, более подвижны и активны во взаимодействиях.

Такие свойства ненасыщенных и ароматических систем, как высокая реакционная способность, зависящая от донорных и акцепторных заместителей, специфические спектральные и другие характеристики определяются, в основном, именно электронами, описываемыми π -орбиталями. Поэтому при решении уравнений Рутана для таких систем вводят *π -электронное приближение* [3.87]: валентные σ -АО считают неполяризованными и включают в атомный остов, а движение π -электронов рассматривают в потенциальном поле таких остовов. Волновая функция молекулы при этом представляется как произведение $\Psi = \Psi_\sigma \Psi_\pi$, где Ψ_σ и Ψ_π — нормированные антисимметричные по отношению к σ - и π -электронам функции соответственно. Их можно разложить по слейтеровским детерминантам, составленным только из σ - и только из π -МО. Волновая функция Ψ_σ одинакова как для основного, так и для возбужденных состояний, и все изменения электронной структуры связываются с π -электронами. Существенно, что рассмотрение лишь π -электронов удовлетворяет вариационному принципу [3.88, 3.89].

В результате размерность уравнений Рутана сильно сокращается: например, для этилена вместо 12 валентных электронов необходимо учитывать только 2 π -электрона.

Приближение нулевого дифференциального перекрытия и π -электронное приближение, применяемые совместно, приводят к *методу Паризера—Парра—Попла* (ППП). В этом методе величины $h_{\mu\nu}$ для основного состояния подбираются так, чтобы наилучшим образом воспроизводить значения теплот образования широкого круга органических соединений (метод Попла [3.90]). Для молекул в электронно-возбужденных состояниях (метод Паризера—Парра [3.88, 3.89]) параметры эффективно включают в себя электронную корреляцию. Расчет проводится методом ССП, причем сначала определяют МО для основного состояния, а затем, используя их, строят волновые функции возбужденных состояний. Метод PPP хорошо зарекомендовал себя как при определении геометрии молекул, их потенциалов ионизации и сродства к электрону, так и при расчетах оптических спектров поглощения сопряженных органических молекул (табл. 3.21).

3.7.5. Метод Хюккеля

Чрезвычайно простой метод, не использующий приближение самосогласованного поля, был предложен для углеводородов Хюккелем в 1931 г. [3.87]. Метод основан на нескольких сильных приближениях.

1. Принимается π -электронное приближение; считают, что π -АО образуют ортонормированный базис, то есть $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$.

2. Пренебрегают межэлектронными взаимодействиями (то есть всеми двухэлектронными кулоновскими и обменными интегралами), считая, что они эффективно учтены в параметрах метода. Из-за этого решение уравнений метода не требует итераций и проводится в один шаг.

Таблица 3.21. Типы и энергии (E) переходов, изменения дипольного момента ($\Delta\mu$), потенциалы ионизации (I), π -электронные составляющие поляризуемости (α) и гиперполяризуемости (β) некоторых молекул, рассчитанные методом ППП [3.91]

Молекула	Переход	E , эВ	$\Delta\mu$, Д	I , эВ	$\alpha_{xx} \cdot 10^{24}$	$\alpha_{yy} \cdot 10^{24}$	$\beta_{yyy} \cdot 10^{30}$	$\beta_{yxx} \cdot 10^{30}$
Бензол	B_{1u}	6,27	0	9,23	8,0	8,0	0	0
	E_{1u}	7,10	0					
Анилин	A	5,40	4,11	8,01	7,6	11,3	3,2	-0,2
	B	4,30	1,32					
Нитробензол	A	4,69	7,60	9,63	10,7	14,7	7,7	-1,2
	B	4,13	3,66					
<i>n</i> -Нитроанилин	A	4,18	11,08	8,65	10,2	20,7	18,0	-2,6
	B	4,13	1,9					
Стильбен	A	4,12	0	7,76	15,7	45,3	0	0
4-Аминостильбен	A	3,69	8,38	7,20	15,4	55,0	27,5	-1,6
	B	3,95	-2,03					
4-Диметиламиностильбен	A	3,61	10,14	7,08	15,4	57,4	35,8	-2,0
	B	3,87	-1,80					
4-Нитростильбен	A	3,44	12,9	8,02	18,4	62,6	55,5	-2,9
	B	3,87	0,66					

3. Матричные элементы оператора Фока оцениваются на основании эмпирической информации и являются фиксированными:

$$\begin{aligned} h_{\mu\mu} &= \alpha_{\mu}; \\ h_{\mu\nu} &= k\beta_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (3.116)$$

Здесь α_{μ} называется кулоновским интегралом (его не следует путать с двухэлектронными кулоновскими интегралами γ_{AB}); он принимается равным потенциалу ионизации электрона на орбитали μ в свободном атоме: $\alpha_{\mu} = I_{\mu}$.

4. Считают, что $\beta_{\mu\nu} = 0$, если μ - и ν -АО не принадлежат связанным атомам.

После этих приближений уравнения Рутана имеют вид

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (h_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0 \quad (3.117)$$

и называются *уравнениями Хюккеля*. Они решаются в один шаг и имеют ненулевые решения при равенстве нулю детерминанта

$$\det |h_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}| = 0. \quad (3.118)$$

Полная энергия в методе Хюккеля есть просто сумма орбитальных энергий

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i, \quad (3.119)$$

где $n = 0, 1$ или 2 — число электронов, занимающих i -тую МО.

Анализ метода Хюккеля полезен в методическом отношении, поскольку позволяет сделать наглядным механизм получения решений в более сложных квантово-химических методах. Рассмотрим решение уравнений Хюккеля на примере опять же молекулы этилена C_2H_4 . Эта молекула имеет 2 π -электрона; свяжем их с $\chi_i(p_z)$ -АО атомов углерода, направленных перпендикулярно плоскости молекулы (см. рис. 3.23). π -МО записываются в виде

$$\phi_i = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2. \quad (3.120)$$

Величины интегралов, необходимые для расчета: $\alpha_C = -11,0$ эВ, $\beta_{CC} = -2,4$ эВ. Детерминант (3.118) в рассматриваемом случае имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha_C - \epsilon & \beta_{CC} \\ \beta_{CC} & \alpha_C - \epsilon \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (3.121)$$

(здесь произведена замена $x = (\alpha_C - \epsilon)/\beta_{CC}$). Раскрывая определитель, имеем $x^2 - 1 = 0$ и $x = \pm 1$; отсюда следует, что

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \alpha_C + \beta_{CC}; \\ \epsilon_2 &= \alpha_C - \beta_{CC}. \end{aligned} \quad (3.122)$$

Перейдем к определению коэффициентов c_i в выражении для МО. В принятых обозначениях система уравнений для этих коэффициентов имеет вид

$$\begin{aligned} c_1 x + c_2 &= 0; \\ c_1 + c_2 x &= 0. \end{aligned} \quad (3.123)$$

Подставим $x = \pm 1$ в (3.123). При $x = -1$ получим $c_1 = c_2$. Используя далее условие нормировки волновой функции этилена $c_1^2 + c_2^2 = 1$, находим, что

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Таким образом, одна из π -МО этилена имеет вид

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 + \chi_2). \quad (3.124)$$

При $x = 1$ имеем $c_1 = -c_2$ и, повторяя рассуждения, получаем другую π -МО:

$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1 - \chi_2). \quad (3.125)$$

Таким образом, π -электронная система этилена описывается двумя МО с энергиями ε_1 и ε_2 (3.122). Поскольку $\beta_{CC} < 0$, то $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, причем $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 2\beta_{CC}$. Это означает, что φ_1 -МО имеет более низкую энергию, то есть более энергетически стабильна. В основном электронном состоянии π -электроны занимают именно эту орбиталь, поэтому энергия π -системы равна $E_\pi = 2(\alpha_C + \beta_{CC})$. Молекулярная диаграмма и обе π -МО этилена изображены на рис. 3.24.

Молекула 1,3-бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ имеет четыре π -электрона. Им отвечает четыре энергетических уровня с энергиями $\varepsilon_1 = \alpha + 1,62\beta$, $\varepsilon_2 = \alpha + 0,62\beta$, $\varepsilon_3 = \alpha - 0,62\beta$, $\varepsilon_4 = \alpha - 1,62\beta$. Полная энергия π -системы равна

$$E_\pi = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta.$$

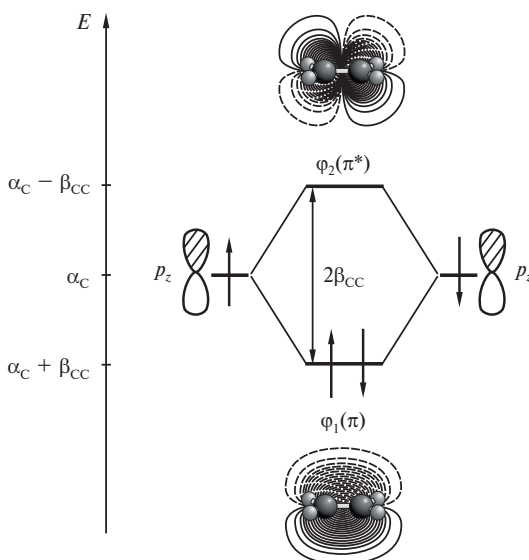


Рис. 3.24. Молекулярная диаграмма и π -МО этилена

Сравним энергию E_π с энергией $E_{\pi_{\text{лок}}} = 2(2\alpha + 2\beta)$, которая отвечает случаю, когда π -электроны полностью локализованы в молекуле 1,3-бутадиена только на двойных связях. Энергетический выигрыш в образовании сопряженной связи составляет $\Delta E = E_\pi - E_{\pi_{\text{лок}}} = 0,48\beta$. Это означает, что сопряженная система двойных связей оказывается стабильнее в 1,3-бутадиене, чем две отдельные двойные связи; энергию ΔE называют энергией делокализации π -электронов.

В молекуле бензола C_6H_6 $\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$, $\epsilon_2 = \alpha + \beta$, $\epsilon_3 = \alpha - \beta$, $\epsilon_4 = \alpha - 2\beta$, $\epsilon_5 = \alpha - \beta$, $\epsilon_6 = \alpha + \beta$ (рис. 3.25). Поскольку заняты π -электронами лишь три низших по энергии МО, полная энергия π -системы равна

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta.$$

$E_{\pi_{\text{лок}}} = 3(2\alpha + 2\beta)$, то есть энергетический выигрыш в образовании сопряженной связи, составляет $\Delta E = 2\beta$.

Бензол является простейшей плоской моноциклической молекулой с замкнутой сопряженной системой. В общем случае для таких молекул с N π -электронами справедливо *правило Хюккеля*: если $N = 4n + 2$, ($n = 0, 1, 2, \dots$), то эти молекулы стабилизируются системой сопряженных связей. Действительно, два π -электрона в таких молекулах занимают МО с энергией $\epsilon_1 = \alpha + 2\beta$, а остальные размещаются на двукратно вырожденных π -МО с более высокими энергиями. Понятно, что на этих π -МО могут разместиться до четырех электронов, после чего формируется наполовину заполненная π -подоболочка, которая, как мы видели, стабилизируется сопряжением связей. Системы, подчиняющиеся правилу Хюккеля, называются *ароматическими*; они содержат в цикле 2, 6, 10, ... π -электронов.

Отметим, что с точки зрения химии, плоское строение и «моноциклическость» молекулы не является строгим требованием для проявления ароматичности. Так, сферические молекулы фуллеренов, о которых пойдет речь в разд. 7.2, проявляют ароматические свойства.

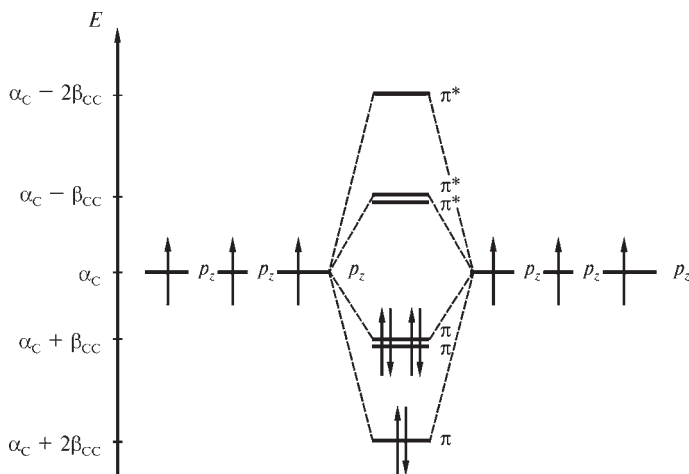


Рис. 3.25. Молекулярная диаграмма для бензола

Метод Хюккеля хорошо описывает свойства плоских органических молекул с двойной и тройной связями. За счет удачной параметризации этот метод может давать хорошие оценки относительных орбитальных энергий в рядах π -электронных органических и металлоорганических систем. Это позволяет, в частности, идентифицировать полосы в электронных спектрах поглощения таких молекул, отождествляя разности значений орбитальных энергий ($\epsilon_k - \epsilon_i$) с энергиями переходов.

Предложены различные модификации метода Хюккеля, в большинстве касающиеся способа выбора параметров α и β ; в частности, метод был распространен на системы с гетероатомами в цикле [3.92]. Наиболее известная модификация метода Хюккеля принадлежит Хоффманну [3.93], который сохранил оригинальную схему Хюккеля, но включил в рассмотрение все валентные (а не только π) орбитали и явно учел интегралы перекрывания. В итоге уравнения метода, получившего название *расширенный метод Хюккеля (РМХ)*, формально совпадают с уравнениями (3.117), однако содержание матричных элементов отличается. Матричные элементы оператора Фока $F_{\mu\nu} \equiv h_{\mu\nu}$ являются параметрами, которые наиболее часто оценивают следующим образом:

$$\begin{aligned} h_{\mu\mu} &= -I_{\mu}; \\ h_{\mu\nu} &= 0,5k(h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})S_{\mu\nu}, \quad k = 1, 0-3, 0. \end{aligned} \quad (3.126)$$

Интегралы перекрывания $S_{\mu\nu}$ вычисляются аналитически, используя орбитали слейтеровского типа.

Электронная энергия молекулы с закрытой оболочкой в РМХ является удвоенной суммой энергий занятых МО и описывается выражением

$$E = 2 \sum_i \left(\sum_{\mu} c_{i\mu}^2 h_{\mu\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} h_{\mu\nu} \right) \quad (3.127)$$

(члены, ответственные за межэлектронное и межъядерное взаимодействие, не учитываются).

Расширенный метод Хюккеля дает лучшие результаты, чем его простой аналог при оценке относительных значений энергии в рядах соединений с равномерным распределением электронов, при изучении конформаций циклических молекул и барьеров внутреннего вращения. Гетероатомы нарушают равномерность электронного распределения, и РМХ в соединениях с гетероатомами, казалось бы, должен быть непригоден. Тем не менее, как показывает пример молекулы воды (рис. 3.26), и в соединениях со значительным межатомным переносом заряда РМХ способен передать относительный порядок уровней энергии и форму низших по энергии занятых электронами молекулярных орбиталей. К сожалению, в случае произвольных молекул РМХ таких результатов не дает.

Уместно отметить роль, которую РМХ сыграл в развитии химии. Именно с его помощью был установлен механизм связывания в металлоценах, сформулировано правило Вудворда—Хоффманна, исследованы свойства основных электронных состояний многих алифатических и ароматических систем. Следует, однако помнить, что метод Хюккеля является лишь

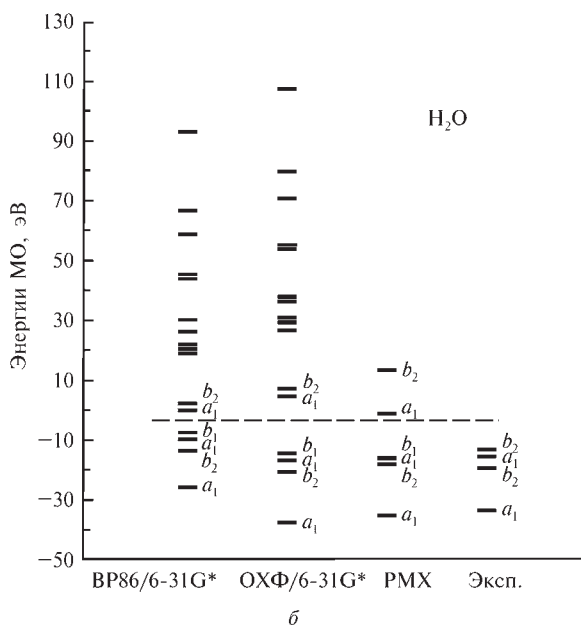
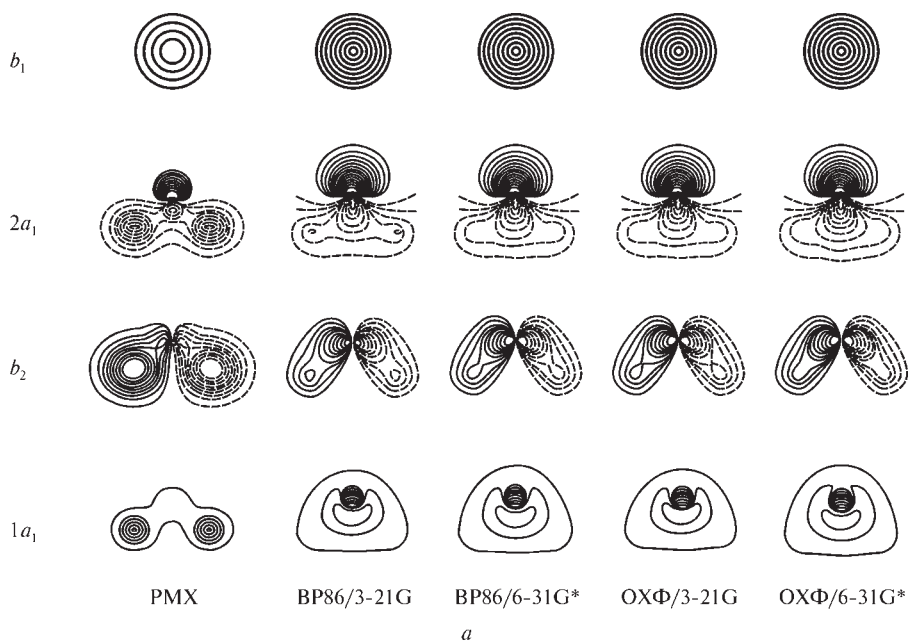


Рис. 3.26. Молекулярные орбитали молекулы воды, рассчитанные расширенным методом Хюккеля, методами Хартри—Фока и Кона—Шэма (а) и соответствующие им значения энергий в сравнении с экспериментом (б). Показаны также энергии виртуальных уровней, которые отделены штриховой линией от занятых электронами уровней. Воспроизводится с разрешения из [3.25]. Copyright 1996 American Chemical Society

качественным: он ограничен предсказанием энергетики МО сопряженных систем и не способен дать информацию о трехмерной молекулярной структуре.

В завершение этого раздела еще раз отметим, что полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные свойства молекул. Поэтому расчет *всех* свойств молекул на основании одного набора параметров любым методом надежным, безусловно, признан быть не может. Это общий и наиболее существенный недостаток полуэмпирической квантовой химии. Кроме того, расчеты свойств должны ограничиваться характеристиками, не зависящими от поляризационных и диффузных функций, так как все полуэмпирические методы предполагают использование минимального базиса.

Для оценки точности результатов, получаемым тем или иным полуэмпирическим методом, их следует сравнить с данными неэмпирических методов и с экспериментом. При правильно выбранном методе удовлетворительные результаты получают для молекул, состоящих из 1000 атомов. Для органических и элементоорганических молекул с закрытыми оболочками из 20—30 атомов погрешности методов AM1/RM1 и PM3/PM5 в межатомном расстоянии для неводородных атомов для молекул составляют $\sim 0,02$ Å, в валентных углах — до 5 град., а в торсионных углах — в среднем 15 град. Это хуже, чем в неэмпирических расчетах даже низкого уровня, но и время расчета несоизмеримо меньше. Погрешности расчета энергии образования органических молекул и переходных состояний органических реакций составляют 6—9 ккал/моль. К сожалению, имеет место разброс этих энергий как в положительную, так и в отрицательную сторону относительно точного значения, что, конечно, сильно снижает предсказательную способность полуэмпирических методов.

Тенденции в изменениях колебательных частот в рядах близких соединений могут быть выявлены с помощью полуэмпирических методов, однако отклонения (погрешности) не носят систематический характер и поэтому их не удастся скорректировать.

Уместно задаться вопросом, не утратили ли полуэмпирические методы своего значения как инструмент предсказания в химии [3.86]? В настоящее время — нет. Упомянем в этой связи проблемы поиска новых веществ для медицинской и фармацевтической химии, а также создание новых функциональных материалов на основе супрамолекулярной химии. Эти разделы науки имеют дело с большими структурно-подвижными системами, проявляющими свои свойства в узких интервалах изменения структуры. *Хемоинформатика* использует химическую информацию об их строении и свойствах, чтобы с помощью компьютерных вычислительных технологий определить круг новых молекул, в которых можно ожидать проявление заданных свойств и характеристик. Для этого необходимо решить задачу о количественной взаимосвязи между структурой и активностью, структурой и свойствами (Quantitative Structure Activity/Property Relationships) — *QSAR/QSPR*. Сначала составляют соотношения, которые связывают характеристику того или иного свой-

ства с известными химическими свойствами молекул — молекулярным весом, молекулярной геометрией, дипольным моментом, зарядами на атомах и т. д. Далее параметры этих соотношений оптимизируют, и найденные связи используют при поиске новых веществ с требуемыми свойствами.

При оптимизации задач QSAR/QSPR используются базы данных, содержащие разнообразную информацию об уже известных соединениях, проявляющих рассматриваемые свойства. Однако может оказаться, что эта информация недостаточна для поиска новых веществ с иной структурой или свойствами, отсутствующими в базах данных. И тут полуэмпирические расчеты с адекватно подобранными параметрами играют важнейшую роль, позволяя быстро просчитать возможные характеристики разнообразных, в том числе, пока не синтезированных молекул, расширяя, таким образом, область поиска в задачах QSAR/QSPR.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Запишите уравнение Шредингера для молекулы. Поясните смысл входящих в него членов.
2. В чем состоит приближение Борна—Оппенгеймера?
3. Что такое адиабатический потенциал молекулы?
4. Что такое конформационный изомер (конформер)?
5. Что такое валентный изомер?
6. Какие разновидности метода Хартри—Фока применяются при расчетах молекул?
7. Как убедиться в том, что полученное решение уравнений Хартри—Фока отвечает точке минимума на поверхности потенциальной энергии?
8. В чем состоит идея метода МО ЛКАО?
9. Что характеризует матрица зарядов и порядков связей?
10. Перечислите недостатки метода Хартри—Фока.
11. Что такое энергия корреляции?
12. Какие методы учета корреляции электронов вы знаете? В чем их суть?
13. Является ли метод теории возмущений вариационным?
14. Чем метод валентных схем отличается от метода МО ЛКАО?
15. В чем отличие молекулярных орбиталей, получаемых методами Хартри—Фока и Кона—Шэма?
16. Как учитывают обмен и корреляцию электронов в методе Кона—Шэма?
17. Перечислите основные положения неэмпирической квантовой химии.
18. Какова роль базисных наборов при проведении квантово-химических расчетов?
19. Какие базисные функции вы знаете?
20. Какие типы базисных наборов вы знаете?
21. Какова точность неэмпирических квантово-химических расчетов?
22. Перечислите основные полуэмпирические квантово-химические методы. На какие приближения они опираются?
23. В чем состоит идея разделения σ - и π -электронов при проведении расчетов?
24. Какие полуэмпирические квантово-химические методы рассматривают только π -электроны? К каким системам они применимы?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [3.1] Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г. // Ж. Физич. Химии, 2008. Т. 82. С. 1458.
- [3.2] *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P. von R., Pople J.A.* Ab initio molecular orbital theory. New York: Wiley, 1986. 356 с.
- [3.3] *Yamaguchi Y., Osamura Y., Goddard J.D., Schaffer H.F.* A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory. New York: Oxford Univ. Press, 1994. 471 p.
- [3.4] *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. 1951. Vol. 23. P. 69
- [3.5] *Monks P.S., Stief L.J., Krauss M.* et al. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 10017.
- [3.6] *Savin A.* La corrélation électronique. Une approche qualitative. Partie I. Laboratoire de Chimie Théorique. CNRS, Université Paris VI. 2004. 39 p.
- [3.7] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1973. 752 с.
- [3.8] *Möller C., Plesset M.S.* // Phys. Rev. 1934. Vol. 46. P. 618—622.
- [3.9] *Leininger M.L., Allen W.D., Schaefer H.F., Sherrill C.D.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. P. 9213—9222.
- [3.10] *Cížek J.* // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 45. P. 4256.
- [3.11] *Cížek J.* // Adv. Chem. Phys. 1969. Vol. 14. P. 35.
- [3.12] *Cížek J., Paldus J.* // Int. J. Quant. Chem. 1971. Vol. 5. P. 59.
- [3.13] *Hurley A.C.* Introduction to the Electron Theory of Small Molecules. London: Academic Press, 1976. 340 p.
- [3.14] *Monkhorst H.J.* // Intern. J. Quant. Chem. Symp. 1977. Vol. 11. P. 421.
- [3.15] *Scuseria G.E., Lee T.J.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 5851.
- [3.16] *Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. P. 5968.
- [3.17] *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: John Wiley & Sons. 2002, 542 p.
- [3.18] *Heitler W., London F.* // Z. Phys. 1927. Vol. 44. P. 455.
- [3.19] *Shaik S., Shurki A.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. Vol. 38. P. 586.
- [3.20] *Shaik S., Hiberty P.C.* // Rev. Comput. Chem. 2004. Vol. 20. P. 1.
- [3.21] *Low A., Hall M.B.* // J. Phys. Chem. 1990. Vol. 94. P. 628.
- [3.22] Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993. 262 с.
- [3.23] *Koch W., Holthausen M.C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2001. 293 p.
- [3.24] *Politzer P., Abu-Awwad F.* // Theor. Chem. Acc. 1998. Vol. 99. P. 83.
- [3.25] *Stowasser R., Hoffmann R.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. P. 3414.
- [3.26] *Nagy A.* // Phys. Rep. 1998. Vol. 298. P. 1.
- [3.27] Кон В. // УФН. 2002. Т. 172. С. 336.
- [3.28] *Von Barth U.* // Physica Scripta. 2004. Vol. T109. P. 9.
- [3.29] *Perdew J.P., Kurth S.* In A Primer in Density Functional Theory. Lecture Notes in Physics / Ed. C. Fiolhais, F. Nogueira, Marques M. Berlin & Heidelberg: Springer—Verlag, 2003. Vol. 620. P. 1
- [3.30] *Vosko S.J., Wilk L., Nusair M.* // Can. J. Phys. 1980. Vol. 58. P. 1200.
- [3.31] *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. 1986. B. Vol. 33. P. 8800.
- [3.32] *Becke A.D.* // Phys. Rev. 1988. Vol. A38. P. 3098.
- [3.33] *Perdew J.P.* In Electronic Structure of Solids / Eds. P. Ziesche, H. Eschrig. Berlin: Akademie, 1991. P. 11.
- [3.34] *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 785.

- [3.35] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Letters. 1996. Vol. 77. P. 3865.
- [3.36] *Staroverov V.N., Scuseria G.E., Tao J., Perdew J.P.* // Phys. Rev. 2004. Vol. B69. P. 075102.
- [3.37] *Kurth S., Perdew J.P., Blaha P.* // Intern. J. Quant. Chem. 1999. Vol. 75. P. 889.
- [3.38] *Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N., Scuseria G.E.* // Phys. Rev. Letters. 2003. Vol. 91. P. 146401.
- [3.39] *Perdew J.P., Kurth S., Zupan A., Blaha P.* // Phys. Rev. Letters. 1999. Vol. 82. P. 2544.
- [3.40] *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. Vol. 1372; Vol. 98. P. 5648.
- [3.41] *Wang J., Eriksson L.A., Johnson B.G., Boyd R.J.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 5274.
- [3.42] *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.
- [3.43] *Fradera X., Duran M., Mestres J.* // J. Comput. Chem. 2000. Vol. 21. P. 1362.
- [3.44] *Пентин Ю.А., Вилков Л.В.* Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 683 с.
- [3.45] *O-ohata K., Taketa T., Huzinaga S.* // J. Phys. Soc. (Japan). 1966. Vol. 21. P. 2306—2313.
- [3.46] *Smith V.* // Physica Scripta. 1977. Vol. 15. P. 147.
- [3.47] *Попл Дж.* // УФН. 2002. Т. 172. С. 249.
- [3.48] *Dunning T.H.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 1007.
- [3.49] *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 270, 284, 299.
- [3.50] *Curtiss L.A., Raghavachari K.* In Encyclopedia of Computational Chemistry / Eds. P. v. R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark et al. Chichester: John Wiley and Sons, 1998. P. 1104.
- [3.51] *Raghavachari K. and Curtiss L.A.* In Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years / Eds. C. Dykstra et al. Elsevier, 2005. P. 430.
- [3.52] *Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 7764.
- [3.53] *Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K.* // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 126, 084108.
- [3.54] *Engel T.* Quantum chemistry spectroscopy. San Francisco: Pearson Inc., 2006. 489 p.
- [3.55] *Meyer H., Schweig A., Zittlau W.* // Chem. Phys. Letters. 1982. Vol. 92. P. 637.
- [3.56] *Heijser W., Baerends E.J., Ros P.* // J. Mol. Structure. 1980. Vol. 63. P. 109.
- [3.57] *Green S.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. P. 827.
- [3.58] *Lee J.S.* // J. Phys. Chem. 1997. Vol. A101. P. 8762.
- [3.59] *Pykko P.* // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. P. 597.
- [3.60] *Schwarz W.H.E., Van Wezenbeek E.M., Baerends E.J., Snijders J.G.* // J. Phys. 1989. Vol. B 22. P. 1515.
- [3.61] *Wang S.-G., Liu W., Schwarz W.H.E.* // J. Phys. Chem. 2002. Vol. A106. P. 795.
- [3.62] *Pople J.A., Beveridge D.L.* Approximate Molecular Orbital Theory. New York: McGraw-Hill, 1970. P. 430.
- [3.63] *Pople J.A.* Trans. Farad. Soc. 1953. Vol. 49. 1953 p.
- [3.64] *Pople J.A., Santry D.P., Segal G.A.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, P. 129.
- [3.65] *Goeppert-Mayer M., Sklar A.L.* // J. Chem. Phys. 1938. Vol. 6. P. 645.
- [3.66] *Del Bene J.E., Jaffe H.H.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. P. 1221.

- [3.67] *Pariser R., Parr R.G.* // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 466.
- [3.68] *Pariser R., Parr R.G.* // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 767.
- [3.69] *Nishimoto K., Mataga N.* // Z. Phys. Chem. 1957. Vol. 12. P. 335.
- [3.70] *Ohno K.* // Theor. Chim. Acta. 1964. Vol. 2. P. 219.
- [3.71] *Klopman G.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 4550.
- [3.72] *Pople J., Beveridge D.L., Dobosh P.A.* // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 47. P. 2026.
- [3.73] *Li J., De Mello P.C., Jug K.* // J. Comput. Chem. 1992. Vol. 13. P. 85.
- [3.74] *Zerner M.* In Reviews in Computational Chemistry / Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. New York: VCH, 1991. Vol. 2. P. 313.
- [3.75] *Bacon A.D., Zerner M.C.* // Theor. Chim. Acta. 1979. Vol. 53. P. 21.
- [3.76] *Kotzian M., Roesch N., Zener M.C.* // Theor. Chim. Acta. 1992. Vol. 81. P. 201.
- [3.77] *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. P. 1285.
- [3.78] *Nanda D.N., Jug K.* // Theor. Chim. Acta. 1980. Vol. 57. P. 95.
- [3.79] *Ahlsweide B., Jug K.* // J. Comput. Chem. 1999. Vol. 20. P. 563.
- [3.80] *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 4899.
- [3.81] *Thiel W., Voityuk A.A.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 616.
- [3.82] *Dewar M.J.S., Zebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 3902.
- [3.83] *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. Vol. 10. P. 209.
- [3.84] *Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M., Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 2006. Vol. 27. P. 1101.
- [3.85] *Stewart J.J.P.* MOPAC. <http://OpenMOPAC.net> (2008)
- [3.86] *Clark T.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 2000. Vol. 530. P. 1.
- [3.87] *Hückel E.* // Z. Physik. 1931. Vol. 70. P. 204.
- [3.88] *Lykos P.Q., Parr R.G.* // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 24. P. 1166.
- [3.89] *Местечкин М.М.* Вопросы квантовой химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963, С. 14.
- [3.90] *Pople J.A.* Trans. Farad. Soc. 1953. Vol. 49. P. 1275.
- [3.91] *Местечкин М.М.* Нестабильность уравнений Хартри—Фока и устойчивость молекул. Киев: Наукова Думка, 1986. 176 с.
- [3.92] *Дьюар М.* Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1972. 590 с.
- [3.93] *Hoffmann R.* // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. P. 1397.

ГЛАВА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛАХ. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Квантовая механика описывает строение и свойства многоэлектронных систем на основе постулатов, сформулированных в первой главе. Система взаимодействующих электронов и ядер рассматривается в квантовой механике как единое целое, а характеристики ее свойств вычисляются как средние значения соответствующих операторов.

В то же время, историческое развитие теории химического строения привело к ряду полуклассических представлений, понятий и концепций, долгое время не находивших адекватного квантово-механического описания, но выдержавших испытание практикой. Среди них, в частности, восходящее к Демокриту представление о том, что все тела состоят из атомов, которые вступают в определенные отношения между собой, то есть взаимодействуют, причем свойства (тип, или сорт) атомов в совокупности определяют результирующую картину их взаимодействия. Именно на этой основе сформировались представления о химической связи между атомами, использующие целый спектр разнородных характеристик электронной структуры молекул. Эти представления с разной степенью полноты обычно и привлекаются для обсуждения физических причин, приводящих к образованию стабильной равновесной многоэлектронной системы, энергия которой ниже, чем сумма энергий составляющих ее атомов или многоатомных фрагментов в свободном состоянии. К сожалению, не удалось создать последовательные математические модели, оперирующие эмпирическими представлениями. Такую модель должна бы дать квантовая механика, однако оператора химической связи не существует, поэтому, оперируя волновыми функциями, *строго определить, что такое химическая связь, не удастся*. Более того, волновое уравнение Шредингера допускает лишь приближенное деление молекулы или кристалла на фрагменты (атомы, функциональные группы, кластеры и т. д.), свойства и взаимодействия которых используют при объяснении свойств всей системы. Таким образом, единого физически обоснованного подхода к объяснению свойств системы через свойства ее частей в рамках волновой механики построить не удалось.

В итоге попытки максимально адекватно объяснить свойства системы через свойства атомов и атомных групп привели к весьма сложной и непоследовательной системе эмпирических и квантово-химических представлений. Понадобились значительные усилия, чтобы разработать схемы трактовки результатов квантово-химических расчетов, согласующиеся с продуктивной эмпирической идеей аддитивности химических свойств

веществ. Такие схемы, степень строгости которых различна, особенно важны для разработки теоретических основ создания веществ с требуемыми свойствами: невозможно решить эту задачу без понимания того, как свойства фрагментов определяют свойства системы в целом.

В последние годы благодаря успехам квантовой химии в этой области достигнут значительный прогресс, объяснены многие факты, долгие годы вызывавшие серьезные дискуссии. Этого удалось добиться, когда в терминах электронной плотности и плотности потенциальной энергии электронов были сформулированы признаки наличия взаимодействия между парами атомов и молекул. Удалось также непротиворечивым образом разделить молекулу (кристалл) на атомные фрагменты. В этой главе мы рассмотрим основные современные воззрения на химическую связь и атомные взаимодействия.

Здесь уместно отметить, что хотя с формальной точки зрения квантово-механическое описание всех электронно-ядерных систем единообразно, конкретные атомные и молекулярные взаимодействия характеризуются весьма широким диапазоном энергий: 1–1100 кДж/моль. Поэтому их принято делить по *типам химических связей*, среди которых различают ионные, ковалентные, металлические, донорно-акцепторные, ван-дер-ваалсовы и водородные связи; выделяют также невалентные (часто также говорят — нековалентные) и специфические взаимодействия. Такая классификация не предполагает четких границ между типами связей и носит эмпирический характер; ее обоснование является важным аспектом квантовой химии. Особую роль при этом играет анализ электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которая связана с многоэлектронной волновой функцией соотношением (2.65). Для каждого типа химической связи можно выделить характерные особенности электронной плотности; мы уделим этому вопросу особое внимание.

Говоря о химической связи (характерные энергии находятся в диапазоне 100–1100 кДж/моль) и межмолекулярных взаимодействиях (энергии 1–100 кДж/моль), мы будем анализировать как результаты взаимодействия между атомами и молекулами внутри стабильных систем, находящихся в равновесии, так и причины образования таких систем.

4.1. СИЛОВОЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Нерелятивистский электронный гамильтониан молекулы — многоэлектронной многоядерной системы — состоит из членов, описывающих кинетические и потенциальные энергии электронов и ядер (3.6). Оператор потенциальной энергии молекулы V имеет вид

$$V = V_{\text{эя}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{яя}} = -\sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} + \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_a \sum_b \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (4.1)$$

Мы по-прежнему используем атомную систему единиц, в которой заряд электрона равен 1, а потому символ электрона при записи формул опуска-

кается. Как видно из выражения (4.1), отрицательной является только энергия электронно-ядерного взаимодействия $V_{\text{я}}$, которая описывает притяжение частиц, тогда как энергии межъядерного и межэлектронного взаимодействия положительны. Расчеты показывают (табл. 4.1), что при образовании молекул из атомов энергия $V_{\text{я}}$ понижается на величину, которая превышает по величине суммарное увеличение энергий межъядерного и межэлектронного взаимодействий. Как мы увидим ниже, именно электронно-ядерное взаимодействие обеспечивает понижение полной энергии молекулы при связывании.

Таблица 4.1. Изменение составляющих потенциальной энергии взаимодействия (ΔV , ат. ед.) при образовании некоторых двухатомных молекул. Воспроизводится из [4.1] с разрешения Copyright 2006 Elsevier

Пара атомов	$\Delta V_{\text{я}}$	$\Delta V_{\text{э-э}}$	$\Delta V_{\text{я-э}}$
C ₂	-30,616	14,920	15,292
N ₂	-46,991	22,640	23,680
CO	-45,024	21,693	22,542
LiF	-20,546	10,980	9,108

Примечание. Расчет проведен методом QCISD/6-311++(2df).

Как изменяются парные атомные взаимодействия с расстоянием? На больших расстояниях, когда обмен несуществен, доминирующую роль во взаимодействии атомов играет электростатическое взаимодействие. Энергия электростатического взаимодействия $E_{\text{эл-ст}}$ сферически симметричных атомов А и В описывается нулевым порядком теории возмущений:

$$E_{\text{эл-ст}} = \langle \Psi_A \Psi_B | V | \Psi_A \Psi_B \rangle = -Z_A \int \rho_B(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j - \\ - Z_B \int \rho_A(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{R}_B - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_i + \int \rho_A(\mathbf{r}_i) \rho_B(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (4.2)$$

В этом выражении, записанном через электронные плотности атомов $\rho(\mathbf{r}_i)$, выделены члены, ответственные за межэлектронное и межъядерное отталкивание атомов и их электронно-ядерное притяжение. При сближении атомов величины отдельных членов в (4.2) меняются. Кроме того, взаимная поляризация атомов и обмен электронов с параллельными спинами, который уменьшает кулоновское отталкивание между этими электронами, проявляют себя в пространственном перераспределении ЭП, определяя делокализацию и спаривание электронов. Однако знаки составляющих энергии E при этом не меняются.

В табл. 4.2 приведены значения энергии электростатических взаимодействий атомов, рассчитанные по формуле (4.2). Энергии для всех пар атомов отрицательны, что отвечает связывающим (но не стабильным)

состояниям. Расчеты показывают, что это утверждение справедливо для любых пар атомов [4.3]. Можно заключить, что электростатическое взаимодействие атомов является первопричиной образования химической связи.

Таблица 4.2. Энергии электростатического взаимодействия некоторых пар сферических атомов, разделенных расстояниями, равными равновесным в соответствующих молекулах [4.2]

Пара атомов	Расстояние, Å	Энергия, кДж/моль
H ₂	0,741	−5,79
Li ₂	2,673	−37,62
B ₂	1,590	−388,76
C ₂	1,243	−881,71
N ₂	1,098	−1383,33
O ₂	1,208	−975,28
F ₂	1,412	−355,00
HF	0,917	−399,37
LiF	1,564	−131,20
CN	1,172	−1080,43
CO	1,128	−1210,66

В то же время, сила отталкивания ядер сферических атомов при любом конечном расстоянии между ними не компенсируется силами электронно-ядерного притяжения из-за неполного экранирования ядер электронами. Поэтому силы, действующие на ядра пары сферических атомов, всегда отталкивающие [4.4], а следовательно, такая система не-стабильна.

Существует два подхода к описанию взаимодействий в молекулах и кристаллах — силовой, или электростатический (binding), и энергетический (bonding). *Силовой подход* ищет объяснение химической связи в терминах сил, действующих в молекулах на электроны и ядра. Эти силы подчиняются закону Кулона, однако межэлектронные взаимодействия происходят таким образом, чтобы удовлетворялся принцип Паули (влияние магнитных сил, обусловленных наличием электронного и ядерного спинов, на полную энергию пренебрежимо мало, не говоря уже о гравитационных силах). В *энергетическом подходе* для объяснения природы химической связи анализируют изменения кинетической и потенциальной энергий при образовании молекул. Оба подхода являются взаимодополняющими и во многом опираются на три важных теоремы — теорему Гельмана—Фейнмана, теорему Эренфеста и теорему вириала.

4.1.1. Теоремы о силах

Теорема Гельмана—Фейнмана [4.5, 4.6] гласит: для точной и хартри-фокской волновой функции справедливо соотношение:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \Psi^* \frac{\partial H_{\lambda}}{\partial \lambda} \Psi d\mathbf{r}, \quad (4.3)$$

где λ — некоторый параметр, от которого зависит энергия. Выберем в качестве параметров в (4.3) ядерные координаты $\lambda = \mathbf{R}_a$. Кинетическая энергия электронов $T_{\text{э}}$ и энергия межэлектронного взаимодействия $V_{\text{э-э}}$ явно не зависят от координат ядер, а энергии электронно-ядерного $V_{\text{э-я}}$ и межъядерного $V_{\text{я-я}}$ взаимодействий зависят. Вспоминая, что сила есть градиент потенциальной энергии, взятый с обратным знаком $\mathbf{F} = -\nabla V$, можно заключить, что производная полной электронной энергии $\partial E / \partial X_a$, описывающая силу, действующую в молекуле на ядро a вдоль оси координат x , имеет следующий вид:

$$F_{xa} = -Z_a \int \rho(\mathbf{r}) \frac{(X_a - x)}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} + \sum_{b \neq a} Z_a Z_b \frac{X_a - X_b}{R_{ab}^3}. \quad (4.4)$$

Здесь $\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность, а Z_a — атомный номер ядра a . Из (4.4) следует, что силу, действующую на ядро a , можно рассматривать классически — как сумму электростатического взаимодействия ядра a с полной ЭП системы и с другими ядрами. Поэтому теорему Гельмана—Фейнмана, записанную в форме (4.4), называют также *электростатической теоремой*.

В классической электростатике показано, что статическая система электрических зарядов не может находиться в равновесии (*теорема Ирншоу*). Однако следует иметь в виду, что энергия стационарного состояния молекулы получена с помощью вариационного принципа, а следовательно, ее значение, вычисленное как среднее значение гамильтониана (как того требует квантовая механика), и таковое, вычисленное интегрированием сил, действующих на ядра, по мере их сближения из бесконечности в равновесное положение (классический подход), эквивалентны. Именно поэтому «правильная» квантово-химическая электронная плотность, отвечающая минимуму энергии, в принципе, позволяет получить корректное значение энергии связи $E_{\text{св}}$ основного состояния с помощью классической электростатики. Так, для двухатомной молекулы $F(R) = -dE/dR$; следовательно,

$$E_{\text{св}} = - \int_{\infty}^{R_e} F(R) dR \quad (4.5)$$

(R_e — равновесное расстояние). Интеграл сил Гельмана—Фейнмана, действующих на ядра системы, по всем ядерным координатам дает поверхность потенциальной энергии (ППЭ) в приближении Борна—Оппенгеймера. Точки в ядерном конфигурационном пространстве, где $\mathbf{F}_a = 0$, для всех ядер определяют положение минимумов ППЭ. Таким образом,

в равновесных системах силы Гельмана—Фейнмана равны нулю. При любом смещении ядер от точек равновесия эти силы носят притягивающий характер и стремятся восстановить равновесие в системе.

Вторая теорема Эренфеста (1.107) устанавливает взаимосвязь между средним значением силы, действующей на микрочастицу, гамильтониан H которой не зависит явно от времени, и производной по времени среднего значения ее импульса. Используя анализ, проведенный в разд. 1.4, запишем теорему Эренфеста в виде

$$\frac{i}{\hbar} [H, p] = \mathcal{F}_{\text{эп}}, \quad (4.6)$$

квадратные скобки, как обычно, обозначают коммутатор. Если p — импульс электрона, то $\mathcal{F}_{\text{эп}}$ есть оператор силы Эренфеста. Усредняя по $(N-1)$ электронам (на что ниже указывает штрих в дифференциале переменной), получаем для плотности силы Эренфеста, действующей на элемент электронной плотности в точке r , выражение

$$F_{\text{эп}}(r) = N \int \Psi^*(r) \mathcal{F}_{\text{эп}} \Psi(r) dr' = N \int \Psi^*(r) (-\nabla_r V) \Psi(r) dr', \quad (4.7)$$

где оператор полной потенциальной энергии V (4.1) есть сумма операторов кулоновского межэлектронного, электронно-ядерного и межъядерного взаимодействий ($V_{\text{ээ}}$, $V_{\text{эя}}$, $V_{\text{яя}}$ соответственно), а градиент берется по координатам одного электрона. Таким образом, плотность силы Эренфеста характеризует среднюю силу, действующую на электрон со стороны остальных электронов и ядер системы.

4.1.2. Теорема вириала

Теорема вириала [4.7] устанавливает соотношение между средними значениями кинетической

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(r) \nabla \Psi(r) dr \quad (4.8)$$

и потенциальной

$$V = \int \Psi^*(r) V \Psi(r) dr \quad (4.9)$$

компонент полной энергии многоэлектронной системы $E = T + V$ и силами, действующими в ней. Действительно, средняя потенциальная энергия электронов может быть определена как усредненный вириал плотности сил Эренфеста, действующих на электроны:

$$\mathcal{V} = \left\langle \Psi \left| \sum_i r_i F_{\text{эп}, i}(r) \right| \Psi \right\rangle, \quad (4.10)$$

который преобразуется к виду [4.8]

$$\mathcal{V} = V_{\text{ээ}} + V_{\text{эя}} + V_{\text{яя}} - \sum_a R_a F_a(r), \quad (4.11)$$

где \mathbf{R}_a — радиус-вектор положения ядра a ; $\sum_a \mathbf{R}_a \mathbf{F}_a(\mathbf{r})$ — вириал сил, действующих на ядра системы. Как показал Слейтер, средние значения кинетической и потенциальной энергий в молекуле с произвольной ядерной конфигурацией связаны соотношением

$$2T + V + \sum_a \mathbf{R}_a \mathbf{F}_a(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.12)$$

Для равновесной ядерной конфигурации силы, действующие на ядра, равны нулю, и из (4.12) получаем следующие соотношения для средних значений компонент полной энергии:

$$2T + V = 0 \quad \text{или} \quad -V = 2T. \quad (4.13)$$

Полная энергия системы равна сумме потенциальной и кинетической энергии $E = T + V$; отсюда следует, что

$$E = -T. \quad (4.14)$$

Соотношения (4.13) и (4.14) выражают содержание теоремы вириала для любой многоэлектронной равновесной системы как целого.

Рассмотрим, как теорема вириала объясняет процесс образования молекулы. Для бесконечно удаленных атомов (состояние системы 1) и для стабильной молекулы (состояние 2) выполняются соотношения:

$$T_1 = -\frac{1}{2}V_1; \quad T_2 = -\frac{1}{2}V_2. \quad (4.15)$$

Изменение компонент энергии при образовании молекулы (при абсолютном нуле) равно

$$\Delta T = -\frac{1}{2}\Delta V \quad (4.16)$$

и соответствующее изменение полной энергии запишется как

$$\Delta E = \Delta T + \Delta V. \quad (4.17)$$

Используя теорему вириала, легко связать изменение полной энергии молекулы с изменением кинетической и потенциальной энергий:

$$\begin{aligned} \Delta E = \Delta T + \Delta V &= -\frac{1}{2}\Delta V + \Delta V = \frac{1}{2}\Delta V; \\ \Delta E = \Delta T + \Delta V &= \Delta T - 2\Delta T = -\Delta T. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Отсюда видно, что изменение полной электронной энергии ΔE имеет тот же знак, что и изменение полной потенциальной энергии ΔV .

Как известно, при образовании молекулы из атомов полная энергия понижается по сравнению с суммой атомных энергий. Из (4.18) следует, что это сопровождается понижением полной потенциальной энергии (напомним, что в равновесной системе $V < 0$). Одновременно кинетическая энергия $T > 0$ повышается, но ее соответствующее изменение вдвое меньше по величине. Таков общий баланс изменений средних значений компонент энергии, сопровождающих образование молекулы.

4.1.3. Общий взгляд на природу химической связи

Рассмотрим, используя сформулированные теоремы, образование гомоядерной двухатомной молекулы из атомов. Как мы видели выше, даже на очень больших расстояниях энергия пары сферических атомов отрицательна, то есть они слабо связаны, но при этом система нестабильна. Силу, действующую на каждое ядро в этой системе, можно представить как $F(r, R) = -(dE/dR)$, где $E(R) = T + V(R)$ — полная энергия молекулы при некотором межъядерном расстоянии R . Вириал сил, действующих на каждое ядро в двухатомной молекуле, есть $-R(dE/dR)$, и теорема вириала принимает вид

$$2T = -V - R \frac{dE}{dR}. \quad (4.19)$$

Согласно Фейнману, Слейтеру и Бейдеру на расстоянии R между ядрами, не превышающем 4–5 Å, соотношение действующих в системе сил таково, что начинают проявляться эффекты, обусловленные корреляцией электронов. Они описываются 6-мерной парной функцией плотности (2.63), а в трехмерном пространстве результирующие силы (так называемые силы Ван-дер-Ваальса) поляризуют электронное облако и индуцируют на каждом из атомов дипольный момент. При этом центры тяжести атомных электронных облаков смещаются друг к другу, образуя соединяющий ядра мостик ЭП. Это порождает действующие на ядра силы притяжения Гельмана—Фейнмана F , которые в двухатомной молекуле из-за наличия аксиальной симметрии направлены навстречу друг другу вдоль межъядерной оси. Эти силы F будут притягивающими до сближения ядер до равновесного расстояния R_e , а полная энергия молекулы при уменьшении R до R_e будет, соответственно, уменьшаться. Поэтому ЭП должна быть распределена так, чтобы вклад электронов в межъядерной области в притягивающие силы превышал при $R > R_e$ силу отталкивания ядер. Это достигается за счет аккумуляции электронов между ядрами, которой сопутствует понижение потенциальной энергии в этой области.

Действительно (рис. 4.1), под действием соседнего атома в молекуле H_2 электронный заряд смещается в межъядерное пространство, что приводит к появлению на каждом из ядер силы Гельмана—Фейнмана. При $R > R_e$ $F = -(dE/dR) < 0$. Это означает, что сила F направлена в сторону соседнего ядра и является притягивающей. На расстоянии R_e кривая $E(R)$ имеет перегиб и сила F в этой точке максимальна. Затем сила Гельмана—Фейнмана уменьшается — при $R = R_e$ становится равной нулю, а при $R < R_e$ меняет направление и становится отталкивающей.

Применим теперь теорему вириала для анализа изменений полной ΔE , кинетической ΔT и потенциальной ΔV энергий при образовании молекулы H_2 (рис. 4.2, а) и других двухатомных гомоядерных молекул. При больших расстояниях между атомами $F < 0$ и при уменьшении межъядерного расстояния R , согласно (4.19), кинетическая энергия T должна уменьшаться, а потенциальная — увеличиваться (по абсолютной величине) по

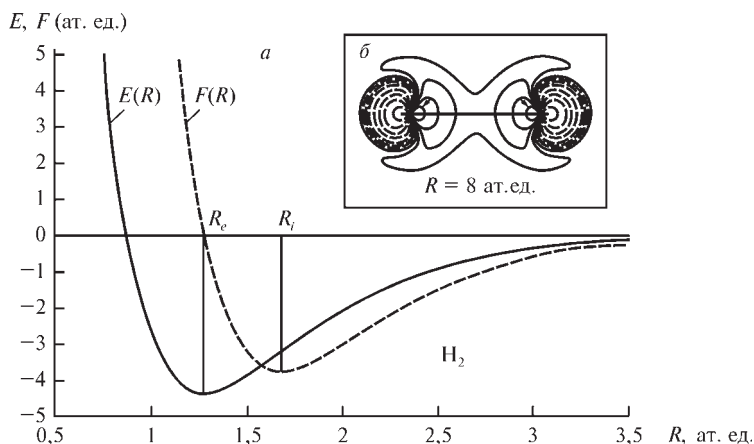


Рис. 4.1. Зависимости полной энергии E и силы Гельмана—Фейнмана F для молекулы H_2 ($R_e = 1,402$ ат. ед.) от межъядерного расстояния R (а) (предполагается, что один из атомов молекулы помещен в начало координат) и соответствующее изменение электронной плотности для $R_e = 8$ ат. ед. (б). Непрерывными линиями соединены точки с одинаковой плотностью в областях, куда электронный заряд смещается под действием соседнего атома; максимумы смещенного заряда указаны стрелками. Воспроизводится из [4.9] с разрешения John Wiley&Sons, Inc.

сравнению с энергией суперпозиции невзаимодействующих атомов, причем уменьшение T доминирует. Это сопровождается упоминавшимся выше перераспределением ЭП и возникновением притягивающих сил Гельмана—Фейнмана. По мере сближения атомов вблизи точки R_e энергия T начинает увеличиваться, а энергия V уменьшаться; при $R = R_e$ потенциальная энергия системы уже доминирует и полная энергия E становится максимально отрицательной. Как мы видели выше, этому сопутствует аккумуляция электронов в межъядерной области.

Понижение полной электронной энергии по мере уменьшения межъядерного расстояния является общей закономерностью и не зависит от сорта атомов, образующих молекулу. Однако сопутствующее поведение кинетической и потенциальной компонент энергии более сложное. В случаях, когда значительного переноса электронов от одного атома к другому не происходит (характерно для молекул H_2 , N_2 , CO и Ar_2), смещение центров тяжести атомных электронных облаков, порождающее силы Гельмана—Фейнмана, приводит к первоначальному уменьшению кинетической энергии электронов, поскольку градиент волновой функции по мере удаления от ядра уменьшается (рис. 4.2, а). Аккумуляция электронов в межъядерном пространстве первоначально невелика и не носит компактный характер, и потенциальная энергия электронов здесь возрастает. Однако по мере взаимного проникновения атомных электронных облаков аккумуляция электронов между ядрами становится доминирующим притягивающим фактором. Подчеркнем, что хотя связи в молекулах H_2 , N_2 , CO и Ar_2 по принятой классификации относятся к разным типам, механизм их образования одинаков.

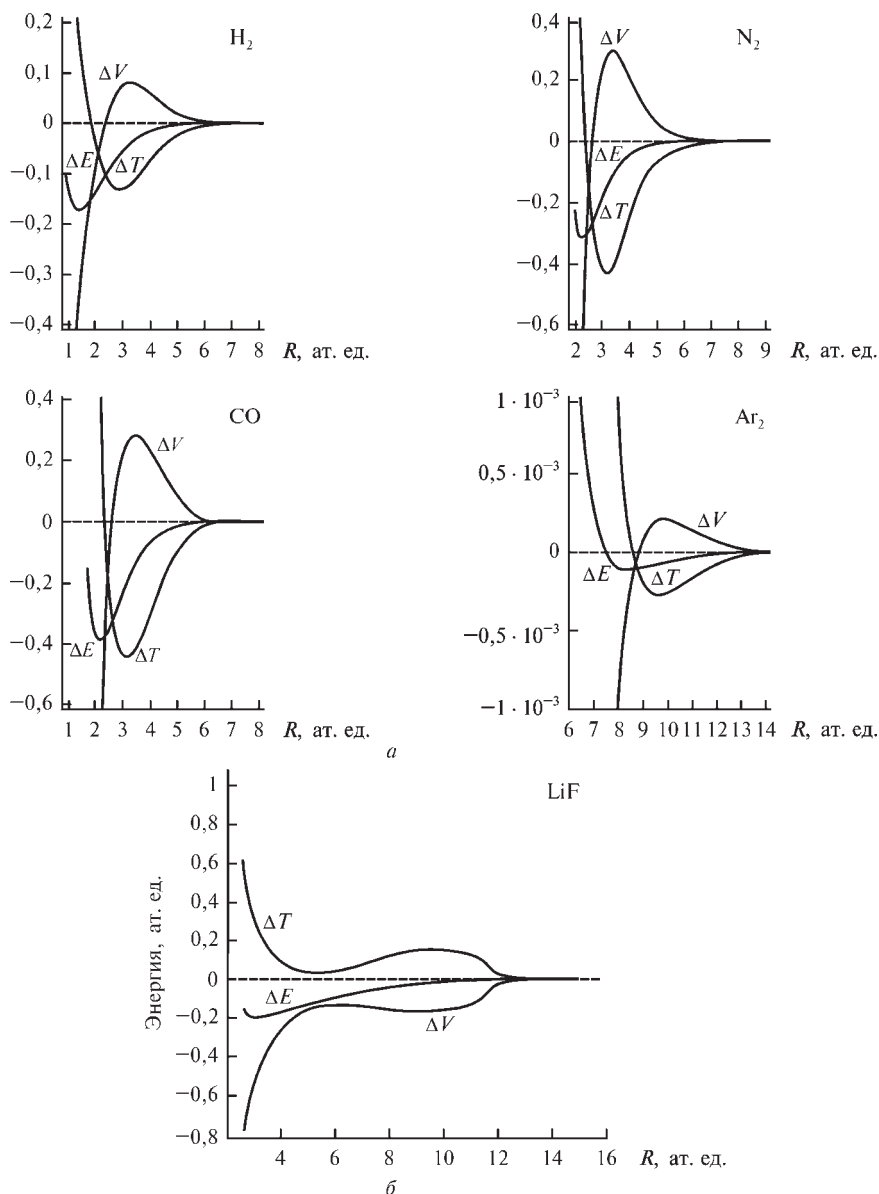


Рис. 4.2. Зависимость изменений полной ΔE , кинетической ΔT и потенциальной ΔV энергий от межъядерного расстояния при образовании молекул с разными типами химической связи:

a — H_2 (метод QCISD/6-311++G(2pd), $R_e = 1,402$ ат. ед.), N_2 (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 2,112$ ат. ед.), CO (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 2,165$ ат. ед.), Ar_2 (QCISD/cc-pVZT, $R_e = 7,050$ ат. ед.); *б* — LiF (MRCI, базис $(10s-, 6p-, 4d-)/[5s-, 3p-, 2d-]$, $R_e = 3,024$ ат. ед.)

Воспроизводится из [4.9] с разрешения John Wiley&Sons, Inc. и из [4.10] с разрешения Американского химического общества; copyright 2000 American Chemical Society

В тех случаях, когда за счет разности в притяжении внешних электронов к атомным остовам на ранних стадиях сближения атомов происходит существенный межатомный перенос электронов, как это имеет место в ионной молекуле LiF (см. рис. 4.2, б), существует определенная специфика изменения компонент энергий. Кинетическая электронная энергия атома Li, потерявшего электроны, вначале уменьшается, а атома F, их получившего, — увеличивается, причем поведение последнего является доминирующим. Для потенциальной энергии имеет место обратная картина. Суммарное же изменение энергии все равно остается стабилизирующим. При дальнейшем сближении атомов картина перераспределения компонент энергии становится такой же, как и в случае химической связи в гомоядерных двухатомных молекулах.

4.2. ОРБИТАЛЬНАЯ КАРТИНА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

4.2.1. Интерференция орбиталей

Образование стабильной химической системы из атомов — образование химической связи — есть результат электростатического взаимодействия электронов и ядер, происходящего при выполнении принципа Паули. С точки зрения орбитальной картины электронной структуры, следующей из волнового уравнения Шредингера, это взаимодействие должно сопровождаться волновыми процессами, описывающими взаимное проникновение атомных электронных облаков и их интерференцию, а также перенос электронов. Приближение МО ЛКАО (см. подразд. 3.2.2), в котором каждая молекулярная орбиталь $\varphi_i(\mathbf{r})$ представляется линейной комбинацией атомных орбиталей $\chi_\mu(\mathbf{r})$, позволяет интерпретировать химическую связь в терминах орбитальных представлений, отражающих совокупность перечисленных выше эффектов. Математически приближение МО ЛКАО записывается следующим образом:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{i\mu} \chi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (4.20)$$

Коэффициенты $c_{i\mu}$, принимающие как положительные, так и отрицательные значения, определяют вклад каждой АО $\chi_{\mu}(\mathbf{r})$ в МО $\varphi_i(\mathbf{r})$. Одна и та же АО по-разному входит в разные МО, поэтому коэффициенты $c_{i\mu}$ при АО χ_{μ} для каждой МО различны.

Молекулярные и атомные орбитали есть одноэлектронные функции, которые приближенно описывают поведение каждого из электронов в молекулах и атомах соответственно. Приближение МО ЛКАО (4.20) отвечает принципу суперпозиции (см. разд. 1.4) и отражает волновую природу электронов. Поэтому уравнение (4.20) можно истолковать таким образом, что МО формируются в результате взаимной *интерференции* АО, причем эта интерференция может носить как *конструктивный характер* (взаимодействие АО происходит в фазе и коэффициенты $c_{i\mu}$ имеют одинаковые знаки), так и *деструктивный характер* (взаимодействие АО происходит в противофазе и коэффициенты $c_{i\mu}$ имеют разные знаки). В первом

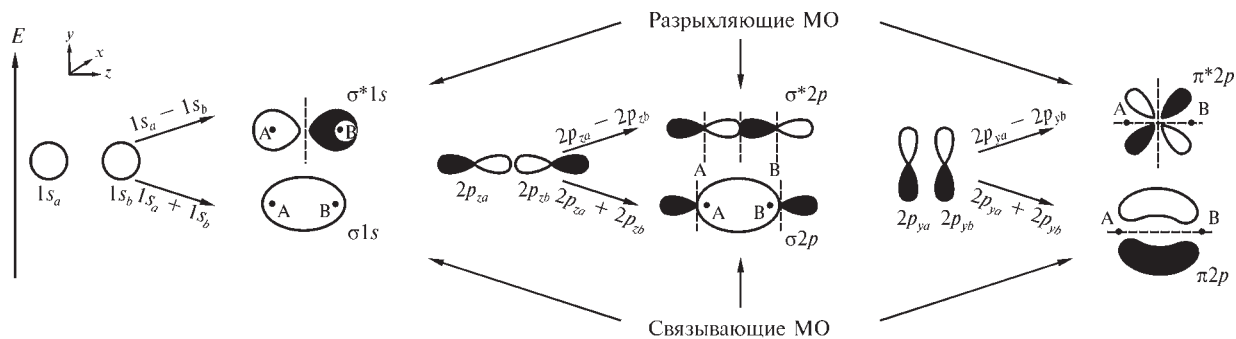


Рис. 4.3. Схема формирования связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей из $1s$ -, $2p_x$ -, $2p_z$ -АО. Разрыхляющие σ^* - и π^* -МО антисимметричны относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы

случае образующиеся МО будут обладать более низкой энергией и будут называться *связывающими*. В противоположном случае МО будут обладать более высокой энергией, и будут называться *антисвязывающими* (или *разрыхляющими*). Если интерференция очень мала, МО формируются преимущественно из орбиталей атомного характера: такие МО называются *несвязывающими*: они описывают, например, остовные электроны и неподделенные электронные пары. Возможное число и тип МО в системе определяется принципом Паули. В многоатомных системах одна и та же МО может иметь как связывающий, так и разрыхляющий характер в разных точках пространства в зависимости от характера вклада соответствующих АО (рис. 4.3). Отметим, что разрыхляющая МО имеет на одну узловую плоскость больше, чем соответствующая связывающая МО.

Электронная плотность молекулы в приближении МО ЛКАО записывается следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu}^* c_{j\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (4.21)$$

Отсюда следует, что ЭП молекулы может быть представлена как сумма вкладов, связанных как с плотностью электронов на атомных орбиталях, так и с интерференцией АО. Степень и характер взаимного проникновения АО количественно характеризуют с помощью интегралов перекрывания

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

величина которых лежит в пределах $-1 < S_{\mu\nu} < 1$. Различные случаи проникновения АО и их взаимной ориентации, приводящие к разным значениям $S_{\mu\nu}$, схематично приведены на рис. 4.4 и 4.5, а на рис. 4.6 эффекты перекрывания орбиталей представлены для конкретного случая молекулы СО. Для этой молекулы при равновесном расстоянии между атомами полное пере-

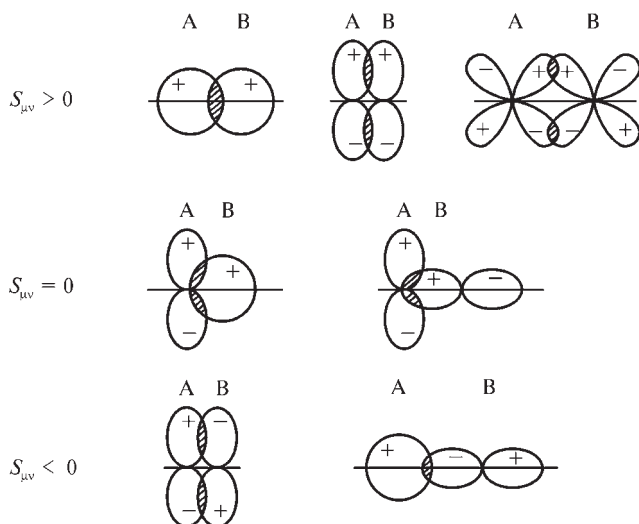


Рис. 4.4. Знаки интегралов перекрывания в зависимости от взаимных ориентаций АО

Рис. 4.5. Иллюстрация зависимости величин интегралов перекрывания АО разных типов от расстояния R между атомами

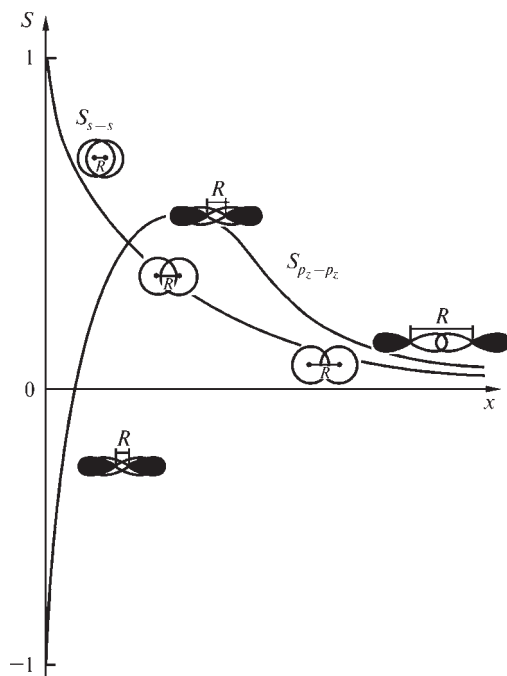
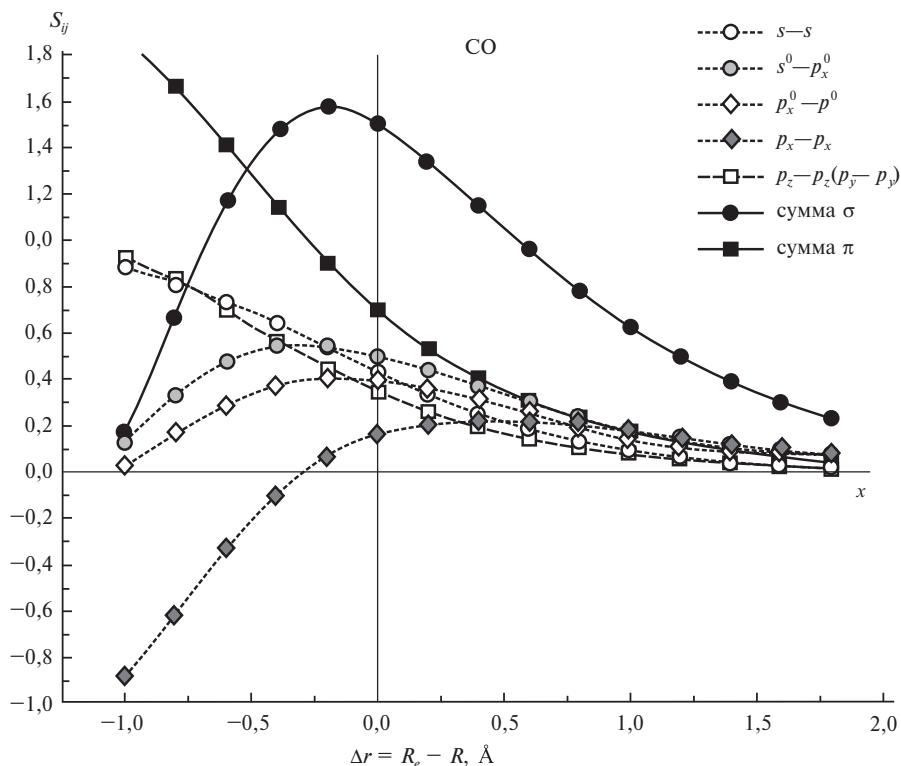


Рис. 4.6. Изменение перекрывания s - и p -АО с различной взаимной ориентацией при изменении расстояния между атомами в молекуле CO. Воспроизводится из [4.11] с разрешения. Copyright 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA



крывание АО вдоль оси молекулы равно 1,51 и состоит из суммы вкладов от перекрывания орбиталей $s-s$ (0,43), $s-p_x$ (0,51 и 0,40) и p_x-p_x (0,17). Последнее значение довольно мало; это связано с тем, что перекрывание p -АО вдоль оси молекулы (σ -перекрывание) захватывает антисвязывающую область. Тем не менее, все эти интегралы перекрывания при равновесном расстоянии положительны, хотя их сумма не является максимальной. Интегралы $S_{p_y-p_y}$ и $S_{p_z-p_z}$ (π -перекрывание) в сумме ($2 \cdot 0,35 = 0,70$) дают вклад, равный приблизительно половине величины σ -перекрывания. Приведенные данные дают представление об относительной роли атомных орбиталей при формировании химической связи в молекуле CO.

4.2.2. Молекулярные орбитали и их классификация

Расчет молекулярных орбиталей и определение с их помощью различных характеристик молекул — не единственная цель квантово-химических вычислений: не менее важна задача химической трактовки получаемых результатов. Чтобы приблизиться к решению последней задачи, рассмотрим, что представляют собой МО простейших двухатомных молекул, составленные из атомов элементов второго периода Периодической системы Д.И. Менделеева ($Z < 10$).

Минимальный ЛКАО-базис для расчета МО таких двухатомных молекул состоит из $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -АО. На каждый атом приходится по пять АО, а полное число АО равно десяти. Чтобы найти коэффициенты $c_{i\mu}$ разложения МО по АО (4.20), необходимо решить уравнения Хартри—Фока—Рутана; задача сводится к решению секулярного уравнения десятого порядка, в результате чего получают 10 различных МО. Их заполнение определяется числом электронов в молекуле. Расчет основного состояния молекул Li_2 и LiH по методу Рутана в минимальном базисе слейтеровских АО дает в порядке возрастания энергии следующие МО, занятые электронами (предполагается, что ось x системы координат и ось молекулы совпадают):

Li_2 :

$$\varphi_1 = 0,706(1s_{\text{Li}} + 1s_{\text{Li}}) + 0,009(2s_{\text{Li}} + 2s_{\text{Li}}) + 0,0003(2p_{x\text{Li}} + 2p_{x\text{Li}});$$

$$\varphi_2 = 0,709(1s_{\text{Li}} - 1s_{\text{Li}}) + 0,021(2s_{\text{Li}} - 2s_{\text{Li}}) + 0,003(2p_{x\text{Li}} + 2p_{x\text{Li}});$$

$$\varphi_3 = -0,059(1s_{\text{Li}} + 1s_{\text{Li}}) + 0,530(2s_{\text{Li}} + 2s_{\text{Li}}) + 0,114(2p_{x\text{Li}} - 2p_{x\text{Li}}).$$

LiH :

$$\varphi_1 = 0,991(1s_{\text{Li}}) + 0,032(2s_{\text{Li}}) - 0,007(2p_{x\text{Li}}) + 0,007(1s_{\text{H}});$$

$$\varphi_2 = -0,174(1s_{\text{Li}}) + 0,447(2s_{\text{Li}}) - 0,349(2p_{x\text{Li}}) - 0,545(1s_{\text{H}}).$$

Величины коэффициентов, которые описывают вклады АО и их линейных комбинаций в МО, явно выявляют орбитали, вносящие определяющий вклад в химическую связь. Следует также подчеркнуть роль симметрии интерферирующих АО. Так, в двухатомных молекулах АВ s_A -АО

могут образовывать МО лишь с s_B - и p_{xB} -АО, так как только интеграл перекрывания s_A - и p_{xB} -функций отличен от нуля (см. рис. 4.4). Аналогичное взаимодействие s_A -АО и p_{zB} - и p_{yB} -АО невозможно, так как в этом случае интеграл перекрывания равен нулю из-за симметрии взаимного расположения орбиталей.

Для того, чтобы вклад АО в МО был значителен, необходимо выполнение следующих условий:

- энергии АО должны быть сравнимы по величине;
- АО должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы (т. е., соответствующий интеграл перекрывания не должен быть равным нулю).

Итак, симметрия АО играет важную роль. Существенными характеристиками свойств симметрии являются:

- симметрия МО относительно оси молекулы;
- симметрия МО относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы;
- симметрия МО относительно центра инверсии молекулы;
- тип АО, в которые переходят МО при увеличении межъядерного расстояния.

Можно показать, что каждой МО отвечают определенные собственные значения оператора углового момента относительно молекулярной оси, оператора инверсии координат электронов относительно центра на этой же оси (для гомоядерных молекул) и операторов отражения координат электронов относительно как плоскости, проходящей через ядра, так и плоскости, перпендикулярной линии связи.

Рассмотрим классификацию по симметрии и сложившиеся обозначения МО на примере гомоядерных двухатомных молекул типа A_2 . Величина проекции орбитального момента импульса каждого электрона в этих молекулах на молекулярную ось равна $\pm\lambda\hbar$ и определяется квантовым числом λ , аналогичным магнитному квантовому числу в атоме. Соответственно МО с $\lambda = 0$, симметричные относительно отражения в плоскости молекулы, называют σ -орбиталями, МО с $\lambda = 1$, антисимметричные относительно такого отражения, называют π -орбиталями, МО с $\lambda = 2, 3, \dots$ называют δ -, ϕ -орбиталями и т. д.

Все МО помечаются также индексами g и u (от слов *gerade* — четный, *ungerade* — нечетный), указывающими, сохраняет (g) или меняет (u) МО знак при инверсии относительно центра симметрии молекулы (табл. 4.3). Четность и нечетность МО лежат, в частности, в основе правил отбора разрешенных (в дипольном приближении) электронных переходов: возможны переходы $u \rightleftharpoons g$ и невозможны переходы $u \rightleftharpoons u$ и $g \rightleftharpoons g$.

Антисвязывающие (разрыхляющие) МО антисимметричны относительно плоскости, перпендикулярной оси молекулы. Их обозначают символами со звездочкой: σ^* , π^* , δ^* и т. д.

Кроме свойств симметрии, каждая МО определяется также типом АО, из которых она построена, и типами АО, в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Это находит отражение в обозначениях: например, запись $\sigma_g 1s$ означает, что данная σ -МО четная, построена из $1s$ -АО и переходит в них при $R_{AB} \rightarrow \infty$ (состояние разъединенных

Таблица 4.3. Характеристики МО гомоядерных двухатомных молекул, построенных из $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -АО

Комбинация АО	Символ, отвечающий проекции момента	Инверсия	Связевые свойства
$1s_A + 1s_B$	σ	g	Связывающая
$1s_A - 1s_B$	σ	u	Разрыхляющая
$2s_A + 2s_B$	σ	g	Связывающая
$2s_A - 2s_B$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{zA} + 2p_{zB}$	σ	g	Связывающая
$2p_{zA} - 2p_{zB}$	σ	u	Разрыхляющая
$2p_{xA} + 2p_{xB}$ $2p_{yA} + 2p_{yB}$	π	u	Связывающая
$2p_{xA} - 2p_{xB}$ $2p_{yA} - 2p_{yB}$	π	g	Разрыхляющая

атомов). Различные варианты обозначений МО, применяемые на практике, приведены в табл. 4.4. Полезно также знать, в какие АО перейдут МО при $R_{AB} \rightarrow 0$ (состояние объединенных атомов). Диаграмма, показывающая, как из каких АО образуются МО, и как их энергии коррелируют с межъядерным расстоянием, называется *корреляционной диаграммой* (или диаграммой соответствия). Корреляционные диаграммы для гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекул приведены на рис. 4.7. При их построении учитывают, что уровни одинаковой симметрии (σ , π , ... и g , u) не пересекаются (*правило непересечения Вигнера—Неймана*). Абсолютные значения энергий МО для каждой конкретной молекулы различны, поэтому корреляционные диаграммы указывают лишь тенденции в изменении орбитальной энергии при изменении межъядерного расстояния. Так, из рис. 4.7 видно, что энергии связывающих МО с уменьшением межъядерного расстояния повышаются, в то время как энергии разрыхляющих МО становятся ниже.

Таблица 4.4. Номенклатура обозначений МО для гомоядерных двухатомных молекул, построенных из $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -АО

Обозначения, отвечающие описанию разведенных атомов	Обозначения, отвечающие описанию объединенных атомов	Нумерация согласно симметрии
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u^*$

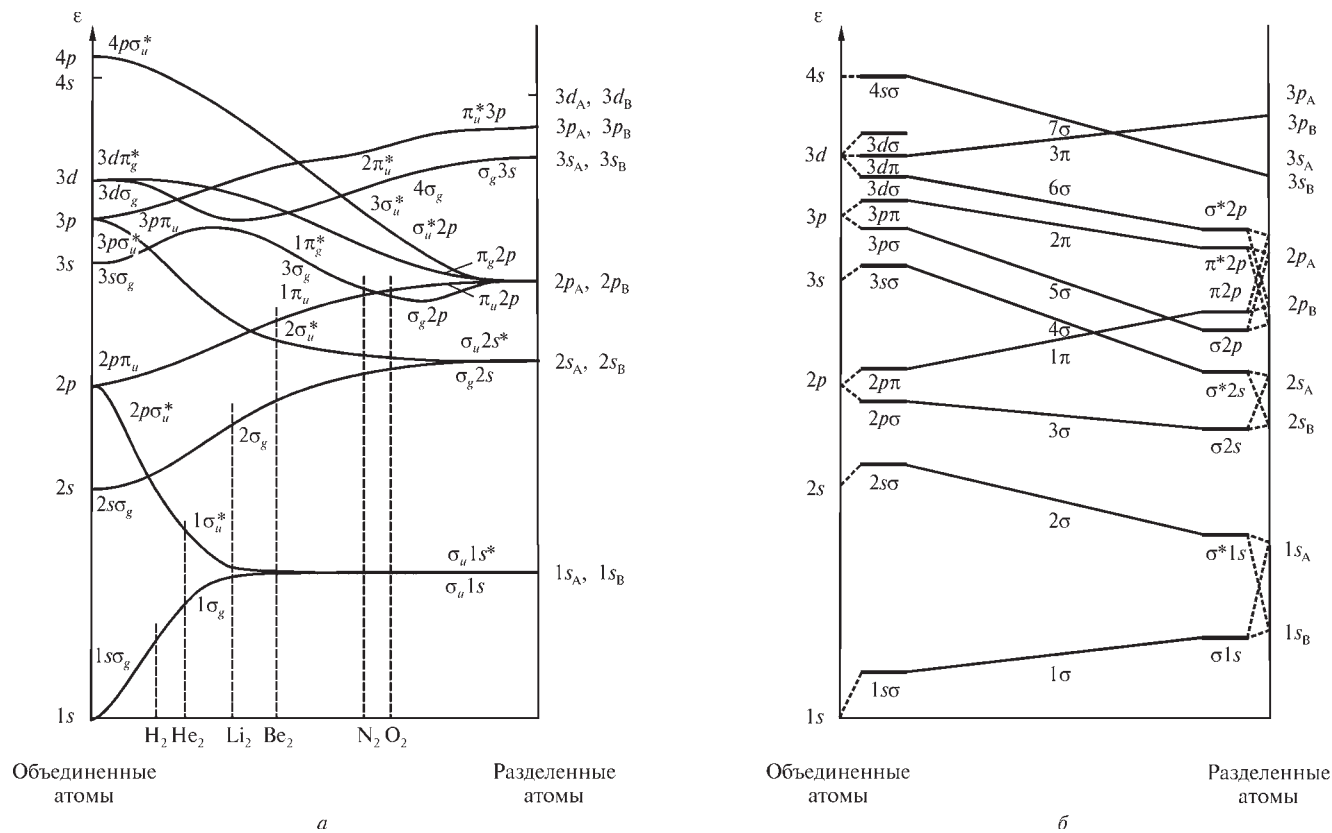


Рис. 4.7. Корреляционные диаграммы МО гомоядерных (а) и гетероядерных (б) двухатомных молекул. Вертикальные линии показывают порядок следования значений энергий МО некоторых гомоядерных молекул

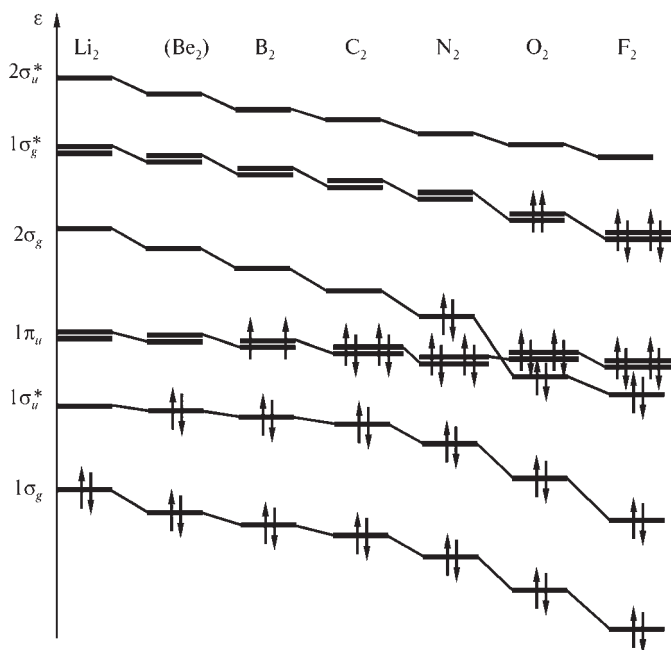


Рис. 4.8. Схема валентных МО для двухатомных молекул

Для равновесной ядерной конфигурации конкретной молекулы часто рассматривают диаграмму, сопоставляющую уровни энергии МО с энергиями образовавших их АО. Такие *молекулярные орбитальные энергетические диаграммы* нашли широкое применение в химии, так как они в наглядной форме позволяют охарактеризовать орбитально-энергетическую картину химической связи. В частности, эти диаграммы демонстрируют основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул (рис. 4.7).

Из обобщенной схемы уровней энергии МО для гомоядерных двухатомных молекул ($Z \leq 10$) следует порядок энергий МО (ось x направлена вдоль межъядерного вектора):

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_{yu} 2p \approx \pi_{zu} 2p < \sigma_g 2p < \pi_{yg}^* 2p \approx \pi_{zg}^* 2p < \sigma_u^* 2s.$$

В конкретных молекулах МО $\sigma_g 2p$ и вырожденные МО $\pi_{yu} 2p$ и $\pi_{zu} 2p$ имеют близкие энергии и могут меняться местами в приведенном ряду. Схема заполнения валентных МО в гомоядерных двухатомных молекулах типа A_2 , построенных из элементов с атомным номером $Z < 9$, приведена на рис. 4.8.

4.2.3. Электронные конфигурации двухатомных молекул

Электронные подболочки в молекулах формируются набором вырожденных по энергии МО: σ -подболочка состоит из одной МО, которую могут занять 1 или 2 электрона; π -, δ -, ϕ - ... подболочки состоят из двух МО, каждую из которых могут занимать до 4 электронов. Электронная

конфигурация молекулы явно указывает на конкретный способ размещения электронов на МО с учетом принципа Паули. Например, конфигурация основного состояния молекулы углерода записывается следующим образом: $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$.

Как и в атомах, для конкретной электронной конфигурации может существовать несколько молекулярных электронных термов, которые в случае двухатомных молекул классифицируют следующим образом. В произвольной молекуле поле ядер не обладает центральной симметрией, и, следовательно, полный орбитальный момент электронов не сохраняется. Однако в двухатомных молекулах аксиальная симметрия поля ядер обуславливает сохранение проекции полного орбитального момента на ось молекулы. Другими словами, оператор L_z в этом случае коммутирует с гамильтонианом. Возможные значения проекции полного орбитального момента на ось молекулы равны $M_L \hbar$ ($M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ — алгебраическая сумма магнитных моментов отдельных электронов). Абсолютное значение проекции $|M_L|$ обозначают буквой Λ и вновь, по аналогии с атомами, отвечающие $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4$ состояния обозначают греческими буквами $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ соответственно. Для $\Lambda \neq 0$ возможны два значения M_L : $-\Lambda$ и $+\Lambda$; поскольку электронная энергия молекулы зависит от M_L^2 , то имеется двукратное вырождение по M_L .

Величина полного электронного спина молекулы равна $|S| = \hbar \sqrt{S(S+1)}$ ($S = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ — векторная сумма спинов отдельных электронов). Проекция полного спинового момента на ось молекулы S_z может принимать значения $M_S \hbar$, где $-S \leq M_S \leq S$ (M_S — главное квантовое число). Число возможных значений проекций S_z на ось z ($2S + 1$) называется *мультиплетностью* состояния. Электронные термы двухатомных молекул классифицируют по значениям этой проекции и записывают в виде $2S+1\Lambda$.

Рассмотрим, как определить термы, отвечающие данной электронной конфигурации. Для простоты применим приближение Рассела—Саундерса (см. подразд. 2.7.1); что допустимо для молекул, состоящих из относительно легких атомов. В этом случае полностью заполненные электронными оболочками из-за взаимной компенсации вкладов электронов имеют состояние $^1\Sigma$ ($S = 0, \Lambda = 0$). Поэтому электронные термы молекул определяются частично заполненными электронными оболочками. Если в такой оболочке имеется один σ -электрон, то $S = 1/2$ и мы получаем электронный терм $^2\Sigma$; если имеется один π -электрон, получаем электронный терм $^2\Pi$.

При большем числе электронов рассмотрим сначала случай, когда два σ -электрона принадлежат разным подоболочкам ($\sigma\sigma$ -конфигурация). Тогда $M_L = 0$ (поскольку оба квантовых магнитных числа равны нулю), а $S = 0$ или 1 , в зависимости от ориентаций спинов электронов. Соответственно получаем два электронных молекулярных терма — $^1\Sigma$ и $^3\Sigma$.

Аналогично, $\sigma\pi$ -конфигурация дает термы $^1\Pi$ и $^3\Pi$, а $\pi\pi$ -конфигурация ($M_L = 0, 0, -2$ и 2) — термы $^1\Delta, ^3\Delta, ^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Sigma$ и $^3\Sigma$.

В обозначение термов « Σ » дополнительно добавляют индексы «+» и «-», указывающие симметричность или антисимметричность волновых функций соответствующих состояний по отношению к отражению в плоскости, которая содержит ось молекулы.

Если электроны принадлежат одной и той же подоболочке, принцип Паули ограничивает число возможных термов. Так, π^2 -конфигурация дает термы $^1\Delta$, $^1\Sigma^+$ и $^3\Sigma^-$.

Электронные термы двухатомных молекул, отвечающие различным электронным конфигурациям, приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5. Электронные термы двухатомных молекул

Конфигурация	Электронные термы
$\sigma\sigma$	$^1\Delta$, $^3\Sigma^+$
$\sigma\pi$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
$\pi\pi$	$^1\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^-$
$\pi\delta$	$^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$
σ	$^2\Sigma^+$
σ^2 , π^4 , δ^4	$^1\Sigma^+$
π , π^3	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$
δ , δ^3	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Gamma$

Заполнение МО происходит по мере возрастания полной энергии молекулы при выполнении принципа Паули и правила Хунда. Рассмотрим подробнее электронные конфигурации гомодерных двухатомных молекул типа A_2 , построенных из элементов с атомным номером $Z < 9$ (см. рис. 4.8). Для оценки *кратности связи* P будем использовать определение Герцберга

$$P = \frac{n - n^*}{2}$$

(n и n^* — число электронов на связывающих и разрыхляющих МО соответственно), которое согласуется с химическими представлениями о характере связей в гомодерных молекулах. В табл. 4.6 приведены значения энергий диссоциации связей D_e (энергий, необходимых для разрыва связи), равновесные расстояния R_e и кратности связей P молекул A_2 , а на рис. 4.9 изображены электронные плотности этих молекул. Обсудим эти данные подробнее.

Таблица 4.6. Характеристики основного состояния некоторых гомоядерных молекул

Молекула, терм. основного состояния	Кратность связи P	Энергия диссоциации D_e , эВ	Равновесное расстояние R_e , Å
$\text{H}_2^+, {}^2\Sigma_g^+$	1/2	2,80	1,06
$\text{H}_2, {}^1\Sigma_g^+$	1	4,75	0,74
$\text{He}_2^+, {}^2\Sigma_u^+$	1/2	2,5	1,08
$\text{He}_2, {}^1\Sigma_g^+$	0	0,0009	3,00
$\text{Li}_2, {}^1\Sigma_g^+$	1	1,07	2,67
$\text{Be}_2, {}^1\Sigma_g^+$	0	0,10	2,50
$\text{B}_2, {}^3\Sigma_g^-$	1	3,0	1,59
$\text{C}_2, {}^1\Sigma_g^+$	2	6,3	1,24
$\text{N}_2^+, {}^2\Sigma_g^+$	2,5	8,85	1,12
$\text{N}_2, {}^1\Sigma_g^+$	3	9,91	1,10
$\text{O}_2^+, {}^2\Pi_g$	2,5	6,78	1,12
$\text{O}_2, {}^3\Sigma_g^-$	2	5,21	1,21
$\text{F}_2, {}^1\Sigma_g^+$	1	1,66	1,41
$\text{Ne}_2, {}^1\Sigma_g^+$	0	0,0036	3,1

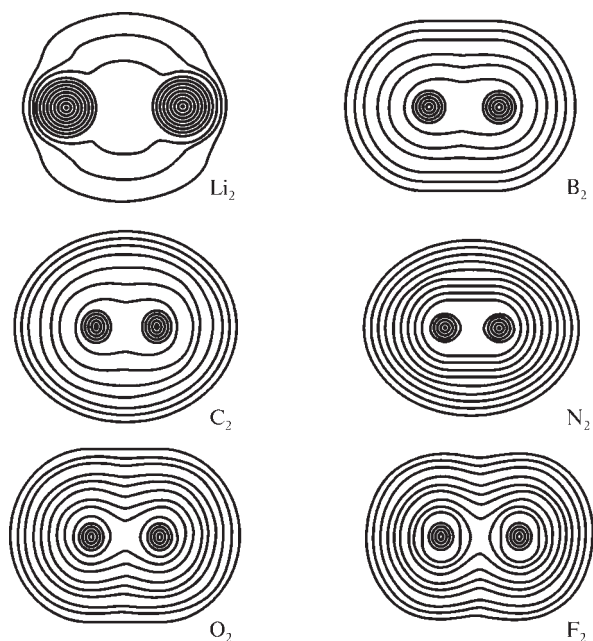


Рис. 4.9. Распределение электронной плотности в некоторых гомоядерных двухатомных молекулах. Воспроизводится с разрешения (источник — <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam>)

Молекула H_2 имеет два электрона на связывающей σ_{1s} -МО. Электронная конфигурация основного состояния этой молекулы — $(\sigma_{1s})^2$; образуемая химическая связь называется *ординарной* ($P = 1$). Распределение электронной плотности в молекуле H_2 симметрично относительно центра межъядерного расстояния (см. рис. 4.1); такая связь называется *ковалентной*.

Молекула He_2 с конфигурацией $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2$ имеет два электрона на связывающей и два на разрыхляющей МО, которые в сумме формально не дают связи. В основном состоянии молекула He_2 нестабильна, а минимум на ППЭ, отвечающий этому состоянию, весьма неглубок. Причина этого заключается в том, что электронные пары в этой молекуле в силу принципа Паули концентрируются на отдельных атомах и их отталкивание практически компенсирует притяжение электронов к ядрам. Однако эта молекула может образовываться при очень низких температурах (~ 5 К) за счет эффектов, связанных с корреляцией электронов; это — экспериментальный факт. Возбужденные состояния молекулы He_2 стабильны и наблюдаются спектроскопически. Также устойчив ион молекулы гелия He_2^+ с электронной конфигурацией $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)$, причем его энергия диссоциации и равновесное расстояние близки к аналогичным характеристикам молекулы H_2^+ (см. табл. 4.6).

В молекуле Li_2 два электрона на связывающей валентной МО образуют ординарную ковалентную связь с симметричным распределением электронов. Электронная конфигурация основного состояния — $(\sigma 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$. Молекула стабильна, энергия ее диссоциации из-за экранирования ядра внутренними электронами намного меньше, чем в H_2 (см. табл. 4.6). Интеграл перекрывания $S_{1s_a 1s_b}$ очень мал, энергии связывающей $\sigma 1s$ -МО и разрыхляющей $\sigma_u^* 1s$ -МО почти равны и близки к энергии $1s$ -АО, а сумма электронных распределений этих МО практически совпадает с простым наложением атомных плотностей. Молекулярные орбитали $1s$, имеющие намного более отрицательную энергию, называются *внутренними*, или *остовными*.

Молекула Be_2 с электронной конфигурацией основного состояния $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2$ экспериментально не обнаружена. Возбужденные состояния этой молекулы наблюдались спектроскопически.

Молекула B_2 стабильна. Экспериментальные данные, касающиеся электронной структуры основного состояния этой молекулы довольно противоречивы, однако расчет методом конфигурационного взаимодействия показал, что минимум энергии соответствует электронной конфигурации $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi_y 2p)^1 (\pi_z 2p)^1$ (терм $^3\Sigma_g^-$): при этом мультиплетность состояния максимальна, что согласуется с правилом Хунда. Заметим, что $1s$ - и $2s$ -электроны относятся к остовным, а ординарная связь в молекуле B_2 образуется за счет $2p$ -электронов и имеет π -характер. Таким образом, простая связь вовсе не обязательно должна быть σ -типа, как это принято считать. Парамагнетизм молекулы B_2 обнаружен экспериментально.

Молекула C_2 имеет конфигурацию $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$: четыре валентных электрона на связывающих π -МО образуют двойную связь. Энергии занятых $\pi 2p$ - и вакантной $\sigma 2p$ -МО отличаются по величине всего на $\sim 0,1$ эВ, однако именно приведенная электронная конфигурация отвечает экспериментально установленному диамагнетизму молекулы C_2 .

Молекула N_2 с шестью связывающими электронами, образующими тройную связь $N \equiv N$, имеет конфигурацию основного состояния $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_u 2p_z)^2$. На рис. 4.10 показаны диаграмма молекулярных уровней энергии, формирующие внешние орбитали и фотоэлектронный спектр молекулы N_2 (фотоэлектронная спектроскопия измеряет энергетический спектр электронов, выбитых из вещества потоком моноэнергетического излучения). Видно, как квантово-химические расчеты позволяют соотнести линии в фотоэлектронных спектрах с энергиями МО веществ, что весьма полезно для трактовки сложных фотоэлектронных спектров.

Молекула O_2 имеет конфигурацию основного состояния $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_u 2p_z)^2 (\pi_g^* 2p_y)^1 (\pi_g^* 2p_z)^1$. В этой молекуле, как и в молекуле F_2 , энергия $\sigma 2p$ -МО ниже, чем энергия $\pi 2p$ -МО. Четыре связывающих валентных электрона образуют в молекуле O_2 двойную связь. Два электрона на $\pi^* 2p$ -МО имеют, согласно правилу Хунда, параллельные спины, основное состояние молекулы O_2

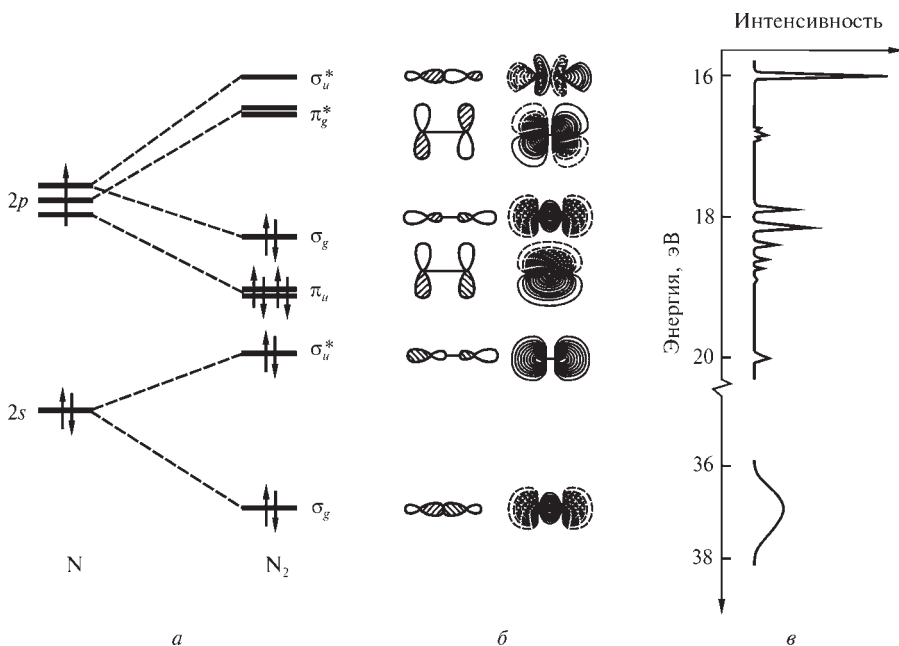


Рис. 4.10. Диаграмма молекулярных энергетических уровней (a), формирование орбиталей (б) и фотоэлектронный спектр (в) молекулы N_2

является триплетным (суммарный спин отличен от нуля), и она обладает магнитным моментом. Тот факт, что молекулярный кислород представляет собой парамагнетик, подтвержден экспериментом: жидкий кислород при прохождении между полюсами магнита притягивается к ним. Таким образом, метод МО объясняет парамагнетизм молекулы O_2 .

Молекула F_2 с ординарной σ -связью имеет электронную конфигурацию $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_g 2p)^4 (\pi_u^* 2p)^4$.

Молекула Ne_2 с формально нулевой кратностью связи существует за счет эффектов, связанных с электронной корреляцией и весьма нестабильна.

Можно выделить следующую общую тенденцию (см. табл. 4.6): при увеличении кратности связи энергия диссоциации двухатомной молекулы увеличивается, а равновесное расстояние уменьшается. Кроме того, энергия диссоциации показывает, связывающей или разрыхляющей является данная МО. Действительно, *связывающей* является такая МО, удаление с которой *всех* электронов приводит к ослаблению химической связи или к ее исчезновению. В противоположность этому, полная энергия молекулы не позволяет судить, связывающей или разрыхляющей является данная МО, поскольку заполнение электронами молекулярных орбиталей обоих типов понижает полную энергию молекулы.

Рассмотрим теперь электронные конфигурации некоторых *гетероядерных молекул* типа АВ, построенных из элементов с $Z < 9$. Их валентные электронные конфигурации, энергии диссоциации D_e , равновесные расстояния и кратности связей приведены в табл. 4.7, а типичные картины распределения электронной плотности — на рис. 4.11.

Таблица 4.7. Валентные электронные конфигурации и характеристики некоторых гетероядерных молекул

Молекула	Валентная электронная конфигурация	P	D_e , эВ	R_e , Å
LiH	$(\sigma 2s_{Li} 1s_H)^2$	1	1,5	1,595
HF	$(\sigma 1s_H 2s_F)^2 (2p_{yF})^2 (2p_{zF})^2 (\sigma 1s_H 2p_{xF})^2$	1	4,4	0,917
LiF	$(2s_F)^2 (2p_F)^2 (2p_F)^2 (\sigma 1s_{Li} 2p_{xF})^2$	1	4,4	4,4
CN	$(\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\sigma 2p_x)^1$	2,5	4,4	4,4
CO	$(\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\sigma 2p_x)^1$	3	11,1	1,128
NO	$(\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi^* 2p)^1$	2,5	7,0	1,151

Молекула LiH — простейшее гетероатомное соединение с энергией связи, имеющей промежуточное значение между энергиями связи молекул Li_2 и H_2 . Два $1s$ -электрона Li образуют несвязывающую (остовную) МО, экранирующую ядро Li, тогда как $2s$ -АО Li и $1s$ -АО H, перекрываясь в фазе, образуют связывающую σs -МО, обеспечивающую ординарную связь.

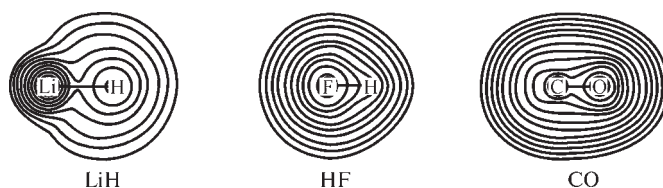


Рис. 4.11. Распределение электронной плотности в некоторых гетероядерных двухатомных молекулах. Воспроизводится с разрешения (источник — <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam>)

Ядро Н сильнее притягивает электроны, в результате чего молекула приобретает дипольный момент 5,9 Дебая (Д). Такие связи с асимметричным распределением электронной плотности и дипольным моментом называются *ионными* (частично ионными, или полярно-ковалентными) связями.

Молекула HF имеет валентную электронную конфигурацию $(\sigma 1s_H 2p_{xF})^2 (2p_{yF})^2 (2p_{zF})^2 (\sigma 1s_H 2p_{xF})^2$ (рис. 4.12). Ординарная связь в этой молекуле описывается, главным образом, молекулярной орбиталью $\sigma 1s_H 2p_{xF}$. Остальные МО являются несвязывающими и преимущественно сохраняют свой атомный характер, причем две из них описывают неподеленные электронные пары атома фтора. Электроны в молекуле HF несколько смещены к атому F (рассчитанный дипольный момент равен 2,24 Д, что близко к экспериментальному значению 1,91 Д), и связь в молекуле является полярно-ковалентной.

Молекула LiF также имеет только одну связывающую МО $\sigma 2s_{Li} 2p_{xF}$. Ядро Li сильно экранировано 1s-электронами, и валентные электроны

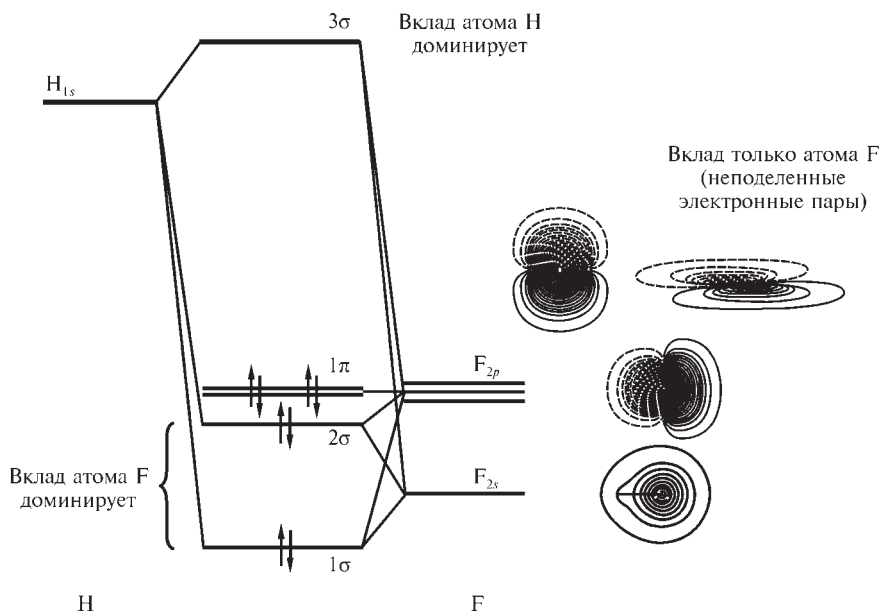
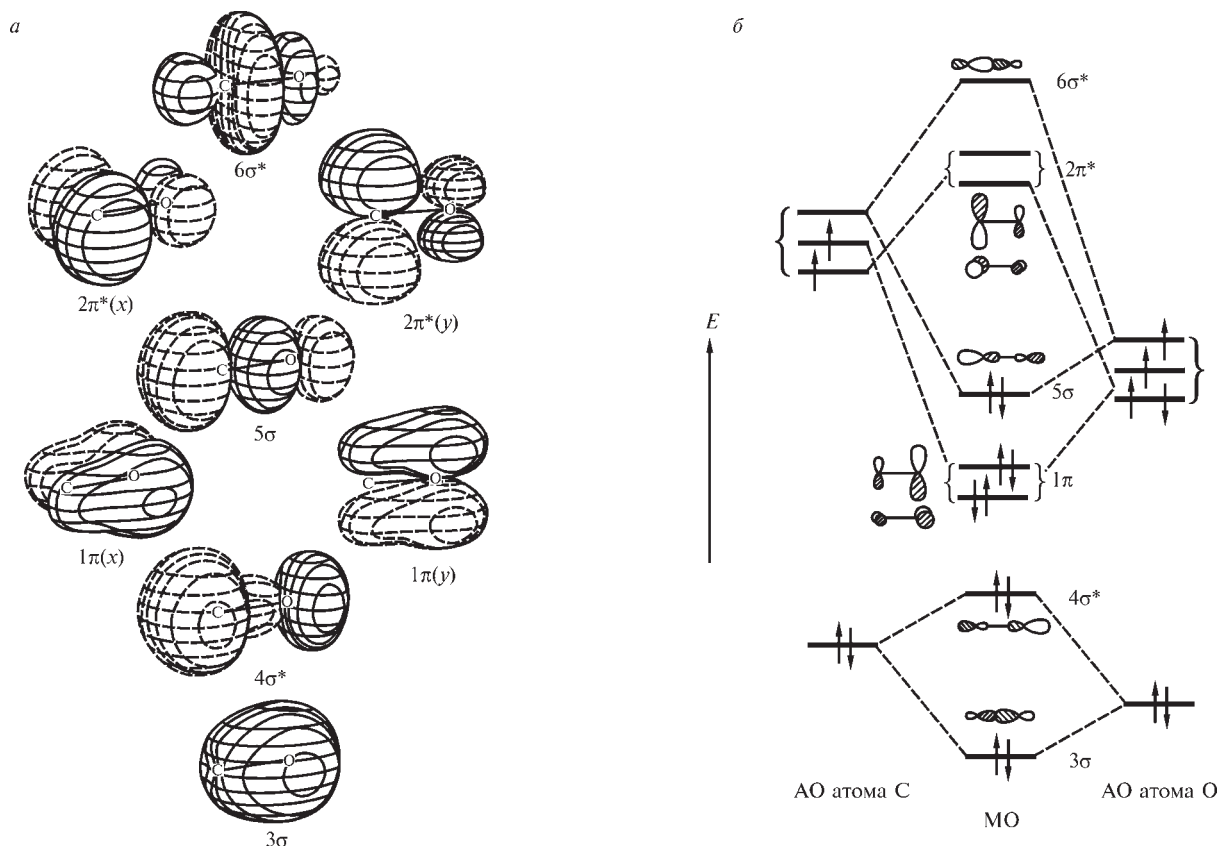


Рис. 4.12. Молекулярная орбитальная энергетическая диаграмма и валентные молекулярные орбитали молекулы HF



сильно смещены к атому F (рассчитанный дипольный момент равен 6,0 Д, экспериментальный — 5,83 Д). Связь в молекуле LiF — ионная ординарная.

Электронная конфигурация $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2$ молекулы CO, изоэлектронной молекуле N_2 , показывает, что эта молекула имеет тройную связь. На рис. 4.13 приведена схема уровней энергии и пространственное распределение валентных МО молекулы CO; МО каждого типа нумеруются по мере возрастания их энергии. Как видим, энергетические характеристики однозначно связаны с пространственной организацией МО.

Рассматривая рис. 4.11 и 4.13, можно заметить в молекуле CO небольшое эффективное смещение электронов к атому O. Однако дипольный момент этой молекулы, рассчитанный методом КВ, равен $-0,12$ Д, что находится в согласии с экспериментальным значением ($-0,122$ Д). В химии принимают, что диполь направлен от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов. Знак «минус», отвечающий направлению дипольного момента от кислорода к углероду, свидетельствует о том, что эффективное распределение заряда в молекуле CO таково, что большую часть электронов формально следует отнести с атомом C. Это противоречит простому анализу распределения заряда, основанному на величинах электроотрицательностей атомов; последние, таким образом, далеко не всегда приводят к верным заключениям. В конце этой главы мы вернемся к выяснению причины такой рассогласованности выводов о распределении заряда в молекуле CO, основывающихся на данных разной природы.

4.2.4. Анализ заселенностей орбиталей

Химическую связь можно охарактеризовать количественно, оценивая вклады различных АО в МО. В подразд. 3.2.2 отмечалось, что, используя приближение МО ЛКАО, удобно ввести матрицу плотности или матрицу зарядов и порядков связей P с элементами

$$P_{\mu\nu} = \sum_i c_{j\mu}^* c_{j\nu} \quad (4.22)$$

(суммирование ведется по занятым МО). Электронная часть энергии молекулы с закрытыми оболочками записывается с помощью этой матрицы в весьма компактном виде (3.29), а распределение электронной плотности по молекуле в орбитальном приближении (4.21) имеет следующий вид (закрытые оболочки):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{j\mu}^* c_{j\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}). \quad (4.23)$$

Перепишем это выражение таким образом, чтобы выделить вклады АО атомов A и B (рис. 4.14):

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_A \sum_B \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(A, B) \chi_{A\alpha}^*(\mathbf{r}) \chi_{B\beta}(\mathbf{r}), \quad \alpha \in A, \beta \in B. \quad (4.24)$$

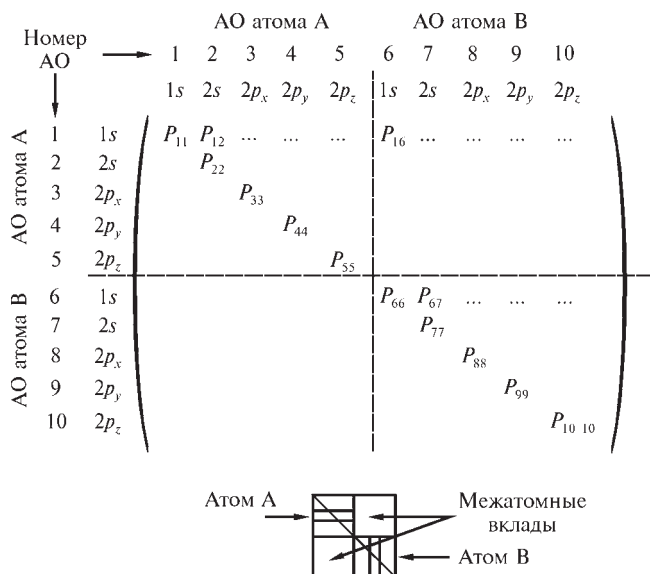


Рис. 4.14. Иллюстрация к разделению между атомами орбитальных вкладов в электронную плотность на примере двухатомной молекулы

Индексы А и В в выражении (4.24) нумеруют атомы, а α и β — АО, принадлежащие этим атомам (эта принадлежность обозначается как $\alpha \in A$). Интегрируя левую и правую части выражения (4.24), имеем:

$$\begin{aligned}
 N &= 2 \sum_A \sum_B \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(A, B) S_{\alpha\beta}(A, B) = \\
 &= 2 \sum_A \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(A, A) + 2 \sum_A \sum_B \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(A, B) S_{\alpha\beta}(A, B), \quad A \neq B.
 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Интеграл перекрывания $S_{\alpha\beta}(A, B) = 1$, если $A = B$ и $\alpha = \beta$. В итоге, полное число электронов молекулы N в приближении МО ЛКАО оказывается формально распределенным по атомам и связям между ними. Величина $2P_{\alpha\alpha}(A, A)$ есть электронная заселенность орбитали α , центрированной на атоме А (по Коулсону — *орбитальный заряд*), а величина $2P_{\alpha\beta}(A, B)S_{\alpha\beta}(A, B)$ — электронная заселенность перекрывания орбиталей α и β , центрированных на атомах А и В. Знак величины $2P_{\alpha\beta}(A, B)S_{\alpha\beta}(A, B)$ определяет вид интерференции, имеющей место при взаимодействии данной пары АО (конструктивная или деструктивная).

Малликен предложил оценивать электронные заселенности атомов, деля заселенности перекрывания орбиталей между каждой рассматриваемой парой атомов поровну, независимо от природы атомов. Тогда полная электронная заселенность атомной орбитали $\alpha \in A$ равна $2P_{\alpha\alpha}(A) + \sum_{\alpha} P_{\alpha\beta}(A, B)S_{\alpha\beta}(A, B)$, а полное число электронов, приписываемых атому А, определяется соотношением

$$Q_A = 2 \sum_{\alpha} P_{\alpha\alpha}(A) + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} P_{\alpha\beta}(A, B) S_{\alpha\beta}(A, B); \quad A < B, \alpha < \beta. \quad (4.26)$$

В результате, эффективный заряд атома q_A в единицах числа электронов определяется как разность $q_A = Z_A - Q_A$, где Z_A — атомный номер атома А.

Полная межатомная электронная заселенность перекрытия

$$Q_{AB} = 2 \sum_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}(A, B) S_{\alpha\beta}(A, B); \quad \alpha \in A, \beta \in B \quad (4.27)$$

характеризует прочность связи между парами атомов А и В в молекуле.

Описанный анализ электронных заселенностей орбиталей по Малликену дает лишь приближенную оценку распределения заряда по молекуле: получаемые величины зависят от используемых при расчете метода и базиса, а деление электронов между атомами без учета природы последних неправомерно. Кроме того, если использовать ортогональный базис АО, все электроны оказываются формально распределенными только между атомами; в этом случае говорят об анализе электронных заселенностей орбиталей по Лёвдину. Тем не менее, анализ заселенностей орбиталей по Малликену проводится всеми современными квантово-химическими программами и часто обсуждается вместе с другими результатами расчета.

Порядок связи между атомами А и В можно определить с помощью *индекса Вайберга—Майера* W_{AB} ; он приближается к общепринятым значениям кратности связи по Герцбергу, равным 1, 2 или 3 для валентно связанных атомов, и близок к нулю в противоположном случае. Для молекул с замкнутыми оболочками W_{AB} есть сумма вкладов от перекрывания соответствующих АО:

$$W_{AB} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} [2P_{\alpha\beta}(A, B) S_{\alpha\beta}(A, B)] [2P_{\beta\alpha}(B, A) S_{\beta\alpha}(B, A)]; \quad \alpha \in A, \beta \in B. \quad (4.28)$$

Важно, что при таком определении величины порядков связей не зависят от выбора атомных систем координат, то есть являются вращательно и гибридационно инвариантными. Они также незначительно изменяются при малых отклонениях длин связи от равновесных значений.

Можно показать [4.13], что порядок связи между атомами А и В является двухатомным вкладом в обменную плотность заряда [см. (2.63)]. Соответствующий вклад в обменную энергию в приближении нулевого дифференциального перекрытия можно записать как

$$E_{x, AB} = -\frac{1}{2} \gamma_{AB} W_{AB}, \quad (4.29)$$

где γ_{AB} — кулоновский интеграл (3.95). Таким образом, порядок связи между атомами, а следовательно, и химическая связь, непосредственно связаны с обменом электронов.

Суммируя порядки связей, найденные для каждого атома молекулы с замкнутыми оболочками в однодетерминантном приближении, можно определить индекс эффективной валентности атома А:

$$V_A = \sum_B W_{AB}, \quad B \neq A. \quad (4.30)$$

Разность между формальной валентностью $V_{A\phi}$ и эффективной валентностью V_A определяет свободную валентность атома А:

$$F_A = V_{A\phi} - V_A. \quad (4.31)$$

Эта величина характеризует меру способности атома А к образованию химической связи, а в приближении изолированной молекулы позволяет описать реакционную способность веществ.

Заметим, что электронные заряды Q_A и порядки связей W_{AB} зависят от элементов матрицы $P_{\alpha\beta}$; отсюда и происходит ее название — матрица зарядов и порядков связей.

Несколько иной способ анализа заселенностей построен на следующей идее [4.14]. Обобщая выражения (2.65) и (4.22), введем одноэлектронную матрицу плотности

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \int \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \times \\ \times \Psi(\mathbf{r}'_1, s'_1, \dots, \mathbf{r}'_N, s'_N) d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 d\mathbf{r}'_3 \dots = \sum_{l,m} n_{lm} \phi_l^*(\mathbf{r}_1) \phi_m(\mathbf{r}'_1), \end{aligned} \quad (4.32)$$

в которой координаты \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}'_1 различны. Диагонализация этой матрицы позволяет записать ее в виде

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = \sum_l n_l \phi_l^*(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}'_1), \quad (4.33)$$

где ϕ_l называются *естественными* (или натуральными) *орбиталями*, а n_l — числами заполнения этих орбиталей. В однодетерминантном приближении для молекул с замкнутыми оболочками $n_l = 0$ или 2. Разобьем матрицу плотности (4.32) на атомные фрагменты и диагонализуем их для каждого атома по отдельности, а затем ортогонализуем полученные *естественные атомные орбитали* с максимальными числами заполнения, центрированные на всех атомах. На следующем шаге последовательно ортогонализуем естественные атомные орбитали с малыми и максимальными числами заполнения на одном атоме и орбитали с малыми числами заполнения, центрированные на всех атомах. Электронные заселенности окончательно полученного набора ортогональных АО называются *естественными орбитальными заселенностями*; их сумма по атому А дает электронный заряд этого атома Q_A . Заряд на этом атоме вычисляется как и в схеме Маллике-на: $q_A = Z_A - Q_A$, где Z_A — атомный номер атома А.

Величины зарядов на некоторых атомах, рассчитанные разными способами, приведены в табл. 4.8. Главная особенность этих данных — существенная зависимость полученных значений зарядов как от способа их вычисления, так и от базиса, используемого в расчете [4.15]. Ниже мы вернемся к обсуждению физического смысла этих величин.

Недиагональные члены матрицы плотности в базисе естественных АО, связанные с парами орбиталей на разных центрах, характеризуют *естественные связывающие орбитали* (natural bond orbitals — NBO), описывающие электронные пары. Как показывает рис. 4.15, такие орбитали локализованы на связях и, следовательно, полезны для понимания свойств молекул, обусловленных их геометрическим строением.

Таблица 4.8. Атомные заряды на атоме кислорода в молекуле воды и на атоме углерода в молекуле метана, вычисленные разными способами

Базис	По Малликену	По Лёвдину	Подгонка к ЭСП	Анализ естественных АО	По Бейдеру
Заряд на атоме кислорода в H_2O					
STO-3G	-0,39	-0,27	-0,65	-0,41	-0,89
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
aug-cc-pVDZ	-0,26	-0,39	-0,74	-0,96	-1,26
Заряд на атоме углерода в CH_4					
STO-3G	-0,26	-0,15	-0,38	-0,21	+0,25
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
aug-cc-pVDZ	+0,63	-0,43	-0,35	-0,77	+0,33

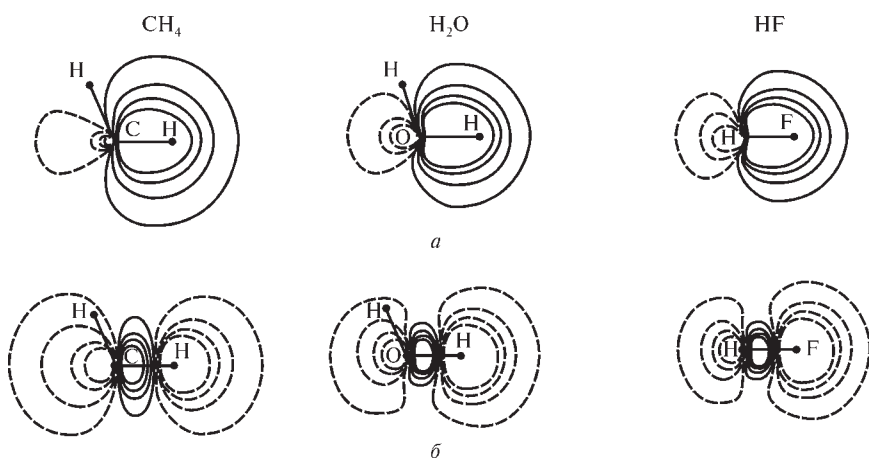


Рис. 4.15. Связывающие (а) и несвязывающие (б) МО молекул гидридов, построенные из естественных атомных орбиталей. Воспроизводится с разрешения из [4.14]. Copyright 1996 American Chemical Society

4.3. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Как показано выше, разные типы химической связи характеризуются своим специфическим распределением электронной плотности (ЭП). В силу этого анализ ЭП есть прямой метод исследования химической связи. Однако рассматривая непосредственно функцию электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ (2.65), трудно различить детали электронного распределения на фоне доминирующего вклада электронных плотностей атомов. Поэтому для анализа ЭП используют некоторые полезные вспомогательные функции, к рассмотрению которых мы переходим.

4.3.1. Деформационная электронная плотность

По мере сближения атомов друг с другом при образовании молекулы их электронная структура перестраивается. Представить этапы этой перестройки на примере двухатомной молекулы можно следующим образом. Уже на больших расстояниях, когда расстояние между ядрами превышает 10 \AA , из-за дальнего действия взаимного влияния каждый атом ориентируется в поле соседнего атома таким образом, что действующая на его ядро электростатическая сила (сила Гельмана—Фейнмана) оказывается направленной в сторону соседа. К этому эффекту приводят как электростатическое взаимодействие сферических атомов, так и индуцированная соседним атомом поляризация электронного облака, которую можно рассчитать по теории возмущений. Последний эффект вызывает также смешивание (гибридизацию) орбиталей и промотирование атома в некоторое промежуточное валентное состояние. После того, как атомы сблизятся на расстояние менее 4 \AA , начинают проявляться квантово-механические эффекты: корреляция электронов, интерференция волновых функций, делокализация электронов по всей молекуле и обмен. Таким образом, шаг за шагом атомы «готовятся» к образованию химической связи. В многоатомных молекулах механизм взаимодействия точно такой же.

Увидеть результат действия всех этих факторов на карте полной ЭП невозможно (рис. 4.16, *а*). Чтобы наглядно представить, как изменилось электронное распределение при образовании молекулы из атомов, используют деформационную электронную плотность $\delta\rho(\mathbf{r})$. Эта функция имеет простой вид:

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{мол}}(\mathbf{r}) - \sum_i \rho_i(\mathbf{r}), \quad (4.34)$$

где $\rho_{\text{мол}}(\mathbf{r})$ — ЭП молекулы, $\sum_i \rho_i(\mathbf{r})$ — сумма ЭП свободных атомов, ядра которых расположены в тех же точках, где и ядра реальной молекулы. На рис. 4.16, *б*, на котором приведены карты деформационной ЭП для молекулы H_2 при различных расстояниях между атомами, уже хорошо видны все особенности образования молекулы водорода из атомов по мере их сближения. Характерной чертой, следующей из анализа этих карт, является аккумуляция ЭП в межъядерном пространстве.

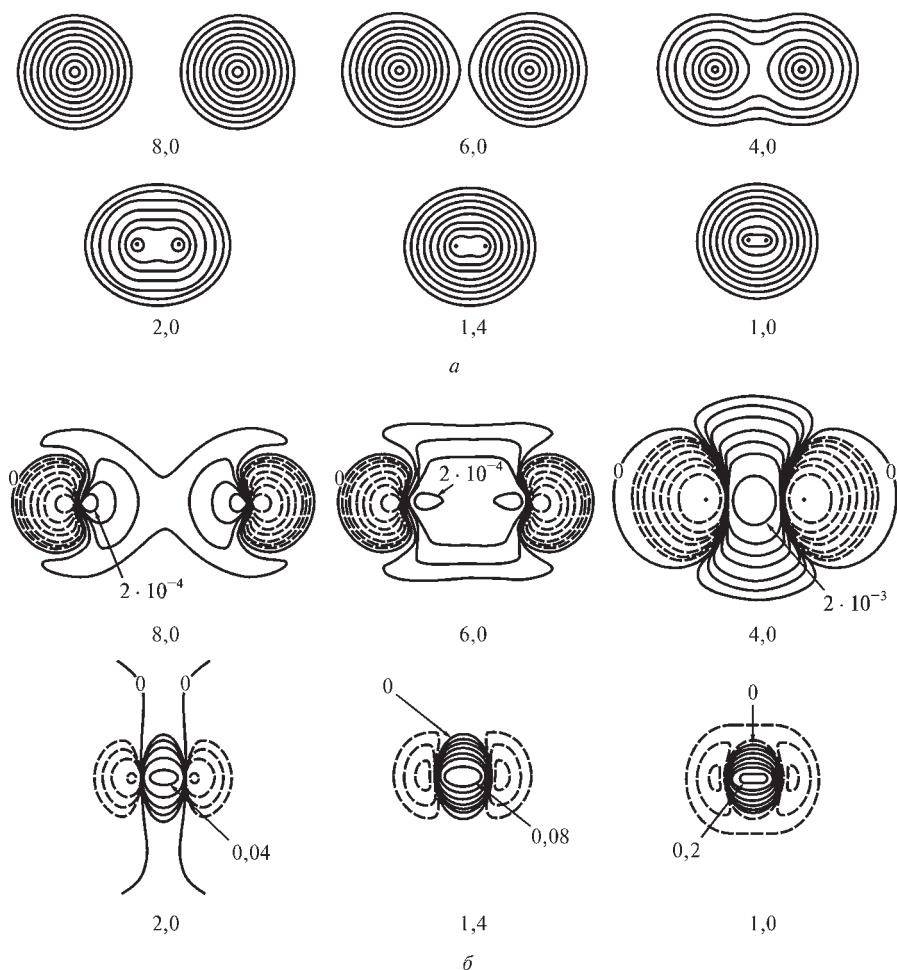


Рис. 4.16. Полная (а) и деформационная (б) электронные плотности молекулы водорода при изменении межъядерного расстояния. Равновесное межъядерное расстояние равно 1,4 ат. ед. Здесь и далее непрерывные линии соединяют точки с избыточной по отношению к суперпозиции сферических атомов электронной плотностью, а штриховые — с недостаточной электронной плотностью. Воспроизводится с разрешения из [4.12]

Наиболее часто деформационную ЭП рассчитывают для равновесной ядерной конфигурации. В этом случае сумма ЭП свободных атомов называется *промолекулой* и обозначается $\rho_{\text{пром}}$. Промолекула является удобным вспомогательным модельным понятием, хотя ее нельзя описать детерминантом из атомных волновых функций; кроме того, для нее несправедливы теоремы вириала и Гельмана—Фейнмана, а также принцип Паули.

Электронные конфигурации атомов в промоллекуле можно определить разными способами. Чаще всего интересуются тем, что происходит, когда молекула образуется из свободных атомов, находящихся в низшем

энергетическом (основном) состоянии. Поскольку ЭП атомов в свободном состоянии сферически симметричны, то и промолекулу выбирают в виде совокупности сферических атомов. В этом случае δr называется *стандартной деформационной* ЭП. Важно, что классическая электростатическая (кулоновская) энергия взаимодействия сферических атомов отрицательна (см. табл. 4.2), поэтому с точки зрения электростатики стандартная промолекула стабильнее (но неустойчива), чем набор атомов, удаленных на очень большое расстояние друг от друга.

При вычислении ЭП промолекулы следует иметь в виду, что электронная волновая функция свободного атома в основном состоянии может быть:

- пространственно невырожденной, когда каждому электрону приписывается «своя» АО (атомы H, Li, N, ...);
- n -кратно пространственно вырожденной, если пренебречь спин-орбитальным взаимодействием.

Вырождение имеет место в атомах с частично заполненными электронами p - или d -подоболочками, например, в атомах B, C, O, F, где $n = 3$. Экспериментально определить, какие именно орбитали заняты электронами, невозможно. Поэтому состояние таких свободных атомов описывается как линейная комбинация основных состояний с одинаковой энергией, но с различным размещением электронов на вырожденных АО. ЭП таких атомов в промолекуле следует рассматривать как статистическое среднее по возможным электронным конфигурациям. Например, атом углерода имеет три электронные конфигурации с одинаковой энергией: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, $1s^2 2s^2 2p_x^0 2p_y^1 2p_z^1$ и $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^0 2p_z^1$. Тогда усредненная электронная конфигурация атома C будет $1s^2 2s^2 2p_x^{2/3} 2p_y^{2/3} 2p_z^{2/3}$. Обратим внимание, что электронные заселенности АО в «усредненном» атоме могут быть нецелочисленными.

Как следует из определения, стандартная деформационная ЭП характеризует полное (внутри- и межатомное) перераспределение электронов в молекуле или кристалле относительно сферических атомов, гипотетически составляющих ту же систему. При другом выборе промолекулы, например, в виде совокупности атомов в том или ином валентном состоянии, смысл деформационной ЭП будет иным.

На рис. 4.17—4.20 приведены карты стандартной деформационной ЭП для химических связей различной кратности. Анализируя их, нетрудно убедиться, что величины и положения избыточных по отношению к промолекуле (или положительных) максимумов плотности, выявляющие места аккумуляции электронной плотности и отрицательных пиков в областях σ - и π -связей, зависят от соотношения величин эффектов взаимного проникновения атомных (сферических) электронных облаков и квантово-механических эффектов интерференции волновых функций, электронной делокализации и обмена. Из рис. 4.18 видно, что электроны смещаются к более электроотрицательному атому, а максимум деформационной ЭП, отвечающий участию π -АО в образовании двойной связи $\text{Be}=\text{O}$, удлиннен в направлении, перпендикулярном линии связи. Послед-

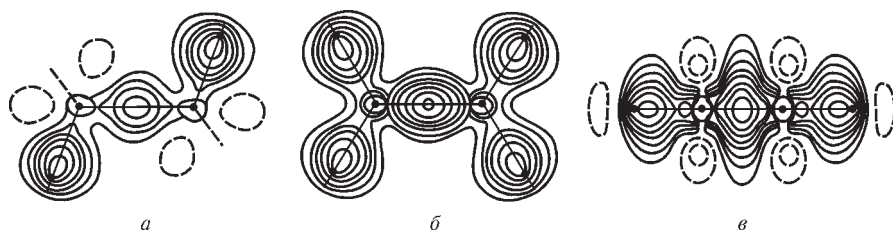


Рис. 4.17. Стандартные деформационные плотности обычных (*a* — этан C_2H_6), двойных (*б* — этилен C_2H_4) и тройных (*в* — ацетилен C_2H_2) связей углерод—углерод. Электронная конфигурация атома С в молекуле: $1s^2 2s^2 2p_x^{2/3} p_y^{2/3} p_z^{2/3}$. Воспроизводится с разрешения (источник — <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam>)

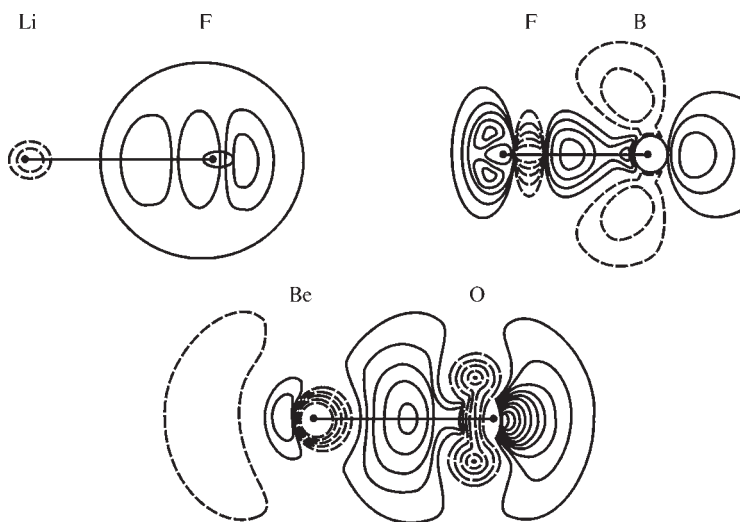


Рис. 4.18. Стандартные деформационные электронные плотности некоторых ионных и полярных связей

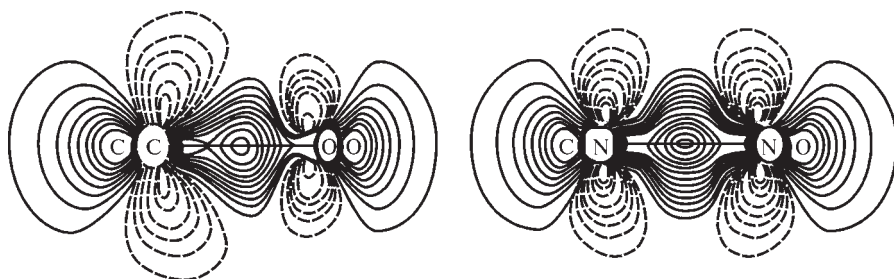


Рис. 4.19. Стандартная деформационная электронная плотность в тройных связях: пики электронной плотности между ядрами удлинены в направлении, перпендикулярном линии связи. За ядрами видны пики, отвечающие неподеленным электронным парам

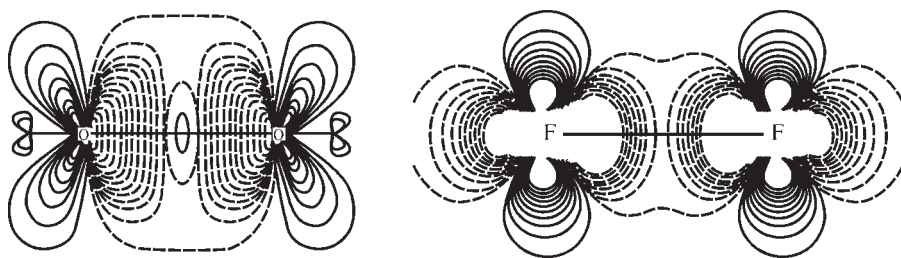


Рис. 4.20. Стандартная деформационная электронная плотность в обыкновенной (F_2) и двойной (O_2) связях, образованных атомами с более чем наполовину заполненными электронными оболочками. Электронные конфигурации атомов в промолекуле O: $1s^2 2s^2 2p_x^{4/3} 2p_y^{4/3} 2p_z^{4/3}$; F: $1s^2 2s^2 2p_x^{5/3} 2p_y^{5/3} 2p_z^{5/3}$

ний эффект носит общий характер: с ростом кратности связи избыточный пик деформационной ЭП удлиняется в направлении, перпендикулярном линии связи. Возле атомов N, O и F (рис. 4.18—4.20) видны места аккумуляции электронной плотности, отвечающие неподеленным парам электронов; их расположение — за ядрами или перпендикулярно линиям связи — нетрудно связать с валентным состоянием атома, а точнее, с типом химической связи в молекуле.

Важное влияние на характер распределения ЭП оказывают также узлы волновых функций. По мере увеличения главного квантового числа (и, следовательно, числа узлов σ -орбиталей) требование ортогональности интерферирующих атомных волновых функций в совокупности с принципом Паули лишь незначительно увеличивает величину σ -плотности электронов в пространстве между ядрами. В то же время, возрастает роль ЭП, связанной с π -, δ - и другими орбиталями, которые создают стабилизирующее электрическое поле на ядрах. Из-за этого, например, ковалентная связь с участием атомов C, N, O, F более прочна, чем с участием атомов Si, P, S, Cl.

Отметим, что в молекулах, образованных атомами с более чем наполовину заполненными электронными оболочками, ЭП в центре междядерного расстояния лишь незначительно увеличена по сравнению с промолекулой из сферических атомов (пример — молекула O_2) или даже понижена (F_2). В то же время, аккумуляция ЭП в других областях молекул довольно значительная. Это подчеркивает тот факт, что химическая связь — эффект, связанный с системой в целом, а не только с изменением ЭП в междядерном пространстве.

Обобщенный анализ карт деформационной ЭП приводит к следующим выводам. Электроны в молекуле аккумулируются между ядрами, где имеет место конструктивная интерференция АО. При наличии π -связей избыточные пики $\delta\rho$ удлиняются в направлении, перпендикулярном линии связи. По сравнению с суперпозицией сферических атомов ЭП возрастает также в областях хорошо локализованных несвязывающих МО в молекуле (например, МО, описывающих неподеленные электронные

пары). Это же касается и некоторых областей разрыхляющих МО, полностью занятых электронами. Вблизи узловых поверхностей молекулярных орбиталей ЭП уменьшается по сравнению с промолекулой. При взаимодействии атомов разного типа (полярная ковалентная или ионная связь) ЭП смещается к более электроотрицательному атому.

Деформационная ЭП может быть использована для определения зарядов на атомах. Как предложил Хиршфельд [4.16], в непрерывном распределении ЭП молекулы $\rho(\mathbf{r})$ можно выделить «связанный атом» (его часто называют *псевдоатомом*), если предположить, что ЭП, которую можно приписать псевдоатому $\rho_{\mu, \text{псевд}}(\mathbf{r})$, пропорциональна относительному вкладу соответствующего свободного сферического атома ρ_{μ} в плотность промолекулы. Для этого достаточно ввести весовую функцию

$$w_{\mu}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\mu}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{промол}}(\mathbf{r})}, \quad \sum_{\mu} w_{\mu}(\mathbf{r}) = 1 \quad (4.35)$$

($\rho_{\text{промол}}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r})$ — ЭП промолекулы); тогда ЭП связанного атома μ задается выражением

$$\rho_{\mu, \text{псевд}}(\mathbf{r}) = w_{\mu}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (4.36)$$

При таком определении $\rho_{\mu, \text{псевд}}(\mathbf{r})$ содержит как вклады от внутриатомного и межатомного перераспределения ЭП при образовании химической связи, так и сферически симметричную компоненту атомной плотности. Удаляя последнюю и переходя к деформационной ЭП $\delta\rho(\mathbf{r})$, получаем

$$\delta\rho_{\mu}(\mathbf{r}) = w_{\mu}(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}). \quad (4.37)$$

Функция $\delta\rho_{\mu}(\mathbf{r})$ содержит лишь информацию о перераспределении электронного заряда при химическом связывании. Интегрируя (4.37) по всему пространству (это возможно, поскольку атомная ЭП в числителе весовой функции $w_{\mu}(\mathbf{r})$ (4.35) экспоненциально спадает к нулю — см. разд. 1.5), получаем заряд на атоме μ :

$$q_{\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta\rho_{\mu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.38)$$

Ниже мы обсудим физический смысл таких зарядов подробно.

4.3.2. Квантово-топологическая теория атомных взаимодействий

Иной подход к анализу химической связи дает квантово-топологическая теория молекулярной и кристаллической структуры, разработанная Бейдером [4.8] и др. Эта теория охватывает как статические, так и динамические аспекты строения и трансформации молекул и, в отличие от концепции деформационной ЭП, не использует такого гипотетического понятия как промолекула. Рассмотрим основные положения этой теории, существенные для анализа проблемы природы химической связи.

Бейдер использовал для описания свойств многоэлектронных систем принцип стационарного действия Швингера, рассмотрев интеграл действия

$$W_{12} = \int_{t_1}^{t_2} dt \int_q \mathcal{L}[\Psi(q), \nabla\Psi(q), \dot{\Psi}(q), t] dq, \quad (4.39)$$

где \mathcal{L} — многоэлектронная функция Лагранжа, а интегрирование по q означает интегрирование по обобщенным координатам всех электронов. Величина W_{12} не зависит от бесконечно малого изменения функции состояния Ψ в пределах интервала времени $(t_2 - t_1)$, однако зависит от бесконечно малых изменений системы в моменты времени t_1 и t_2 . Дополнительное условие $\delta\Psi = \delta\Psi^* = 0$ в конечных точках t_1 и t_2 интервала времени приводит к выполнению условия стационарности $\delta W_{12}[\Psi] = 0$:

$$\delta W_{12} = \int_{t_1}^{t_2} dt \sum_i \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \right] \delta q_i = 0. \quad (4.40)$$

Поскольку вариации δq_i произвольны, то из (4.40) следует дифференциальное уравнение движения Лагранжа (1.19):

$$\sum_i \left[\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \right] = 0. \quad (4.41)$$

Кроме того, производная некоторой физической величины, описываемой оператором A , может быть выражена в следующем виде (см. гл. 1):

$$\delta \mathcal{L}(t) = \frac{i}{\hbar} [H, A] + \frac{\partial A}{\partial t}, \quad (4.42)$$

где H — многоэлектронный оператор Гамильтона системы, а квадратные скобки обозначают коммутатор (используется атомная система единиц, и далее $\hbar = 1$).

Слагаемое $\partial A / \partial t$ отлично от нуля лишь в случае явной зависимости оператора A от времени. Следовательно, для среднего значения величины A в стационарном состоянии справедливо

$$\langle \Psi | [H, A] | \Psi \rangle = 0. \quad (4.43)$$

Это означает, что операторы H и A имеют общую полную систему ортонормированных собственных функций. Таким образом, из единого принципа стационарного действия следуют как уравнения движения для электронов (4.41), так и условие для определения средних величин операторов (4.43).

Помимо этого, если оператор A представить в виде $A = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$, где \mathbf{r} и \mathbf{p} — координата и импульс электрона, то для стационарных состояний из (4.43) следует соотношение

$$i[H, \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}] = -\nabla^2 - \mathbf{r} \cdot \nabla V \quad (4.44)$$

($\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа). Отсюда для средних значений кинетической T и потенциальной энергий V получаем теорему вириала для всей системы [см. выражение (4.12)]:

$$-\int \Psi^* \nabla^2 \Psi d\mathbf{r} - \int \Psi^* (\mathbf{r} \cdot \nabla V) \Psi d\mathbf{r} = 2T - \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle = 0. \quad (4.45)$$

В равновесной системе это выражение принимает вид

$$2T + V = 0. \quad (4.46)$$

Как мы видим, это есть ничто иное, как теорема вириала (4.13).

Теперь рассмотрим описание распределения электронной энергии по молекуле с помощью функций плотности, приходящихся на единицу объема. Прежде всего, обратим внимание на то обстоятельство, что плотность кинетической энергии определяется неоднозначно. Действительно «шредингеровская» (отвечающая оператору кинетической энергии электронов в уравнении Шредингера) одноэлектронная плотность кинетической энергии [обозначим ее как $k(\mathbf{r})$] равна

$$k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} N \int \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}') d\tau d\tau' \quad (4.47)$$

(интегрирование проводится по координатам всех N электронов, кроме одного). Перепишем это выражение в базисе естественных орбиталей $\phi_i(\mathbf{r})$ (4.33):

$$k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} N \int \Psi^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}') d\tau d\tau' = -\frac{1}{2} \nabla^2 \left\{ \sum_I n_I \phi_I^*(\mathbf{r}_1) \phi_I(\mathbf{r}_1') \right\}. \quad (4.48)$$

Затем, последовательно применяя оператор Лапласа $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla$, получим

$$k(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \left\{ \sum_I n_I \phi_I^*(\mathbf{r}_1) \phi_I(\mathbf{r}_1') \right\} = \frac{1}{2} \sum_I n_I \nabla \phi_I^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi_I(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (4.49)$$

Это выражение удобно переписать в следующей компактной форме:

$$k(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + L(\mathbf{r}). \quad (4.50)$$

Первое слагаемое

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_I n_I \nabla \phi_I^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi_I(\mathbf{r}) \quad (4.51)$$

есть квазиклассическая положительная во всем пространстве плотность кинетической энергии, а второе — есть функция

$$L(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (4.52)$$

Функция $k(\mathbf{r})$ может принимать разный знак в различных областях пространства, что отражает квантовые свойства локального распределения кинетической энергии электронов.

Если волновая функция системы в основном состоянии удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера, можно показать, что функция $L(\mathbf{r})$ (4.52) представляет собой не что иное, как одноэлектронную плотность оператора Лагранжа L (лагранжиана), которая связывает одноэлектронные плотности кинетической и потенциальной энергий следующим соотношением:

$$2g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) = \frac{1}{4} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (4.53)$$

Это выражение представляет собой *локальную форму теоремы вириала*. Подчеркнем, что $g(\mathbf{r}) > 0$ и $v(\mathbf{r}) < 0$.

В силу теоремы Остроградского—Гаусса, интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, взятый по всему пространству, равен нулю, поэтому среднее значение плотности шредингеровской кинетической энергии $k(\mathbf{r})$ по молекуле равно среднему значению квазиклассической плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$. Интегрирование по молекуле дает теорему вириала для средних значений кинетической и потенциальной энергии системы в форме (4.46).

Комбинируя (4.50) и (4.53), нетрудно убедиться, что

$$e(\mathbf{r}) = -k(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \quad (4.54)$$

где $e(\mathbf{r})$ — полная плотность электронной энергии. Интегрируя функцию $e(\mathbf{r})$ по всему пространству, получим полную электронную энергию молекулы:

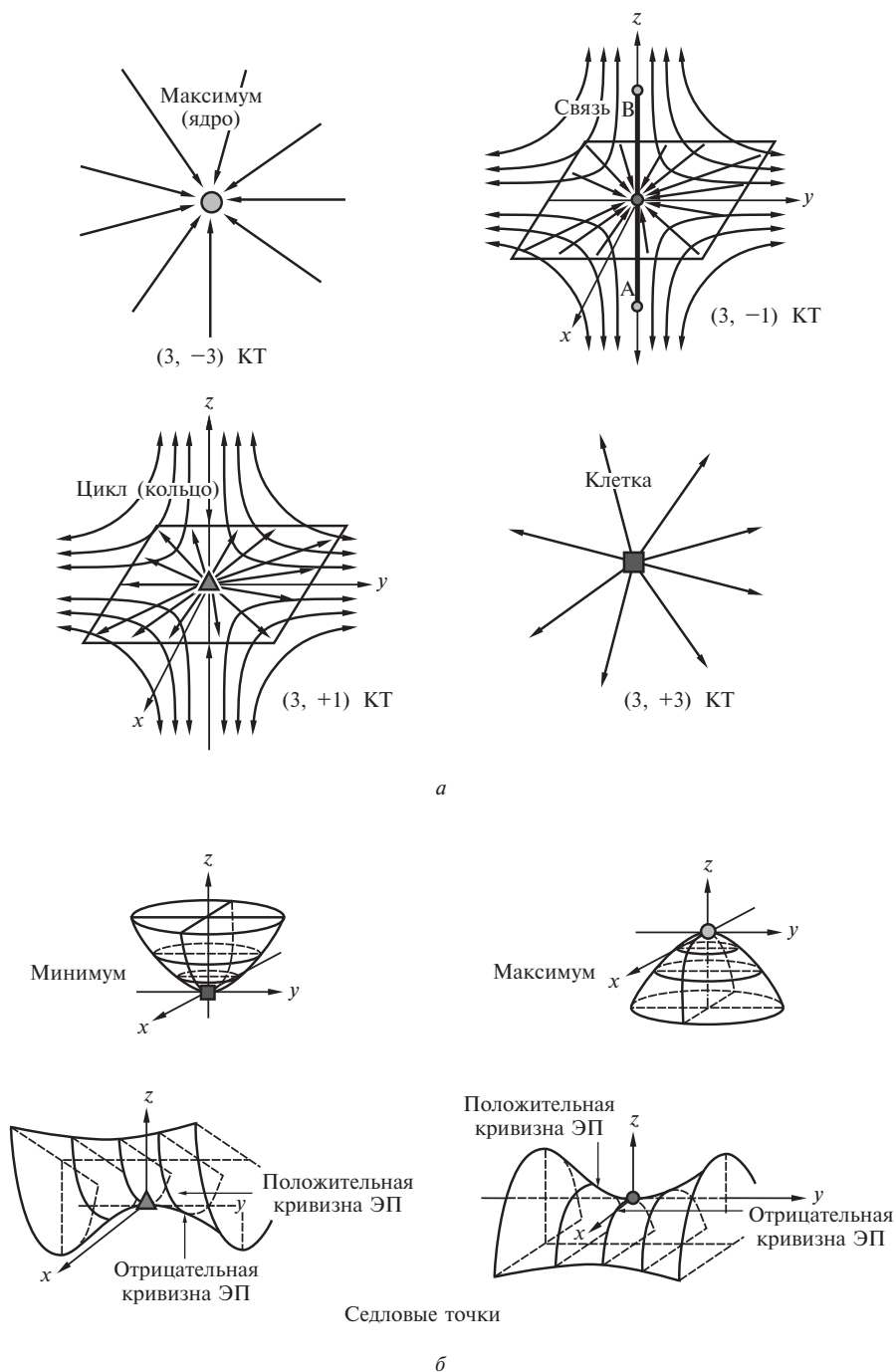
$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} e(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.55)$$

Обратимся теперь к топологии (точнее — к топографии, однако мы используем сложившуюся терминологию) электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. ЭП есть скалярная функция, имеющая максимумы, минимумы и седловые точки (рис. 4.21, б). Эти особенности можно описать с помощью вектора градиента ЭП

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) = i \frac{\partial \rho}{\partial x} + j \frac{\partial \rho}{\partial y} + k \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (4.56)$$

(i, j и k — единичные векторы декартовой системы координат), который задает величину и направление максимального возрастания ЭП в произвольной точке \mathbf{r} . Векторное поле $\nabla \rho(\mathbf{r})$ состоит из множества траекторий $\nabla \rho$, или градиентных линий, представляющих собой совокупность смещений $\Delta \mathbf{r}$ из некоторой точки в направлениях, которые указывают в каждой точке векторы $\nabla \rho$. Вследствие условия Като (1.152), ЭП имеет максимумы на ядрах, следовательно, именно там заканчиваются все градиентные линии, проходящие вблизи ядер (рис. 4.21, б). В максимумах ЭП $\nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$.

Точки, в которых $\nabla \rho(\mathbf{r}) = 0$, называются *критическими точками* (КТ) функции $\rho(\mathbf{r})$. В молекулах и кристаллах встречаются КТ разных типов,



которые соответствуют также минимумам ЭП и седловым точкам. Чтобы указать тип КТ, вычисляют гессиан ЭП, представляющий собой симметричную действительную матрицу вторых производных $\rho(\mathbf{r})$ размером 3×3 :

$$\nabla^2 \rho = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \end{bmatrix}. \quad (4.57)$$

Главные компоненты кривизны ЭП в критической точке (собственные значения гессиана λ_1 , λ_2 и λ_3) определяют ранг p и признак q КТ; *ранг* есть число ненулевых собственных значений гессиана ЭП; *признак* равен алгебраической сумме их знаков. Соответственно, тип КТ обозначается как (p, q) . Для ЭП $p = 3$, поэтому возможны всего четыре типа невырожденных критических точек ЭП, показанных на рис. 4.21, a : $(3, -3)$, $(3, -1)$, $(3, +1)$, $(3, +3)$.

Тот факт, что ЭП молекулы и кристалла представляет собой набор пространственно разделенных максимумов, которым отвечают «ядерные» КТ типа $(3, -3)$, имеет следующие важные следствия. Для каждого ядра существует множество градиентных траекторий, которые заканчиваются на этом ядре. Это означает, что между максимумами ЭП (то есть между ядрами) должны существовать поверхности, на которых вектор $\nabla \rho(\mathbf{r})$ меняет знак. В итоге пространство молекулы или кристалла оказывается разделенным межатомными поверхностями на фрагменты, каждый из которых содержит только одно ядро. Каждый такой фрагмент определяет область пространства многоэлектронной системы, которая называется *бассейном* соответствующего ядра. Совокупность ядра и ЭП в пределах его бассейна определяет связанный атом («псевдоатом») в химической системе. Такой атом принадлежит к классу *открытых систем*: он является неотъемлемой частью молекулы или кристалла — более крупной системы — и свободно обменивается с ней электронами. При расширении размеров бассейна до бесконечности связанный псевдоатом плавно переходит в свободный атом, определенный в «пустом» пространстве. Таким образом, свободный и связанный атом определяются в квантово-топологической теории единообразно.

Итак, каждая пара смежных бассейнов разделяется межатомной поверхностью $S(\mathbf{r})$, на которой вектор $\nabla \rho$ меняет знак. С формальной точки зрения это означает, что межатомные поверхности подчиняются условию нулевого потока вектора градиента ЭП $\nabla \rho$:

$$\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0; \quad \mathbf{r} \in S(\mathbf{r}). \quad (4.58)$$

Здесь $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ — единичный вектор, нормальный к поверхности S в точке \mathbf{r} .

Принципиальным обстоятельством является то, что вариация многоэлектронной функции Лагранжа системы в стационарном состоянии \mathcal{L} (4.42)

при дополнительном условии (4.58) приводит к формально такому же виду выражения для среднего по бассейну любого атома значения оператора A , какой мы получили для полной системы — см. (4.43). Единственное отличие состоит в том, что усреднение теперь ведется не по всей системе, а по надлежащим образом выбранным «псевдоатомным» объемам Ω_i :

$$\langle \Psi | [H, A] | \Psi \rangle_{\Omega_i} = 0. \quad (4.59)$$

Отсюда следует, что среднее значение оператора A для молекулы (или кристалла) может быть представлено в виде

$$\langle A \rangle = \sum_i N_i \int_{\Omega_i} (\int \Psi^* A \Psi d\tau') d\mathbf{r} = \sum_i \langle A \rangle_{\Omega_i}, \quad (4.60)$$

то есть суммы средних по бассейнам атомов значений оператора A .

Таким образом, средние значения свойств связанных «квантово-топологических» атомов могут быть получены из вариационного принципа Швингера, что обеспечивает согласование псевдоатомной модели разбиения молекулы или кристалла на атомы с квантовой механикой. Аддитивность выполняется для любого эрмитового оператора A ; следовательно, квантово-топологическая теория обеспечивает базис для понимания природы аддитивности свойств многоэлектронных систем.

Проанализируем результаты, полученные в рамках квантово-топологической теории при разделении энергии молекулы на атомные вклады. Проинтегрируем выражение (4.50), которое связывает плотности шредингеровской и квазиклассической кинетических энергий:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.61)$$

Применяя для последнего интеграла в (4.61) теорему Остроградского—Гаусса

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \oint_S \nabla \rho d\mathbf{S} = 0, \quad (4.62)$$

заметим, что выражение (4.62) равно нулю не только при бесконечных пределах интегрирования, как это имеет место для всей многоэлектронной системы. В силу условия (4.58) для каждого надлежащим образом выбранного атомного объема Ω_i , окруженного поверхностью S_i , имеет место

$$\int_{\Omega_i} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \oint_{S_i} \nabla \rho d\mathbf{S}_i = 0.$$

Тогда для средних величин справедливы соотношения

$$G = \sum_i \langle g \rangle_{\Omega_i} \quad (4.63)$$

и

$$K = \sum_i \langle k \rangle_{\Omega_i}, \quad (4.64)$$

то есть $G = K = T$. Таким образом, средняя кинетическая энергия системы есть сумма средних кинетических энергий атомов, найденных интегрированием по объемам, ограниченными поверхностями нулевого потока вектора градиента ЭП. Причем атомные энергии определяются однозначно и не зависят от определения плотности кинетической энергии. Этот вывод справедлив также для средних значений потенциальной и полной электронных энергий молекулы или кристалла.

Аналогичным образом, интегрируя (4.53), получаем теорему вириала для атомных фрагментов: для каждого из фрагментов справедливо

$$2G(\Omega_i) + V(\Omega_i) = 0. \quad (4.65)$$

В таком виде теорема вириала особенно полезна при анализе природы химической связи с точки зрения атомных составляющих.

Поверхность нулевого потока вектора градиента ЭП $\nabla\rho$ в молекуле LiH приведена на рис. 4.22; атомы, ограниченные этими поверхностями в молекуле LiH, изображены на рис. 4.23. Отметим, что форма бассейнов связанных атомов Li и H, определенная согласно условию (4.58), далека от сферической. Это характерный общий результат, который показывает, что довольно распространенное представление связанных атомов в молекулах и кристаллах как сферических тел не отвечает физической реальности.

Разделение молекул с помощью поверхностей нулевого потока ЭП широко применяется на практике. Так, например, этот прием позволяет выделить метильные и метиленовые группы в нормальных алканах (рис. 4.24). «Следы» поверхностей нулевого потока ЭП определяют эти группы, а также

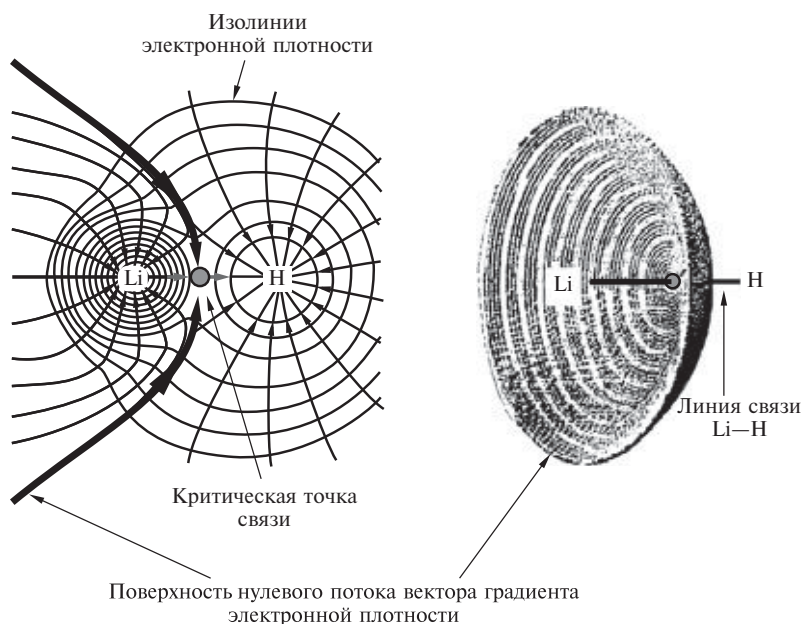


Рис. 4.22. Поверхность нулевого потока градиента электронной плотности молекулы LiH: двухмерное и трехмерное изображения. Воспроизводится из [4.17] с разрешения Springer Science+Business Media

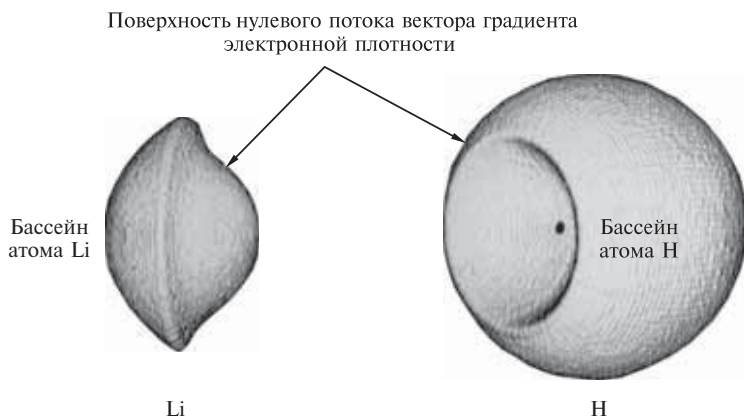


Рис. 4.23. Трехмерное изображение атомных бассейнов в молекуле LiH. «Внешние» части атомов ограничены поверхностью ЭП 0,001 ат. ед. (источник — <http://www.chemistry.manchester.ac.uk/groups/popelier>. Copyright 2000 by P.L.A. Popelier)

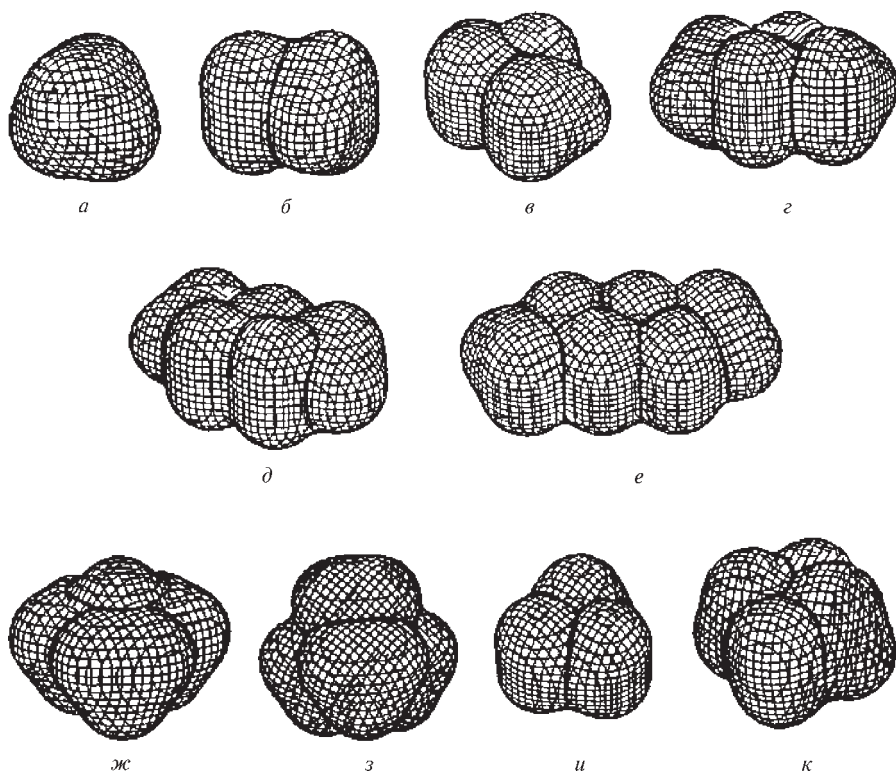


Рис. 4.24. Формы молекул углеводородов, ограниченные уровнем ЭП 0,001 ат. ед.: *a* — метан; *б* — этан; *в* — пропан; *г* — бутан; *д* — пентан; *е* — гексан; *ж* — изобутан; *з* — неопентан; *и* — циклопропан; *к* — циклобутан

Воспроизводится с разрешения из [4.18]. Copyright 1996 American Chemical Society

атомы Н. Например, в молекуле изобутана (рис. 4.24, *ж*) видны 3 метильные группы и атом Н сверху.

Интеграл электронной плотности по объему атомного бассейна, ограниченному поверхностью нулевого потока градиента ЭП, определяет электронную заселенность атома Q_A :

$$Q_A = \int_{\Omega_i} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.66)$$

Следовательно, заряд атома q_A («заряд по Бейдеру») можно вычислить так, как мы это делали ранее: $q_A = Z_A - Q_A$, где Z_A — атомный номер атома А. Атомные заряды по Бейдеру (см. табл. 4.8), как и заряды по Малликену или Лёвдину (см. подразд. 4.2.4), не являются «единственно правильными» величинами, а зависят от способа определения и дают лишь грубую оценку распределения электронного заряда по молекуле. В то же время, следует признать, что атомные заряды в простых случаях правильно передают это распределение: в этом можно убедиться, проанализировав рис. 4.25, где приведены атомные заряды в двухатомных молекулах, найденные с использованием формулы (4.66).

До сих пор мы рассматривали особенности ЭП в окрестностях критической точки (КТ) типа (3, -3) и связанные с этим свойства одноэлектронных операторов и их средних значений. Перейдем теперь к анализу других КТ, располагающихся вдали от ядер. Прежде всего, отметим, что в силу условия (4.58) любая межатомная поверхность S_i образуется градиентными траекториями, которые в молекулах идут из бесконечности и заканчиваются в критической точке типа (3, -1), лежащей на этой же поверхности (рис. 4.26). Положение этой КТ обозначается \mathbf{r}_b . Собственный вектор гессиана ЭП \mathbf{u}_3 (рис. 4.27), отвечающий положительной кривизне ЭП в точке \mathbf{r}_b и направленный по нормали к межатомной поверхности, задает исходные направления двух градиентных траекторий, которые заканчиваются в двух соседних ядрах. Они определяют *линию связи* (или связевый путь): ЭП вдоль этой линии максимальна по отношению к любым малым боковым смещениям. Соответственно, КТ типа (3, -1) называется *критической точкой связи*. На рис. 4.28 (см. цв. вклейку) показано, как, изменяя значения ЭП в формальдегиде, можно выявить аккумуляцию электронов на линиях связи. Отметим, что ЭП на двойной связи $\text{C}=\text{O}$ выше, чем на ординарных связях $\text{C}-\text{H}$.

Можно показать [4.21], что каждой линии связи отвечает линия, образованная парой градиентных траекторий в функции отрицательной плотности потенциальной энергии $[-v(\mathbf{r})] > 0$, которая определяет среднее эффективное потенциальное поле, действующее на один электрон в точке \mathbf{r} многоэлектронной системы. Таким образом, при образовании молекулы некоторые атомы оказываются соединенными мостиками повышенной ЭП — линиями связи — и соответствующими им мостиками пониженной плотности потенциальной энергии — *вириальными путями*. Совокупность линий связи (вириальных путей) дает *молекулярный граф*, однозначно описывающий структуру молекулы, которая полностью определяется информацией, содержащейся в электронной плотности. Молекулярные графы некоторых молекул углеводородов изображены на рис. 4.29.

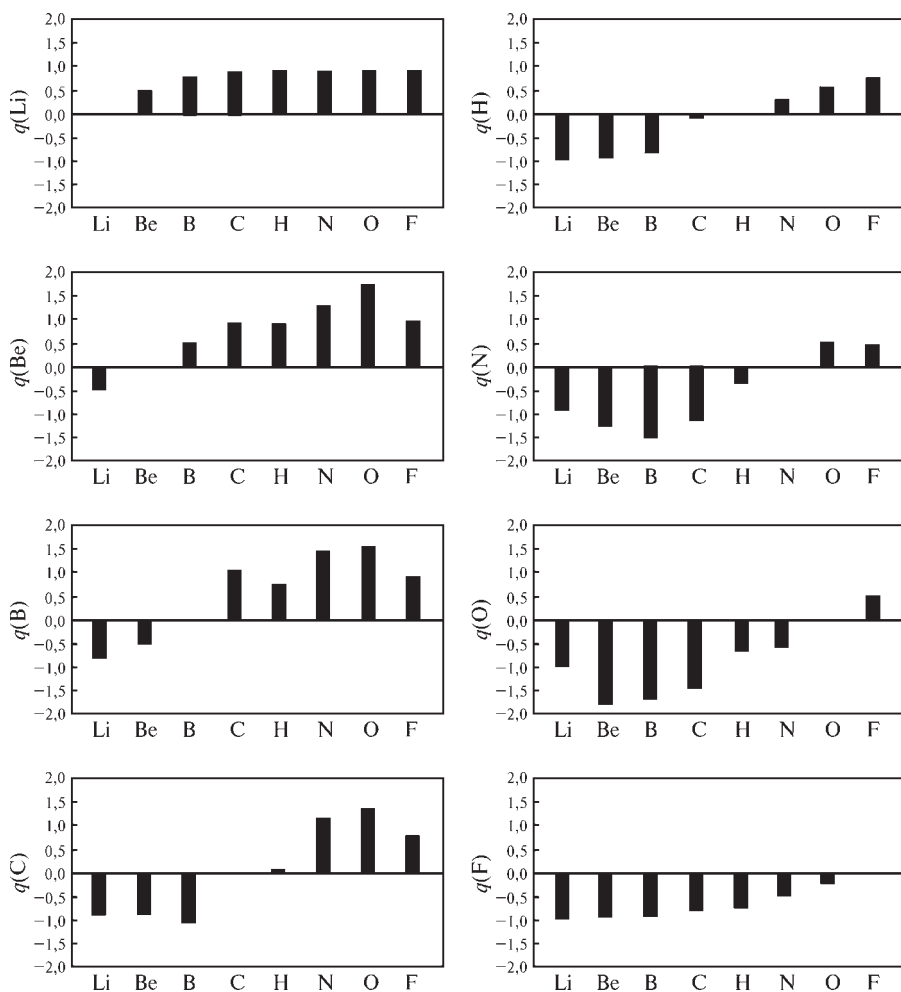


Рис. 4.25. Заряды на атомах в двухатомных молекулах АВ (А и В = Li, Be, B, C, H, N, O, F), найденные интегрированием электронной плотности по атомным бассейнам, ограниченным поверхностью нулевого потока градиента ЭП. Величины зарядов упорядочены по мере возрастания электроотрицательности атома В, причем слева от «опорного» атома они отрицательны, а справа — положительны. Воспроизводится с разрешения (источник — <http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam>)

Существование линии связи является необходимым условием образования связи между данной парой атомов в стабильной равновесной системе. Какие именно атомы будут соединены линиями связи зависит от конкретной системы — входящих в нее ядер и количества электронов в системе.

Собственные векторы гессиана ЭП, отвечающие двум положительным собственным значениям гессиана, вычисленным в КТ (3, +1), генерируют поверхность, на которой ЭП минимальна именно в этой точ-

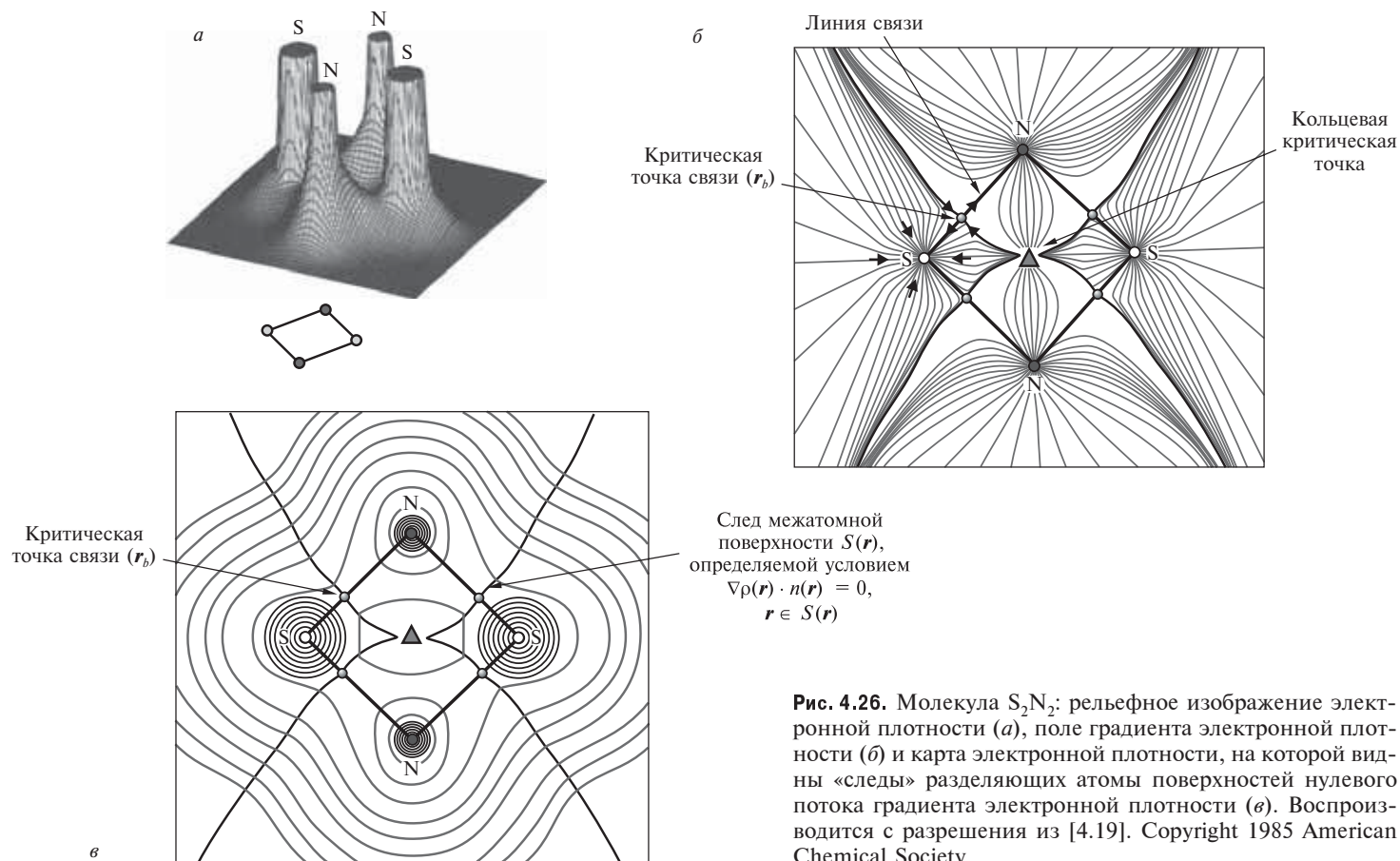


Рис. 4.26. Молекула S_2N_2 : рельефное изображение электронной плотности (*а*), поле градиента электронной плотности (*б*) и карта электронной плотности, на которой видны «следы» разделяющих атомы поверхностей нулевого потока градиента электронной плотности (*в*). Воспроизводится с разрешения из [4.19]. Copyright 1985 American Chemical Society

Рис. 4.27. Топология электронной плотности вдоль линии связи между атомами А и В; u_1 , u_2 , u_3 — собственные векторы гессиана электронной плотности, направленные перпендикулярно линии связи (u_1 , u_2) и параллельно ей (u_3)

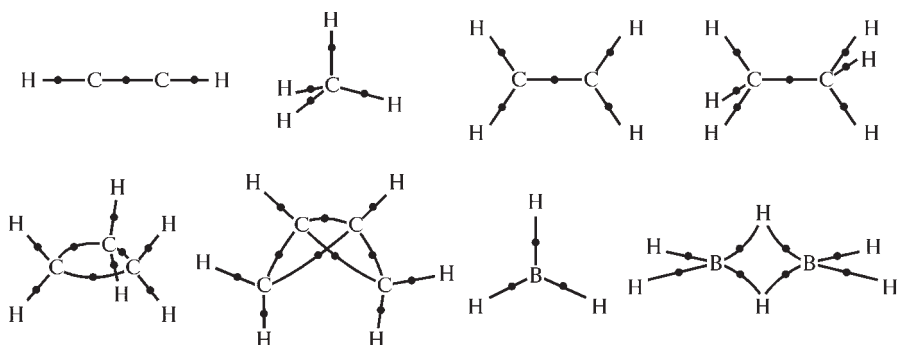
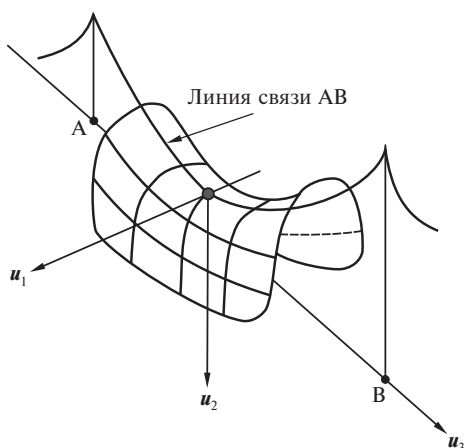


Рис. 4.29. Молекулярные графы для некоторых молекул углеводородов, полученные из распределения ЭП. Критические точки связи обозначены черными точками [4.20]. Copyright 1985 IOP Publishing Ltd

ке (см. рис. 4.21). Такая ситуация реализуется в циклических молекулах, именно поэтому точка $(3, +1)$ называется *циклической*, или *кольцевой*, *критической точкой*. КТ $(3, +3)$ соответствует локальному минимуму ЭП: собственные векторы, отвечающие трем положительным собственным значениям гессиана ЭП, порождают бесконечное число градиентных траекторий, заключенных в области пространства, ограниченной несколькими циклами; это имеет место в клеточных молекулах. Большое количество *клеточных критических точек* встречается в области молекулярных контактов в кристаллах.

Взаимосвязь между типами КТ и элементами молекулярного графа (то есть атомной структурой молекулы или кристалла) отражает соотношение Пуанкаре—Хопфа:

$$K = n - b + r - c. \quad (4.67)$$

Здесь n — число ядер; b — число линий связи; r — число колец и c — число клеток; K равно 1 для молекул и 0 для кристаллов.

Плоская циклическая молекула S_2N_2 , изображенная на рис. 4.26, является примером системы, в которой реализуются три из четырех типов критических точек, кроме точки $(3, +3)$. КТ связи лежат на линиях $S-N$, указывая на то, что атомы S и N являются непосредственно связанными; в то же время, на линиях $S-S$ и $N-N$ КТ связи нет. В центре цикла ЭП минимальна, здесь находится критическая точка $(3, +1)$ и это единственное место, где соприкасаются бассейны пары атомов S и пары атомов N , химическая связь между которыми отсутствует. На рис. 4.26, *a* хорошо видно, что у атома N , обладающего большей электроотрицательностью, расстояние от ядра до КТ $(3, -1)$ вдоль линии связи больше. Таким образом, размер бассейна и электроотрицательность атома коррелируют.

Пример более сложной молекулы, в которой встречаются все типы критических точек дает молекула фуллерена C_{60} (рис. 4.30, см. цв. вклейку). Фуллерены, свойства которых мы подробнее рассмотрим в гл. 7, являются трехмерными аналогами ароматических структур. Молекула C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр, в котором каждый атом углерода находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. В центрах этих фигур располагаются КТ $(3, +1)$; единственная КТ $(3, +3)$ занимает центр молекулы, а посередине всех связей $C-C$ находятся КТ $(3, -1)$.

Значение ЭП в критической точке связи ρ_b связано с длиной линии связи L (которая в общем случае не совпадает с длиной межъядерного вектора R , так как может быть изогнута, отражая многоцентровые взаимодействия в системе) соотношением

$$\rho_b = aL + d. \quad (4.68)$$

Характеристика ρ_b коррелирует также и кратностью связи n , подчиняясь формуле Льюиса—Полинга:

$$n = \exp [A(\rho_b - B)]. \quad (4.69)$$

Величины коэффициентов a , d , A и B зависят от базиса, в котором рассчитана ЭП, и от типа связанных атомов. Для связей углерод—углерод такие зависимости приведены на рис. 4.31: они позволяют по электронной плотности установить кратность связей $C-C$, не прибегая к орбитальным представлениям.

Чиословски и Миксон [4.24] комбинируя орбитальное и кваново-топологическое описания химической связи, предложили оценивать порядки ковалентных связей, используя следующий подход. Сначала определяются поверхности нулевого потока в поле градиента ЭП. Затем интегрированием по соответствующим атомным бассейнам вычисляются элементы атомных матриц перекрывания и унитарным преобразованием по занятым электронами спин-орбиталям максимизируется сумма квадратов диагональных элементов этих матриц. И, наконец, порядок связи, по Чиословски—Миксону n_{CM} , вычисляется суммированием соответствующих вкладов для атомов A и B :

$$n_{CM} = \sum_k n_k^2 \langle \phi_k | \phi_k \rangle_A \langle \phi_k | \phi_k \rangle_B, \quad (4.70)$$

где ϕ_k — локализованные орбитали, полученные в результате унитарного преобразования исходного базиса, а n_k — их электронные заселенности.

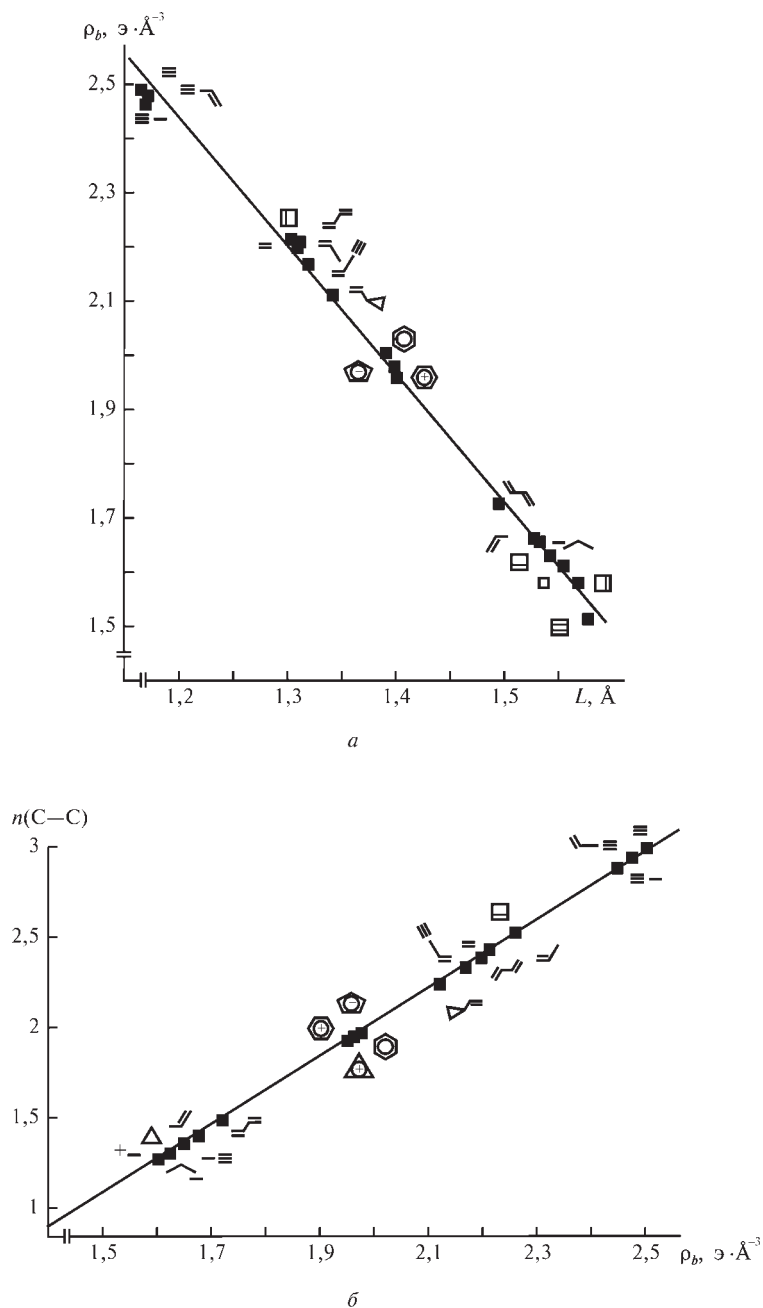


Рис. 4.31. Соотношения между электронной плотностью в критической точке связи ρ_b , межъядерным вектором L (а) и кратностью связи n (б) для связей C—C [4.23]

Этот подход был далее модифицирован [4.25, 4.26]: оказалось, что индексы n_{CM} очень хорошо воспроизводятся, если аппроксимировать их выражением

$$n_{topo} = a_0 + a_1(\lambda_1 + \lambda_2) + a_2\lambda_3 + a_3\rho_b, \quad (4.71)$$

содержащим топологические характеристики КТ связи (рис. 4.32). Это простое выражение применимо как к ординарным, так и кратным связям и имеет ясную физическую интерпретацию: величины ρ_b и λ_3 измеряют σ -характер ковалентной связи, в то время как параметры кривизны ЭП перпендикулярно линии связи λ_1 и λ_2 измеряют степень ее π -характера. Параметры, входящие в формулу (4.71) для некоторых связей, приведены в табл. 4.9.

Таблица 4.9. Параметры, описывающие зависимость порядка связи

$n_{topo} = a_0 + a_1(\lambda_1 + \lambda_2) + a_2\lambda_3 + a_3\rho_b$ от топологических характеристик электронной плотности в критических точках связи

Связь	a_0	a_1	a_2	a_3
C—C	−1,004	2,839	0,634	17,633
C—N	−0,851	0,715	0,221	8,561
C—O	−0,668	0,567	−0,199	8,382
N—O	−0,628	0,448	0,505	5,275
N—N	−0,755	2,041	0,525	13,432
C—H	−0,153	0,983	0,481	8,087
N—H	−0,247	0,518	−0,025	7,020
O—H	0,908	−0,219	−1,005	0,086

КТ (3, −1) наблюдаются как на простых, так и на кратных связях, и хотя электронные плотности σ - и π -орбиталей пространственно не разделяются, форма распределения ЭП в поперечном сечении для этих связей различна. Соответственно различается здесь и кривизна ЭП в разных направлениях. Для оценки асимметрии распределения ЭП в плоскости поперечного сечения, проявляющейся на картах $\delta\rho$ в виде удлинения избыточного пика перпендикулярно линии связи (см. рис. 4.12—4.19), в квантово-топологической теории используется *параметр эллиптичности связи*:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1; \quad |\lambda_1| > |\lambda_2|. \quad (4.72)$$

ЭП быстрее уменьшается вдоль направления наибольшей кривизны. Если пренебречь взаимным влиянием связей и межмолекулярным взаи-

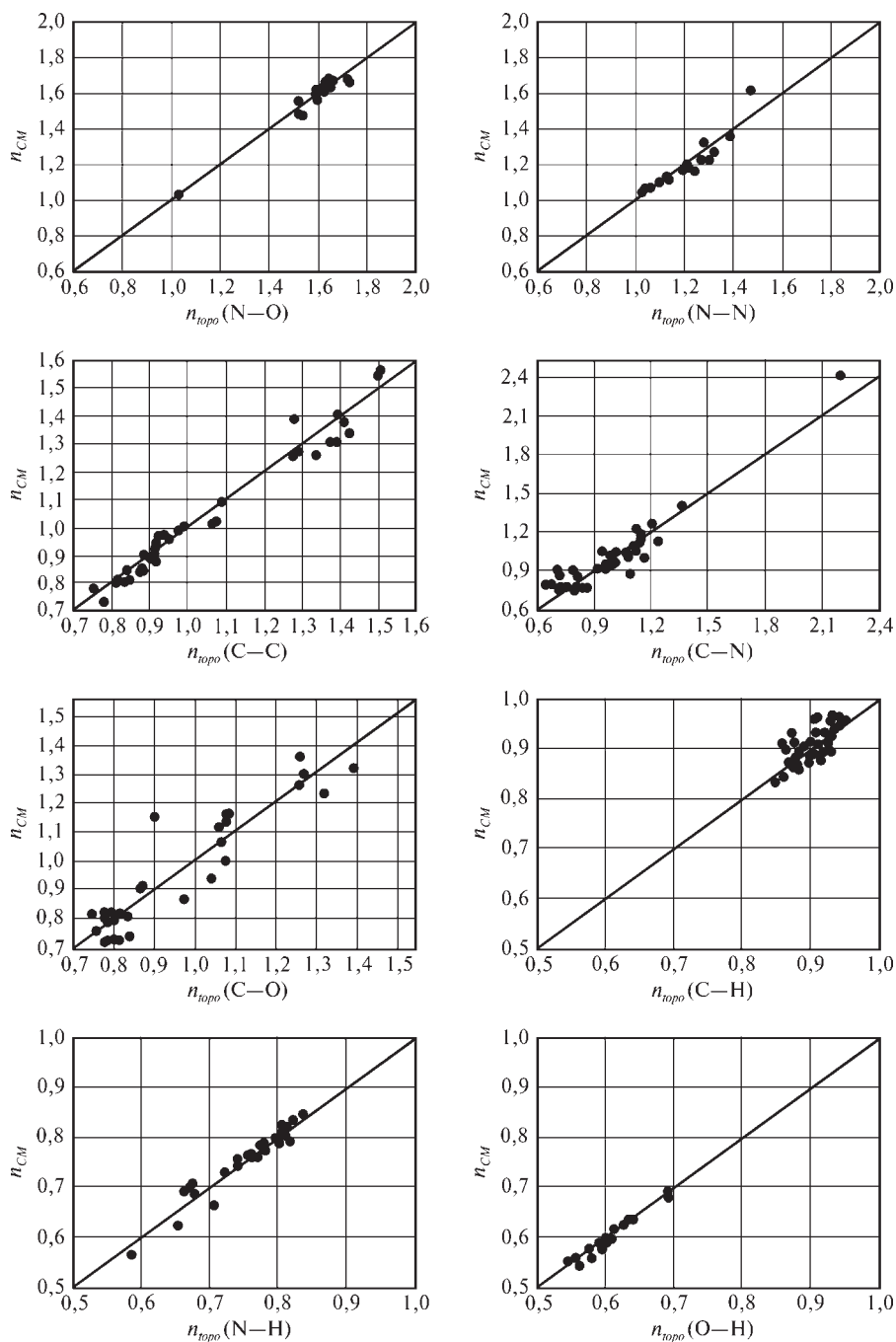


Рис. 4.32. Топологические порядки некоторых ковалентных связей n_{topo} (4.71) в сравнении с порядками связей по Числовски—Миксону n_{CM} (4.70) [4.26]

модействием, там, где оно имеется, можно ожидать, что для ординарных связей $\lambda_1 = \lambda_2$ и $\epsilon = 0$. Если для кратных связей ϵ отлично от нуля, то этот параметр дает оценку π -характера связи (табл. 4.10). Однако при наличии обоих указанных факторов $\epsilon > 0$ для формально ординарных связей, например, для связи С—О в молекуле α -шавелевой кислоты, в которой существенны эффекты сопряжения, и для связи С—С в кристалле этана, где проявляется воздействие ближайших соседей. Таким образом, интерпретация причин ненулевой эллиптичности связи требует учета многих обстоятельств.

Таблица 4.10. Топологические характеристики связей в критических точках ковалентных связей молекул этана C_2H_6 , этилена C_2H_4 и ацетилена C_2H_2

Связь	R_e , Å	ρ , ат. ед.	$\nabla^2\rho$, ат. ед.	λ_1 , ат. ед.	λ_2 , ат. ед.	λ_3 , ат. ед.	ϵ
С—С	1,530	0,225	−0,412	−0,378	−0,378	0,344	0,00
С=С	1,322	0,333	−0,925	−0,669	−0,549	0,292	0,22
С≡С	1,194	0,399	−1,264	−0,641	−0,641	0,019	0,00
С—Н (C_2H_6)	0,960	0,230	−0,364	−0,540	−0,540	0,674	0,00
С—Н (C_2H_4)	1,071	0,207	−0,227	−0,549	−0,217	0,539	1,52
С—Н (C_2H_2)	1,043	0,210	−0,295	−0,426	−0,426	0,555	0,00

Ценную химическую информацию содержит лапласиан ЭП $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Мы уже рассматривали в подразд. 2.7.2 физический смысл этой функции и установили, что если ЭП в данной точке превышает среднее значение ЭП в соседних точках, то $\nabla^2\rho < 0$; в противном случае $\nabla^2\rho > 0$. Говорят, что ЭП концентрируется в регионах, где $\nabla^2\rho < 0$ и деконцентрируется (разрезается) там, где $\nabla^2\rho > 0^*$. В свободных атомах распределение $\nabla^2\rho$ сферически симметрично; образование химической связи нарушает эту сферичность. Кроме того, атомные функции $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в молекуле взаимно проникают друг в друга, и знак результирующей функции будет зависеть как от типа взаимодействующих атомов, так и от их окружения. В результате, лапласиан ЭП выявляет неявные особенности химической связи, скрытые в электронной плотности молекул (рис. 4.33 и 4.34). В молекулах H_2O и S_2N_2 отрицательные значения $\nabla^2\rho$ проявляются в межъядерном пространстве на линиях ковалентных связей О—Н и S—N: положительная кривизна ЭП вдоль этих линий ($\lambda_3 > 0$) меньше, чем отрицательная кривизна ($\lambda_1 + \lambda_2 < 0$) перпендикулярно линиям связи. Кроме того, лапласиан ЭП явно очерчивает области неподеленных электронных пар атомов О (рис. 4.33) и N (рис. 4.34).

* Не следует путать концентрацию ЭП, связанную с ее кривизной (то есть с ускорением изменения ЭП в пространстве), и аккумуляцию ЭП, которая определяется ее топологией, например, мостиком ЭП, соединяющей ядра, плотность которого понижается при любом боковом смещении.

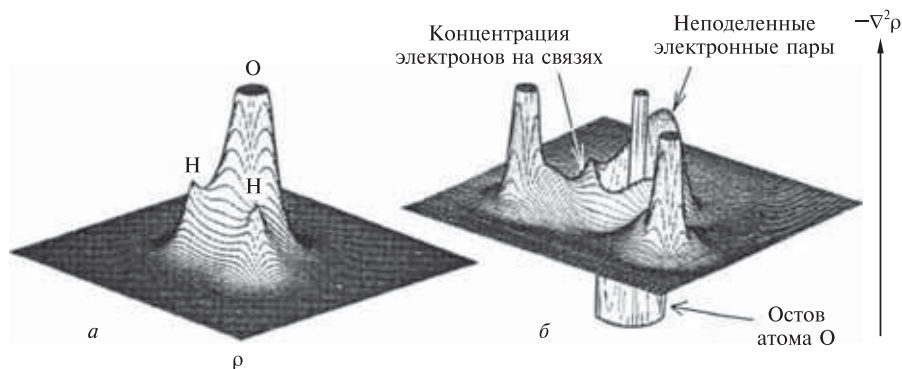
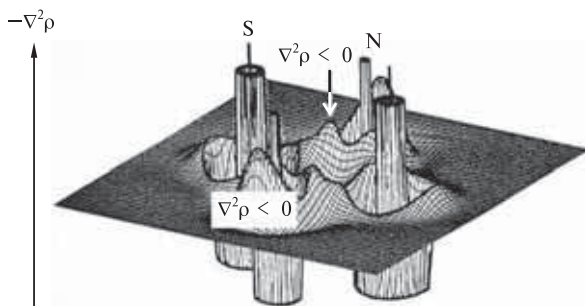


Рис. 4.33. Распределения электронной плотности (а) и лапласиана электронной плотности в плоскости ядер молекулы воды (б). Воспроизводится с разрешения из [4.27]. Copyright 1985 American Chemical Society

Рис. 4.34. Распределение лапласиана электронной плотности в плоскости ядер молекулы S_2N_2 [4.19]. Полярно-ковалентный характер связи S—N проявляется в сдвиге максимума отрицательного лапласиана к атому N. Воспроизводится с разрешения из [4.19]. Copyright 1985 American Chemical Society



Значение лапласиана ЭП в КТ связи определяется соотношением между отрицательными и положительными собственными значениями гессиана ЭП λ_1 , λ_2 и λ_3 , и, таким образом, зависит от характера химической связи. Если для ЭП вблизи точки r_b наблюдается доминирование отрицательной кривизны ($\nabla^2\rho < 0$), это означает, что ЭП концентрируется вокруг этой КТ и взаимодействие атомов можно отнести к ковалентному типу. Для таких взаимодействий характерно довольно значительное значение λ_1/λ_3 (табл. 4.11). Если же в точке r_b доминирует положительная кривизна ЭП ($\nabla^2\rho > 0$), то электронная плотность оказывается смещенной к каждому из взаимодействующих атомов и локализуется в атомных бассейнах, что отражает действие принципа Паули. Такие атомные взаимодействия относятся к взаимодействиям по типу замкнутых оболочек; для них значение λ_1/λ_3 мало. Общую картину распределения лапласиана электронной плотности в химических связях разных типов иллюстрирует рис. 4.35.

Таким образом, лапласиан ЭП естественным образом разделяет все атомные взаимодействия на два класса в зависимости от характера распределения ЭП между ядрами. Конечно, эта дихотомия носит достаточно грубый характер, а названия взаимодействий не отражают реального многообразия их проявлений (картина взаимодействий будет уточнена ниже), но, тем не менее, такая схема (см. табл. 4.11) охватывает достаточ-

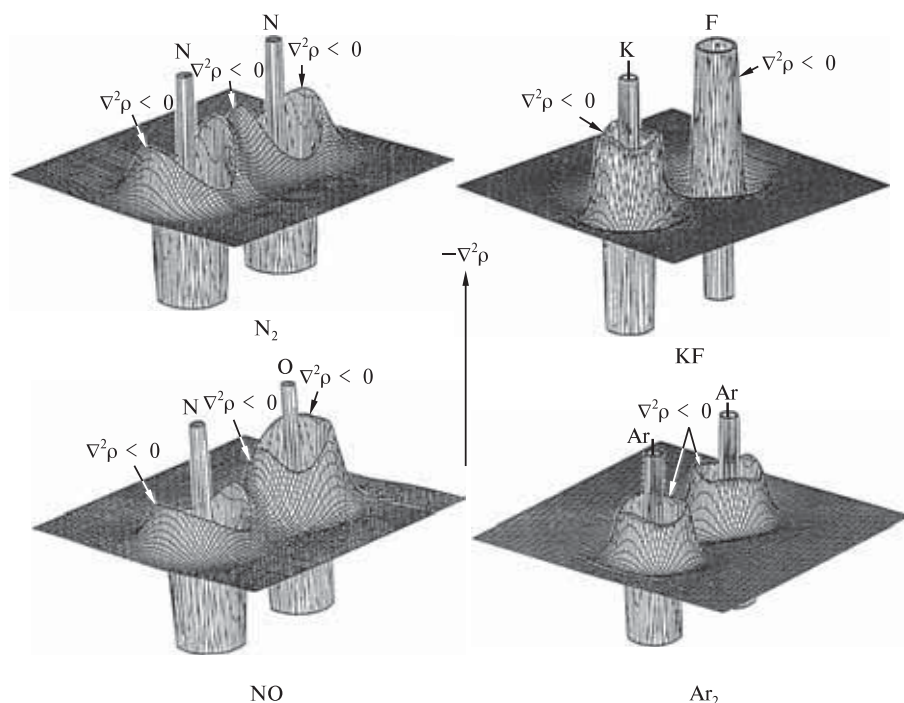


Рис. 4.35. Распределение лапласиана электронной плотности в ковалентных (N_2), полярно-ковалентных (NO), ионных (KF) и ван-дер-ваальсовых (Ar_2) химических связях [4.27]

но большое число разновидностей химических связей. Отметим, что по мере возрастания кратности связи сжатие электронной плотности к линии связи увеличивается и лапласиан ЭП принимает все более отрицательные значения (см. табл. 4.10).

В стабильных системах $g(\mathbf{r}) > 0$, а $v(\mathbf{r}) < 0$ в каждой точке \mathbf{r} . Из локальной теоремы вириала (4.53) следует, что плотность (отрицательной) потенциальной энергии доминирует в областях, где происходит концентрация электронов. Для взаимодействий ковалентного типа потенциальная энергия электронов в области, окружающей точку \mathbf{r}_b , будет, по меньшей мере, в два раза превосходить кинетическую энергию. Для взаимодействий по типу замкнутых оболочек в области, окружающей КТ связи, доминирует кинетическая энергия, и атомные области, где потенциальная энергия превалирует, оказываются пространственно разделенными и сосредоточенными в атомных бассейнах.

Знак полной плотности электронной энергии $e(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r})$ (4.54) указывает на вид энергии, доминирующей в той или иной точке пространства (кинетической или потенциальной). Если в межъядерной области доминирует потенциальная энергия, то $e(\mathbf{r}_b) < 0$ (табл. 4.12): значит, распределение электронов здесь является стабилизирующим. При $e(\mathbf{r}_b) > 0$, как это имеет место в LiF и Ar_2 , распределение ЭП в межъядерной области дестабилизирует систему. Таким образом, локальная энергия элект-

Таблица 4.11. Характеристики атомных взаимодействий в терминах свойств электронной плотности и плотности кинетической энергии в критической точке связи. Воспроизводится с разрешения из [4.80]. Copyright 1984 American Institute of Physics

Молекула	Характеристики							
	$\rho(r_b)$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(r_b)$, ат. ед.	λ_1 , ат. ед.	λ_2 , ат. ед.	λ_3 , ат. ед.	λ_1/λ_3	$\frac{g_{\perp}(r_b)}{g_{\parallel}(r_b)}$	$\frac{g(r_b)}{g(r_b)}$
Взаимодействия ковалентного типа								
H ₂	0,273	−1,378	−0,992	−0,992	0,605	1,64	—	0,06
B ₂	0,125	−0,198	−0,100	−0,100	0,001	71,3	4,65	0,40
N ₂	0,722	−3,050	−1,934	−1,934	0,818	2,37	17,89	0,87
NO	0,593	−2,035	−1,646	−1,646	0,257	1,31	5,11	0,88
O ₂	0,551	−1,013	−1,473	−1,473	0,933	0,76	2,85	0,88
Взаимодействия по типу замкнутых оболочек								
He ₂	0,037	−0,250	−0,077	−0,077	0,405	0,19	0,000	1,47
NaF	0,054	−0,466	−0,090	−0,090	0,645	0,14	0,090	1,94
Водородная связь (H ₂ O)...(H ₂ O)	0,020	−0,062	−0,025	−0,024	0,111	0,223	0,415	0,81

Таблица 4. 12. Топологические и энергетические характеристики связей различных типов

Молекула	Связь	$\rho(r_b)$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(r_b)$, ат. ед.	$g(r_b)$, ат. ед.	$v(r_b)$, ат. ед.	$e(r_b)$, ат. ед.	$\frac{v(r_b)}{g(r_b)}$	$\frac{g(r_b)}{\rho(r_b)}$	$I_b = \frac{e(r_b)}{\rho(r_b)}$
LiH	Li—H	0,041	0,157	0,041	−0,043	−0,002	1,05	1,000	−0,049
CH ₄	C—H	0,277	−0,978	0,039	−0,245	−0,206	6,28	0,141	−0,743
H ₂ O	O—H	0,391	−2,442	0,082	−0,528	−0,446	6,43	0,210	−1,140
HF	H—F	0,404	−92,607	0,099	−0,862	−0,763	8,70	0,244	−1,889
LiF	Li—F	0,069	0,638	0,146	−0,132	0,014	0,90	2,116	0,203
F ₂	F—F	0,386	−0,045	0,353	−0,717	−0,364	2,03	0,914	−0,943
CO	C≡O	0,473	0,732	1,042	−1,873	−0,831	1,80	2,203	−1,759
Na ₂	Na—Na	0,0081	−0,0025	9,877	−9,876	−0,0013	1,00	0,080	−0,160
Ne ₂	Ne—Ne	0,0018	0,015	0,0027	−0,0016	0,0011	0,593	1,514	0,593
Ar ₂	Ar—Ar	0,0029	0,0122	0,0039	−0,0030	0,0009	0,770	1,340	0,310

ронов является важной характеристикой связывания в многоэлектронных системах.

Обобщая эмпирический материал, можно сформулировать следующие признаки наличия ковалентной химической связи между парой атомов [4.23]. Ковалентная связь образуется, если:

- между атомами существует критическая точка (3, -1) (необходимое условие);
- полная плотность электронной энергии $e(\mathbf{r}_b)$ и лапласиан ЭП в этой точке отрицательны (достаточное условие).

Теорема вириала (4.53) и выражение для полной плотности электронной энергии $e(\mathbf{r})$ (4.54) позволяют уточнить классификацию атомных взаимодействий, разделив их на три группы, границы между которыми определяются значениями $e(\mathbf{r}_b) = 0$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) = 0$ [4.28, 4.29]. В пределе группа I описывается идеализированными взаимодействиями типа замкнутых оболочек, для которых $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$ и $e(\mathbf{r}_b) > 0$, а группа III — идеализированными ковалентными взаимодействиями с $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0$ и $e(\mathbf{r}_b) < 0$. Между ними расположены атомные взаимодействия промежуточного типа, для которых $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0$ и $e(\mathbf{r}_b) < 0$. Класс связей, относящихся к атомным взаимодействиям промежуточного типа, довольно широк. К ним относятся, в частности, связь в молекуле CO (см. табл. 4.12).

Условия $e(\mathbf{r}_b) = 0$ и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) = 0$ можно переписать в следующем эквивалентном виде: $|v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) = 1$ и $|v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) = 2$ и использовать величину $|v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b)$ как индикатор характера связи. Исследования показали, что для трех указанных групп атомных взаимодействий характерны следующие характеристики критических точек.

I группа:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}_b) < 0,07 \text{ ат. ед.}, \quad \nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0, \quad e(\mathbf{r}_b) > 0, \\ |v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) < 1, \quad g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) > 1;\end{aligned}$$

II группа:

$$\begin{aligned}0,07 < \rho(\mathbf{r}_b) < 0,15 \text{ ат. ед.}, \quad \nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) > 0, \quad e(\mathbf{r}_b) < 0, \\ 1 < |v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) < 2, \quad g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) > 1;\end{aligned}$$

III группа:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}_b) > 0,15 \text{ ат. ед.}, \quad \nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) < 0, \quad e(\mathbf{r}_b) < 0, \\ |v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) > 2, \quad g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) > 1.\end{aligned}$$

Внутри каждой группы взаимодействия могут быть дополнительно классифицированы по степени связывания $I_b = e(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$. В группе I этот параметр положителен и чем больше величина I_b , тем более слабое взаимодействие реализуется между парой атомов. В группах II и III параметр $I_b < 0$ и его величина отражает степень ковалентности связи (см. табл. 4.12). Таким образом, параметр I_b , в принципе, обеспечивает классификацию атомных взаимодействий в непрерывной шкале. К сожалению, придать этой шкале количественный характер пока не удалось.

4.4. СИЛЫ В МОЛЕКУЛАХ

Применим силовой подход к исследованию природы химической связи, используя концепцию деформационной электронной плотности и квантово-топологическую теорию. В равновесных системах силы Гельмана—Фейнмана, действующие на ядра, равны нулю. Анализируя электронное распределение, обеспечивающее это условие, можно выявить некоторые черты химической связи. Для простоты рассмотрим двухатомные молекулы АВ и, используя (4.4), введем функцию [4.30]

$$f(\mathbf{r}) = \frac{Z_A}{r_A^2} \cos \theta_A + \frac{Z_B}{r_B^2} \cos \theta_B, \quad (4.73)$$

которая описывает проекцию на межъядерную ось эффективной кулоновской силы, действующей на ядра с зарядами Z_i со стороны единичного отрицательного заряда в точке \mathbf{r} (рис. 4.36).

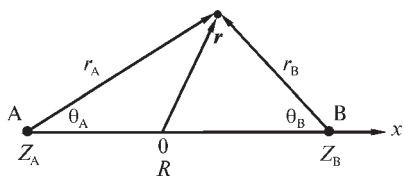


Рис. 4.36. Выбор системы координат при определении сил, действующих на ядра в двухатомной молекуле

Полную эффективную силу $F(R)$, действующую на ядра, разделенные расстоянием R , можно записать через ЭП $\rho(\mathbf{r})$ и $f(\mathbf{r})$ в виде:

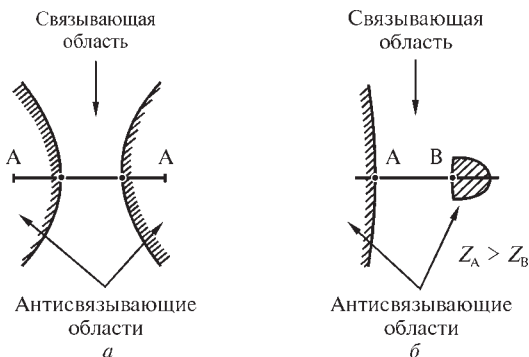
$$F(R) = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.74)$$

В точке равновесия $R = R_e$ и $F(R_e) = 0$. Если принять, что $\rho(\mathbf{r}) > 0$ (отвлекаясь от того факта, что эта функция описывает распределение отрицательного заряда), то знак вклада ЭП в значение силы $F(R)$ в каждой точке \mathbf{r} определяется знаком функции $f(\mathbf{r})$ в этой точке. Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ в областях, где $f(\mathbf{r}) > 0$, уменьшает значение силы Гельмана—Фейнмана F («связывает» ядра), а в областях, где $f(\mathbf{r}) < 0$, увеличивает значение F . Области, в которых $f(\mathbf{r}) > 0$ и $f(\mathbf{r}) < 0$, называются *связывающими* и *антисвязывающими* соответственно [4.30]. Их не следует путать с МО, носящими те же названия: содержание этих величин иное.

Таким образом, пространство молекулы можно разделить на связывающую область, в которой ЭП создает электростатические силы, действующие на ядра по направлению друг к другу, и на антисвязывающую область, в которой эти силы стремятся раздвинуть ядра. Очевидно, что для стабильности системы необходимо, чтобы ЭП в связывающей области при $R = R_e$ создавала силы, компенсирующие отталкивание ядер и действие на ядра ЭП в антисвязывающих областях. Вид функции $f(\mathbf{r})$ для ковалентных и ионных связей различен (рис. 4.37), следовательно, эта функция отражает особенности химического связывания. Сказанное справедливо не только для двухатомных, но и для многоатомных молекул [4.31].

Рис. 4.37. Связывающие и антисвязывающие области в гомоядерных и гетероядерных двухатомных молекулах с точки зрения сил, действующих на ядра:

a — ковалентная связь; b — ионная связь



В большинстве случаев, как мы уже убедились (см. рис. 4.16—4.20), образование химической связи сопровождается аккумуляцией ЭП в пространстве между ядрами, которое и отождествляется со связывающей областью: электронный заряд в этой области стремится приблизить ядра друг к другу. Электроны, находящиеся вне межъядерной области, наоборот, стремятся удалить ядра друг от друга, поэтому эти области определяют как антисвязывающие. На основании этих простых аргументов долгое время считалось, что требование $\delta\rho > 0$ для деформационной ЭП в связывающей области является необходимым (но недостаточным) для образования стабильной системы. Однако имеются примеры стабильных систем (таких как молекула F_2 — см. рис. 4.20), для которых характерно наличие минимума $\delta\rho$ между ядрами на карте стандартной деформационной ЭП. Можно привести и обратный пример: стандартная деформационная ЭП неустойчивой молекулы Be_2 имеет область повышенной (по сравнению с суперпозицией сферических атомов) ЭП между ядрами. В итоге карта деформационной ЭП для Be_2 топографически аналогична картам для стабильных двухатомных молекул, таких как C_2 или N_2 .

Помимо этого, твердо установлено, что в некоторых двухъядерных молекулах функция $\delta\rho$ положительна не только между ядрами: максимумы $\delta\rho$ имеются, например, за ядрами и в местах аккумуляции электронов неподеленных пар (см. рис. 4.18—4.20). Другими словами, при образовании системы из атомов электроны смещаются и в несвязывающую с точки зрения силового подхода область. Такое распределение ЭП для двухатомных молекул подтверждается и экспериментальными данными по дифракции электронов на молекулах в газовой фазе.

Проанализируем теперь силы с точки зрения перераспределения ЭП, происходящего при образовании химической связи. Для этого перепишем выражение (4.74) через ЭП промолекулы $\rho_{\text{пром}}$ и деформационную ЭП $\delta\rho$ ($\rho = \rho_{\text{пром}} + \delta\rho$):

$$F(R) = \frac{Z_A Z_B}{R^2} - \frac{1}{2} \int f(r) \rho_{\text{пром}}(r) dr - \frac{1}{2} \int f(r) \delta\rho(r) dr. \quad (4.75)$$

Поскольку функция $\rho_{\text{пром}}$ знакопостоянна (положительна с учетом ранее принятого знака для ρ) во всем пространстве, а $\delta\rho$ — знакопеременная функция, совпадение областей, в которых функции $F(r)$ и $\delta\rho(r)$ имеют

одинаковые знаки, должно способствовать стабилизации системы. По этой причине, в частности, области с отрицательным значением функции $\delta\rho$ в антисвязывающей в силовом смысле области за атомными ядрами на самом деле отвечают связыванию. И действительно, на картах $\delta\rho$ многих молекул имеются минимумы за ядрами на продолжениях линий связи (см., например, рис. 4.17).

Полезно проанализировать различие в природе связывания в молекулах N_2 и F_2 , деформационные ЭП которых различны. В молекуле N_2 на карте стандартной $\delta\rho$ (см. рис. 4.19) наблюдается существенная аккумуляция ЭП вблизи межъядерной оси и на ее продолжении за ядрами. В молекуле F_2 (см. рис. 4.20) имеются минимумы $\delta\rho$ между ядрами за ними. Это приводит к различиям в подынтегральных выражениях в последнем члене выражения (4.75), что проиллюстрировано на рис. 4.38. В молекуле N_2 основной вклад в положительное значение интеграла $\int f(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, отвечающее связыванию, вносит связывающая область между ядрами, где $f(\mathbf{r}) > 0$ и $\delta\rho(\mathbf{r}) > 0$. Наоборот, в молекуле F_2 основное значение этого интеграла определяется областями за ядрами, где $f(\mathbf{r}) < 0$ и $\delta\rho(\mathbf{r}) < 0$, и областями, тороидально охватывающими линию связи вокруг ядер. Таким образом, в обеих молекулах важны изменения ЭП как вблизи атомных ядер, так и вдали от линии связи. И хотя характер перераспределения электронов при образовании молекул N_2 и F_2 из атомов различен, в обоих случаях он ведет к стабилизации системы.

Можно заключить, что возникновение стабильной системы обеспечивается весьма тонким и нетривиальным балансом сил, действующих на ядра, и соответствующим перераспределением ЭП. Становится также ясно, что для установления природы химической связи нужно рассматривать распределение ЭП не только в межъядерном пространстве, но и во всех областях исследуемой системы.

Силы, действующие на ядра, сильно зависят от числа валентных электронов во взаимодействующих атомах и соответственно от главного, орбитального и магнитного квантовых чисел волновых функций, описывающих эти электроны. Именно эти характеристики во многом определяют особенности распределения $\delta\rho$, которые обычно и пытаются соотнести

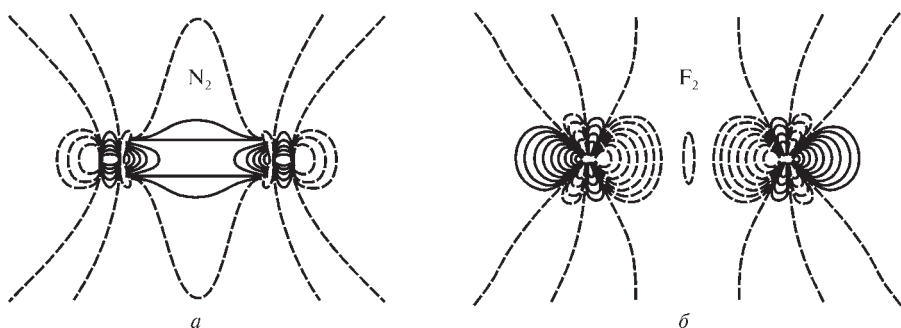


Рис. 4.38. Распределение функции $f(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r})$ для молекул N_2 (а) и F_2 (б). Положительным значениям отвечают непрерывные линии [4.32]

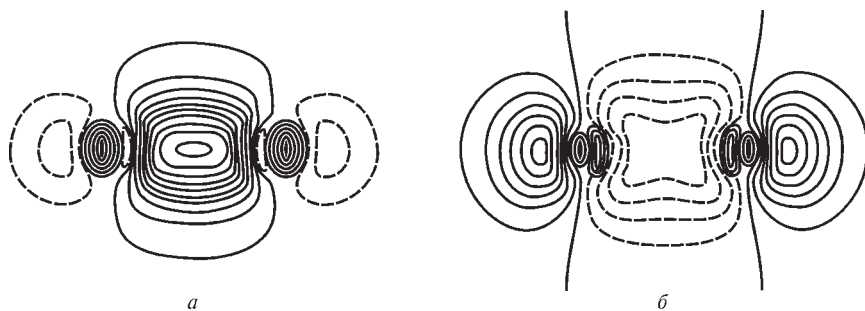


Рис. 4.39. Составляющие деформационной электронной плотности молекулы N_2 , связанные с σ -взаимодействием:

a — двухэлектронный вклад валентных МО $[(\rho_{MO}(3\sigma_{g,u}) - \sum \rho_{AO}(2p_{x,y})]$;
б — восьмиэлектронный вклад (остов и неподеленные электронные пары) $[(\rho_{MO}(1\sigma_{g,u}, 2\sigma_{g,u}) - \sum \rho_{AO}(1s, 2s))]$. Непрерывные линии соединяют точки с избыточной электронной плотностью

Воспроизводится из [4.33] с разрешения Springer Science+Business Media

с характером химической связи. Например, в молекулах, состоящих из легких атомов от Н до F, σ -плотность атомных остовов поляризуется вдоль линии связи в направлении, противоположном дипольной деформации валентных электронных оболочек. В таких молекулах результирующее действие электростатических сил, порожаемых σ -МО, почти равно нулю. Именно такое распределение ЭП σ -МО молекулы N_2 показывает рис. 4.39.

С другой стороны, при взаимодействии атомов с $3s$ - и $3p$ -электронами во внешней оболочке конструктивная интерференция в области σ -связи будет более слабой, чем у атомов второго периода таблицы Менделеева из-за большего числа узлов у радиальных волновых функций. В то же время π -взаимодействие атомов в обоих случаях не должно существенно отличаться. Поэтому, если в молекулах с более тяжелыми атомами есть занятые электронами π -орбитали, то они дают заметный вклад в связывание, поскольку влияние σ -орбиталей в значительной степени взаимно компенсируется.

Анализ силовой природы химической связи, основанный на разделении ЭП на функции $\rho_{\text{пром}}$ и $\delta\rho$, нельзя считать строгим: эти функции порознь не подчиняются вариационному принципу и не соответствуют принципу Паули. В принципе, можно рассчитывать силовое действие на ядра электронов отдельных молекулярных орбиталей: это позволяет соотносить силы и связывающие, несвязывающие и антисвязывающие МО, соединив два разных подхода к описанию химической связи.

Укажем, что, подход, оперирующий силами Гельмана—Фейнмана, не пригоден для рассматривания метастабильных состояний, энергия которых выше энергии отдельных атомов, поскольку значения сил, действующих на некоторые ядра, в этом случае может быть равным нулю. На вершине энергетического барьера химической реакции, разделяющего исходные и конечные продукты, сила также равна нулю. Заметим также, что если явно учесть, что ЭП системы ρ везде отрицательна (а не положительна, как это предполагалось выше), то связывающие и антисвязывающие об-

ласти, которыми оперирует силовой подход, следует поменять местами, поскольку заряд ядер в обеих схемах положителен.

Рассмотрим механизм действия силы Эренфеста при сближении атомов. Плотность этой силы $F_{\text{Эр}}(\mathbf{r})$ (4.7) характеризует среднюю силу, действующую на электрон в точке \mathbf{r} со стороны остальных электронов и ядер системы. В неравновесной системе $F_{\text{Эр}}$ будет воздействовать на размеры, положение и форму атомных бассейнов. В стационарной равновесной системе среднее значение силы Эренфеста по атомному бассейну Ω равно

$$F_{\text{Эр}}(\Omega) = \int_{\Omega} F_{\text{Эр}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \oint_S dS \int \left\{ \Psi^* \nabla \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi \nabla \Psi^* + (\nabla \nabla \Psi^*) \Psi \right\} \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}', \quad (4.76)$$

то есть выражается через производные волновой функции, ответственные за кинетические энергии электронов. Это означает, что при каждом фиксированном межъядерном расстоянии R сила Эренфеста $F_{\text{Эр}}(\Omega)$, действующая на ЭП в бассейне атома Ω , уравнивается плотностью потока импульса электронов через межатомную поверхность S . Другими словами, сила, действующая на связанный атом — открытую физическую систему, — определяется кинетическим давлением, оказываемым на каждый элемент dS атомной поверхности со стороны соседних атомов. Можно утверждать, что сила Эренфеста в молекуле или кристалле действует именно на межатомные поверхности.

Типичная картина такого представления механизма имеет место в молекуле водорода H_2 . Сила Эренфеста $F_{\text{Н}}(\Omega)$, действующая на каждый атом в H_2 , достигает максимального значения при $R \approx 2,5$ ат. ед. (рис. 4.40), что несколько больше межъядерного расстояния, при котором сила Гель-

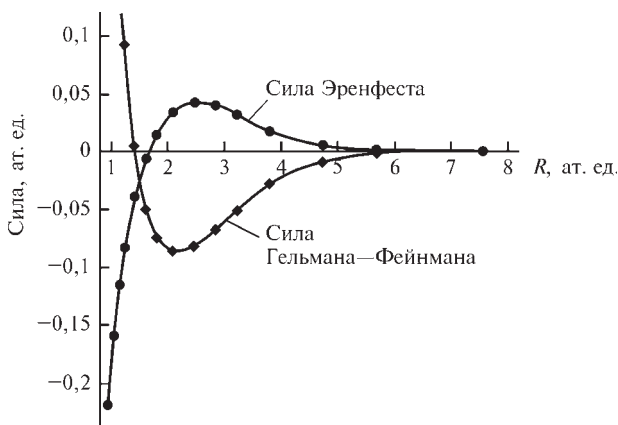


Рис. 4.40. Зависимость силы Эренфеста, действующей на поверхность нулевого потока вектора градиента электронной плотности, и силы Гельмана-Фейнмана, действующей на ядра, от расстояния между двумя атомами водорода. Воспроизводится с разрешения из [4.10]. Copyright 2000 American Chemical Society

мана—Фейнмана минимальна. Сила $F_H(\Omega)$ здесь положительна, то есть направлена не к соседнему атому, а от него, и сопоставима по величине с силой Гельмана—Фейнмана. По мере сближения атомов, величина $F_H(\Omega)$ уменьшается и при R , несколько большем, чем равновесное расстояние R_e , становится отрицательной, притягивая соседний атом. Равенство $F_H(\Omega)$ нулю достигается, когда притяжение электронов, заключенных в пределах атомного бассейна, к ядру компенсируется межэлектронным отталкиванием во всей системе, имеющим как классическую (кулоновскую), так и квантовую компоненты.

Можно ли экспериментально проверить, справедливо ли представленное описание сил, действующих на атомном уровне и обычно равных $1 \cdot 10^{-11}$ — $4 \cdot 10^{-11}$ Н? Ответ на этот вопрос положительный. Атомно-силовая микроскопия, которая позволяет исследовать поверхность материалов, строение биомолекул и др., основана на измерении взаимодействия микрозонда с поверхностью образца. Сила, с которой образец воздействует на микрозонд, распределена по поверхности контакта. Эта поверхность играет роль межатомной поверхности, а измеряемая сила взаимодействия как раз и есть сила Эренфеста. Расчеты этой силы в рамках изложенных выше представлений дают значения, близкие к найденным экспериментально. Подробнее этот вопрос рассмотрен в гл. 7.

4.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛАХ

Концепция силового связывания не может исчерпывающим образом объяснить возникновение или отсутствие химической связи, поскольку она не позволяет сделать какие-либо выводы относительно изменения компонент энергии при образовании связи. Перераспределение ЭП обеспечивает понижение полной электронной энергии, причем согласованно изменяются как кинетическая, так и потенциальная составляющие энергии. Чтобы описать этот процесс, необходимо привлечение иного, энергетического подхода к анализу природы химической связи.

Прежде всего отметим, что плотность кинетической энергии системы (4.50) определена с точностью до лапласиана ЭП, умноженного, вообще говоря, на произвольное число. Это отражает тот факт, что операторы координаты и импульса электронов не коммутируют; следовательно, в силу принципа неопределенности не существует многоэлектронной функции распределения в фазовом пространстве (1.60), описывающей электрон с заданным импульсом в заданной точке \mathbf{r} . Как следствие, нельзя однозначно определить плотность кинетической энергии, зная волновую функцию, зависящую от координат электронов.

Исследования показали [4.34], что плотность кинетической энергии $g(\mathbf{r}) > 0$ (4.51) отвечает требованию неотрицательности многоэлектронной функции распределения электронов по импульсам и координатам в фазовом пространстве. Кроме того, для каждой системы существует, по крайней мере, одна неотрицательная функция распределения, для которой $g(\mathbf{r}) > 0$. Поэтому мы ограничимся рассмотрением функции плотности $g(\mathbf{r})$.

Первый обстоятельный энергетический анализ природы ковалентной связи принадлежит Рюденбергу [4.35], рассмотревшему молекулу N_2 и ион N_2^+ . К сожалению, выводы, полученные для этих двух простейших систем, не в полной мере переносимы на более сложные молекулы: в молекуле N_2 и ионе N_2^+ электроны в основном состоянии занимают только связывающие МО, не имеющие узлов, в них нет π -связей, неподеленных электронных пар и т. д. Примером многоэлектронной системы общего вида может служить молекула N_2 . Плотность кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ в межъядерном пространстве определяется как связывающими, так и разрыхляющими МО, которые заняты электронами (рис. 4.41, а). Наличие узловых поверхностей у разрыхляющих σ -МО вблизи центра межъядерного расстояния, где МО быстро изменяются, приводит к заметному вкладу их градиента в компоненту плотности кинетической энергии, параллельную линии связи. Профиль разности $\delta g(\mathbf{r}) = g_{\text{мол}}(\mathbf{r}) - g_{\text{пром}}(\mathbf{r})$ показывает (рис. 4.41, б), что кинетическая энергия в центре межъядерного пространства, где в молекуле N_2 аккумулируются электроны, увеличивается по сравнению с суммой кинетических энергий отдельных атомов. В окрестностях ядер картина распределения δg сложнее. Плотность кинетической энергии оказывается меньше суммы атомных плотностей энергии как в области уменьшения ЭП со стороны связывающей (в силовом подходе) области, так и в областях аккумуляции ЭП за ядрами, то есть в антисвязывающих областях, отождествляемых с положением неподеленных электронных пар атомов N. Такое распределение энергии в равновесии обеспечивает повышение средней кинетической энергии молекулы N_2 относительно отдельных атомов, как того требует теорема вириала (см. рис. 4.2).

В табл. 4.11 приведены значения отношений компонент кинетической энергии, параллельных линии связи $g_{\parallel}(\mathbf{r}_b)$ и перпендикулярных ей $g_{\perp}(\mathbf{r}_b)$ в критических точках (3, -1) для молекул с разными типами хими-

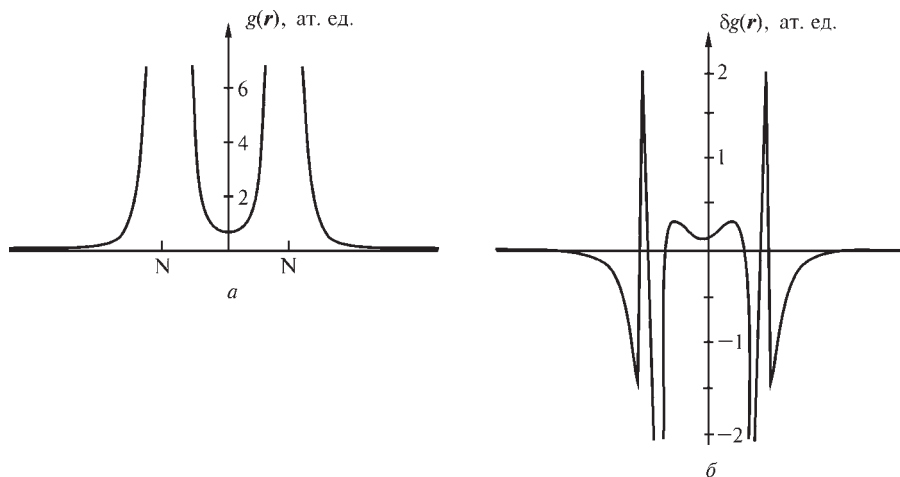


Рис. 4.41. Распределение плотности кинетической энергии $g(\mathbf{r})$ вдоль оси молекулы N_2 (а) и соответствующая разностная функция $\delta g(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r})_{\text{мол}} - g_{\text{пром}}(\mathbf{r})$ (б) [4.36]

ческой связи. Можно заметить, что для атомных взаимодействий ковалентного типа $g_{\parallel}(\mathbf{r}_b) < g_{\perp}(\mathbf{r}_b)$, тогда как для взаимодействий по типу замкнутых оболочек $g_{\parallel}(\mathbf{r}_b) > g_{\perp}(\mathbf{r}_b)$. Это означает, что в тех случаях, когда положительная кривизна ЭП в критической точке связи велика в результате смещения ЭП к ядрам, величина компоненты кинетической энергии, параллельной линии связи, доминирует. Для ковалентных взаимодействий наблюдается обратная картина.

Кроме того, плотность кинетической энергии, приходящаяся в критической точке связи на единицу электронного заряда, $g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) > 1$ для взаимодействий по типу замкнутых оболочек и $g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) < 1$ для взаимодействий ковалентного типа. (Значение $g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$ для молекулы H_2 аномально мало: эта молекула нетипична и по значению этого параметра.)

Отметим специфичность атомных взаимодействий в молекуле F_2 . В критической точке связи метод HF/6-311++(3d, f) дает следующие характеристики: $\rho(\mathbf{r}_b) = 0,386$ ат. ед., $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) = -0,046$ ат. ед. (область отрицательного лапласиана ЭП в центре межъядерного расстояния очень мала), $\lambda_1 = \lambda_2 = -1,118$, $\lambda_3 = 2,190$ ат. ед., $g(\mathbf{r}_b) = 0,353$ ат. ед. Отношение $g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b)$ равно 0,914, что близко к величине этого параметра в ковалентных молекулах N_2 , NO и O_2 , однако $g_{\perp}(\mathbf{r}_b)/g_{\parallel}(\mathbf{r}_b) = 0,74$, а это значительно меньше, чем в случае атомных взаимодействий ковалентного типа.

Важную информацию дает анализ перераспределения плотности потенциальной энергии $\delta v(\mathbf{r})$, обусловленного образованием молекулы. Так, из рис. 4.42 видно, что образование молекулы $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_2$ (β -форма

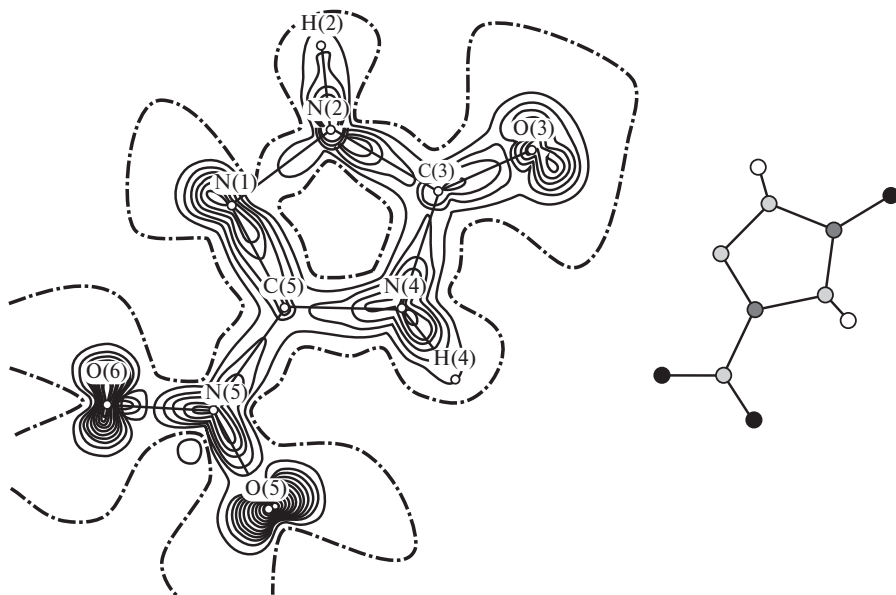


Рис. 4.42. Перераспределение плотности потенциальной энергии δv при образовании молекулы $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}_2$: непрерывные изолинии указывают области, в которых значения плотности потенциальной энергии в молекуле более отрицательны, чем в промоллекуле

5-нитро-2,4-дигидро-3Н-1,2,4-триазол-3-она — известного энергетического материала) сопровождается значительным понижением потенциальной энергии на связях и в областях неподеленных электронных пар. Вместе с понижением потенциальной энергии вблизи ядер это играет стабилизирующую роль и обеспечивает выполнение теоремы вириала.

Интегрирование плотностей энергии по атомным фрагментам, ограниченными поверхностями нулевого потока вектора градиента ЭП, позволяет глубже понять механизм атомных взаимодействий [4.1]. Как мы отмечали выше (см. табл. 4.1), притяжение частиц в молекуле описывает только электронно-ядерное взаимодействие $V_{\text{эя}}$, энергия которого отрицательна и которое, таким образом, ответственно за образование химической связи. Потенциальная энергия электронно-ядерного взаимодействия атома А состоит из энергии взаимодействия электронов внутри атомного бассейна А со своим ядром $V_{\text{эя}}^0(\text{А})$ и энергии взаимодействия этих же электронов с остальными ядрами $V_{\text{эя}}^e(\text{А})$:

$$V_{\text{эя}}(\text{А}) = V_{\text{эя}}^0(\text{А}) + V_{\text{эя}}^e(\text{А}). \quad (4.77)$$

Последний вклад для свободного атома равен нулю, а для атома в молекуле отрицателен, следовательно, энергия $V_{\text{эя}}^e(\text{А})$ характеризует связывание атомов в молекулу.

Значения изменений полных и атомных вкладов в энергию при образовании двухатомных молекул с разными типами химической связи приведены в табл. 4.13. Можно заметить, что величина $\Delta V_{\text{эя}}^e(\text{А})$ в молекуле N_2 на 2,4 ат. ед. более отрицательна, чем в молекуле CO , тогда как «внутриатомное» изменение энергии $\Delta V_{\text{эя}}^0(\text{А})$ отличается менее, чем на 0,4 ат. ед. Такая же тенденция наблюдается в изоэлектронных молекулах C_2 и LiF . Это свидетельствует о том, что во всех молекулах понижение энергии $\Delta V_{\text{эя}}^e(\text{А})$ вносит доминирующий вклад в связывание, причем в гомоядерных молекулах это понижение больше по величине. Подчеркнем, что природа связывания имеет единую физическую основу и все отличия носят лишь количественный характер.

Обозначим сумму вкладов в энергию отталкивания как

$$V_{\text{отт}} = V_{\text{ээ}} + V_{\text{яя}} \quad (4.78)$$

и, используя теорему вириала для атомных фрагментов, запишем

$$V(\text{А}) = V_{\text{эя}}(\text{А}) + V_{\text{отт}}(\text{А}) = -2T(\text{А}). \quad (4.79)$$

Здесь $T(\text{А})$ и $V(\text{А})$ — атомные вклады в кинетическую и потенциальную энергию соответственно. Из теоремы вириала также следует, что

$$E(\text{А}) = -T(\text{А}) = \frac{1}{2}V(\text{А}). \quad (4.80)$$

Таким образом, изменения атомных энергетических характеристик при образовании молекулы взаимосвязаны:

$$\Delta T(\text{А}) = -\Delta E(\text{А}) = -\frac{1}{2}[\Delta V_{\text{эя}}(\text{А}) + \Delta V_{\text{отт}}(\text{А})]. \quad (4.81)$$

Таблица 4.13. Характеристики изменений полных и атомных вкладов (в ат. ед.) в энергию при образовании двухатомных молекул с разными типами химической связи. Воспроизводится из [4.1] с разрешения. Copyright 2008 Elsevier

AB	$\Delta V_{\text{эя}}$	$\Delta V_{\text{эя}}^{\circ}$	$\Delta V_{\text{эя}}^e$	$\Delta V_{\text{эя}}$	$\Delta V_{\text{яя}}$	$\Delta E(\text{A})$	$\Delta E(\text{B})$	$\Delta V_{\text{эя}}(\text{A})$	$\Delta V_{\text{эя}}^{\circ}(\text{A})$	$\Delta V_{\text{эя}}^e(\text{A})$	$\Delta V_{\text{отт}}(\text{A})$	$\Delta V_{\text{эя}}(\text{B})$	$\Delta V_{\text{эя}}^{\circ}(\text{B})$	$\Delta V_{\text{эя}}^e(\text{B})$	$\Delta V_{\text{отт}}(\text{B})$
N ₂	-46,991	-2,639	-44,352	22,640	23,680	-4,56	4,56	-23,496	-1,320	-22,177	23,161				
CO	-45,024	-2,996	-42,028	21,693	22,542	20,2	-31,0	-11,095	4,232	-15,327	12,582	-33,929	-7,228	-26,701	-31,653
C ₂	-30,616	-1,691	-28,925	14,920	15,292	-2,75	-2,75	-15,309	-0,846	-14,463	15,107				
LiF	-20,546	-4,280	-16,265	10,980	9,108	2,18	-8,39	-5,447	0,812	-6,259	5,607	-15,105	-5,092	-10,013	-14,488

В гомоядерных двухатомных молекулах (см. табл. 4.13) $\Delta E(A) = \Delta E(B)$, а в гетероядерных молекулах атомные энергии положительны для электроположительных атомов, таких как С и Li, и отрицательны для электроотрицательных атомов, например, О и F. Для С и Li энергия отталкивания $\Delta V_{\text{отт}}(A)$ превышает уменьшение энергии притяжения $\Delta V_{\text{эя}}(A)$, что понятно, если вспомнить, что при образовании молекул LiF и CO происходит перенос заряда к электроотрицательным атомам (в единицах числа электронов он равен 0,929 в LiF и 1,223 в CO). В итоге связь образуется при доминирующем вкладе энергии $\Delta V_{\text{эя}}(A)$ атомов О и F. В молекуле CO $\Delta V_{\text{эя}}(\text{O})$ на ~ 23 ат. ед. больше чем $\Delta V_{\text{эя}}(\text{C})$; в молекуле LiF $\Delta V_{\text{эя}}(\text{F})$ на ~ 10 ат. ед. больше, чем $\Delta V_{\text{эя}}(\text{Li})$. При этом перенос заряда приводит к значениям $V_{\text{эя}}^{\text{o}}(\text{C}) = 4,232$ и $V_{\text{эя}}^{\text{o}}(\text{Li}) = 0,812$, тогда как соответствующие вклады для электроотрицательных атомов отрицательны: $V_{\text{эя}}^{\text{o}}(\text{O}) = -7,228$ и $V_{\text{эя}}^{\text{o}}(\text{F}) = -5,092$. Для «внешних» взаимодействий также доминируют вклады электроотрицательных атомов: $V_{\text{эя}}^{\text{e}}(\text{O}) = -26,701$, $V_{\text{эя}}^{\text{e}}(\text{F}) = -10,013$, $V_{\text{эя}}^{\text{e}}(\text{C}) = -15,327$, $V_{\text{эя}}^{\text{e}}(\text{Li}) = -6,259$ ат. ед.

Резюмируем наш анализ физической природы химической связи. Электростатические эффекты являются первопричиной образования химической связи из-за связывающих сил, действующих на ядра атомов со стороны электронов. Взаимное влияние приводит к аккумуляции электронной плотности в связывающих областях; в полярных молекулах аккумуляция имеет место в бассейне более электроотрицательного атома, плотность которого поляризуется по направлению к соседу, несущему положительный заряд. Все эти эффекты влекут за собой доминирующее понижение энергии электронно-ядерного взаимодействия, что приводит к понижению полной энергии системы. Конкретный тип образующейся химической связи определяется сортом и числом взаимодействующих атомов и формируется под контролем принципа Паули. В терминах орбитальных представлений образование химической связи описывается как результат квантово-механической интерференции — конструктивной и деструктивной — электронных атомных облаков. Результирующее распределение ЭП отражает совокупность всех этих факторов и определяет энергетические особенности образовавшейся химической связи. Именно поэтому характеристики ЭП важны для идентификации химических связей.

4.6. ДЫРКА ФЕРМИ

КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

В разделах 2.6.1 и 3.4 было разъяснено понятие *обменная дырка*, или *дырка Ферми* $h_{\text{x}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (2.64). Эта функция описывает уменьшение вероятности нахождения электрона с заданным спином в точке \mathbf{r}_2 относительно другого электрона с таким же спином, помещенного в положение \mathbf{r}_1 (опорного

электрона). В однодетерминантном приближении плотность дырки Ферми электрона со спином «вверх» $h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ определяется соотношением

$$h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{-\sum_i^\alpha \sum_j^\alpha \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1)}{\sum_i^\alpha \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1)}. \quad (4.82)$$

Поскольку плотность дырки Ферми характеризует степень локализации в пространстве электрона с заданным направлением спина, то в системах с замкнутыми оболочками функция $h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ показывает также степень локализации пары электронов с противоположными спинами. Из области, где локализована данная пара, все остальные электронные пары удалены. Поэтому можно ожидать, что функция $h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ будет иметь разные свойства в соединениях с разными типами химической связи.

Рассмотрим, как выглядит плотность обменной дырки на примере молекулы N_2 с ковалентным характером связи и в молекуле HF, где связь полярно-ковалентная. На рис. 4.43 показаны функции $h_x^\uparrow(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ в этих молекулах при различных положениях опорного электрона вдоль межъядерного вектора. В молекуле N_2 пара электронов с противоположными спинами хорошо локализована в межъядерном пространстве и описывается связывающей σ_g -МО (см. рис. 4.10). По мере передвижения опорного электрона от одного из ядер к центру связи дырка Ферми попадает в область, где доминирует плотность пары электронов на σ_g -МО, и ее форма становится все менее чувствительна к фактическому положению опорного электрона. Таким образом, поведение дырки Ферми в молекуле N_2 отражает факт существенной локализации между ядрами электронной пары, ответственной за ковалентный характер σ -связи. Отметим также, что неподеленные электронные пары, МО которых локализованы в молекуле N_2 за ядрами, чувствительны к положению опорного электрона лишь тогда, когда он приближается к соответствующему ядру.

В молекуле HF картина распределения плотности дырки Ферми иная. Плотность электронов на связывающей σ_u -МО (см. рис. 4.12) сильно смещена к атому F; вероятность найти электрон с таким же направлением спина, как у опорного, вблизи атома H понижена, а потому слабо меняется при изменении положения опорного электрона. Дырка Ферми локализована на линии связи вблизи атома F, указывая максимально вероятное место локализации σ -связывающей электронной пары. Неподеленные электронные пары атома F чувствительны к положению опорного электрона лишь тогда, когда он попадает в бассейн этого атома.

Таким образом, анализ плотности дырки Ферми, отражающей фундаментальные свойства многоэлектронных систем и в минимальной степени зависящей от модельных представлений, подтверждает справедливость основных черт химической связи, установленных нами в предыдущих разделах. Дырка Ферми сама по себе является полезным дескриптором химической связи, позволяющим выявить ее тонкие детали.

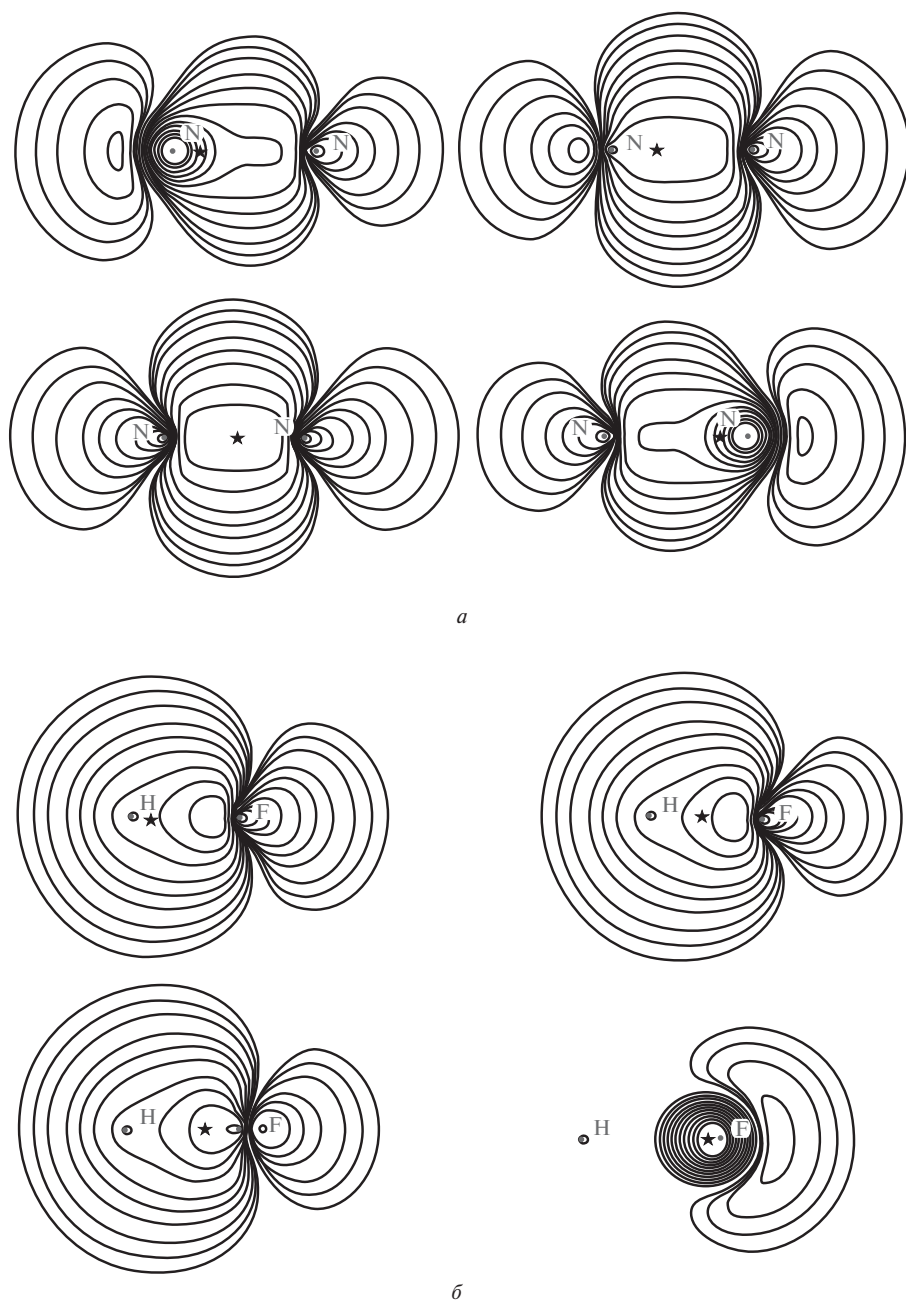


Рис. 4.43. Плотность обменной дырки $h_x^{\dagger}(r_1, r_2)$ в молекулах N_2 (а) и HF (б). Функции рассчитаны методом MP2/6-311G(d, p), звездочками показаны положения опорных электронов. Изолинии соединяют точки с отрицательными значениями функции и проведены с интервалом $(2, 4, 8) \cdot 10^n$ ат. ед. ($n = -3, -2, -1, 0$)

4.7. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

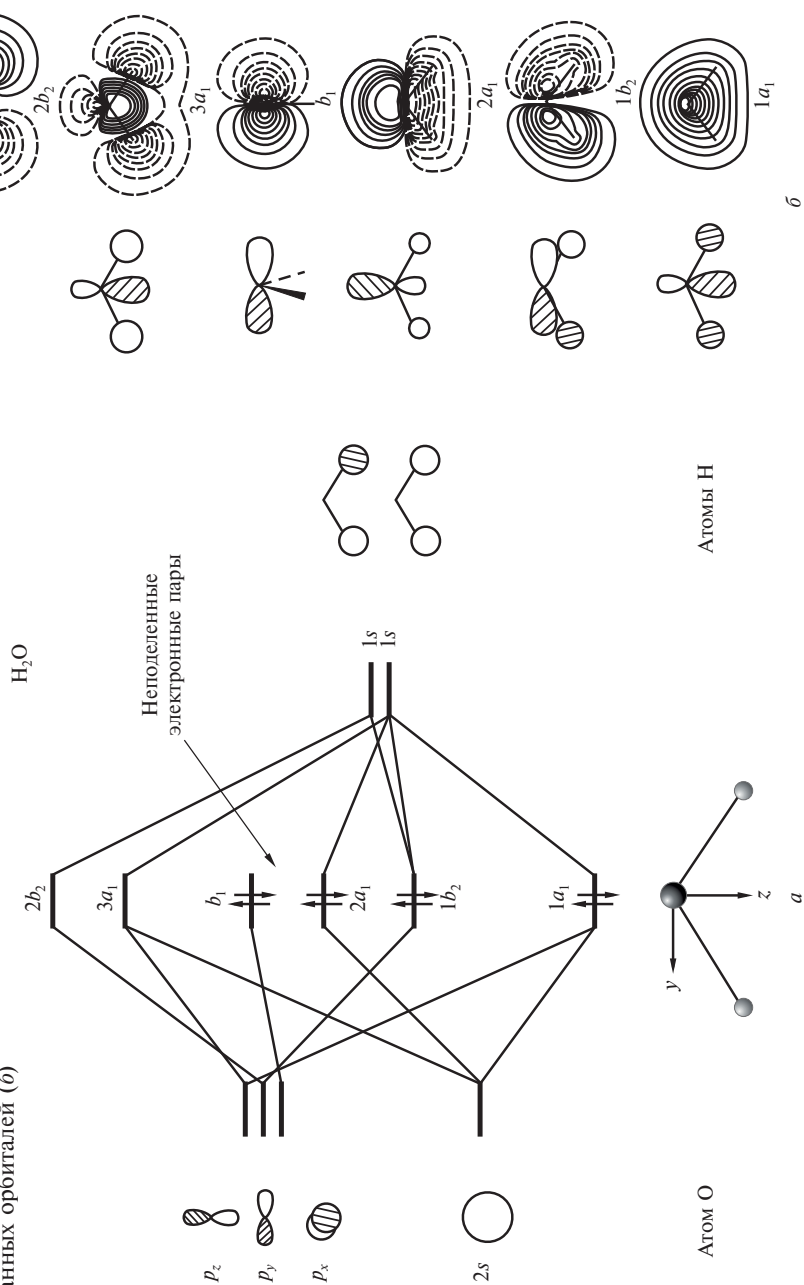
В двухатомных молекулах межъядерное расстояние является единственным структурным элементом. Молекулы, образованные из нескольких атомов, характеризуются в общем случае нелинейной и неплоской ядерной конфигурацией, задаваемой как межъядерными расстояниями, так и валентными и торсионными углами. МО этих молекул, непосредственно следующие из решения уравнений Хартри—Фока — *канонические* МО — представляют собой одноэлектронные функции, которые можно построить как линейные комбинации АО разных атомов.

Специфической особенностью построения МО многоатомных молекул является необходимость учета симметрии, присущей рассматриваемой системе. Рассмотрим принципы построения таких МО на примере молекулы H_2O с точечной симметрией C_{2v} . Выберем систему координат, как показано на рис. 4.44, и ограничимся валентным приближением и минимальным базисом: в этом случае МО молекулы воды будут формироваться из $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - и $2p_z$ -АО атома кислорода и $1s$ -АО двух атомов водорода. Из этих АО можно построить линейные комбинации орбиталей, которые будут преобразовываться согласно типам симметрии, присущим данной молекуле. Такие орбитали называются по-разному — *симметризованные, групповые, симметрично-адаптированные* — это все синонимы. Симметризованные орбитали используются в разложении ЛКАО (4.20) в виде базисных функций и имеют то преимущество, что определитель секулярного уравнения с этими функциями принимает блок-диагональный вид.

$2s$ -АО атома О полностью симметрична и принадлежит к типу симметрии a_1 . Вращение на 180° относительно оси z и отражение в плоскости xz меняет знак орбитали $2p_y$ О, а отражение в плоскости молекулы сохраняет ее неизменной. Такой тип симметрии обозначается b_2 . Рассуждая аналогично, видим, что $2p_x$ О- и $2p_z$ О-АО принадлежат к орбиталям типа b_1 и a_1 (см. рис. 4.44). Таким образом, АО атома кислорода не требуют дополнительной симметризации. Что касается $1s$ -АО атомов водорода, то отражение в плоскости молекулы оставляет их неизменными, а вращение на 180° относительно оси z и отражение в плоскости xz переводит их друг в друга. Если построить из этих АО линейные комбинации $f_1 = 1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2$ и $f_2 = 1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2$, то новые функции уже будут принадлежать типам симметрии a_1 и b_1 соответственно. В итоге минимальный валентный симметризованный базис для расчета молекулы воды состоит из АО $2s$ О, $2p_x$ О, $2p_y$ О, $2p_z$ О и функций f_1 и f_2 . Эти орбитали будут собственными функциями операторов симметрии молекулы воды, каждый из которых коммутирует с гамильтонианом и оператором Фока молекулы.

Симметризованные орбитали, принадлежащие к разным типам симметрии, отличаются, по-меньшей мере, на одно собственное значение оператора симметрии и, как собственные функции эрмитова оператора, отвечающие разным его собственным значениям, ортогональны. В силу этого, секулярный детерминант молекулы и принимает блок-диагональный вид с блоками 3×3 (для a_1 -орбиталей), 2×2 (для b_2 -орбиталей) и 1×1 (для b_1 -орбиталей).

Рис. 4.44. Молекулы воды: диаграмма валентных энергетических уровней (а) и молекулярные орбитали, построенные из симметризованных орбиталей (б)



Наиболее показательной особенностью МО, построенных из симметризованных орбиталей (см. рис. 4.44, б), является тот факт, что они делокализованы по всей молекуле и не указывают явно на аккумуляцию электронов в межъядерном пространстве и на другие признаки парного атомного связывания. В случае использования расширенных базисных наборов картина химической связи еще более затушевывается в орбитальных представлениях. Трудно также объяснить простым образом строение молекул, трансферабельность и аддитивность свойств функциональных групп. Именно поэтому для анализа химической связи в многоатомных молекулах понадобились дополнительные представления и модели. Рассмотрим основные из них.

4.7.1. Локализация и гибридизация орбиталей

Изучая метод Хартри—Фока—Рутана, мы отмечали, что получаемые многоэлектронная волновая функция и энергия инвариантны относительно линейного ортогонального преобразования A занятых электронами спин-орбиталей: такое преобразование не изменяет длины векторов и углов между ними и переводит один ортонормированный базис в другой ортонормированный. Воспользуемся этим свойством и с помощью ортогонального преобразования построим из канонических МО ϕ_j другой набор МО $\phi_i = \sum A_{ij} \phi_j$. При этом поставим условие, чтобы кулоновское отталкивание каждой пары электронов на новых МО ϕ_i и ϕ_j было минимально. Формально это требование записывается как

$$\iint [\phi_i(\mathbf{r}_i)]^2 \frac{1}{r_{ij}} [\phi_j(\mathbf{r}_j)]^2 d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = \min. \quad (4.83)$$

Полученные МО ϕ_i будут локализованы каждая в своей области пространства и хорошо опишут изолированные в пространстве электроны атомных остовов, пары электронов, максимально локализованные на связях, неподеленные электронные пары и т. д. Такие МО ϕ_i называются *локализованными молекулярными орбиталями* (ЛМО).

Локализация МО может быть проведена на основе различных критериев. Так, кроме условия (4.83), можно потребовать минимума среднего значения квадрата расстояния между электронами на одной орбитали (локализация по Бойзу, обеспечивающая компактность ЛМО) или максимума отталкивания этих электронов (локализация по Эдмистону—Рюденбергу). Имеются и другие локализационные схемы. Подчеркнем, что любая процедура локализации МО не меняет полное распределение электронной плотности молекулы.

Рассмотрим молекулу метана CH_4 . Четыре связывающие валентные канонические МО в минимальном базисе охватывают все пять ядер этой молекулы и имеют вид:

$$\begin{aligned} \uparrow\downarrow \phi_1 &= a(2s\text{C}) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4); \\ \uparrow\downarrow \phi_2 &= a(2p_x\text{C}) + b(1s\text{H}_1 + 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4); \\ \uparrow\downarrow \phi_3 &= a(2p_y\text{C}) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 + 1s\text{H}_3 - 1s\text{H}_4); \\ \uparrow\downarrow \phi_4 &= a(2p_z\text{C}) + b(1s\text{H}_1 - 1s\text{H}_2 - 1s\text{H}_3 + 1s\text{H}_4). \end{aligned} \quad (4.84)$$

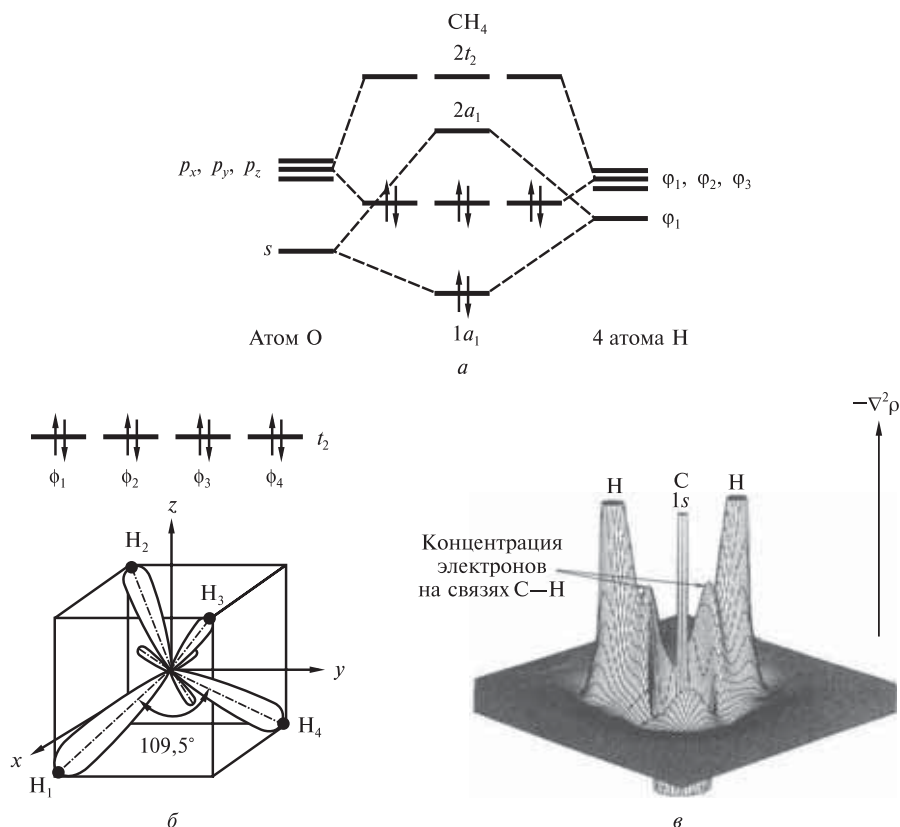


Рис. 4.45. Молекулярная диаграмма (а) и гибридные sp^3 -орбитали молекулы метана (б), а также соответствующая им концентрация электронов вдоль межъядерных векторов связей C—H, проявляющаяся в распределении лапласиана электронной плотности (в)

Энергетическая диаграмма для этого случая показана на рис. 4.45, а. Локализованные на связях C—H двухцентровые МО, отвечающие условию (4.83), имеют вид:

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \frac{a}{2}(2sC + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC) + b1sH_1; \\
 \phi_2 &= \frac{a}{2}(2sC + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC) + b1sH_1; \\
 \phi_3 &= \frac{a}{2}(2sC - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC) + b1sH_1; \\
 \phi_4 &= \frac{a}{2}(2sC - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC) + b1sH_1.
 \end{aligned}
 \tag{4.85}$$

Они изображены на рис. 4.45, б. Можно заметить, что вклады от атома C в каждую ЛМО представляют собой линейные комбинации валентных $2s$ - и $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -АО. Молекула CH_4 обладает тетраэдрической симметрией T_d ,

поэтому $a = 1$. В уравнениях (4.85) можно выделить АО h_p , называемые *гибридными*, которые эквивалентны и направлены вдоль связей С—Н:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{2}(2s_C + 2p_xC + 2p_yC + 2p_zC); \\ h_2 &= \frac{1}{2}(2s_C + 2p_xC - 2p_yC - 2p_zC); \\ h_3 &= \frac{1}{2}(2s_C - 2p_xC + 2p_yC - 2p_zC); \\ h_4 &= \frac{1}{2}(2s_C - 2p_xC - 2p_yC + 2p_zC). \end{aligned} \quad (4.86)$$

Орбитали h_p , построенные как линейные комбинации одной $2s$ -АО и трех $2p$ -АО, известны как sp^3 -гибридные АО. Они действительно отвечают областям концентрации электронов на связях С—Н в молекуле метана, как это видно из распределения лапласиана электронной плотности (рис. 4.45, в).

В общем случае гибридные АО неэквивалентны. Например, в молекуле воды можно выделить две пары симметрично эквивалентных ЛМО: две связывающие, ориентированные вдоль связей, и две несвязывающие, описывающие неподеленные электронные пары. Распределение электронной плотности этих орбиталей показано на рис. 4.46. Вклады атома О в эти ЛМО отражаются следующими выражениями (для системы координат, показанной на рис. 4.44, а):

$$\begin{aligned} h_{1\text{св}} &= -0,45 \cdot 2s_O + 0,71 \cdot 2p_yO + 0,55 \cdot 2p_zO; \\ h_{2\text{св}} &= -0,45 \cdot 2s_O - 0,71 \cdot 2p_yO + 0,55 \cdot 2p_zO \end{aligned} \quad (4.87)$$

и

$$\begin{aligned} h_{3\text{нecв}} &= -0,55 \cdot 2s_O + 0,71 \cdot 2p_xO - 0,45 \cdot 2p_zO; \\ h_{4\text{нecв}} &= -0,55 \cdot 2s_O - 0,71 \cdot 2p_xO - 0,45 \cdot 2p_zO. \end{aligned} \quad (4.88)$$

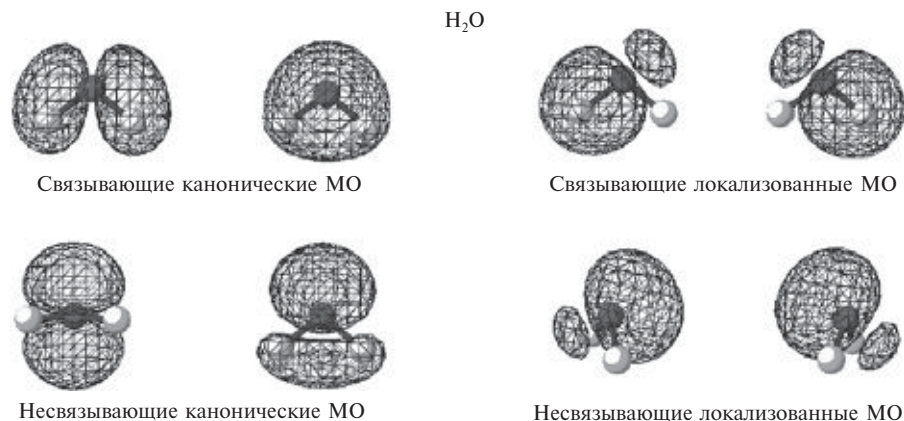


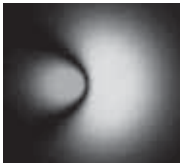

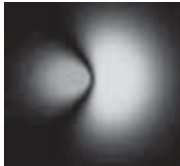


Рис. 4.46. Канонические и локализованные МО молекулы воды

Вклад АО $2s_O$ в электронную плотность ЛМО $h_{1св}$ и $h_{2св}$ равен $(-0,45)^2 \approx 0,2$, тогда как вклад $h_{3несв}$ и $h_{4несв}$ составляет $(-0,55)^2 \approx 0,3$. Можно сказать, что связывающие ЛМО в молекуле воды имеют более выраженный p -характер, а несвязывающие ЛМО (орбитали неподеленных электронных пар) — более выраженный s -характер, чем в случае sp^3 -гибридизации атома О.





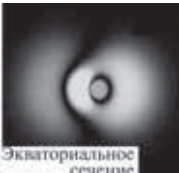



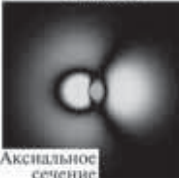

Понятно, что характер гибридизации орбиталей данного атома зависит от числа ближайших соседних атомов (координационного числа) и от наличия или отсутствия у него неподеленных электронных пар. При координационном числе ≥ 3 приходится строить гибридные орбитали с включением АО d -типа.

Здесь необходимо подчеркнуть следующее. Концепция гибридизации орбиталей — удобный математический прием, широко применяющийся в структурной химии при трактовке характера ковалентных связей в многоядерных молекулах и для *приближенного* предсказания структуры молекул. Предсказательная способность модели построена на обобщении фактов, полученных для близких по строению фрагментов конкретных молекул. Тем не менее, в каждой отдельной молекуле конкретный тип гибридизации АО рассматриваемого атома диктуется ее геометрией, а вовсе не наоборот, как иногда полагают, а также сортом этого атома и *принципом максимального перекрывания орбиталей*. Согласно этому принципу наиболее прочные связи образуются в направлении наибольшего перекрывания гибридных АО. Табл. 4.14 и 4.15 иллюстрируют различные случаи гибридизации АО, встречающиеся в молекулах с ординарными и кратными связями.

Таблица 4. 14. Гибридные орбитали атома А и строение молекул типа AX_mE_n с ординарными связями (Е — неподеленная электронная пара)

Формула	Количество электронных пар/тип гибридизации	Вид гибридной орбитали	Пример	Форма молекулы
AX_2	$2/sp$		CO_2, BeH_2	Линейная 
AX_3	$3/sp^2$		BF_3, BCl_3	Плоская тригональная 
AX_2E			$SnCl_2$	Угловая 

Продолжение табл. 4.14

Формула	Количество электронных пар/тип гибридизации	Вид гибридной орбитали	Пример	Форма молекулы
AX_2E_2	$4/sp^3$		$H_2O, SiCl_2$	Угловая 
AX_3			CH_4, CF_4	Тетраэдрическая 
AX_3E_1			NH_3	Тригональная бипирамида 
AX_5	$5/sp^3d$	 Экваториальное сечение	PCl_5	Тригональная бипирамида 
AX_3E_1			SF_4	Тригональная бипирамида 
AX_3E_2			ClF_3	T-образная 
AX_2E_3		 Аксимальное сечение	XeF_2	Линейная 

Окончание табл. 4.14

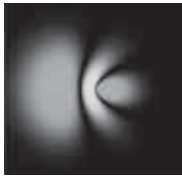



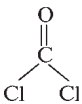
Формула	Количество электронных пар/тип гибридизации	Вид гибридной орбитали	Пример	Форма молекулы
AX_6	$6/sp^3d^2$		SF_6	Октаэдрическая 
AX_5E_1			IF_5	Октаэдрическая 
AX_4E_2			XeF_4	Октаэдрическая 

Таблица 4.15. Гибридные орбитали и строение молекул с кратными связями

Число электронных пар на σ -орбиталях	Число электронных пар на несвязывающих орбиталях	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Пример
2	0	sp	Линейная	$O=C=O$
3	0	sp^2	Плоская тригональная	
2	1		Угловая	
4	0	sp^3	Тетраэдрическая	
3	1		Пирамидальная	
2	2		Угловая	

Окончание табл. 4.15

Число электронных пар на σ -орбиталях	Число электронных пар на несвязывающих орбиталях	Тип гибридизации	Геометрия молекулы	Пример
5	0	sp^3d	Тригональная бипирамида	
6	0	sp^3d^2	Октаэдрическая	

В завершение укажем, что именно гибридные орбитали обычно применяются в качестве базисных в методе валентных схем (см. подразд. 3.3.4).

4.7.2. Модели локализации электронов

В 1916 г. Льюис вел в химию концепцию электронных пар как необходимого элемента описания химической связи. Сиджвик и Пауэлл, основываясь на приближении ЛМО, занятых парами электронов, предложили модель отталкивания валентных электронных пар, которая простым образом объясняла структуру *соединений непереходных элементов*. Основные предположения этого подхода, современная версия которого принадлежит Гиллеспи [4.37—4.40], сводятся к следующему.

Принимают, что атомный электронный остов сферичен, а конфигурация связей, образуемых многовалентным центральным атомом с окружающими его атомами, называемыми *лигандами*, обусловлена числом электронных пар его валентной оболочки. Пары занимают как связывающие, так и несвязывающие локализованные МО. Ориентация облаков плотности валентных электронных пар определяется их максимальным взаимным отталкиванием. Требование, чтобы центры тяжести облаков электронных пар были максимально удалены друг от друга, при числе электронных пар от 2 до 6 приводит к конфигурациям связей, отвечающим геометрии молекул, показанных в табл. 4.14 и 4.15.

Существуют простые правила, облегчающие использование модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО):

- неподеленная электронная пара занимает больший объем, чем связывающая пара ординарной связи;
- сила отталкивания электронных пар в данной валентной оболочке понижается в следующем порядке: $n-n$, $n-b$, $b-b$ (n — неподеленная электронная пара, b — связывающая электронная пара);
- объем пространства, занимаемый связывающей электронной парой, уменьшается с увеличением разности электроотрицательностей лиганда и центрального атома;

- электронные пары двойной или тройной связи занимают больший объем, чем электронная пара ординарной связи.

Модель ОЭПВО на качественном уровне объясняет структуры молекул и дает приближенный метод их предсказания. Например, увеличение валентного угла в молекулах H_2O , NH_3 и CH_4 в последовательности $104,5^\circ$, $107,3^\circ$ и $109,5^\circ$ можно объяснить геометрией расположения и объемом двух неподеленных электронных пар в H_2O , одной пары в NH_3 и ее отсутствием в CH_4 . Тенденция к максимальному удалению неподеленных электронных пар объясняет, почему молекула XeF_2 является линейной, XeF_4 — плоско-квадратной, а H_2O — уголковой. В другой уголковой молекуле $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ валентный угол равен $119,5^\circ$ из-за разного отталкивания неподеленной пары электронов атома S от электронов в ординарной и двойной связях. В случае тригонально-бипирамидальных молекул PX_5 , таких как PCl_5 , аксиальные атомы X имеют три ближайших соседних атома X, которые лежат в экваториальной плоскости молекулы, тогда как экваториальные — только два. Это приводит к меньшему отталкиванию атомов в экваториальной плоскости и к большей длине аксиальных связей ($2,2 \text{ \AA}$ в PCl_5), чем экваториальных ($2,04 \text{ \AA}$).

Модель ОЭПВО носит отчетливо эмпирический характер. Тем более интересно, что в последние годы эта модель нашла косвенное обоснование в квантово-топологической теории электронной плотности. Распределение лапласиана электронной плотности, относящееся к валентным электронным оболочкам молекул, показывает области концентрации и разрежения ЭП. Было замечено, что максимумы отрицательных значений лапласиана ЭП располагаются вокруг атомов в местах, где согласно модели ОЭПВО должны находиться связывающие и несвязывающие электронные пары (см. примеры на рис. 4.33—4.35).

Рассмотрим с точки зрения сформулированных выше правил модели ОЭПВО рис. 4.47, а, где изображен лапласиан ЭП, выявляющий области концентрации электронов в молекулах BF_3 , CF_4 и SF_6 . Лиганды в этих молекулах одинаковы, а центральные атомы имеют электроотрицательности по Полингу, равные 2,0, 2,5 и 2,5 соответственно. Электроотрицательность атома F равна 3,5. Можно заметить, что связывающая пара электронов в молекуле BF_3 , где разность электроотрицательностей центрального атома и лиганда максимальна, в соответствии с положениями модели ОЭПВО занимает наименьший объем, тогда как в молекулах CF_4 и SF_6 эти объемы примерно равны. Также ясно видно, что объем неподеленных электронных пар атомов F всех указанных молекул больше объема, занимаемого связывающими парами электронов.

Результаты многих конкретных расчетов подтверждают соответствие картины распределения лапласиана ЭП в валентных электронных оболочках связанных атомов и предсказаний на основе модели ОЭПВО. Подчеркнем, что это утверждение является обобщением наблюдений, но не следует из теории строгим образом, поскольку максимумы отрицательного лапласиана ЭП лишь указывают места, где концентрируется ЭП, а не локализируются электронные пары.

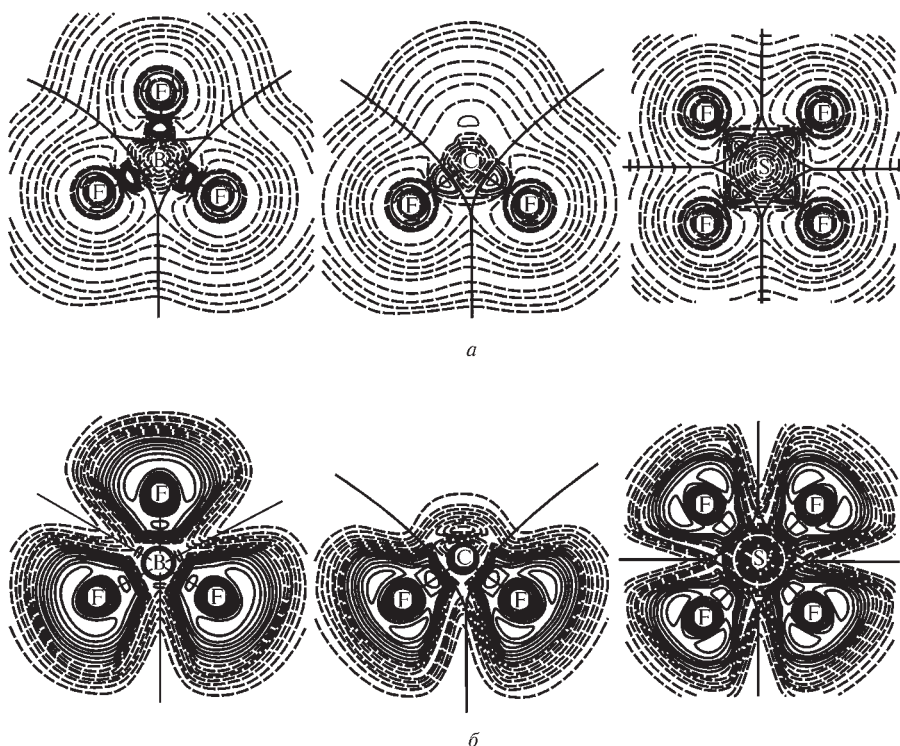


Рис. 4.47. Распределения лапласиана электронной плотности (а) и функции локализации электронов (б) в молекулах BF_3 , CF_4 и SF_6 , показывающие положения и объемы электронных пар. Воспроизводится с разрешения из [4.41]. Copyright 1996 American Chemical Society

Бекке и Эджкомб [4.42] подошли к описанию локализации электронов с других позиций. Принцип Паули накладывает ограничение на многоэлектронную волновую функцию, требуя, чтобы она была симметричной по отношению к перестановке координат любой пары электронов. В орбитальном приближении это сводится к требованию для каждой молекулярной орбитали должна быть занята не более, чем двумя электронами с противоположными спинами. Как указал Леннард—Джонс [4.43—4.45], соответствующие ограничения на пространственное распределение электронов состоят в том, что область молекулы, занятая спаренными электронами, оказывается в минимальной степени доступной для любых других электронов. Установить конкретную картину распределения электронных пар можно с помощью *парной плотности* $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (2.63). Эта 6-мерная функция характеризует вероятность нахождения одного электрона вблизи точки \mathbf{r}_1 , а второго — вблизи точки \mathbf{r}_2 . Обычно функцию $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ сводят к 3-мерной функции — *условной парной плотности* $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, которая описывает плотность вероятности нахождения одного электрона вблизи точек, которые пробегает радиус-вектор \mathbf{r}_2 , при условии, что второй электрон зафиксирован в точке \mathbf{r}_1 . В однодетерминантном приближе-

нии для электронов с одинаковым направлением спина (например, со спином «вверх») функция $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ имеет вид [4.46]

$$P_{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_2) - h_x^{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (4.89)$$

где $h_x^{\uparrow}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — плотность дырки Ферми для электронов со спином «вверх» (4.82).

Бекке и Эджкомб нашли, что для определения степени локализации электронов достаточно сферически усреднить функцию (4.89) вокруг рассматриваемой точки, а затем разложить результат в ряд Тейлора, ограничившись первым членом разложения. В этом приближении, фиксируя опорный электрон в точке \mathbf{r} и вводя переменную $s = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, получим

$$P_{\uparrow}(\mathbf{r}, s) \approx \frac{1}{3} D_{\uparrow}(\mathbf{r}) s^2, \quad (4.90)$$

где

$$D_{\uparrow}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\uparrow} |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{1}{4} \frac{[\nabla \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})]^2}{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})}. \quad (4.91)$$

Чтобы прояснить физическое содержание функции $D_{\uparrow}(\mathbf{r})$, заметим, что

первый член в (4.91) $\sum_i^{\uparrow} |\nabla \varphi_i|^2$ есть не что иное, как удвоенная плотность положительно-определенной кинетической энергии электронов со спином «вверх», вычисленная с помощью спин-орбиталей, входящих в детерминант Слейтера. Если проигнорировать принцип Паули, то все N электронов системы должны занимать спин-орбиталь с самой низкой энергией

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r})}{N}}.$$

Соответственно, плотность кинетической энергии электронов со спином

«вверх» следовало бы записать как $\frac{1}{4} \sum_i^{\uparrow} \frac{(\nabla \rho_{\uparrow})^2}{\rho_{\uparrow}}$, что совпадает со вторым

членом в (4.91). Поскольку плотность кинетической энергии $\sum_i^{\uparrow} |\nabla \varphi_i|^2$ записывается с помощью орбиталей, полученных при выполнении принципа Паули, то можно заключить, что функция $D_{\uparrow}(\mathbf{r})$ характеризует локальное возрастание кинетической энергии электронов, обусловленное принципом Паули. Чем меньше D_{\uparrow} (чем ниже вероятность найти второй электрон с таким же спином вблизи точки \mathbf{r}), тем сильнее локализован опорный электрон. Таким образом, функция D_{\uparrow} характеризует локализацию электрона со спином «вверх» вблизи точки \mathbf{r} . В системах с замкнутыми оболочками функция D_{\uparrow} показывает также степень локализации электронной пары с противоположными спинами; все остальные электронные пары будут удалены из области, окружающей точку \mathbf{r} , где локализована данная пара.

Следует заметить, что функция D_{\uparrow} , которая называется *плотностью кинетической энергии Паули*, не ограничена по величине. Поэтому вместо D_{\uparrow} удобно ввести безразмерную скалярную *функцию локализации электронов* (ФЛЭ)

$$\eta(\mathbf{r}) = \left[1 + \left(\frac{D_{\uparrow}(\mathbf{r})}{D_{h\uparrow}(\mathbf{r})} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (4.92)$$

в которой член

$$D_{h\uparrow}(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})]^{5/3} \quad (4.93)$$

описывает плотность кинетической энергии однородного газа электронов со спином «вверх» (см. разд. 3.4). ФЛЭ (4.92) лежит в диапазоне значений $0 \leq \eta \leq 1$: в областях пространства, где $\eta \rightarrow 1$, кинетическая энергия электронов уменьшается и наблюдается локализация электронных пар, тогда как $\eta = 1/2$ соответствует полной электронной делокализации, которая имеет место в однородном электронном газе. Значения η , близкие к нулю, характерны для областей, разделяющих электронные пары, где локальная плотность кинетической энергии электронов высока.

Распределение ФЛЭ в молекулах BF_3 , CF_4 и SF_6 представлено на рис. 4.47, б. Картина локализации электронных пар, полученная с помощью ФЛЭ, близка к таковой в распределении лапласиана ЭП (рис. 4.47, а). В то же время многие детали электронного распределения существенно лучше проявляются в ФЛЭ и дают более надежное обоснование положениям модели ОЭПВО.

Рассмотрим ФЛЭ более детально. Прежде всего, отметим, что, построив градиентное поле функции $\eta(\mathbf{r})$, как мы это делали для функции электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, можно выделить два вида бассейнов, соотносящихся с локальными максимумами (аттракторами) ФЛЭ. Остовные бассейны S_i находятся вблизи ядер i и для атомов с $Z > 2$ дают картину, отражающую строение внутренних атомных оболочек, где электронные пары хорошо локализованы. Валентные бассейны ФЛЭ проявляются вдоль межъядерных векторов, где локализованы связывающие пары, и в местах, где имеется максимальная вероятность найти неподеленные электронные пары или где в молекуле доминирует неспаренный электрон. Каждый валентный бассейн ФЛЭ характеризуется синаптическим порядком (или связностью), то есть числом атомных остовов, с которыми этот бассейн связан. Моносинаптические валентные бассейны V_i вблизи остовов отвечают неподеленным электронным парам, дисинаптические бассейны $V_{i,j}$ находятся между остовами i и j , трисинаптические $V_{i,j,k}$ — между остовами i, j, k и т. д. Совокупность валентных бассейнов образует полную валентную оболочку молекулы. Поскольку ядро атома водорода всегда находится в пределах валентной оболочки, то оно попадает в полисинаптический бассейн.

Интегрирование электронной плотности в пределах бассейнов, найденных в ФЛЭ, позволяет определить среднее число электронов, сосредоточенных в бассейнах [4.47]. Оно близко к электронным заселеннос-

тям атомных остовов или к электронным заселенностям хорошо локализованных валентных МО (табл. 4.16), хотя и не кратно 2, как это имеет место в орбитальных теориях для молекул с замкнутыми оболочками. Таким образом, интегральные характеристики ЭП, найденные с помощью ФЛЭ, позволяют ранжировать химические связи, в том числе и такие, которые имеют формально одинаковую кратность.

Таблица 4.16. Электронные заселенности бассейнов функции локализации электронов (в единицах числа электронов) для некоторых простых и кратных связей. Воспроизводится из [4.48] с разрешения. Copyright 2006 John Wiley&Sons, Inc.

Молекула	Связь				Остов атома С
	C—C	C=C	C≡C	C—H	
H ₃ CCCH ₃	1,90	—	—	1,99	2,09
H ₂ CCCH ₂	—	3,36	—	2,10	2,10
HCCCH	—	—	5,04	2,37	2,09
Циклопропан	1,82	—	—	2,05	2,10
C ₄ H ₄	1,93	3,38	—	2,24	2,09

В распределении ФЛЭ можно выделить пространственные фрагменты, окруженные замкнутыми поверхностями с некоторым постоянным значением $\eta = f$. Такие фрагменты называются *локализационными доменами*: все точки, принадлежащие f -домену, отвечают ФЛЭ со значениями $\eta > f$. Локализационный домен, включающий один аттрактор, называется *неприводимым*; он является частью валентного бассейна. Локализационный домен, включающий более одного аттрактора, называется *приводимым* и объединяет разные бассейны.

Локализационные домены ФЛЭ очень просто соотносятся с областями локализации электронных пар в модели ОЭПВО, что иллюстрирует рис. 4.48 (см. цв. вклейку). В молекулах H₂O и NH₃ в ФЛЭ наблюдаются дисинаптические домены связей, включающие ядра атомов водорода, и моносинаптические домены неподеленных электронных пар. В молекуле ClF₃, помимо дисинаптических доменов связей, имеются два моносинаптических домена в валентной оболочке атома Cl и по одному тороидальному моносинаптическому домену в валентных оболочках атомов F. ФЛЭ несет и информацию о взаимодействиях в молекулах. Так, заселенности локализационных доменов ФЛЭ на связях X—H (X = O, N) в молекулах H₂O и NH₃ равны 1,91 и 1,66 электронов соответственно: они увеличиваются с ростом электроотрицательности центрального атома, отражая, таким образом, изменение полярности связи.

При увеличении значения η , задающего замкнутую поверхность ФЛЭ, приводимый локализационный домен расщепляется на несколько доменов, каждый из которых содержит меньшее число аттракторов. Меняя значение η , можно установить, в какой части молекулы имеет место

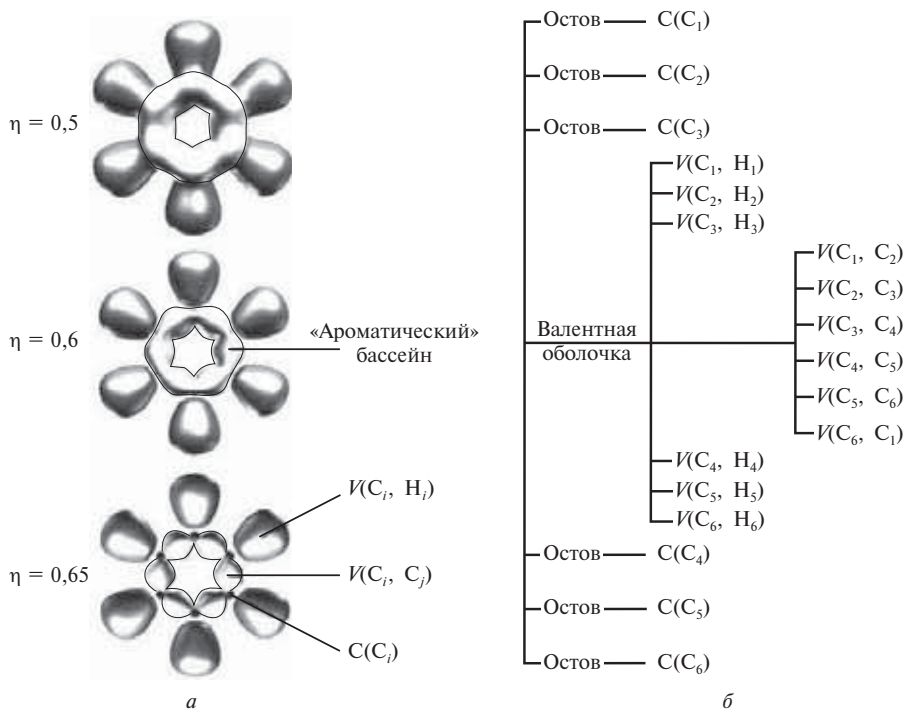


Рис. 4.49. Функция локализации электронов для значений $\eta = 0,5, 0,6, 0,65$ (а) и соответствующая ветвящаяся диаграмма, иллюстрирующая последовательное проявление локализационных доменов в ФЛЭ молекулы бензола (б). Воспроизводится с разрешения из [4.50]. Copyright 2000 American Chemical Society

делокализация электронов. Рассмотрим изменение ФЛЭ в молекуле бензола с увеличением значения η в последовательности $0,5 \rightarrow 0,6 \rightarrow 0,65$ (рис. 4.49, а). При $\eta = 0,5$ все домены объединены, и ФЛЭ лишь показывает общую структуру молекулы. При $\eta = 0,6$ ФЛЭ уже расщеплена на шесть валентных бассейнов $V(C_i, H_i)$, $i = 1, 2, \dots, 6$, и торообразный домен, включающий валентные оболочки атомов С и характерный для ароматических связей («ароматический» домен). При $\eta = 0,65$ и этот домен расщепляется далее на шесть $V(C_p, C_j)$ доменов. Процесс последовательного выявления локализационных доменов, неявно встроенных в ФЛЭ, иллюстрирует ветвящаяся диаграмма на рис. 4.49, б.

Суммируя эти данные, можно сказать, что ФЛЭ в молекуле бензола в пределах «ароматического» домена не претерпевает значительных изменений, а следовательно, здесь существуют предпосылки для возникновения кольцевых токов. Кроме того, ветвящаяся диаграмма позволяет выявить предпочтительные места электрофильной атаки в химических реакциях с участием бензола: им соответствуют фрагменты молекулы, для которых локализационные домены проявляются при более высоких значениях ФЛЭ.

4.7.3. Химическая связь в координационных соединениях переходных металлов

К координационным соединениям относят химические системы, в которых можно выделить центральный комплексообразующий атом, связанный с окружающими его группами атомов — лигандами. Число лигандов превышает число связей, которые может образовывать центральный атом за счет своих неспаренных электронов. В качестве комплексообразователя могут выступать как непереходные, так и переходные d - и f -элементы. Ограничимся в дальнейшем рассмотрением координационных соединений $3d$ -элементов (рис. 4.50).

В зависимости от природы взаимодействующих атомов возможны различные модели описания химической связи. В одних случаях достаточно ограничиться полуфеноменологической теорией кристаллического поля, в других — рассматривать химическую связь как результат интерференции дважды занятых электронами АО лигандов и вакантных локализованных АО центрального атома (донорно-акцепторная связь), в третьих — описывать ее с помощью многоцентровых связывающих МО, делокализованных в пределах координационного узла.

Теория кристаллического поля (ТКП) дает простейший качественный способ описания химической связи в координационных соединениях переходных металлов. Суть ее состоит в следующем. Все валентные d -АО свободного атома энергетически вырождены, то есть имеют одинаковую энергию. Если бы отрицательно заряженные лиганды создавали сферически-симметричное электрическое поле, энергии d -АО оставались бы вырожденными, но из-за отталкивания d -электронов от лигандов общий уровень энергии сместился бы на величину $\epsilon = 20\text{--}40$ эВ по отношению к d -уровню энергии свободного атома (рис. 4.51). В молекуле лиганды располагаются относительно центрального атома определенным образом, и их энергии взаимодействия с d -электронами на разных орбиталях более не равны.

В рамках ТКП принимают, что взаимодействие центрального атома с лигандами носит электростатический (то есть преимущественно ионный) характер и приводит к расщеплению энергетических уровней центрального атома. Картина расщепления зависит от геометрии расположения лигандов относительно центрального атома (рис. 4.52). Основные типы

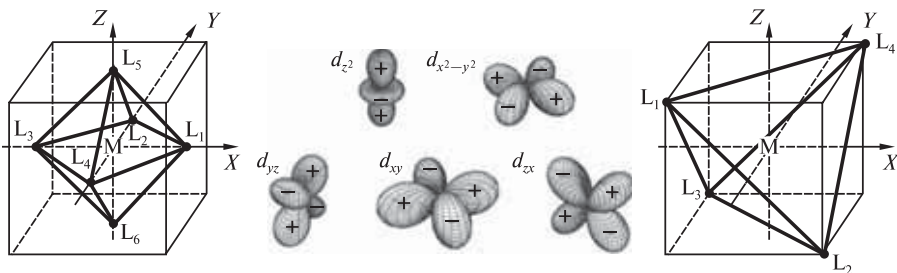


Рис. 4.50. Расположение и нумерация лигандов в октаэдрическом и тетраэдрическом комплексах и стандартный выбор ориентации d -орбиталей центрального атома

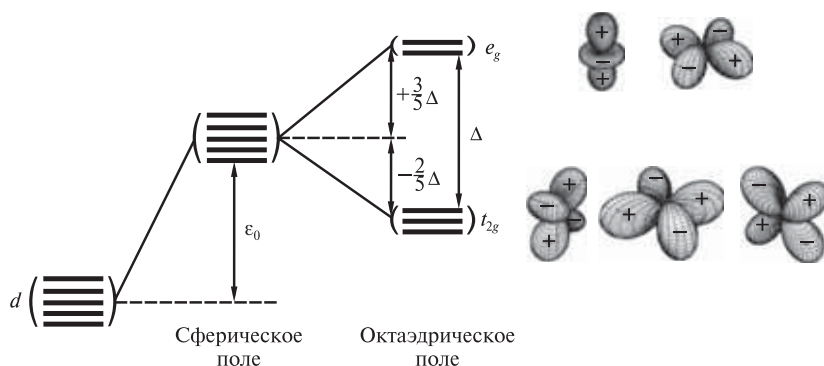


Рис. 4.51. Расщепление энергетических уровней валентных d -электронов в октаэдрическом поле лигандов

координационных полиэдров соединений $3d$ -элементов перечислены в табл. 4.17. Электронная конфигурация центрального атома a , несущего эффективный положительный заряд, рассматривается явно, тогда как лиганды, которым приписываются отрицательные точечные заряды q_k , рассматриваются феноменологически. Возмущение полем лигандов полагается малым и описывается оператором электростатического взаимодействия

$$V_{\text{эл-ст}} = \sum_k \sum_{ij} q_k \int \chi_i^* \frac{1}{r_{ak}} \chi_j d\mathbf{r}. \quad (4.94)$$

Здесь χ_i — валентные d -АО, r_{ak} — расстояние от ядра центрального атома a до лиганда k . Фактическое распределение валентных электронов по расщепленным энергетическим уровням центрального атома определяется его сортом, величиной отталкивания этих электронов от лигандов и взаимодействием электронов между собой.

Таблица 4.17. Основные типы полиэдров в координационных соединениях переходных металлов с координационным числом (КМ) центрального атома от 2 до 6

КЧ	Геометрия комплекса	Тип гибридизации центрального атома	Пример молекулы
2	Линейная	sp, pd	$[\text{Cl}—\text{Cu}—\text{Cl}]^-$
3	Треугольная	sp^2, s^2d, p^2d	$\text{Ni}(\text{CO})_3$
	Пирамидальная	pd^2	$\text{Sn}(\text{Cl})_3^-$
4	Тетраэдрическая	sp^3, sd^3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	Плоская	sp^2d	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	Тригональная бипирамида	$sp^3d_z^2, spd^3$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
	Квадратная пирамида	$sp^3d_{x^2-y^2}, spd^3, pd^4$	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$
6	Октаэдрическая	sp^3d^2	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
	Тригональная призма	spd^4, pd^5, p^3d^3	$[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$

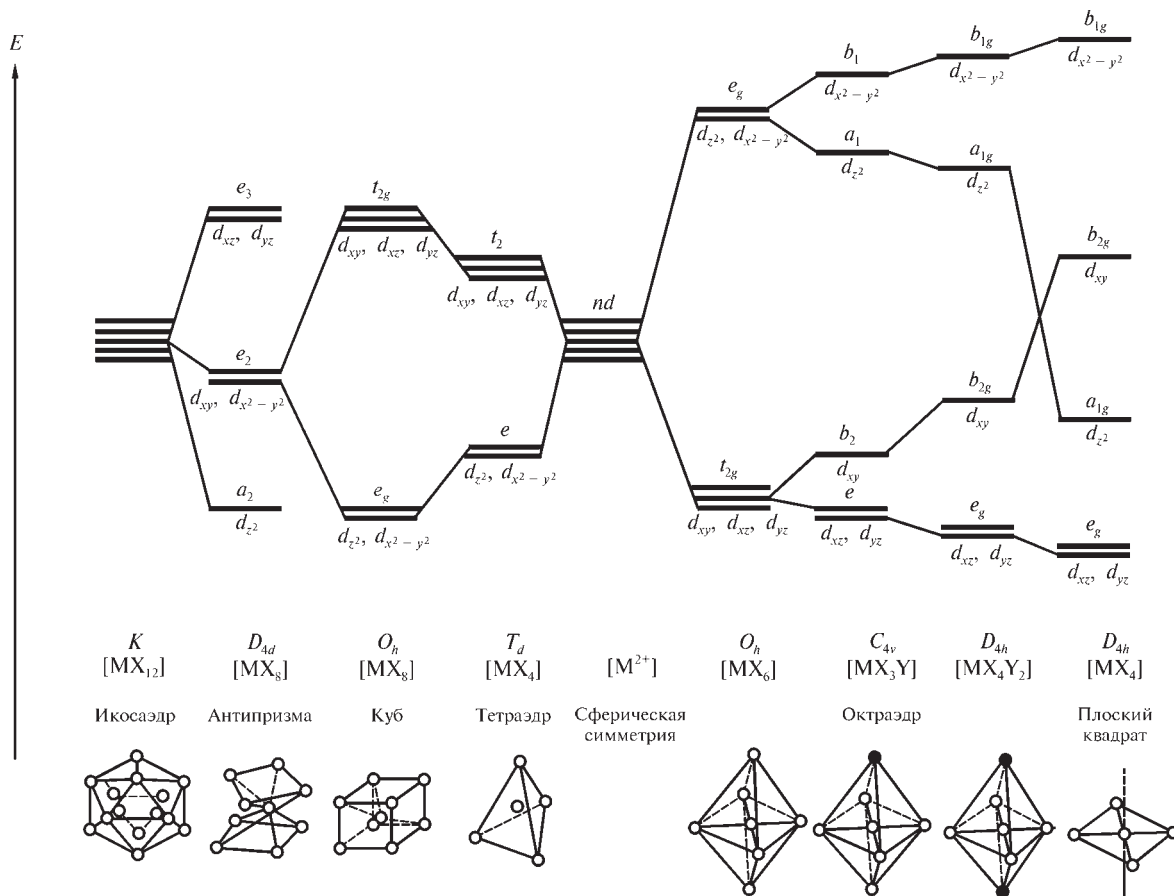


Рис. 4.52. Расщепление энергетических уровней валентных d -электронов в полях различной симметрии

Рассмотрим часто встречающийся случай, когда одинаковые лиганды образуют вокруг центрального атома октаэдр, находясь на гранях вписанного в сферу куба (см. рис. 4.50). Радиальные части всех пяти d -АО одинаковы, однако по угловым характеристикам они делятся на два неравноценных набора. Один из них, трижды вырожденный и обозначаемый t_{2g} , образуется d_{xy} -, d_{xz} - и d_{yz} -АО, лепестки которых ориентированы между осями координат. Вторым, дважды вырожденным, образован $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -АО — e_g -орбиталями, направленными вдоль осей координат (см. рис. 4.48). Если бы у центрального атома был единственный d -электрон, то, располагаясь на одной из t_{2g} -орбиталей, он оказался бы более удаленным от расположенных по координатным осям отрицательно заряженных лигандов, чем в том случае, если бы этот электрон занимал одну из e_g -орбиталей. Соответственно t_{2g} -орбитали в октаэдрическом поле лигандов будут для указанного d -электрона энергетически выгоднее. Величина расщепления t_{2g} - и e_g -уровней энергии $\Delta = E(e_g) - E(t_{2g})$ составляет 1—3 эВ.

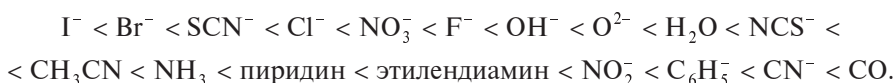
В случае полностью занятой электронами d -подоболочки поле центрального атома сферически-симметрично и относительную стабилизацию электронов на t_{2g} -уровнях и дестабилизацию на e_g -уровнях в октаэдрическом поле лигандов относительно энергии пятикратно вырожденного энергетического уровня d -электронов можно выразить через Δ следующим образом:

$$E_{\text{стаб}} = -\frac{2}{5}\Delta_{\text{окт}}; \quad E_{\text{дестаб}} = \frac{3}{5}\Delta_{\text{окт}}. \quad (4.95)$$

Такое же качественное рассмотрение позволяет получить картину расщепления уровней в полях иной симметрии (см. рис. 4.52). Например, при тетраэдрической координации центрального иона, показанной на рис. 4.50, лиганды находятся на диагоналях вписанного в сферу куба, и положение электрона на e -орбиталях энергетически более выгодно, чем на t -орбиталях. Здесь также имеет место расщепление энергетических уровней d -орбиталей; величина расщепления уровней меньше, чем в случае октаэдрической координации, и равна

$$\Delta_{\text{тетр}} = -\frac{4}{9}\Delta_{\text{окт}}. \quad (4.96)$$

Точные относительные значения энергий отдельных уровней дает количественный квантово-химический расчет. Их также можно оценить по экспериментальным спектрам поглощения. Взаимосвязь величины Δ с типами центрального иона и лигандов устанавливает эмпирическое правило спектрохимического ряда: величина Δ возрастает слева направо в ряду наиболее характерных лигандов, причем указанный порядок справедлив для различных центральных атомов:



При одинаковой симметрии и типе лигандов наибольшая величина Δ соответствует комплексам центральных ионов с наибольшими зарядами. Величина Δ для комплексов ионов переходных металлов, принадлежащих к разным периодам Периодической системы, но имеющих одинаковую электронную оболочку, при однотипном лигандном окружении примерно постоянна.

Зная величину расщепления энергетических уровней Δ и характер расщепления уровней энергии d -орбиталей, можно дать простое приближенное описание распределения нескольких электронов в d -подоболочке центрального иона. Для этого, как и в случае свободных многоэлектронных атомов (см. разд. 2.5), необходимо принять во внимание два основных (часто противоположных) эффекта: стремление электронов образовать полностью заполненную оболочку и тенденцию к образованию конфигурации с максимальной мультиплетностью (правило Хунда).

Варианты размещения электронов при правильном октаэдрическом расположении одинаковых лигандов относительно центрального атома отображены в табл. 4.18. Для конфигураций d^1 , d^2 , d^3 и d^8 , d^9 , d^{10} есть только один способ размещения электронов на t_{2g} - и e_g -уровнях, при котором требования наибольшего числа неспаренных электронов (максимальной мультиплетности) и максимального количества электронов на низшем энергетическом уровне удовлетворяются одновременно. Однако для d^4 -, d^5 -, d^6 -, d^7 -конфигураций возможны два способа размещения электронов. В одном случае уровень с более низкой энергией (t_{2g}) заселяется настолько полно, насколько это возможно при данном числе d -электронов. В другом случае определяющим электронную конфигурацию центрального атома является правило Хунда.

Соотношение между энергией спаривания электронов и величиной расщепления уровней Δ определяет, как будет заполнена электронная оболочка центрального иона. Если значение Δ велико, как в случае сильного электростатического поля, порождаемого, например, лигандами в правой части спектрохимического ряда, то на нижнем t -уровне центрального иона будет находиться наибольшее число d -электронов. Электронная оболочка центрального атома будет характеризоваться низким суммарным спином. Соответствующие комплексы называются *низкоспиновыми*.

В слабых полях, порождаемых лигандами из левой части спектрохимического ряда, величины расщеплений относительно невелики. В этом случае электронная оболочка центрального атома имеет максимальное число неспаренных электронов и обладает высоким суммарным спином (или максимальной мультиплетностью). Комплексы такого типа называются *высокоспиновыми*.

Величины магнитных моментов комплексов зависят как от числа неспаренных электронов, так и от спин-орбитального взаимодействия. Если последнее невелико, то, измеряя магнитный момент октаэдрических комплексов, можно отнести комплекс к высокоспиновому или низкоспиновому типу.

Тетраэдрическое поле лигандов весьма слабое, и низкоспиновые тетраэдрические комплексы неизвестны.

Таблица 4.18. Распределение электронов в идеальных октаэдрических комплексах 3d-элементов для слабого и сильного поля лигандов

Число электронов	Центральный атом	Слабое поле лигандов		Сильное поле лигандов	
		Электронная конфигурация	Число неспаренных электронов	Электронная конфигурация	Число неспаренных электронов
1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	$(t_g)^1$	1	—	—
2	V ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1$	2	—	—
3	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1$	3	—	—
4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1$	4	$(t_g)^2(t_g)^1(t_g)^1$	2
5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	$(t_g)^1(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	5	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^1$	1
6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	$(t_g)^2(t_g)^1(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	4	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2$	0
7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^1(e_g)^1(e_g)^1$	3	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1$	1
8	Ni ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1(e_g)^1$	2	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^1(e_g)^1$	2
9	Cu ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^1$	1	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^1$	1
10	Zn ²⁺	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^2$	0	$(t_g)^2(t_g)^2(t_g)^2(e_g)^2(e_g)^2$	0

Модели сильного и слабого полей лигандов, а также данные об относительных энергиях d -орбиталей в полях различной симметрии позволяют в рамках ТКП связать тот или иной тип координационного полиэдра с электронной конфигурацией центрального иона. Для этого используется понятие *энергии стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП), которая оценивается по отношению к нерасщепленному электронному уровню в поле сферической симметрии. Для электронных конфигураций d^0 и d^{10} и для конфигурации d^5 центрального атома в случае слабого поля лигандов ЭСКП равна нулю (табл. 4.19). Поле центрального атома в этих случаях сферически симметрично и для образующихся комплексов характерны лишь октаэдрическая и тетраэдрическая координации. Это соответствует картине, ожидаемой на основании модели отталкивания валентных электронных пар. Из табл. 4.19 также видно, что координационный октаэдр особо устойчив для ионов d^6 в сильном кристаллическом поле.

Строго говоря, непосредственно сравнивать ЭСКП для низко- и высокоспиновых комплексов нельзя: электроны центрального иона в высокоспиновых комплексах стремятся занимать разные орбитали, и обменная энергия, приходящаяся на каждый электрон, частично компенсирует (а иногда даже превышает) изменение орбитальной энергии. Впрочем, ТКП носит качественный характер, не учитывает электронную структуру лигандов и дает лишь общие тенденции в механизмах связывания.

Таблица 4.19. Энергия стабилизации кристаллическим полем (в единицах Δ) для $3d$ -комплексов в октаэдрическом и тетраэдрическом полях лигандов

Центральный атом		Октаэдр		Тетраэдр*
Электронная конфигурация	Примеры	Слабое поле	Сильное поле	Слабое поле
d^0	$\text{Na}^+, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	-0,4	-0,4	-0,267
d^2	V^{3+}	-0,8	-0,8	-0,534
d^3	$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	-1,2	-1,2	-0,356
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	-0,6	-1,6	-0,178
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	0	-2,0	0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	-0,4	-2,4	-0,267
d^7	Co^{2+}	-0,8	-1,8	-0,534
d^8	Ni^{2+}	-1,2	-1,2	-0,356
d^9	Cu^{2+}	-0,6	-0,6	-0,178
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	0	0	0

* Тетраэдрические комплексы сильных полей неизвестны.

Количественный подход к описанию электронного строения координационного комплекса связан с расчетами волновых функций на основе *метода молекулярных орбиталей* (его часто называют *теорией поля лигандов*). Важная особенность этого подхода состоит в том, что ввиду обычно высокой симметрии координационного узла молекулярные орбитали комплекса классифицируются по симметричным свойствам. Благодаря этому общую схему образования МО в координационном комплексе часто можно построить, не проводя конкретных расчетов.

Ограничимся рассмотрением МО координационных соединений атомов переходных металлов третьего периода с лигандами типа NH_3 , H_2O , OH^- , H^- , обеспечивающими связывание с центральным атомом комплекса за счет неподеленной пары электронов или пары электронов на s -орбитали. Наиболее характерный тип координации в этом случае — октаэдрический, а связи в координационном комплексе ML_6^{n+} (M — переходный металл, L — лиганд) описываются с помощью σ -МО. Полный минимальный базис валентных АО координационного комплекса состоит из 15 орбиталей: девять из них (пять $3d$ -АО, одна $4s$ -АО и три $4p$ -АО) относятся к атому металла, и шесть — к лигандам.

Оказывается, только d_{e_g} -орбитали металла, которые направлены вдоль осей координат, будут формировать σ -МО с соответствующим образом симметризованными орбиталями лигандов (рис. 4.53). Последние пред-

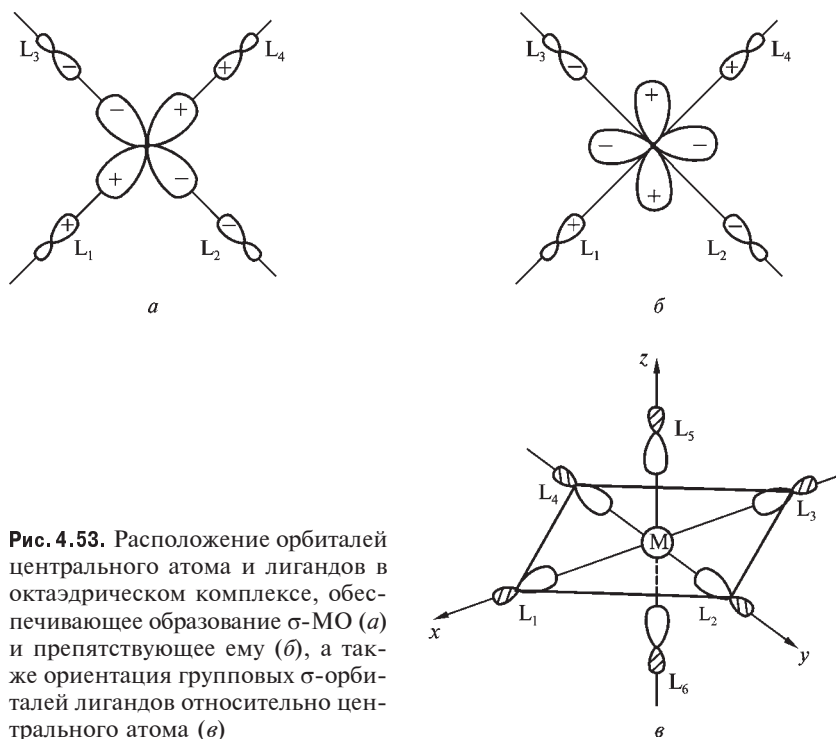


Рис. 4.53. Расположение орбиталей центрального атома и лигандов в октаэдрическом комплексе, обеспечивающее образование σ -МО (а) и препятствующее ему (б), а также ориентация групповых σ -орбиталей лигандов относительно центрального атома (в)

ставляют собой комбинации АО лигандов и называются *групповыми σ-орбиталями*. Они представлены в табл. 4.20, а их ориентация относительно координатных осей в октаэдре показана на рис. 4.53, в. Орбитали центрального атома $d_{t_{2g}}$ -типа дают нулевое перекрывание с групповыми орбиталями лигандов (рис. 4.53, б) и, следовательно, на связывание в рассматриваемом случае не влияют.

Таблица 4.20. Валентные орбитали *d*-элемента и групповые орбитали лигандов, обеспечивающие σ-связи в октаэдрическом комплексе ML_6^{n+}

Центральный атом	Лиганд	Представление симметрии
$4s$	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$	a_{1g}
$4p_x$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$	t_{1u}
$4p_y$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$	
$4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5 - \sigma_6)$	
$3d_{z^2}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}(-\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 + 2\sigma_5 + 2\sigma_6)$	e_g
$3d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$	e_g
$3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$	—	t_{2g}

Диаграмма уровней энергии валентных МО октаэдрического σ-комплекса, согласующаяся с данными расчетов, приведена на рис. 4.54. Она описывает орбитальные взаимодействия валентных *s*- *p*- и *d*-АО (их общее число равно 9) с шестью симметризованными групповыми σ-орбиталями лигандов L. Подходящие по симметрии шесть АО центрального атома образуют с орбиталями лигандов шесть связывающих (a_{1g} , $1t_{u1}$, $1e_g$) и шесть разрыхляющих МО. Три t_{2g} -орбитали центрального атома, имеющие иную симметрию, образуют несвязывающие МО. Если каждый из шести лигандов октаэдрического комплекса вносит в связь по два σ-электрона, то устойчивой конфигурацией центрального атома будет шести-электронная. В целом, на связывающих и несвязывающих МО можно разместить 18 электронов. Этот факт объясняет известное в координационной химии *правило 18 электронов*: в устойчивых комплексах переходных металлов ML_n общее число электронов на связях M—L и несвязывающих электронов центрального атома равно 18.

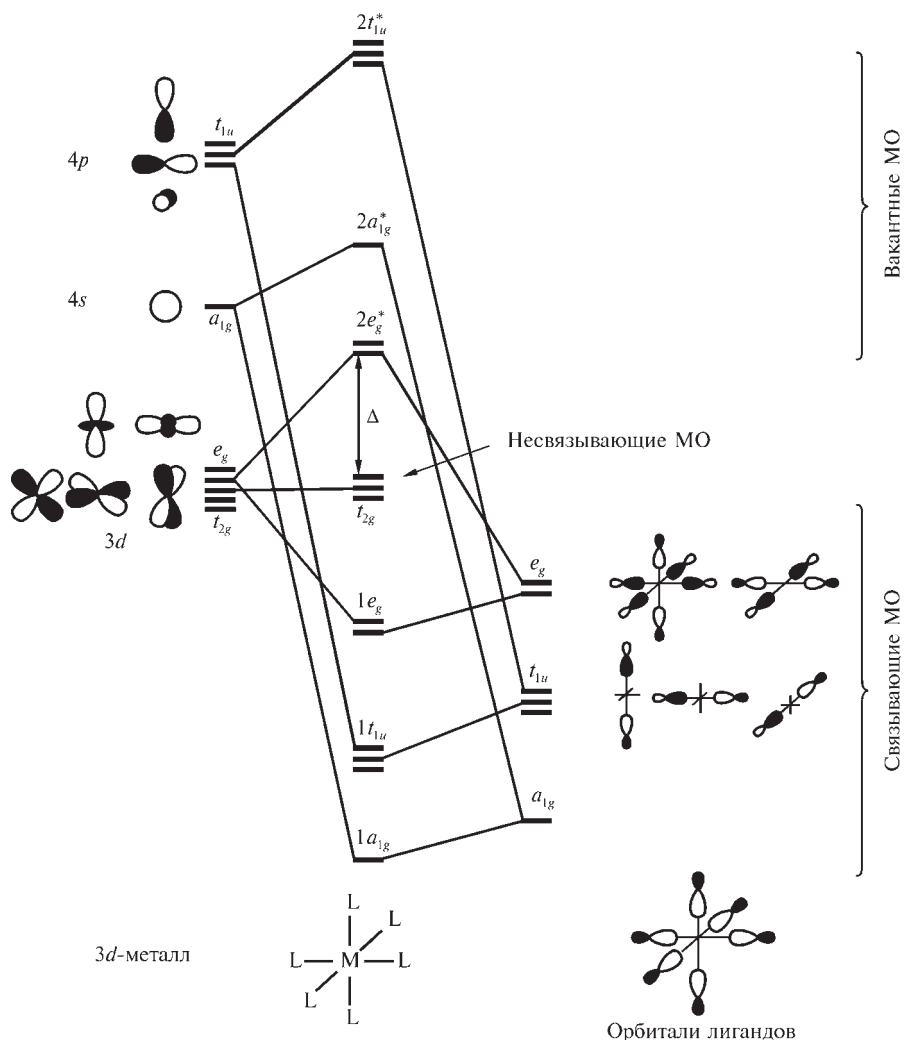


Рис. 4.54. Диаграмма энергетических уровней октаэдрического комплекса с σ -связями

Существует немало отклонений от правила 18 электронов. Например, плоские тетраординированные и трикоординированные комплексы переходных металлов устойчивы при 16-электронной координации.

4.7.4. Эффект Яна—Теллера и структура молекул

Приближение Борна—Оппенгеймера позволяет, разделив движение электронов и ядер, использовать для анализа химических проблем только электронное уравнение Шредингера. Существует, однако, важный случай, когда поверхности потенциальной энергии, отвечающие различным электронным состояниям, настолько близки (или даже касаются друг друга), что электронные состояния в результате ядерного движения смешиваются. В резуль-

тате возникают объединенные электронно-ядерные состояния, называемые *вибронными*, и электронное движение уже более неотделимо от ядерного.

Анализ показывает, что молекулы с осью симметрии третьего или более высокого порядка, у которых волновая функция вырождена (например, некоторые октаэдрические и плоские комплексы d -элементов) структурно неустойчивы, и существуют самопроизвольные искажения их ядерной конфигурации, понижающие их симметрию и снимающие вырождение. Это явление носит название *эффект Яна—Теллера* [4.51, 4.52]. Волновые функции и отвечающие им энергетические состояния могут быть рассчитаны в рамках 1-го порядка теории возмущений.

Структурные искажения высокосимметричных координационных полиэдров многих комплексных соединений, обусловленные эффектом Яна—Теллера, могут носить как статический, так и динамический характер. В первом случае происходит стабилизация структуры молекулы за счет понижения симметрии. Во втором случае искажение сравнительно невелико и соответствующим структурам отвечают минимумы ППЭ системы, разделенные невысокими барьерами: такие молекулы совершают быстрые переходы между несколькими ядерными конфигурациями, которые проявляются в тонкой структуре оптических спектров, изменении правил отбора и появлении новых линий в инфракрасном спектре. Говорят, что такие структуры находятся в состояниях вырожденного динамического равновесия.

Характер искажений, вызванных эффектом Яна—Теллера, зависит от того, насколько сильно уменьшение энергии системы зависит от искажения ядерной конфигурации. Если эта зависимость значительна и обеспечивает достаточную стабилизацию при понижении симметрии комплекса, соответствующее структурное искажение имеет статический характер.

В высокосимметричных системах с частично заполненными связывающими и несвязывающими МО имеет место пересечение адиабатических поверхностей различных электронных состояний: в этом случае говорят об эффекте Яна—Теллера *1-го порядка*. Иногда вырождение электронных состояний отсутствует, но орбитальное вырождение сохраняется; такие случаи называют эффектом Яна—Теллера *2-го порядка* (*псевдоэффектом Яна—Теллера*), поскольку для расчета волновых функций и электронных энергий приходится использовать 2-й порядок теории возмущений.

Примером проявления статического эффекта Яна—Теллера являются октаэдрические комплексы иона Cu^{2+} , такие как CuF_2 , CuCl_2 , CuBr_2 . Атомы меди в кристаллах этих соединений лежат в центре искаженного октаэдра. Например, в CuCl_2 длины четырех экваториальных связей Cu—Cl равны 2,30 Å, а остальных двух связей — 2,95 Å; причиной этого является то обстоятельство, что девять $3d$ -электронов центрального иона меди Cu^{2+} могут разместиться на t_{2g} - и e_g -орбиталях двумя способами (рис. 4.55). Поэтому основное электронное состояние Cu^{2+} в октаэдрических комплексах является дважды вырожденным (2E_g), и эффект Яна—Теллера 1-го порядка должен привести либо к удлинению, либо к сжатию октаэдра вдоль оси. Такое искажение называется *тетрагональным* (рис. 4.56). Чтобы установить конкретный вид искажения, требуется решить уравнение Шредингера для ядерного движения, однако иногда его можно установить, просто проанализировав электростатические взаимодействия

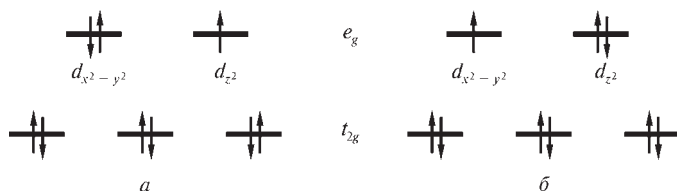


Рис. 4.55. Равновероятные электронные конфигурации двукратно вырожденного электронного состояния октаэдрического комплекса с центральным атомом Cu^{2+} :

$$a - (t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1; \quad b - (t_{2g})^6 (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$$

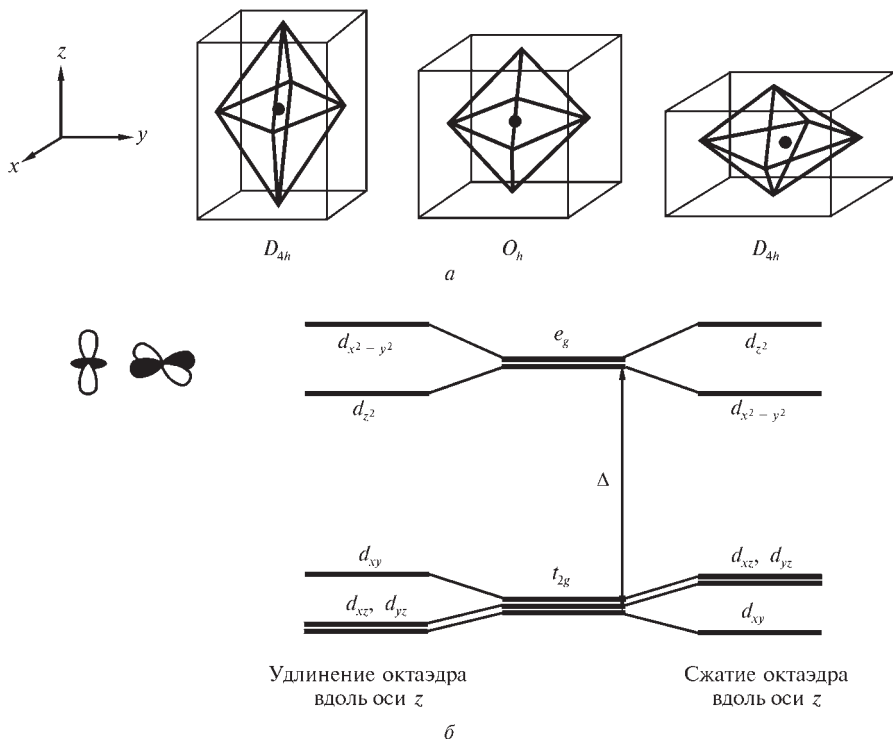


Рис. 4.56. Тетрагональное искажение октаэдрического комплекса, вызванного эффектом Яна—Теллера

металл—лиганд. Например, если в электронной конфигурации центрального атома частично заполненной будет $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь, можно ожидать, что лиганды в экваториальных положениях (см. рис. 4.50) будут притягиваться к нему сильнее. Это повлечет за собой увеличение аксиальных расстояний металл—лиганд (2,95 Å) по сравнению с остальными (2,30 Å). Именно такое тетрагональное искажение имеет место в кристаллах CuCl_2 . Аналогичная картина наблюдается в комплексе гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$:

два аксиальных расстояния Cu—O равны 2,38 Å, тогда как четыре экваториальных расстояния Cu—O составляют 1,95 Å. При частичном заполнении электронами d_{z^2} -АО центрального атома будет иметь место обратная ситуация. Таким образом, электронная заселенность и симметрия высшей занятой орбитали играют важную роль в проявлении эффекта Яна—Теллера.

Другой пример статического эффекта Яна—Теллера дает структура высокоспинового комплекса $[\text{MnF}_6]^{3-}$ — фрагмента кристалла MnF_3 . Октаэдр, образуемый атомами F, ромбически искажен вследствие двукратного вырождения $(t_{2g})^3(e_g)^1$ -конфигурации и характеризуется тремя различными длинами связей Mn—F: 1,79, 1,91 и 2,09 Å.

При электронном вырождении, обусловленном заполнением электронами t_{2g} -орбиталей, эффект Яна—Теллера выражен значительно слабее и обычно носит динамический характер.

4.8. ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ, ЗАВИСЯЩИЕ ОТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА

Мы убедились выше, что ядерная конфигурация и распределение электронной плотности молекул определяют природу химических свойств молекул. Ядра несут положительный заряд, тогда как электроны — отрицательный; то, какого знака заряд доминирует в различных регионах молекулы и близ нее, является проявлением законов квантовой механики, определяющим строение и свойства молекулы. Рассмотрим некоторые простые характеристики молекул, в концентрированной форме отражающие специфику распределения заряда в молекуле, и проанализируем их физико-химическое содержание.

4.8.1. Заряды на атомах

В разных разделах этой книги мы неоднократно использовали понятие заряда на атоме — простейшей характеристики распределения заряда в молекуле, применяемой в химии в различных контекстах [4.53, 4.54].

Систематизируя информацию, связанную с концепцией зарядов, приписываемых связанным атомам, можно выделить следующие классы зарядов [4.55].

1. Заряды класса I определяются на основе некоторых феноменологических представлений (например, исходя из наблюдаемых дипольных моментов молекул, причем последние рассматриваются как набор точечных зарядов, расстояния между которыми известны), моделей типа модели выравнивания электроотрицательностей атомов в молекуле или из спектроскопических и диэлектрических данных. Такие заряды можно считать эмпирическими характеристиками атомов в молекулах.

2. Заряды класса II вычисляются путем выделения из волновой функции молекулы атомных вкладов в рамках тех или иных орбитальных представлений. К ним относятся заряды по Малликену или Лёвдину или

заряды, полученные из естественных орбитальных заселенностей (см. подразд. 4.2.4). Эти характеристики в большинстве случаев качественно правильно отражают распределение заряда в молекуле, поэтому они вычисляются всеми современными квантово-химическими программами. Главный их недостаток состоит в зависимости от широты и вида используемого базиса; это приводит к тому, что лишь сравнение таких зарядов в разных системах, вычисленных на одном и том же уровне теории, имеет какой-то смысл.

3. Заряды класса III определяются из некоторой экспериментально измеримой функции, которая может быть вычислена из волновой функции. К наиболее известным характеристикам такого рода принадлежат заряды, вычисляемые интегрированием электронной плотности молекулы в пределах атомного бассейна, ограниченного поверхностью нулевого потока вектора градиента ЭП (4.66), — заряды атомов по Бейдеру. Не менее известны атомные заряды по Хиршфельду (4.38), получаемые интегрированием деформационной ЭП по объему, пропорциональному занимаемому соответствующим сферически симметричным атомом в промолекуле. К ним примыкают заряды [4.56, 4.57], найденные интегрированием деформационной ЭП по так называемым *полиэдрам Вороного* — фигурам, образующимся при пересечении линий, соединяющих соседние атомы с плоскостями, проходящими через точки, отвечающих серединам связей. Эти фигуры полностью заполняют пространство, причем каждая точка в пределах полиэдра Вороного, окружающего атом, находится ближе к своему ядру, чем к любому соседнему. Чтобы учесть реальное соотношение атомных размеров, плоскости можно проводить не через середины межъядерных расстояний, а через точки, положения которых пропорциональны радиусам атомов или их электроотрицательностям.

В табл. 4.21 приведены заряды II и III класса для нескольких простых молекул, вычисленные одним и тем же методом DFT/BP86, но в разных базисах и разными способами. Нетрудно убедиться, что величины зарядов для одних и тех же атомов существенно отличаются по величине, а иногда и по знаку. Это затрудняет разрешение с помощью зарядов на атомах некоторых противоречий, основанных на различных химических аргументах. Примером может служить разнобой в определении зарядов на атомах в молекуле метана CH_4 , где, согласно традиционным воззрениям, атом углерода должен нести положительный заряд, тогда как соотношение электроотрицательностей углерода и водорода говорит об обратном.

4. Заряды класса IV [4.58] получают, используя в качестве исходных заряды класса II, которые затем изменяют, чтобы добиться максимального согласия с экспериментально измеряемыми характеристиками, например, дипольными моментами.

В связи с таким многообразием характеристик, формально несущих одинаковую информацию, а на деле существенно зависящих от способа их фактического определения, возникает вопрос, можно ли выделить «наилучший» способ определения зарядов на атомах. Этот вопрос постоянно обсуждается в научной литературе, и в общем случае имеет отрицательный ответ из-за отсутствия строгих однозначных критериев выбора.

Таблица 4.21. Заряды на атомах в молекулах CH_4 , CH_3Li и HCN , вычисленные из волновой функции DFT/BP86 в разных базисах и разными способами. Воспроизводится из [4.57] с разрешения. Copyright 2003 John Wiley&Sons, Inc.

Молекула	Атом	Базисный набор	Малликен	Хиршфельд	Вороной	Бейдер
CH_4	C	DZ	-0,982	-0,162	-0,153	-0,329
		DZP	0,047	-0,162	-0,114	0,038
		TZ2P	0,607	-0,167	-0,095	0,047
	H	DZ	0,246	0,041	0,038	0,082
		DZP	-0,012	0,041	0,028	-0,009
		TZ2P	-0,152	0,042	0,024	-0,011
CH_3Li	C	DZ	-1,284	-0,447	-0,331	-0,814
		DZP	-0,592	-0,441	-0,284	-0,736
		TZ2P	0,118	-0,428	-0,259	-0,685
	Li	DZ	0,563	0,508	0,396	0,894
		DZP	0,436	0,512	0,406	0,898
		TZ2P	0,203	0,494	0,386	0,890
	H	DZ	0,240	-0,020	-0,022	-0,026
		DZP	0,052	-0,024	-0,040	-0,057
		TZ2P	0,107	-0,022	-0,042	-0,070
HCN	H	DZ	0,344	0,127	0,169	0,221
		DZP	0,159	0,128	0,153	0,191
		TZ2P	-0,017	0,129	0,144	0,188
	C	DZ	0,031	0,043	0,019	0,391
		DZP	0,282	0,054	0,014	0,716
		TZ2P	0,270	0,051	0,015	0,817
	N	DZ	-0,375	-0,170	-0,149	-0,617
		DZP	-0,441	-0,181	-0,167	-0,909
		TZ2P	-0,254	-0,180	-0,159	-1,006

Тем не менее, можно привести следующие аргументы в пользу предпочтительности одного из способов расчета зарядов [4.59].

В квантовой механике линейные эрмитовы операторы, обладающие полной системой собственных значений, представляют физические величины и позволяют вычислить их средние значения. Такие величины называются, согласно Дираку, *наблюдаемыми*. Среднее значение наблюдаемой величины, тем не менее, не всегда может быть непосредственно измерено. Например, энергия — это пример свойства, для которого лишь разность значений в различных состояниях имеет физический смысл.

Электронная плотность может быть измерена с помощью дифракции рентгеновских лучей [4.60, 4.61]. Если следовать представленной логике, то электронную заселенность атома в молекуле Q_A можно рассматривать как среднее значение оператора числа электронов в данном регионе пространства. Эта заселенность вычисляется как интеграл от электронной плотности по объему атома (4.66) и, следовательно, является наблюдаемой по Дираку. Таким образом, электронная заселенность атома в молекуле — открытой физической системы — это доступное измерению среднее значение наблюдаемой величины. Заряд на атоме определяется с помощью соотношения $q_A = Z_A - Q_A$, где Q_A находится согласно квантово-топологической теории, и может рассматриваться как косвенно измеряемая величина.

4.8.2. Дипольные и квадрупольные моменты молекул

Дипольные и квадрупольные моменты молекул также характеризуют распределение заряда по молекуле и определяют энергию межмолекулярного взаимодействия (см. гл. 5). Дипольный момент

$$\mu = \int \mathbf{r} \left[\sum Z_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) - \rho(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (4.97)$$

($\rho(\mathbf{r})$ — электронная плотность молекулы, Z_a и \mathbf{R}_a — заряд и координата ядра, $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ — дельта-функция Дирака; выражение (4.97) записано в атомной системе единиц) в концентрированном виде характеризует распределение ЭП относительно распределения зарядов ядер, то есть полярность молекулы. В химии принимают, что диполь направлен от центра тяжести положительных зарядов к центру тяжести отрицательных зарядов. Для электронейтральных молекул дипольный момент не зависит от выбора начала отсчета; для молекул, имеющих центр симметрии, этот момент равен нулю.

Абсолютные значения дипольных моментов могут быть определены методами молекулярных пучков, микроволновой спектроскопии, ИК-спектроскопии, измерением комплексной диэлектрической проницаемости как функции частоты и температуры [4.62]. Сравнивая результаты расчета и измерений, можно оценить надежность проведенного экспериментального исследования. Однако в большинстве случаев только квантово-химический расчет позволяет определить точное направление (или знак) дипольного момента.

Результаты расчетов дипольных моментов молекул некоторых веществ, используемых в технике или имеющих важное биохимическое значение, приведены в табл. 4.22. Можно заключить, что расчет, занимающий несколько минут, хорошо предсказывает экспериментальные значения дипольных моментов.

Таблица 4.22. Дипольные моменты некоторых молекул μ , 10^{-30} Кл · м

Молекула	Расчет (ХФ/6-31G**)	Эксперимент (измерения в газе или растворе)
Вода H_2O	+7,29	6,186
Цианамид CH_2N_2	+16,26	13,3—15,1
Формамид CH_3NO	+14,18	$12,4 \pm 0,2$
Мочевина $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	+17,06	$15,2 \pm 0,1$
L-Аланин $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	+41,44	41,0
Урацил $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$	+16,22	$13,9 \pm 0,1$
n-Нитропиридин- N-оксид $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	+1,00	$2,3 \pm 0,1$

Выражение (4.97) в приближении МО ЛКАО принимает вид

$$\mu = \sum_a Z_a \mathbf{R}_a - 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \int \mathbf{r} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) \chi_{\nu}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.98)$$

с помощью которого можно приближенно оценить вклад в дипольный момент молекул отдельных атомов и образуемых ими связей, хотя однозначно провести такое разбиение на орбитально-зависимые вклады невозможно.

Другой подход состоит в исследовании атомной природы дипольного момента молекулы на основе квантово-топологической теории. Дипольный момент молекулы в этой теории определяется формулой

$$\mu = \sum_a Z_a \mathbf{R}_a - \int_{\Omega_a} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.99)$$

Поскольку $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a + \mathbf{R}_a$, где вектор \mathbf{R}_a указывает положение ядра атома a , а \mathbf{r}_a является радиус-вектором электрона, направленного из этого ядра, то дипольный момент молекулы представляется в виде

$$\mu = \sum_a \mu_a = \sum_a \mu_{\text{пер.зар.}, a} + \mu_{\text{поляр.}, a}. \quad (4.100)$$

Здесь

$$\mu_{\text{пер.зар.}, a} = \sum_a \mathbf{R}_a \left[Z_a - \int_{\Omega_a} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \sum_a \mathbf{R}_a Q_a, \quad (4.101)$$

$$\mu_{\text{поляр.}, a} = - \sum_a \int_{\Omega_a} \mathbf{r}_a \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.102)$$

Таким образом, полный дипольный момент молекулы определяется как сумма вкладов, связанных с межатомным переносом заряда $\mu_{\text{пер.зар. } a}$ и, следовательно, зависящих от зарядов на атомах Q_a , и вкладов $\mu_{\text{поляр. } a}$, описывающих внутриатомное перераспределение электронов. Последний член учитывает тот факт, что распределение ЭП связанного атома не является сферически симметричным, и каждый атом a приобретает дипольную электрическую поляризацию $\mu_{\text{поляр. } a}$ относительно своего ядра.

Рассмотрим молекулу CO [4.63], экспериментально измеренное направление дипольного момента которой ($-0,112$ ат. ед.) предполагает следующее эффективное распределение зарядов на атомах: $\text{C}^{\delta-}\text{O}^{\delta+}$. Такая полярность молекулы расходится с принятой точкой зрения, основанной на соотношении электроотрицательностей. Если же оценивать дипольный момент молекулы CO исходя лишь из зарядов на атомах, вычисленных по Бейдеру, то его предсказываемое направление будет противоположным наблюдаемому, а именно: $\text{C}^{+1,17} \rightarrow \text{O}^{-1,17}$. В этом случае $\mu_{\text{пер.зар. O}} + \mu_{\text{пер.зар. C}} = 2,485$ ат. ед., причем вектор, направленный в сторону отрицательного конца диполя, указывает в сторону атома O. Однако если учесть вклады в дипольный момент, связанные с поляризацией атомных электронных плотностей, то их сумма $\mu_{\text{поляр. O}} + \mu_{\text{поляр. C}} = 2,523$ ат. ед. превышает по величине вклад, связанный с зарядами на атомах, а направление соответствующего вектора оказывается противоположным (рис. 4.57). В итоге можно заключить, что величина дипольного момента молекулы CO, равная $0,038$ ат. ед. = $0,096$ Д, и его направление определяются именно

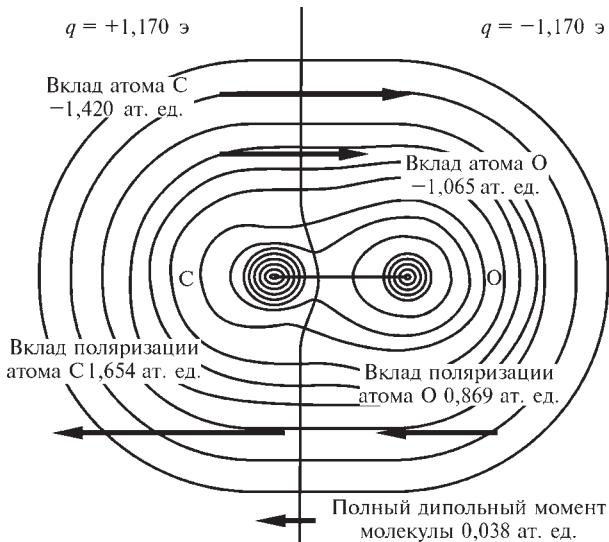


Рис. 4.57. Распределение электронной плотности в молекуле CO и связанные с ним направления и величины вкладов в дипольный момент, обусловленных межатомным переносом заряда и атомной поляризацией [расчет методом B3LYP/6-311+G(3df)]. Стрелки направлены в сторону отрицательного конца диполя, их длины пропорциональны величинам соответствующих вкладов. Воспроизводится с разрешения из [4.63]. Copyright 2002 Division of Chemical Education, Inc.

поляризацией атомных электронных плотностей, а не переносом электронной плотности между атомами.

Квадрупольный момент $\theta_{\alpha\beta}$ играет особенно важную роль, если дипольный момент нейтральной молекулы равен нулю. Тогда именно этот момент концентрированно характеризует распределение электронной плотности и определяет электрическое поле вокруг молекулы. Существует несколько выражений для квадрупольного момента; наиболее часто используется следующее [4.64]:

$$\theta_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \int [3r_{\alpha}r_{\beta} - r^2\delta_{\alpha\beta}] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \alpha, \beta = x, y, z, \quad (4.103)$$

где r_{α} — компоненты радиус-вектора электрона, исходящего из центра инерции молекулы, $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера. Из определения (4.103) видно, что *квадрупольный момент* есть симметричный тензор 2-го ранга, причем сумма его диагональных элементов равна нулю. Квадрупольный момент имеет пять независимых компонент, число которых уменьшается

Таблица 4.23. Квадрупольные моменты некоторых молекул θ , 10^{-40} Кл · м²

Молекула	Компонента	Расчет (ХФ/6-31G**)	Эксперимент
Вода H ₂ O	θ_{xx}	+7,93	+8,77 ± 0,07
	θ_{yy}	−7,59	−8,34 ± 0,07
	θ_{zz}	−0,33	−0,34 ± 0,01
Формамид CH ₃ NO	θ_{xx}	−4,44	−1,0 ± 0,1
	θ_{yy}	+12,58	−11,3 ± 0,1
	θ_{zz}	−8,14	−10 ± 3,0
Ацетилен C ₂ H ₂	θ_{zz}	+23,23	+20,1 ± 0,6
Этилен C ₂ H ₄	θ_{xx}	+4,99	+4,7
	θ_{yy}	−11,04	−12,0
	θ_{zz}	+6,05	+7,0 ± 1,0
сим-Триазин C ₃ H ₃ N ₃	θ_{zz}	+2,03	−2,8 ± 0,3
Имидазол C ₃ H ₄ N ₂	θ_{xx}	−1,58	−3,1 ± 0,9
	θ_{yy}	+17,43	+22 ± 1,0
	θ_{zz}	−15,84	−20,0 ± 2,0

Примечание. Значения квадрупольных моментов приведены относительно центров масс молекул. Координатные оси выбраны так, чтобы максимально учесть симметрию молекул: ось z направлена вдоль оси 2-го порядка для молекул с симметрией C_{2v} или D_{2h} и перпендикулярно молекулярной плоскости для остальных молекул.

при наличии у молекулы элементов симметрии. Положительный знак $\theta_{\alpha\beta}$ указывает на «вытянутое» вдоль оси z распределение ЭП, отрицательный — на «сплющенное» вдоль оси z распределение. Для нейтральных молекул с нулевым дипольным моментом квадрупольный момент не зависит от выбора системы координат.

Квадрупольный момент $\theta_{\alpha\beta}$ удобно выразить через так называемые *вторые моменты электронного распределения*:

$$\mu_{\alpha\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} r_{\alpha} r_{\beta} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \alpha, \beta = x, y, z. \quad (4.104)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \theta_{xx} &= \mu_{xx} - \frac{1}{2}(\mu_{yy} + \mu_{zz}); \\ \theta_{xy} &= \frac{3}{2}\mu_{xy}. \end{aligned} \quad (4.105)$$

Остальные компоненты тензора $\theta_{\alpha\beta}$ получаются простой перестановкой индексов.

В табл. 4.23 приведены вычисленные и измеренные компоненты квадрупольных моментов некоторых молекул. Можно отметить худшее согласие теории и эксперимента, чем в случае дипольных моментов. Тем не менее, простой неэмпирический расчет вполне удовлетворительно предсказывает квадрупольные моменты молекул. Это обстоятельство позволяет, в частности, вести направленный поиск новых материалов, обладающих высокими нелинейными оптическими свойствами. Обуславливающие их электронные поляризуемости зависят от вторых и третьих моментов электронной плотности молекул в основном состоянии [4.65]. Поэтому задача сводится к поиску веществ без центра симметрии, в которых взаимная ориентация молекул с такими моментами будет обеспечивать высокие нелинейно-оптические характеристики.

4.8.3. Молекулярный электростатический потенциал

Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) определяется электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ и зарядами ядер Z_a :

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|}. \quad (4.106)$$

В этом выражении потенциал определен таким образом, что он стремится к нулю при $\mathbf{r} \rightarrow \infty$. МЭП характеризует энергию электростатического взаимодействия между молекулярным распределением заряда и положительным бесконечно малым зарядом $q = 1$, расположенным в точке \mathbf{r} : $E_{\text{эл-ст}} = q\varphi$. От МЭП в значительной степени зависит сила Гельмана—Фейнмана (4.4), действующая на ядра молекулы при их отклонениях от положения равновесия, то есть $\varphi(\mathbf{r})$ во многом определяет равновесную конфигурацию молекулы.

Чтобы лучше понять природу молекулярного электростатического потенциала, рассмотрим поведение $\phi(r)$ в атомах [4.66—4.68]. Вблизи ядер электростатический потенциал любого атома или иона достигает больших положительных значений из-за доминирующего влияния ядра. По мере удаления от ядра потенциал монотонно уменьшается по величине, причем его поведение в нейтральных и заряженных атомах различно (рис. 4.58). В нейтральных атомах уменьшение потенциала происходит быстрее по сравнению с положительными атомными ионами, так как влияние ядра на одном и том же расстоянии от него оказывается слабее из-за экранирования его электронами. Подчеркнем, что электростатический потенциал остается везде положительным. В отрицательных ионах на некотором расстоянии от ядра, когда ядро оказывается полностью экранированным электронами, электростатический потенциал становится отрицательным. Уменьшаясь, потенциал достигает минимального значения, а затем начинает увеличиваться, приближаясь к оси абсцисс с отрицательной стороны.

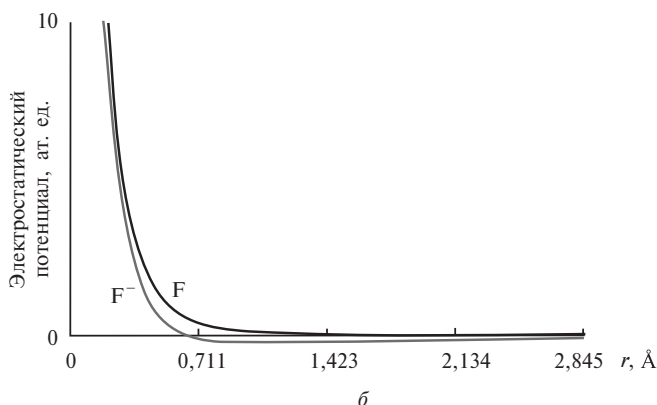
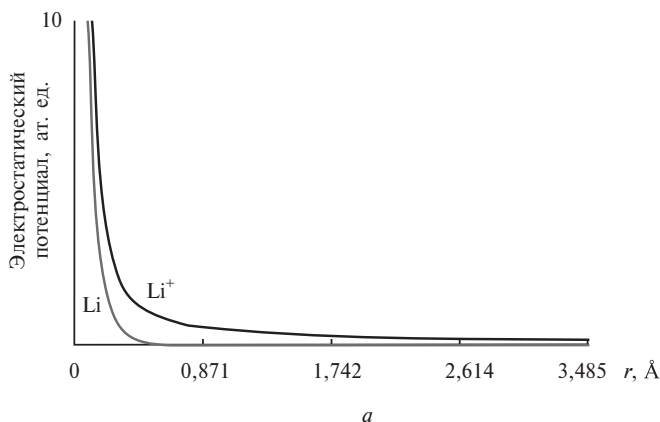


Рис. 4.58. Распределение электростатического потенциала в нейтральных атомах и положительных и отрицательных ионах:

a — Li и Li^+ ; b — F и F^-

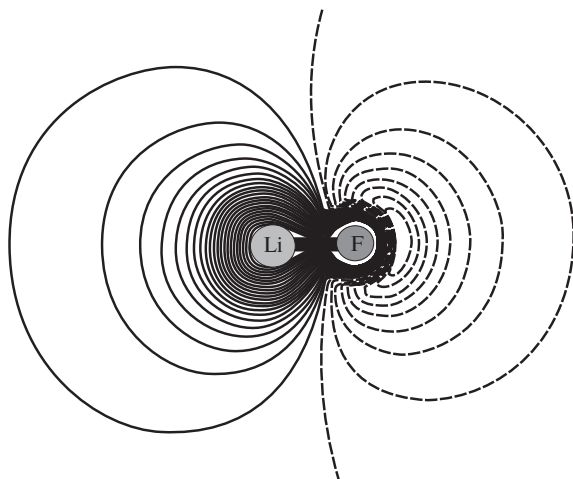


Рис. 4.59. Распределение электростатического потенциала в молекуле LiF. Непрерывными линиями показаны положительные значения МЭП

МЭП молекулы LiF может приближенно рассматриваться как сумма потенциалов ионов Li^+ и F^- . Двумерная карта МЭП (рис. 4.59) показывает, что максимумы МЭП в этой молекуле проявляются лишь на ядрах, причем атом Li полностью погружен в область положительного потенциала. Этот же потенциал доминирует вблизи остова атома F, но на периферии молекулы, вокруг этого атома наблюдается отрицательный МЭП, обусловленный сосредоточенными в этой области неподеленными электронными парами фтора.

Остовы атомов в молекуле бензола также погружены в область положительного МЭП (рис. 4.60, *a*, см. цв. вклейку), однако выше и ниже плоскости этой молекулы имеются хорошо локализованные области отрицательного МЭП, охватывающие молекулярную ось 6-го порядка. Они отражают наличие небольшого отрицательного заряда на атомах углерода в бензоле. Таким образом, МЭМ является чувствительной характеристикой переноса заряда в молекулах и их ансамблях.

Поскольку МЭП в каждой точке \mathbf{r} зависит от распределения ЭП во всем пространстве, эта функция, будучи чувствительной к деталям электронного строения молекулы, слабо зависит от уровня метода расчета. Поэтому расчеты в относительно небольших базисах типа 6–31G** [4.69, 4.70] (и даже полуэмпирические вычисления) и расчеты в широких базисах дают сопоставимые, близкие значения МЭП. Для существенно ионных соединений даже эффективные заряды на атомах помогают получить приближенное распределение МЭП, пригодное для предсказания направления атаки при взаимодействии молекул. Это обстоятельство делает МЭП привлекательным дескриптором реакционной способности больших молекул; в частности, МЭП локализует активные центры молекул и дает информацию об их реакционной и селективной способности в тех случаях, когда электростатическая составляющая энергии межмолекулярных взаимодействий доминирует.

Рассмотрим несколько примеров, иллюстрирующих информацию, которую можно извлечь из МЭП.

1. В молекуле аскорбиновой кислоты наблюдаются глубокие хорошо локализованные отрицательные минимумы МЭП вблизи атомов кислорода, порождаемые их неподеленными электронными парами (рис. 4.60, б, см. цв. вклейку). Они указывают на места электрофильной атаки на ранних стадиях химических реакций с участием этой молекулы.

2. МЭП позволяет достаточно надежно интерпретировать электрофильные и нуклеофильные свойства взаимодействующих химических систем, если один из реагентов заменить точечным зарядом, а второй описывать явно. Энергия взаимодействия в этом случае носит преимущественно электростатический характер и может быть оценена без учета поляризационной составляющей. Случай взаимодействия краун-эфиров с положительными ионами металлов дает иллюстрацию сказанному. Краун-эфиры, органические молекулы, имеющие неплоский макроциклический фрагмент («корону»), образованный чередующимися атомами С и О, обладают различной селективной способностью по отношению к разным положительным ионам, захватывая некоторые из них внутрь полости молекулы. На рис. 4.61 (см. цв. вклейку) показан МЭП в 18-краун-6-эфире (первая цифра указывает число атомов в макроцикле, вторая — сколько из них являются атомами кислорода). Видно, что потенциал внутри полости короны отрицателен и эта область открыта для малых положительных ионов. Влияние введения заместителя на МЭП в краун-эфирах продемонстрировано на рис. 4.62, а и б, на которых приведены распределения МЭП в дибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{28}O_6$ и динитрилдибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{26}N_2O_{10}$. В первой молекуле МЭП характеризуется отрицательной областью внутри полости, имеющей форму двухсторонней открытой воронки. Линии нулевого потенциала разделяют гидрофильные и гидрофобные части молекулы. Положительный однозарядный ион (ион щелочного металла), попав в область воронки, движется перпендикулярно эквипотенциальным поверхностям в центр полости, где потенциал максимально отрицателен (то есть энергия взаимодействия максимальна), и там локализуется, образуя комплекс. В другой молекуле введение электрон-акцепторного заместителя NO_2 в бензольное кольцо приводит к оттоку электронной плотности от макроцикла на периферию молекулы. Из-за этого МЭП в полости макроцикла становится менее отрицательным, и форма его изменяется: теперь он напоминает «закрытую» воронку; роль «крышки» играет поверхность нулевого потенциала. В этом случае образование комплекса с положительным ионом затруднительно, так как активационный барьер значительно выше. Все сказанное качественно, но очень наглядно, объясняет наблюдаемое экспериментально экстракционное поведение этих краун-эфиров.

3. В первой главе мы рассмотрели динамическую модель простейшего живого организма — вируса-сателлита табачной мозаики размером около 20 нм. Этот вирус состоит из остовных молекул РНК и ионов Mg^{2+} , которые находятся внутри белковой оболочки, или капсида (см. рис. 1.12 на цв. вклейке); при расчете вирус был окружен молекулами воды и ионами Cl^- , которые имитировали окружающую среду. Все компоненты вируса несут тот или иной заряд и влияют друг на друга. Интересно проанализи-

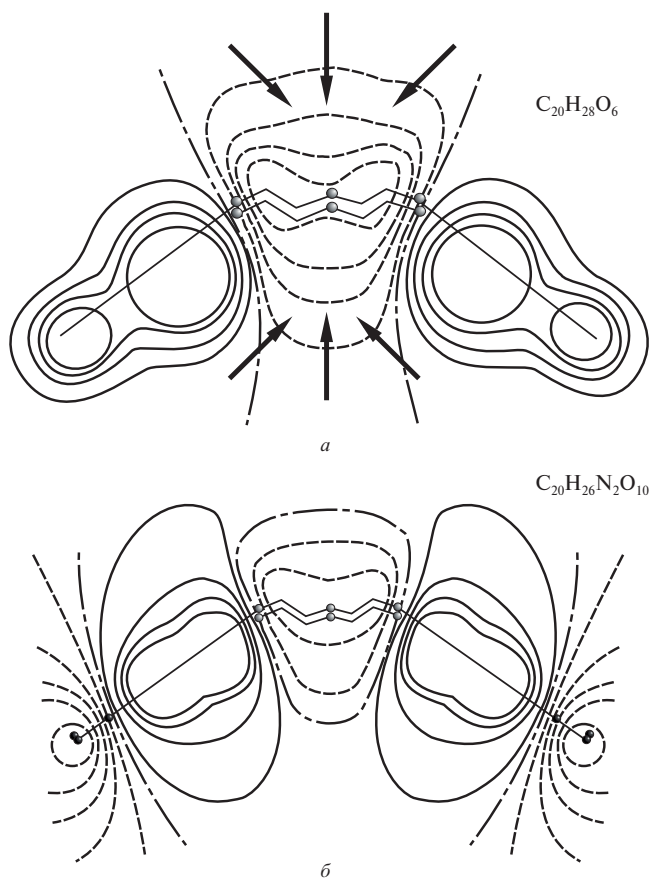


Рис. 4.62. Молекулярный электростатический потенциал краун-эфиров:

a — сечение МЭП в дибензо-18-краун-6 $C_{20}H_{28}O_6$; *б* — сечение МЭП в динитридбензо-18-краун-6 $C_{20}H_{26}N_2O_{10}$. Области отрицательного потенциала обозначены штриховыми линиями, положительного потенциала — сплошными линиями, поверхности нулевого потенциала — штрихпунктирными линиями. Стрелки указывают возможные направления движения положительного иона вглубь макроцикла [4.72]

ровать, какова роль этих компонентов в обеспечении стабильности вируса-сателлита табачной мозаики.

Распределение МЭП внутри вируса и вокруг него, вычисленное по результатам расчета методом молекулярной динамики и усредненное по интервалу времени 13 нс, показано на рис. 4.63 (см. цв. вклейку). Молекулы РНК внутри капсида несут отрицательный заряд; окружающие их положительно заряженные ионы Mg^{2+} компенсируют этот заряд и формируют результирующий положительный МЭП внутри капсида. Из-за ограниченного объема капсида МЭП внутри него достигает значительных положительных значений. Ионы Cl^- в растворе воды вокруг капсида могут двигаться почти свободно: лишь 5 % этих ионов связывается с белковыми молекулами капсида. Это определяют довольно размытый отрица-

тельный МЭП вокруг вируса — при толщине белковой оболочки ~ 30 Å различие в значениях МЭП на внешней и внутренней сторонах капсида составляет около 1,5 В. Значит в капсиде существует электрическое поле с напряженностью ~ 5 мВ/см.

Таким образом, стабильность обеспечивается всеми компонентами вируса: отрицательно заряженными молекулами РНК, ионами Mg^{2+} и Cl^- внутри и вне капсида и молекулами воды. Система в целом может быть нейтральной лишь в растворе, иначе электростатические взаимодействия ее разрушат, как это имеет место при разделении РНК-остова и капсида (см. разд. 1.3).

Насколько хорошо электростатический потенциал, рассчитанный квантово-химически, передает распределение заряда по молекуле? Это можно проверить, сравнив теоретическое распределение МЭП с вычисленным из данных прецизионного рентгенодифракционного метода. Электронная плотность молекулярного кристалла восстанавливается из рентгенодифракционного эксперимента с помощью мультипольной структурной модели. Используя параметры единственной молекулы («удаляя» молекулу из кристалла), можно вычислить МЭП, который, хотя и несет на себе искажения, вызванные кристаллическим окружением, но при отсутствии сильных водородных связей достаточно точен. На рис. 4.64 (см. цв. вклейку) изображены трехмерные распределения МЭП в молекуле глицин-*L*-треонина, одно из которых рассчитано теоретически, а другое — восстановлено из данных рентгенодифракционного эксперимента ($T = 100$ К) на монокристалле дигидрата глицин-*L*-треонина $C_6H_{12}N_2O_4 \cdot 2H_2O$. Обе картины МЭП весьма близки. Они согласованно показывают, что основная область отрицательного заряда в молекуле глицин-*L*-треонина связана с атомом О4 карбоксильной группы. Вытянутость области отрицательного МЭП отражает наличие у этого атома неподеленных электронных пар. Можно резюмировать, что расчет надежно передает особенности МЭП.

Электростатический потенциал, рассчитанный для небольших молекул, используется также для определения атомных зарядов при исследовании взаимодействий макромолекул методами молекулярной механики [4.75]. Для этой цели МЭП за пределами молекулы (на расстоянии, превышающем удвоенные ван-дер-ваальсовы радиусы соответствующих атомов) аппроксимируется потенциалом, созданным набором точечных атомов, расположенных в узлах выбранной сетки. Число точек составляет несколько сотен на атом; сумма атомных зарядов должна равняться полному заряду молекулы. Определение значений атомных зарядов из МЭП всегда неоднозначно, поскольку один и тот же МЭП может быть воспроизведен разными наборами точечных зарядов. Обычно задаются некоторыми дополнительными условиями, например, требованием воспроизведения дипольного момента молекулы. Предложено несколько схем в попытках придать получаемым зарядам большую физическую обоснованность. Наиболее популярные из них — схема определения МЭП-зарядов Беслера—Мерца—Коллмана [4.76, 4.77] и схемы CHelp/CHelpG (Charges from Electrostatic Potential, Grid Method) [4.78, 4.79].

Недостатком этой модели является тот факт, что зависимость электростатического потенциала атома, в котором ядро окружено облаком

электронов, от расстояния до ядра (см. рис. 4.58) заметно отличается от зависимостей $\pm q/r$, присущих точечным зарядам. В частности, точечные отрицательные заряды не воспроизводят отрицательные минимумы МЭП на периферии молекул, а дают здесь неверное монотонное изменение отрицательного потенциала. Далее, отметим, что атомные заряды, получаемые из потенциала, являются конформационно-зависимыми. Например, атомы водорода метильной группы в метаноле в разных конформациях неэквивалентны, и их следует характеризовать, по крайней мере, двумя разными значениями. Соответственно, конформерам будут отвечать разные МЭП-заряды. Однако метильная группа свободно вращается, и различить атомы Н невозможно. Чтобы устранить эту проблему, необходимо использовать некоторые дополнительные ограничения, например, провести усреднение, выполнив подгонку зарядов для всех конформаций одновременно.

Электростатический потенциал является наблюдаемой величиной, измеряемой с помощью дифракции электронов и рентгеновских лучей. Поэтому атомные заряды, получаемые из МЭП, можно отнести к зарядам III класса.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какова роль фаз атомных орбиталей при образовании МО?
2. Что такое конструктивная и деструктивная интерференция атомных орбиталей? Приведите примеры.
3. В чем состоит приближение МО ЛКАО?
4. Охарактеризуйте основные представления орбитальной картины химической связи.
5. Почему условие одинаковой симметрии взаимодействующих АО является необходимым для образования химической связи? Поясните ответ рисунками.
6. Как молекулярные орбитали классифицируют по их свойствам симметрии?
7. Какой из молекулярных ионов (радикалов) имеет большую по сравнению с соответствующей электронейтральной молекулой энергию диссоциации: а) N_2^+ , N_2^- ; б) O_2^+ , O_2^- ; в) F_2^+ , F_2^- ; г) B_2^+ , B_2^- ? Обоснуйте ответ.
8. В чем состоит анализ заселенностей орбиталей по Малликену?
9. Охарактеризуйте представление о зарядах и порядках связей, используемое при орбитальном описании химической связи.
10. Опишите основные черты химической связи в двухатомных молекулах.
11. Опишите электронные конфигурации двухатомных молекул.
12. Что такое деформационная электронная плотность?
13. Какие особенности пространственного распределения электронной плотности характерны для ковалентной связи?
14. Какие особенности пространственного распределения электронной плотности характерны для ионной связи?
15. В чем суть квантово-топологической теории химической связи?
16. Какие параметры критических точек электронной плотности вы знаете?
17. Как параметры критических точек электронной плотности характеризуют химическую связь?
18. Какой тип критической точки электронной плотности в межъядерном пространстве характерен для химической связи?
19. Как лапласиан электронной плотности характеризует химическую связь?

20. Какой знак лапласиана электронной плотности характерен для критической точки электронной плотности, отвечающей ковалентной связи?
21. Какой знак лапласиана электронной плотности характерен для критической точки электронной плотности, отвечающей ионной связи?
22. Охарактеризуйте электростатический аспект описания химической связи.
23. Сформулируйте теорему Гельмана—Фейнмана. Как эта теорема помогает описать химическую связь?
24. Охарактеризуйте энергетический аспект описания химической связи.
25. Сформулируйте теорему вириала. Как эта теорема помогает описать химическую связь?
26. Перечислите основные принципы локализации орбиталей.
27. Дайте орбитальное обоснование модели отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи.
28. Дайте обоснование модели отталкивания валентных электронных пар Гиллеспи с помощью квантово-топологической теории химической связи.
29. Как модель отталкивания валентных электронных пар объясняет строение молекул?
30. Сформулируйте основные положения теории кристаллического поля.
31. Что такое параметр расщепления в теории кристаллического поля?
32. Каков критерий устойчивости координационного соединения в теории кристаллического поля?
33. Когда можно говорить о сильном и слабом полях лигандов?
34. Охарактеризуйте высокоспиновые и низкоспиновые комплексы.
35. Сформулируйте основные положения теории поля лигандов.
36. Нарисуйте связывающие МО, представляющие собой линейные комбинации d -АО атома-комплексобразователя и σ -МО лигандов в октаэдрическом комплексе.
37. В чем состоит эффект Яна—Теллера?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [4.1] *Cortes-Guzman F., Bader R.F.W.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. Vol. 249. P. 633.
- [4.2] *Spackman M.A., Maslen E.N.* // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. P. 220.
- [4.3] *Etschmann B.* Physical and chemical properties from promolecular and experimentally measured one-electron densities. Ph. D. Thesis. The University of Western Australia, 1998. 197 p.
- [4.4] *Hirshfeld F.L., Rzotkiewicz S.* // *Mol. Phys.* 1974. Vol. 27. P. 1319.
- [4.5] *Гельман Х.* Квантовая химия. М.: ОНТИ, 1937. 546 с.
- [4.6] *Feynman R.* // *Phys. Rev.* 1939. Vol. 56. P. 340.
- [4.7] *Слэтер Дж.* Электронная структура молекул. М: Мир, 1965. 587 с.
- [4.8] *Бейдер Р.* Атомы в молекулах — квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
- [4.9] *Bader R.F.W., Hernandez-Trujillo J., Cortes-Guzman F.* // *J. Comput. Chem.* 2007. Vol. 28. P. 4.
- [4.10] *Hernandez-Trujillo J., Bader R.F.W.* // *J. Phys. Chem.* 2000. Vol. A104. P. 1779.
- [4.11] *Frenking G., Loschen C., Krapp A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 2007. Vol. 28. P. 117.
- [4.12] *Bader R.F.W.* An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules. Toronto: Clarke, Irwin & Co. Ltd, 1970. 270 p.

- [4.13] *Майер И.* Избранные главы квантовой химии. М.: Бином, 2006. 384 с.
- [4.14] *Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F.* // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 899.
- [4.15] *Goodman L., Sauers R.R.* // J. Comput. Chem. 2007. Vol. 28. P. 269.
- [4.16] *Hirshfeld F.* // Theor. Chim. Acta. 1977. Vol. 44. P. 129.
- [4.17] *Popelier P.L.A.* Molecular atoms. A theory for the 00's. Dept. of Chemistry. University of Manchester, Manchester, 2000.
- [4.18] *Bader R.F.W., Carroll M.T., Cheeseman J.R., Chang Ch.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. Vol. 109. P. 7968.
- [4.19] *Tang T.A., Bader R.F.W., MacDougall P.J.* // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. P. 2047.
- [4.20] *Bader R.F.W., Nguen-Dang T.T., Tal Y.* // Rep. Prog. Phys. 1981. Vol. 44. P. 893.
- [4.21] *Keith T.A., Bader R.F.W., Aray Y.* // Intern. J. Quant. Chem. 1996. Vol. 57. P. 183.
- [4.22] *Biegler-Koenig F., Schoenbohm J.* // J. Comput. Chem. 2002. Vol. 23. P. 1479.
- [4.23] *Cremer D., Kraka E.* // Croat. Chem. Acta. 1984. Vol. 57. P. 1259.
- [4.24] *Cioslowski J., Mixon S.T.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113. P. 4142.
- [4.25] *Howard S.T., Lamarche O.* // J. Phys. Org. Chem. 2003. Vol. 16. P. 133.
- [4.26] *Tsirelson V.G., Bartashevich E.V., Stash A.I., Potemkin V.A.* // Acta Crystallogr. 2007. Vol. B63. P. 142.
- [4.27] *Bader R.F.W., MacDougall P.J., Lau C.D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106. P. 1594.
- [4.28] *Espinosa A., Alkorta L., Elguero J., Molins E.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 5529.
- [4.29] *Marabello D., Bianchi R., Gervasio G., Cargnoni F.* // Acta Crystallogr. 2004. Vol. A60. P. 494.
- [4.30] *Berlin T.* // J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 208.
- [4.31] *Koga T., Nakatsnji H., Yonezawa T.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. P. 7522.
- [4.32] *Spackman M.A., Maslen E.N.* // Acta Crystallogr. 1985. Vol. A41. P. 347.
- [4.33] *Schwarz W.H.E., Lin H.L., Irle S., Niu J.E.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1992. Vol. 255. P. 435.
- [4.34] *Ayers P.W., Parr R.G., Nagy A.* // Intern. J. Quant. Chem. 2002. Vol. 90. C. 309.
- [4.35] *Руденберг К.* Физическая природа химической связи. М.: Мир, 1964. 159 с.
- [4.36] *Bader R.F.W., Preston H.J.T.* // Intern. J. Quant. Chem. 1969. Vol. 3. P. 327.
- [4.37] *Гиллеспи Р., Харгиттау И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
- [4.38] *Gillespie R.J.* // Coord. Chem. Rev. 2000. Vol. 197. P. 51.
- [4.39] *Gillespie R.J., Matta C.F.* // Chem. Educ. 2001. Vol. 2. P. 73.
- [4.40] *Gillespie R.J., Robinson E.A.* // Chem. Soc. Rev. 2005. Vol. 34. P. 396.
- [4.41] *Bader R.F.W., Johnson S., Tang T.-H., Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 15398.
- [4.42] *Becke A.D., Edgecombe K.E.* // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92. P. 5397.
- [4.43] *Lennard-Jones J.* Proc. R. Soc. (London). 1949. Vol. A198. P. 14.
- [4.44] *Lennard-Jones J., Pople J.A.* Proc. R. Soc. (London). 1950. Vol. A202. P. 166.
- [4.45] *Lennard-Jones J.* // Adv. Sci. (London). 1954. Vol. 11. P. 136.
- [4.46] *Gillespie R.J., Bayles D., Platts J. et al.* // J. Phys. Chem. 1998. Vol. A102. P. 3407.

- [4.47] Savin A. // J. Chem. Sci. 2005. Vol. 117. P. 473.
- [4.48] Chesnut D.B. // Heteroatom Chemistry. 2000. Vol. 11. P. 341.
- [4.49] Gillespie R.J., Robinson E.A. // J. Comput. Chem. 2007. Vol. 28. P. 87.
- [4.50] Fuster F., Sevin A., Silvi B. // J. Phys. Chem. 2000. Vol. A104. P. 852.
- [4.51] Берсукер И.Б. Эффект Яна—Теллера и вибронные взаимодействия в химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
- [4.52] Bersuker I.B. // Chem. Rev. 2001. Vol. 101. P. 1067.
- [4.53] Meister J., Schwarz W.H.E. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 8245.
- [4.54] Matta C.F., Bader R.F.W. // J. Phys. Chem. 2006. Vol. A110. P. 6365.
- [4.55] Cramer C.J. Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: John Wiley & Sons. 2002, 542 p.
- [4.56] Bickelhaupt F.M., Van Eikema Hommes N.J.R., Fonseca Guerra C., Baerends E.J. // Organometallics. 1996. Vol. 15. P. 2923.
- [4.57] Guerra C.F., Handgraaf J.-W., Baerends E.J., Bickelhaupt F. // J. Comput. Chem. 2003. Vol. 25. P. 189.
- [4.58] Storer J.W., Giesen D.J., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Comput. Aided Mol. Des. 1995. Vol. 9. P. 87.
- [4.59] Bader R.F.W., Matta C.F. // J. Phys. Chem. 2004. Vol. A108. P. 8385.
- [4.60] Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993. 262 с.
- [4.61] Tsirelson V.G., Ozerov R.P. Electron density and bonding in crystals. Bristol and Philadelphia: Inst. of Physics Publ., 1996. 517 p.
- [4.62] Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 683 с.
- [4.63] Matta C.F., Gillespie R.J.J. // J. Chem. Educ. 2002. Vol. 79, 1141.
- [4.64] Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
- [4.65] Robinson F.N.H. // Bell System Techn. Journ. 1967. P. 913.
- [4.66] Weinstein H., Politzer P., Srebrenik S. // Theor. Chim. Acta. 1975. Vol. 38. P. 159.
- [4.67] Sen K.D., Politzer P. // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 4370.
- [4.68] Tsirelson V., Avilov A., Lepeshov G. et al // J. Phys. Chem. 2001. Vol. B105. P. 5068.
- [4.69] Gadre S.R., Kulkarni S.A., Suresh S.H., Shrivastava I.H. // Chem. Phys. Letters. 1994. Vol. 239. P. 273.
- [4.70] Kulkarni S.A. // Chem. Phys. Letters. 1994. Vol. 254. P. 268.
- [4.71] Limaye A.C., Gadre S.R. // Current Science. 2001. Vol. 80, P. 1296.
- [4.72] Глебов А.С. Автореферат канд. дисс. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 1990.
- [4.73] Freddolino P.L., Arkhipov A.S., Larson S.B. et al // Structure. 2006. Vol. 14. P. 437.
- [4.74] Dittrich B., Flaig R., Koritsanszky T. et al // Chem. Eur. J. 2000. Vol. 6. P. 2582.
- [4.75] Williams D.E. // Rev. Comput. Chem. 1991. Vol. 2. P. 219.
- [4.76] Singh U.C., Kollman P.A. // J. Comput. Chem. 1984. Vol. 5. P. 129.
- [4.77] Besler B.H., Merz K.M., Jr, Kollman P.A. // J. Comput. Chem. 1990. Vol. 11. P. 431.
- [4.78] Chirlian L.E., Francl M.M. // J. Comput. Chem. 1987. Vol. 8. P. 894.
- [4.79] Breneman C.M., Wiberg K.B. // J. Comput. Chem. 1990. Vol. 11. P. 361.
- [4.80] Bader R.F.W., Essen H. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. P. 1943.

ГЛАВА

НЕВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Невалентные взаимодействия определяют существование и свойства молекулярных систем в газовой и жидкой фазах и молекулярных твердых тел: равновесную геометрию, механизм столкновений молекул, некоторые стадии химических реакций, термодинамические и кинетические характеристики, энергию сцепления, фононные спектры и др. Рассмотрим методы квантовой химии, используемые при описании структуры и взаимодействий в молекулярных системах.

Ансамбль молекул при заданных условиях среды (давлении, объеме и температуре) представляет собой равновесный набор конформеров, и для его полного описания необходимо применение методов статистической механики и термодинамики. Исходной информацией для применения этих методов являются структурные характеристики ансамблей в точках минимума на поверхности потенциальной энергии, установление которых является задачей квантовой химии. В гл. 1 мы видели, что полностью поведение молекулярных ансамблей не удастся описать, оставаясь в рамках классических представлений, поскольку взаимодействие молекул происходит по законам квантовой механики. Поэтому именно квантовая химия применяется для количественного описания взаимодействия молекул и для моделирования потенциалов взаимодействия, используемых в методах механической модели молекулы и молекулярной динамики.

Невалентные взаимодействия между неполярными молекулами обусловлены слабыми дальнедействующими силами. Наименее устойчивы системы атомов инертных газов, существующие при низких температурах: энергия диссоциации комплексов He-Ne , He-Ar и Ne-Ar равна 0,041, 0,057 и 0,134 ккал/моль соответственно [5.1]. Энергии диссоциации димеров неполярных молекул, таких как $(\text{N}_2)_2$, $(\text{CH}_4)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$, $(\text{C}_3\text{H}_8)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, составляют 0,5—2,5 ккал/моль; это, по крайней мере, на порядок меньше, чем энергии внутримолекулярных связей. Напомним, что уравнение Ван-дер-Ваальса, описывающее состояние реального газа, содержит константу, учитывающую притяжение молекул. Поэтому силы притяжения между нейтральными атомами и молекулами на расстояниях, превышающих 4—5 Å, называют *ван-дер-ваальсовыми*.

Полярные молекулы образуют более устойчивые системы, энергия диссоциации которых уже сравнима с энергией химической связи. Например, энергия диссоциации комплексов $\text{NH}_3\cdot\text{C}_4\text{O}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{OON}$),

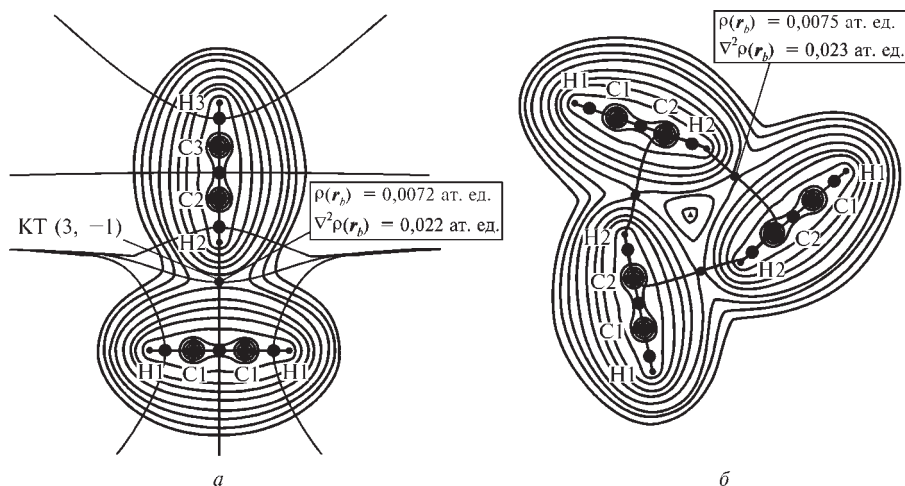


Рис. 5.1. Распределение электронной плотности в пространственных равновесных структурах димера (а) и тримера (б) ацетилена. Воспроизводится с разрешения из [5.3]. Copyright 1996 American Chemical Society

NH_2 , CH_3) равна 20–40 ккал/моль, а энергия отрыва иона в ион-молекулярных комплексах типа $\text{Y}\cdot\text{C}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ составляет 122,6 ($\text{Y} = \text{Ca}^{2+}$), 179,9 ($\text{Y} = \text{Mg}^{2+}$) и 259,9 ($\text{Y} = \text{Be}^{2+}$) ккал/моль соответственно [5.2].

В газовой и жидкой фазах существуют комплексы из трех и большего числа молекул (тримеры, тетрамеры, пентамеры и т. д.), например, $(\text{HF})_3$, $(\text{HF})_6$, $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{NH}_3)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_2)_3$, для которых циклическая структура, как правило, более устойчива, чем цепочечная (рис. 5.1). Для таких систем полная энергия взаимодействия неаддитивна, она отличается от суммы парных взаимодействий молекул.

Информацию о межмолекулярных взаимодействиях получают из экспериментов по рассеянию атомных и молекулярных пучков, измерений теплофизических свойств жидкостей и газов, измерений энергий сублимации, фононных спектров и упругих характеристик кристаллов, спектроскопических измерений колебательно-вращательных спектров, времен спиновой и спиново-решеточной релаксации [5.4–5.6], но все эти методы дают лишь косвенную информацию и не позволяют установить природу взаимодействий, что является задачей квантовой химии.

Ограничимся рассмотрением невалентных взаимодействий в молекулярных системах в газовой фазе. Существуют два неэмпирических подхода к квантово-химическому описанию таких взаимодействий. Первый из них состоит в вариационном расчете комплекса из нескольких молекул как единой системы — «супермолекулы», второй использует теорию возмущений, рассматривая межмолекулярное взаимодействие как малое возмущение молекул, являющихся частью некоторой системы [5.7–5.9]. Разрабатывают также различные полуэмпирические модификации этих подходов, среди которых наиболее известно атом-атомное приближение [5.10].

5.1. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

5.1.1. Метод супермолекулы

Вариационный расчет супермолекулы — совокупности молекул, входящих в систему, — ничем принципиально не отличается от расчета отдельных молекул. Его спецификой является лишь тот факт, что молекулы в системе разделены расстояниями $R \geq 3 \text{ \AA}$ и электронная плотность в межмолекулярном пространстве довольно мала и почти однородна. Кроме того, при таких расстояниях соотношение различных вкладов в энергию системы таково, что основной вклад во взаимодействие определяется электростатической и корреляцией электронов; результирующие силы известны как силы Ван-дер-Ваальса. Оба обстоятельства требуют для описания расширенный базис с хорошо подобранными функциями и учет эффекта корреляции электронов. Из-за малости и почти однородности ЭП в межмолекулярном пространстве, а также ограниченной точности корреляционных функционалов, стандартные методы основанные на теории функционала плотности (ТФП) оказались непригодными для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий с доминирующим вкладом корреляции электронов [5.11]. Поэтому разработано несколько версий методов ТФП, включающих нелокальные обменно-корреляционные функционалы, которые содержат член, специально калиброванный для описания дальнодействующих сил [5.12—5.15]. Тем не менее, исследование эффектов межмолекулярного взаимодействия с помощью методов типа метода связанных кластеров и с использованием широких базисных наборов является предпочтительным.

Структура супермолекулы обычно имеет те же элементы, что и обычный молекулярный граф: в ней можно выделить линии связи, соединяющие атомы в разных молекулах и проходящие через критические точки (КТ) типа $(3, -1)$ в электронной плотности, а также кольцевые и клеточные КТ в межмолекулярном пространстве, причем полный набор критических точек подчиняется правилу Пуанкаре—Хопфа (см. подразд. 4.3.2).

Рассмотрим характерные особенности распределения электронной плотности в супермолекулах димеров бензола с Т-образной, параллельно-смещенной и сэндвичеобразной структурой (рис. 5.2, см. цв. вклейку). В газовой фазе первые два типа димеров отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии (структура с параллельно-смещенными молекулами более устойчива), а сэндвич — переходному состоянию между ними. Принято считать, что параллельно-смещенная и сэндвичеобразная структуры образуются за счет *стекинг-взаимодействий* — невалентных взаимодействий между выложенными в стопку молекулами. Эти взаимодействия реализуются между π -системами ароматических колец и имеют ван-дер-ваальсову природу. Такие взаимодействия, наряду с водородной связью, играют важнейшую роль в формировании структуры биомолекул, в частности, двойной спирали ДНК. На рис. 5.2 приведена картина межмолекулярных линий связи и критических точек разных типов в трех указан-

ных супермолекулах. Как мы видим, стекнинг-взаимодействия действительно проявляются в виде линий связи ЭП в параллельно-смещенной и сэндвичеобразной структурах, причем их число зависит от взаимного расположения мономеров в системе [5.16—5.18]. Наиболее энергетически стабильной системе соответствует наибольшая энергия межмолекулярного взаимодействия. Необходимо подчеркнуть низкие значения ЭП и лапласиана ЭП в КТ межмолекулярных связей, равные $\rho(\mathbf{r}_b) \sim 0,0035$ ат. ед. и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) \sim 0,009$ ат. ед. соответственно.

Димер ацетилена, отвечающий глобальному минимуму ППЭ (см. рис. 5.1, а), представляет собой пример так называемой «конфликтной» системы, которые встречаются при расчетах в газовой фазе молекулярных систем с фиксированной геометрией. Линия связи в этом димере соединяет атом Н одной молекулы с критической точкой (3, -1) на связи $\text{C}\equiv\text{C}$ другой, причем распределение ЭП вокруг межмолекулярной КТ связи почти однородно. Поскольку минимум ППЭ неглубок, бесконечно малое смещение атомов С от их фиксированных положений приводит к тому, что линия межмолекулярной связи смещается к более близкому соседнему атому. Такая энергетическая и топологическая нестабильность заставляет систему совершать колебания между двумя устойчивыми состояниями. На деле это означает, что молекулярные системы типа димера ацетилена существуют лишь как динамические системы.

В случае, когда взаимодействие происходит между разными молекулами или между молекулами, имеющими неподделенные электронные

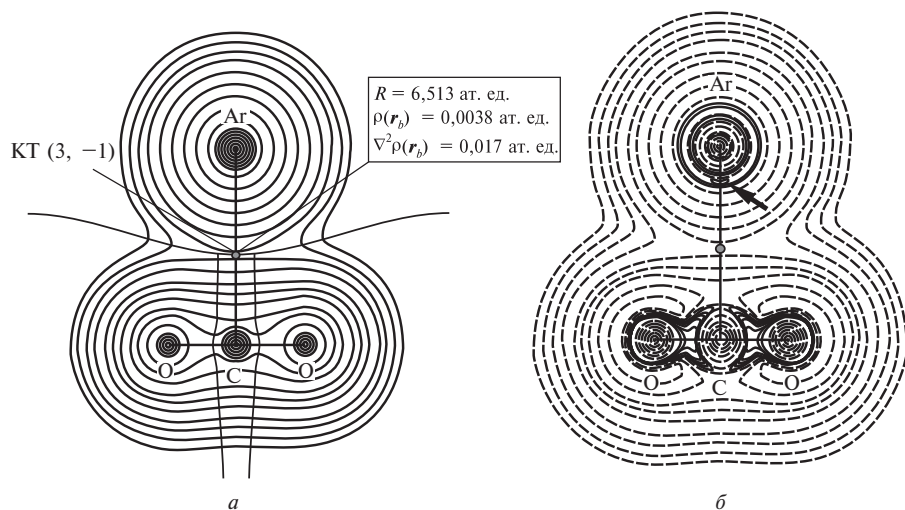


Рис. 5.3. Распределения электронной плотности (а) и лапласиана ЭП (б) равновесной системы Ag-CO_2 [расчет методом MP2/TZ2P+G(df)]. Стрелка указывает область локальной концентрации заряда в валентной оболочке атома Ag . Изолинии проведены с интервалом $(2, 4, 8) \cdot 10^n$ ат. ед. ($n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$); на карте лапласиана ЭП отрицательные значения функции, показанные непрерывными линиями, отвечают концентрации электронов. Воспроизводится с разрешения из [5.19]. Copyright 1998 American Chemical Society

пары, в электронном распределении наблюдаются интересные особенности. Рассмотрим равновесную систему $\text{Ag}\cdots\text{CO}_2$, распределение ЭП и лапласиана ЭП которой показано на рис. 5.3. Энергия взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{CO}_2$ равна 0,68 ккал/моль. На линии $\text{Ag}\cdots\text{C}$ в электронной плотности имеется критическая точка (3, -1), параметры которой весьма близки к характеристикам аналогичной точки, отвечающей стекинг-взаимодействиям в димере бензола [5.3, 5.19]. Таким образом, можно заключить, что линия, соединяющая ядра атомов Ag и C, является линией связи. Кроме того, в валентной оболочке атома Ag наблюдаются области концентрации и деконцентрации заряда, которые различаются в максимальном и минимальном значениях $\nabla^2\rho$ на 0,03 ат. ед. Максимум локальной концентрации заряда лежит на линии связи $\text{Ag}\cdots\text{C}$ и направлен на область деконцентрации заряда в валентной оболочке атома C в молекуле CO_2 ; такое расположение взаимно дополнительных элементов электронной структуры благоприятствует связыванию в димере AgCO_2 .

Похожая картина связывания наблюдается в димере $(\text{Cl}_2)_2$ (рис. 5.4): область концентрации электронов, обусловленная неподделенными электронными парами одного мономера, «смотрит» на область деконцентрации электронов за ядром на продолжении линии внутримолекулярной связи в другом мономере. Расстояние, разделяющее молекулы в димере,

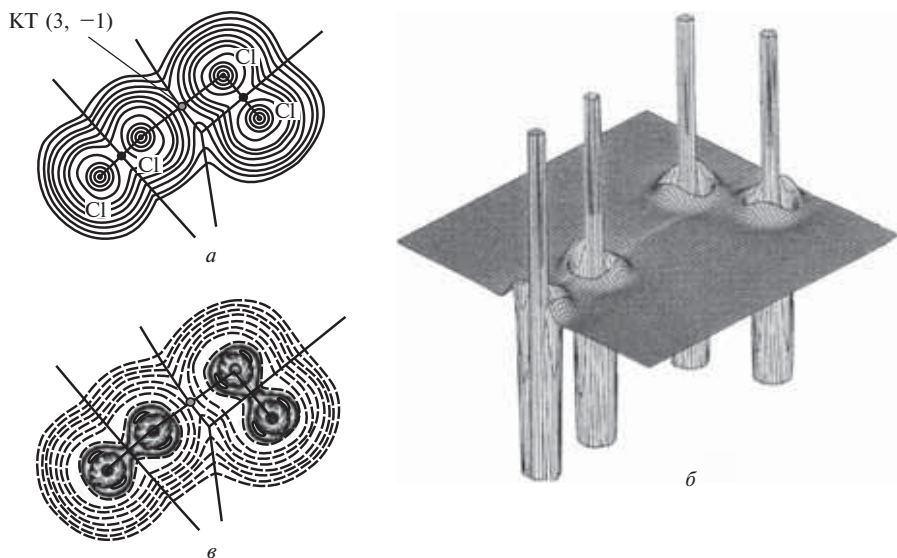
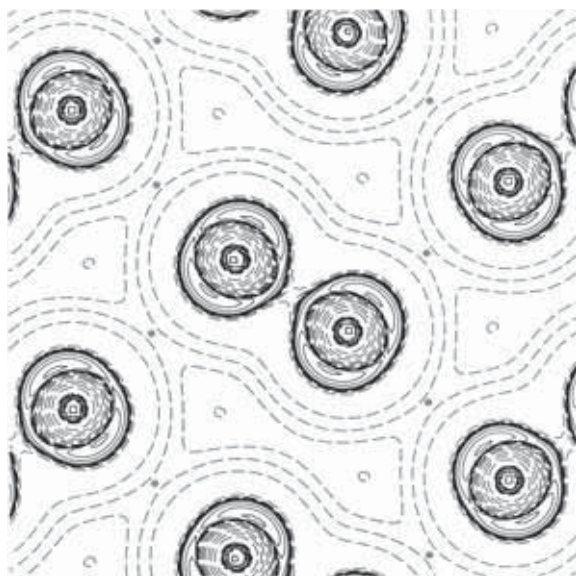
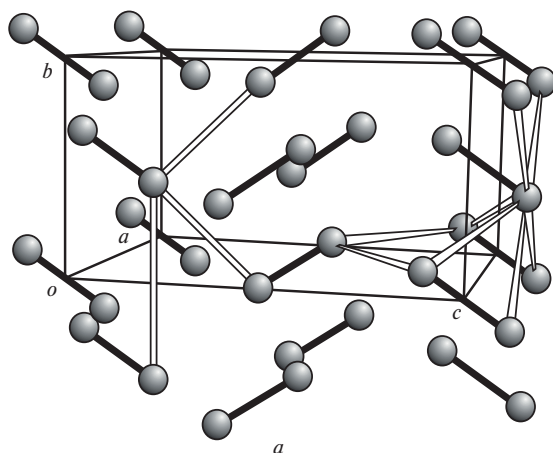


Рис. 5.4. Распределение электронной плотности (а) и трехмерное (б) и двумерное (в) изображения распределения лапласиана электронной плотности в молекулярном димере $(\text{Cl}_2)_2$ [расчет методом MP2//6-311++G(2d)]. Показаны также границы атомных бассейнов и межмолекулярная критическая точка (3, -1). Изолинии проведены с интервалом $(2, 4, 8) \cdot 10^n$ ат. ед. ($n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$); на карте лапласиана ЭП отрицательные значения функции показаны непрерывными линиями [5.20]



б

Рис. 5.5. Структура кристалла Cl_2 (а) и распределение лапласиана электронной плотности в слое молекул (б), полученное методом ХФ//6-21G*. Показаны также положения межмолекулярных критических точек (3, -1). Изолинии проведены с интервалом $(2, 4, 8) \cdot 10^n$ ат. ед. ($n = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$); отрицательные значения лапласиана ЭП показаны непрерывными линиями [5.20]

составляет $R_{\text{Cl} \cdots \text{Cl}} = 3,368 \text{ \AA}$, параметры КТ межмолекулярной связи: $\rho(\mathbf{r}_b) = 0,0067$ ат. ед., $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_b) = +0,0296$ ат. ед., а энергия межмолекулярного взаимодействия равна 1,61 ккал/моль. Важно также отметить следующий обнаруживающийся факт: свободный димер $(\text{Cl}_2)_2$ весьма близок по строению к аналогичному фрагменту структуры в молекулярном кристалле Cl_2 (рис. 5.5). Молекулы Cl_2 образуют в ромбической элементар-

ной ячейке этого кристалла слои, параллельные плоскости bc , причем кратчайшее расстояние между соседними молекулами в плоскости равно $3,284 \text{ \AA}$, а взаимная ориентация молекул в слое такая же, как и в димере. Сравнивая рис. 5.4 и рис. 5.5, нетрудно убедиться в том, что пространственная организация областей повышенной и пониженной концентрации электронов в димере и кристалле, отражающаяся в лапласиане ЭП, одинакова, а параметры межмолекулярной связи в кристалле — $\rho(\mathbf{r}_b) = 0,0092$ ат. ед. и $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) = +0,0434$ ат. ед. — имеют одинаковый порядок с таковыми в димере. К этому необходимо добавить, что угол $\text{Cl}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ в димере, составляющий $176,4^\circ$, близок к аналогичному углу в кристалле ($170,4^\circ$). Прецизионный рентгеноструктурный анализ дает экспериментальное подтверждение изложенным фактам [5.20].

Картину межмолекулярного связывания, при котором локальная область электронной концентрации выступает как нуклеофил, а область локальной деконцентрации электронов ведет себя как электрофил, можно истолковать как признаки одного из механизмов молекулярного распознавания. Эти механизмы очень важны в супрамолекулярной химии и биохимии. Кроме того, они зачастую определяют трехмерную архитектуру органических и элемент-органических кристаллов [5.18, 5.21, 5.22]. Подчеркнем деталь, важную для молекулярного дизайна новых соединений: в системах с таким характером межмолекулярного взаимодействия можно приблизительно оценить структуру кристалла, зная строение молекулярного димера, при условии, что последний обладает конформационной жесткостью.

Отметим, что притяжение неподеленных электронных пар одной молекулы в кристалле Cl_2 к ядрам ближайших атомов в соседних молекулах в слое увеличено в силу специфики электронного распределения в валентных электронных оболочках (см. рис. 5.4 и 5.5). Это объясняет наличие укороченного межмолекулярного контакта $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, намного меньшего, чем удвоенный ван-дер-ваальсов радиус атома хлора $2R_{\text{вдв}} = 3,6 \text{ \AA}$. Такая особенность проявляется как в димере $(\text{Cl}_2)_2$, так и в молекулярном кристалле хлора и, следовательно, имеет общий характер.

В молекулярных кристаллах случаи, когда кратчайшие расстояния между соседними молекулами меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов контактирующих атомов, встречаются нередко. Невалентные взаимодействия такого рода часто называют «специфическими» [5.23], поскольку классическая структурная химия не находит им объяснения. В то же время, в рамках квантово-топологической теории такое объяснение получается естественным образом.

Мы видим, что во всех рассмотренных комплексах параметры КТ межмолекулярных связей близки по величине. Анализ показывает, что их типичные значения для ван-дер-ваальсовых связей следующие (в ат. ед.): $\rho(\mathbf{r}_b) = 0,003\text{—}0,010$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_b) = 0,01\text{—}0,04$, $e(\mathbf{r}_b) \sim 0,001$; $|v(\mathbf{r}_b)|/g(\mathbf{r}_b) < 1$, $g(\mathbf{r}_b)/\rho(\mathbf{r}_b) > 1$. Таким образом, молекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия относятся к I-й группе взаимодействий, согласно классификации, представленной в гл. 4.

Важно подчеркнуть следующее. Механизм ван-дер-ваальсовых взаимодействий ничем не отличается от механизма, определяющего образо-

вание молекул. Мы подробно рассмотрели его в подразд. 4.1.3, где проанализировали процесс образования молекулы Ar_2 . На расстояниях $R > 4 \text{ \AA}$ пара атомов Ar слабо связана и полная энергия системы отрицательна (см. рис. 4.2, *a*). В то же время на каждое ядро в этой системе действует сила Гельмана—Фейнмана (4.4), а на электроны — сила Эренфеста (см. разд. 4.4.), то есть система нестабильна. При $R > 4\text{--}5 \text{ \AA}$ соотношение этих сил таково, что взаимодействие в значительной мере определяется корреляцией электронов. Действие результирующих сил, сил Ван-дер-Ваальса, проявляется в виде поляризации атомных электронных облаков. Другими словами, на каждом из атомов индуцируется дипольный момент, и центры тяжести атомных электронных облаков смещаются друг к другу, образуя соединяющий ядра мостик ЭП [5.24] (см. рис. 4.1). Это и приводит к тому, что действующие на ядра силы Гельмана—Фейнмана будут притягивающими вплоть до сближения ядер на равновесное расстояние R_e .

Из теоремы вириала (4.19) следует, что, поскольку при больших расстояниях сила Гельмана—Фейнмана в системе Ar_2 отрицательна и стремится «сдвинуть» ядра по направлению друг к другу, то при уменьшении R кинетическая энергия системы должна уменьшаться, а потенциальная — увеличиваться по абсолютной величине по сравнению с соответствующими энергиями суперпозиции невзаимодействующих атомов. При этом уменьшение кинетической энергии доминирует. Чтобы вклад электронов в междерной области в притягивающие силы превышал при $R > R_e$ силу отталкивания ядер, между ядрами, должны аккумулироваться электроны. Соответственно потенциальная энергия в этой области понижается. Согласно теореме вириала потенциальная энергия вносит наибольший стабилизирующий вклад в понижение общей энергии в тех областях, где сконцентрированы электроны.

Таким образом, механизм связывания в ван-дер-ваальсовых системах таков же, как и в валентно связанных молекулах. Имеются, однако, два важных количественных отличия. Во-первых, глубина равновесного минимума на ППЭ в ван-дер-ваальсовых комплексах в ~ 100 раз (в комплексах благородных газов — в ~ 1000 раз) меньше чем в обычных молекулах. Во-вторых, электронная плотность в КТ межмолекулярных связей гораздо ниже, чем в КТ валентных связей.

Энергия межмолекулярного взаимодействия молекул A, B, C, \dots , составляющих комплекс $ABC \dots$, равна

$$E_{\text{межмол}} = E_{ABC\dots} - (E_A + E_B + E_C + \dots). \quad (5.1)$$

$E_{\text{межмол}}$ — маленькая величина, равная $\sim 1\%$ от полной энергии системы, и для ее расчета необходимо очень точно вычислять энергию каждого компонента. По той же причине, что и в случае расчета энергии диссоциации молекул, здесь необходим учет электронной корреляции. Кроме того, чтобы описать потенциальную поверхность вдали от равновесия ($R > 5 \text{ \AA}$) нужен широкий базисный набор, включающий диффузные функции и обеспечивающий согласование по размеру и пропорциональность между энергией системы и энергиями составляющих ее подсистем.

Вычисляя энергию взаимодействия молекул вариационным методом, следует иметь в виду, что набор базисных функций, относящихся ко всем

молекулам комплекса, более широк, чем базис, в котором рассчитывалась каждая молекула в отдельности. Поэтому возникает ошибка, известная как *суперпозиционная ошибка базиса* (basis set superposition error — BSSE). Она приводит к искусственному занижению энергии молекулярного комплекса, а значит к завышенной энергии взаимодействия. Чтобы исправить эту ошибку, наиболее часто используют метод компенсации суперпозиционной ошибки (counterpoise correction — CP) [5.25], идея которого состоит в следующем. Рассчитывают энергию комплекса, оптимизируя его структуру в полном базисном наборе; затем рассчитывают энергии отдельных молекул с оптимизированной геометрией в базисе, который содержит «орбитали-призраки» — функции, центрированные на атомных центрах соседних молекул. При этом полагают, что заряды ядер последних равны нулю, и берут число электронов равным таковому в рассматриваемой молекуле. Тогда компенсационная поправка на суперпозиционную ошибку базиса равна

$$E_{CP} = (E_{A_{ABC}} + E_{B_{ABC}} + E_{C_{ABC}} + \dots) - (E_{A_A} + E_{B_B} + E_{C_C} + \dots), \quad (5.2)$$

а исправленная энергия взаимодействия молекул

$$E_{\text{межмол (исправл)}} = E_{\text{межмол}} - \Delta E_{CP}. \quad (5.3)$$

Величину суперпозиционной ошибки и ее зависимость от базисного набора иллюстрирует табл. 5.1. Приведенные данные справедливы для всех расчетных методов: по мере расширения базисного набора и его балансировки суперпозиционная ошибка базиса уменьшается и даже становится равной нулю.

Таблица 5.1. Суперпозиционная ошибка базисных наборов (ккал/моль) при расчете энергии межмолекулярного взаимодействия в димере воды методом BLYP

Базисный набор	Энергия молекулярного взаимодействия	Суперпозиционная ошибка базисного набора
STO-3G	13,1	10,9
3-21G	14,7	9,4
6-31G(d, p)	7,9	3,3
6-31+4-G(d, p)	5,6	0,8
6-311++G(d, p)	5,4	0,8
6-3114+G(3df, 2p)	4,5	0,3
aug-cc-pVDZ	4,3	0,2
aug-cc-pVTZ	4,2	0,0
aug-cc-pVQZ	4,2	0,0

Описанный метод компенсации суперпозиционной ошибки исправляет погрешность расчета *posteriori* и не дает исправленной волновой функции, из которой можно было бы определить правильное значение энергии молекулярного взаимодействия, вычисляя среднее значение соответствующего оператора Гамильтона. Такую возможность предоставляет другой метод, использующий так называемый *химический гамильтониан* [5.26]. Идея метода состоит в том, что матричные элементы гамильтониана разделяются на внутримолекулярные, «чисто межмолекулярные» и связанные с суперпозиционной ошибкой базиса. Последние устраняются из рассмотрения, из-за чего гамильтониан теряет свойство эрмитовости. Тем не менее, используя теорему Бриллюэна, можно построить набор самосогласованных уравнений, которые позволяют получить псевдоканонические МО, а с помощью последних можно вычислить энергию молекулярного комплекса, свободную от суперпозиционной ошибки. Такую схему можно построить не только в методе Хартри—Фока, но и в методах Кона—Шэма [5.27] и теории возмущений Мёллера—Плессета [5.28]. Результаты, получаемые в рамках методов компенсации суперпозиционной ошибки и химического гамильтониана, при достаточно широком сбалансированном базисе стремятся к одним и тем же значениям.

5.1.2. Методы теории возмущений

Другой неэмпирический подход состоит в использовании теории возмущений Рэлея—Шредингера [5.4—5.6] (см. подразд. 3.3.2). Отдельные молекулы системы ABC... описывают гамильтонианами H_A , H_B , H_C , ..., а полный гамильтониан системы представляют в виде $H = H_0 + V$. Здесь $H_0 = H_A + H_B + H_C + \dots$, а V — малое по величине при больших расстояниях между молекулами возмущение, описывающее межмолекулярное взаимодействие, которое носит электростатический характер.

Для простоты рассмотрим случай взаимодействия двух молекул А и В. Оператор возмущения имеет вид (в атомной системе единиц)

$$V = - \sum_a^{K_A} \sum_i^{N_A} \frac{Z_a}{r_{ai}} - \sum_b^{K_B} \sum_i^{N_B} \frac{Z_b}{r_{bi}} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_a^{K_A} \sum_b^{K_B} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}; \quad i \neq j, \quad a \neq b, \quad (5.4)$$

где индексы a и b нумеруют ядра в молекулах А и В, а i и j — электроны. Первые два члена выражения (5.4) описывают энергию электростатического притяжения электронов и ядер, а два других — энергию межэлектронного и межъядерного отталкивания. Считают, что при расстоянии между молекулами, превышающем 4—5 Å, межмолекулярной интерференцией волновых функций, а следовательно, и обменом можно пренебречь. Тогда волновую функцию молекулярной системы Ψ можно записать в виде произведения волновых функций молекул Ψ_A и Ψ_B , при этом соответствующее уравнение Шредингера имеет вид

$$(H_A + H_B)\Psi_{An}\Psi_{Bm} = (E_{An} + E_{Bm})\Psi_{An}\Psi_{Bm}. \quad (5.5)$$

Энергии E_{An} и E_{Bm} и квантовые числа n и m характеризуют состояния изолированных молекул. Заметим, что при учете обмена представление волновой функции в виде $\Psi = \Psi_A \Psi_B$ неоправданно и полная волновая функция должна быть антисимметризована. Такой путь ведет к более сложной (но и более точной) симметрично-адаптированной теории возмущений [5.29].

Энергия прямого электростатического взаимодействия невозмущенных молекул

$$E_0 = \langle \Psi_{An} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{An} \Psi_{Bm} \rangle \quad (5.6)$$

представляет собой среднее значение оператора возмущения, вычисленное с невозмущенными волновыми функциями (первый порядок теории возмущений). Выражение (5.6) можно переписать и через электронные плотности состояний изолированных молекул:

$$E_{эл-ст} = - \sum_{a,m} Z_a \int \rho_{mm}^B(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{aj}} d\mathbf{r}_j - \sum_{b,n} Z_b \int \rho_{nn}^A(\mathbf{r}_i) \frac{1}{r_{bj}} d\mathbf{r}_i + \\ + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \int \rho_{nn}^A(\mathbf{r}_i) \rho_{mm}^B(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}; \quad a \neq b. \quad (5.7)$$

Теперь члены, ответственные за электронно-ядерное притяжение молекул и их межэлектронное и межъядерное отталкивание, наглядно видны.

Вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия, связанные со взаимной поляризацией молекул, описываются более высокими порядками теории возмущений. Обычно ограничиваются вторым порядком; тогда выражение для поляризационной энергии двух молекул, находящихся в основных состояниях, имеет следующий вид (см. подразд. 3.3.2):

$$E_{поляр} = - \sum_{n \neq 0, m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{An} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{A0} \Psi_{B0} \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)}. \quad (5.8)$$

В этом выражении можно выделить два разных по физическому содержанию члена:

$$E_{поляр} = E_{инд} + E_{дисп}. \quad (5.9)$$

Индукционная энергия

$$E_{инд} = - \sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{A0} \Psi_{Bm} | V | \Psi_{A0} \Psi_{B0} \rangle|^2}{E_m^B - E_0^B} - \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{An} \Psi_{B0} | V | \Psi_{A0} \Psi_{B0} \rangle|^2}{E_n^A - E_0^A} \quad (5.10)$$

отвечает взаимодействию невозмущенной молекулы А с поляризованной ею молекулой В — первое слагаемое в (5.10) — и, наоборот, взаимодействию невозмущенной молекулы В с поляризованной ею молекулой А — второе слагаемое в (5.10). Энергия $E_{инд}$ для молекул в основном состоянии всегда отрицательна, то есть отвечает притяжению. Для нейтральных

молекул индукционные силы обычно малы; исключение составляют длинные молекулы с сопряженными связями и некоторые биополимеры.

Дисперсионная энергия

$$E_{\text{дисп}} = - \sum_{m, n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_{A_n} \Psi_{B_m} | V | \Psi_{A_0} \Psi_{B_0} \rangle|^2}{(E_n^A - E_0^A) + (E_m^B - E_0^B)} \quad (5.11)$$

отвечает взаимодействию двух взаимно поляризованных молекулярных электронных распределений. Матричные элементы в (5.11) вычисляются между волновыми функциями, описывающими как основное, так и возбужденные состояния отдельных молекул. Точно такой же прием используется при учете энергии корреляции электронов в методах, основанных на разложении многоэлектронной волновой функции по конфигурациям (подразд. 3.3.1). Это позволяет заключить, что дисперсионная энергия связана с эффектом электронной корреляции; можно представить, что $E_{\text{дисп}}$ определяется мгновенными квантово-механическими флуктуациями в движении электронов. Для молекул в основном состоянии $E_{\text{дисп}} < 0$, то есть она тоже отвечает притяжению.

Применение теории возмущений имеет два преимущества. Во-первых, энергия молекулярного взаимодействия вычисляется непосредственно, а не как разность двух больших величин в методе супермолекулы. Во-вторых, проблема суперпозиционной ошибкой базисного набора в методах теории возмущений не возникает.

На больших расстояниях между центрами масс молекул $R(r_i, r_j < R = R_{AB})$, когда перекрыванием их электронных плотностей можно пренебречь, каждый из перечисленных вкладов в энергию взаимодействия может быть приближенно представлен суммой первых членов разложения энергии в ряд Тейлора по степеням величины $1/R$ (см. разд. 1.2). Энергия $E_{\text{эл-ст}}$ в мультипольном приближении представляется в виде бесконечного ряда, включающего парные молекулярные взаимодействия: заряд—заряд, заряд—диполь, диполь—диполь, заряд—квадруполь, диполь—квадруполь, квадруполь—квадруполь и т. д. Член заряд—заряд дает основной вклад в энергию электростатического взаимодействия заряженных молекул. В нейтральных молекулах основной вклад дает диполь-дипольный член, пропорциональный $1/R^3$, величина которого уменьшается с ростом расстояния между молекулами значительно быстрее, чем в случае взаимодействия зарядов (см. рис. 1.10). В гомоатомных двухатомных молекулах $E_{\text{эл-ст}}$ определяется квадруполь-квадрупольным членом, который пропорционален $1/R^5$, и т. д.

При больших значениях R поляризационная часть энергии молекулярного взаимодействия $E_{\text{поляр}} = E_{\text{инд}} + E_{\text{дисп}}$ также может быть представлена в виде мультипольного ряда. То, какие члены ряда будут определять индукционное взаимодействие, зависит от особенностей электронного распределения в молекулах и от поляризуемостей, характеризующих их отклик на электрическое поле, создаваемое соседними молекулами. Когда взаимодействуют нейтральные неполярные молекулы, величина $E_{\text{инд}}$ мала и ею обычно пренебрегают. Для пары нейтральных полярных молекул основной вклад в индукционную энергию $E_{\text{инд}}$ дает взаимодействие

постоянного диполя одной молекулы с индуцированным диполем другой молекулы, которое приближенно описывается формулой

$$E_{\text{инд}} \approx -\left(d_A^2 \alpha_A + d_B^2 \alpha_B\right) R_{AB}^{-6}, \quad (5.12)$$

где α_A , α_B и d_A , d_B — средние статические поляризуемости и дипольные моменты молекул А и В соответственно. Если поляризуемости молекул анизотропны, то в выражение (5.12) следует ввести члены, учитывающие взаимную ориентацию молекул. Взаимодействия более высоких молекулярных мультипольных моментов менее существенны.

В жидкостях и твердых телах поляризуемая молекула испытывает влияние нескольких соседних молекул. Из-за взаимной компенсации вкладов реальное индукционное взаимодействие слабее зависит от расстояния между молекулами; эта зависимость эмпирически выражается следующим образом [5.30] (K — эмпирическая константа):

$$E_{\text{инд}} \approx -K/R_{AB}^n, \quad 8 \leq n \leq 13. \quad (5.13)$$

Энергия дисперсионного взаимодействия двух сферически симметричных молекул приближенно описывается формулой Лондона [5.31]

$$E_{\text{дисп}} \approx -\frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_B + I_A} R_{AB}^{-6}, \quad (5.14)$$

где I_A — потенциал ионизации молекулы А.

Для молекул другой формы установить подобную зависимость более сложно, поэтому пользуются эмпирическими формулами типа [5.32]

$$E_{\text{дисп}} \approx -\sum_n \frac{C_n}{R_{AB}^n}, \quad n \geq 6. \quad (5.15)$$

Коэффициенты C_n называют дисперсионными константами. Члены с $n = 6, 8, 10, \dots$ отвечают, соответственно, диполь-дипольному, диполь-квадрупольному, диполь-октупольному и квадруполь-квадрупольному и

т. д. взаимодействиям. Учет уже первого члена мультипольного ряда $\frac{C_6}{R_{AB}^6}$ часто достаточен для описания более чем 80 % энергии дисперсионного взаимодействия. Еще более точный результат достигается, если представить (5.15) в виде

$$E_{\text{дисп}} \approx -G(R) \frac{C_6}{R_{AB}^6} \quad (5.16)$$

и определить постоянную $G(R)$ подгонкой под данные неэмпирических расчетов по теории возмущений [5.33].

При расстояниях между молекулами, превышающих 100 Å, на величине $E_{\text{дисп}}$ начинает сказываться конечная скорость распространения электрического сигнала. Зарядовые распределения взаимодействуют с некоторым запаздыванием, и энергия $E_{\text{дисп}}$ оказывается пропорциональной R^{-7} .

Значения всех вкладов в энергию взаимодействия молекул при использовании разложения в ряд Тейлора зависят от выбора начала системы координат, которое обычно помещают в центр масс или центр заряда молекулы, а также от взаимной ориентации молекул. Если взаимодействующие молекулы свободно вращаются, необходимо проводить усреднение мультипольных членов по вращательным состояниям каждой молекулы. Следует также иметь в виду, что пренебрежение перекрыванием электронных облаков молекул эквивалентно пренебрежению экспоненциально убывающими членами разложения. Из-за этого мультипольный ряд лишь асимптотически сходится к «правильной» энергии взаимодействия, а при увеличении числа членов ряда даже начинает расходиться, начиная с некоторого значения R .

Представленный квантово-химический анализ молекулярных взаимодействий дает обоснование *приближению парной аддитивности* — широко применяемому в химии способу описания энергетики больших систем. Воспользуемся атом-атомной схемой, рассмотренной в разд. 1.2. Тогда энергию взаимодействия молекул можно представить в виде суммы парных вкладов, каждый из которых содержит электростатическую и дисперсионную компоненты, записанные через атомные мультипольные моменты, а также член, учитывающий отталкивание на малых расстояниях:

$$E_{\text{межмол}} = \sum_{i \neq j} \{ E_{\text{дисп} + \text{отталк}}(r_{ij}) + E_{\text{эл-ст}}(r_{ij}) \}. \quad (5.17)$$

Энергия $E_{\text{дисп} + \text{отталк}}$ обычно аппроксимируется потенциалом Леннарда-Джонса (1.57), а $E_{\text{эл-ст}}$ вычисляется с помощью первых членов мультипольного ряда (1.53). Параметры потенциала Леннарда—Джонса определяются для пар взаимодействующих атомов из различных экспериментальных данных по свойствам реальных газов, жидкостей и твердых тел, а также по рассеянию атомов и молекул. Эти потенциалы носят эффективный характер, так как включают в себя эффекты игнорируемых моделью многоцентровых атомных взаимодействий и энергию $E_{\text{инд}}$. Как мы только что убедились, эти параметры могут быть также рассчитаны методами квантовой химии. В этом случае удастся обойти неконтролируемый многократный учет одних и тех же эффектов и избежать связанной с этим погрешности. Например, экспериментально определенные параметры потенциала Леннарда—Джонса всегда включают в себя неизвестную часть электростатических эффектов, и имеется риск, что при расчете $E_{\text{эл-ст}}$ они будут учтены еще раз.

Комбинация атом-атомного приближения и мультипольного разложения позволяет использовать для практических расчетов различные полупэмпирические схемы [5.10]. Важно также, что при этом для расчета $E_{\text{эл-ст}}$ можно использовать распределение электронной плотности, измеренное с помощью дифракции рентгеновских лучей [5.34, 5.35].

Прямым расчетом можно также получать важные характеристики молекулярных систем. Например, расстояния между молекулами в кристалле или жидкости, связанными ван-дер-ваальсовыми силами, оценивают с помощью так называемых *ван-дер-ваальсовых радиусов* $R_{\text{ВдВ}}$ наиболее близких («контактирующих») атомов. Эти величины являются при-

ближенными и обычно определяются статистической обработкой данных рентгеноструктурного анализа молекулярных кристаллов. Наиболее распространены два метода: в одном из них [5.36] предполагают, что ван-дер-ваальсовых радиусы аддитивны и $R_{AB} = R_A + R_B$ (Полинг), в другом [5.23] считают справедливым средне-геометрическое соотношение $R_{AB} = 2(R_A R_B)^{1/2}$ (Зефилов и Зоркий).

Простой приближенный квантово-химический способ оценки этих величин состоит в следующем [5.34]. Результаты многих расчетов показывают, что типичная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия нейтральных молекул примерно равна 1 ккал/моль. Тогда расчетом энергии взаимодействия пар атомов легко определить расстояние $R = 2R_{вдв}$ между ними, при котором воспроизводится указанное значение энергии. Значения ван-дер-ваальсовых радиусов, полученные разными способами, приведены в табл. 5.2. Такие данные полезны для грубой экспресс-оценки строения молекулярных кристаллов.

Таблица 5.2. Ван-дер-ваальсовы радиусы некоторых атомов (Å)

Атом	Квантово-химический радиус	Радиус Полинга	Радиус Зефилова—Зоркого
H	1,32	1,1—1,3	1,15
C	1,68	1,70	1,71
N	1,54	1,50	1,50
O	1,46	1,40	1,29
F	1,37	1,35	1,40
Cl	1,80	1,80	1,84

5.2. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Среди молекулярных систем нередко встречаются такие, в которых одни молекулы, обладающие слабо связанными электронами, являются донорами, а другие — акцепторами электронов. Примерами донорно-акцепторных комплексов служат системы бензол—иод, хинон—гидрохинон, тетратиофульвален—тетрацианохинодиметан (TTF—TCNQ). Доноры выступают в качестве восстановителей, акцепторы — окислителей или кислот Льюиса. Эти свойства проявляются только для определенных пар молекул в системе: одно и то же соединение может быть как донором (например, бензол по отношению к молекуле иода), так и акцептором электронов (бензол по отношению к щелочному металлу).

Волновая функция основного состояния донорно-акцепторного комплекса представляет собой линейную комбинацию антисимметризованных произведений волновых функций нейтральных и ионизированных молекул: $\Psi_D \Psi_A$ и $\Psi_D^+ \Psi_A^-$. Величина вклада ионизированных состояний

зависит от степени переноса электронов от одной молекулы к другой. Отметим, что понятие «перенос заряда» следует понимать в том же смысле, что и понятие «валентная структура» в методе валентных связей: речь идет лишь о включении в волновую функцию комплекса вклада состояний, отвечающих ионизированным молекулам, которые стабилизируют систему. Реальное смещение электронов, конечно, имеет место, хотя точно количественно определить его невозможно.

Энергию взаимодействия донора и акцептора электронов можно представить в виде суммы

$$E_{\text{взаим}} = \Delta E_{\text{геом}} + \Delta E_{\text{эл-ст}} + \Delta E_{\text{обм}} + \Delta E_{\text{кор}} + \Delta E_{\text{поляр}} + \Delta E_{\text{пер.зар}}, \quad (5.18)$$

где составляющие соответствуют вкладам, связанным с геометрическим искажением структуры при образовании комплекса, электростатическим взаимодействием молекул, их обменным отталкиванием, корреляцией электронов, поляризацией и переносом заряда внутри комплекса.

Рассмотрим донорно-акцепторный молекулярный комплекс $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ (рис. 5.6, а). Молекула NH_3 имеет неподеленную электронную пару, локализованную на атоме азота, а акцептор BH_3 — вакантную $2p$ -орбиталь с низкой энергией. Составляющие энергии взаимодействия, рассчитанные согласно (5.18), приведены в табл. 5.3; видно, что наибольший вклад дают электростатическое взаимодействие мономеров и обменное отталкивание, хотя остальные вклады также существенны. Изменения в электронной плотности, обусловленные поляризацией $\Delta E_{\text{поляр}}$ и пере-

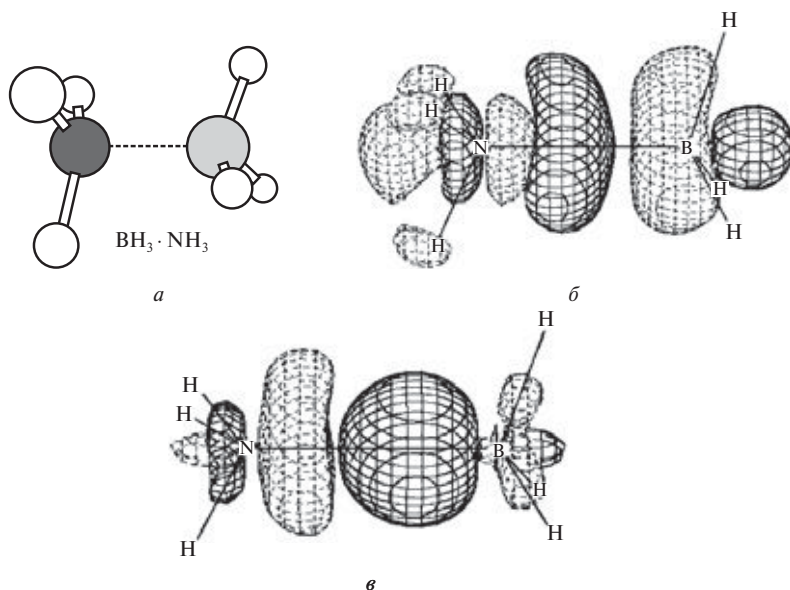


Рис. 5.6. Строение комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ (а) и перераспределение электронной плотности, связанное со взаимной поляризацией мономеров (б) и переносом заряда $\text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3$ (в). Изображенные изоповерхности отвечают значениям электронной плотности $\pm 0,005$ ат. ед. Воспроизводится с разрешения из [5.37]. Copyright 2001 American Chemical Society

носом заряда $\Delta E_{\text{пер.зар}}$, можно даже визуализировать: $\Delta E_{\text{поля}}$ есть разность между энергиями мономеров, описываемых антисимметризованным и простым (волновая функция Хартри) произведением волновых функций каждого из них; $\Delta E_{\text{перен.зар}}$ есть разность между энергией комплекса и энергией мономеров, описываемых антисимметризованным произведением волновых функций каждого из них. Соответствующие перераспределения ЭП по отношению к мономерам приведены на рис. 5.6, б и в.

Таблица 5.3. Энергетический вклад (ккал/моль) различных составляющих в энергию образования комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ (расчет методом ХФ/6-31G*) [5.37]

$\Delta E_{\text{геом}}$	$\Delta E_{\text{эл.-ст}}$	$\Delta E_{\text{обм}}$	$\Delta E_{\text{поля}}$	$\Delta E_{\text{пер.зар}}$	$\Delta E_{\text{кор}}$	$\Delta E_{\text{взаим}}$
13,6	-88,7	99,4	-18,9	-26,5	-10,7	-31,8

Поляризация приводит к смещению электронов к молекуле BH_3 и, одновременно, к перераспределению ЭП внутри этой молекулы из-за отталкивания электронов от неподеленной электронной пары атома азота. Перенос заряда между фрагментами комплекса в основном обусловлен смещением электронов на незанятую электронами p -АО атома бора. Величина переноса заряда $\text{NH}_3 \rightarrow \text{BH}_3$ по Малликену равна 0,262 э.

Иной механизм взаимодействия фрагментов реализуется в комплексах $\text{XeF}_5^+ \cdot \text{XF}_6^-$ ($X = \text{P, As, Sb, Bi}$), где катион XeF_5^+ имеет симметрию, близкую к C_{4v} , а анион XF_6^- представляет собой искаженный октаэдр (рис. 5.7, а). Полярность этих соединений обусловлена тем, что при взаимодействии молекул XeF_6 и XF_5 , имеющих небольшие дипольные моменты, мостиковые атомы F смещаются от атома Xe к атому X. Образуется ионная структура $\text{XeF}_5^+ \cdot \text{XF}_6^-$, в которой перенос заряда $\text{XeF}_5^+ \rightarrow \text{XF}_6^-$ в ряду $X = \text{P, As, Sb, Bi}$ составляет 0,91; 0,89; 0,88 и 0,87 э соответственно. В этом же ряду длина мостикового фрагмента $\text{Xe}-\text{F}_m-\text{X}$ возрастает, а дипольные моменты молекул уменьшается от 7,59 до 4,05 Д. Это характерно как для конденсированной фазы, так и для отдельных молекул.

Заряд по Малликену на атоме X изменяется в ряду $X = \text{P, As, Sb, Bi}$ следующим образом: +1,93, +1,93, +2,52, +2,76 э. Однако природа атома X практически не влияет на строение комплекса $\text{XeF}_5^+ \cdot \text{XF}_6^-$: изменение длин связей $\text{Xe}-\text{F}_i$ ($i = 1-5$) при переходе от $\text{XeF}_5^+ \cdot \text{PF}_6^-$ к $\text{XeF}_5^+ \cdot \text{BiF}_6^-$ не превышает 0,006 Å. Положительный заряд по Малликену на атоме Xe во всех комплексах практически одинаков и составляет +(2,48–2,49) э; соответственно, разности длин мостиковых связей $\text{Xe}-\text{F}_m$ ($m = 6, 7, 8$) в ряду $\text{P}-\text{As}-\text{Sb}-\text{Bi}$ уменьшаются от 0,088 до 0,055 Å.

Численные характеристики критических точек связей в ЭП характеризуют взаимодействия атома Xe с аксиальными и экваториальными атомами F в катионе XeF_5^+ как полярные частично ковалентные связи промежуточного типа с отрицательной локальной электронной энергией, причем связи, образованные экваториальными атомами, слабее. В мос-

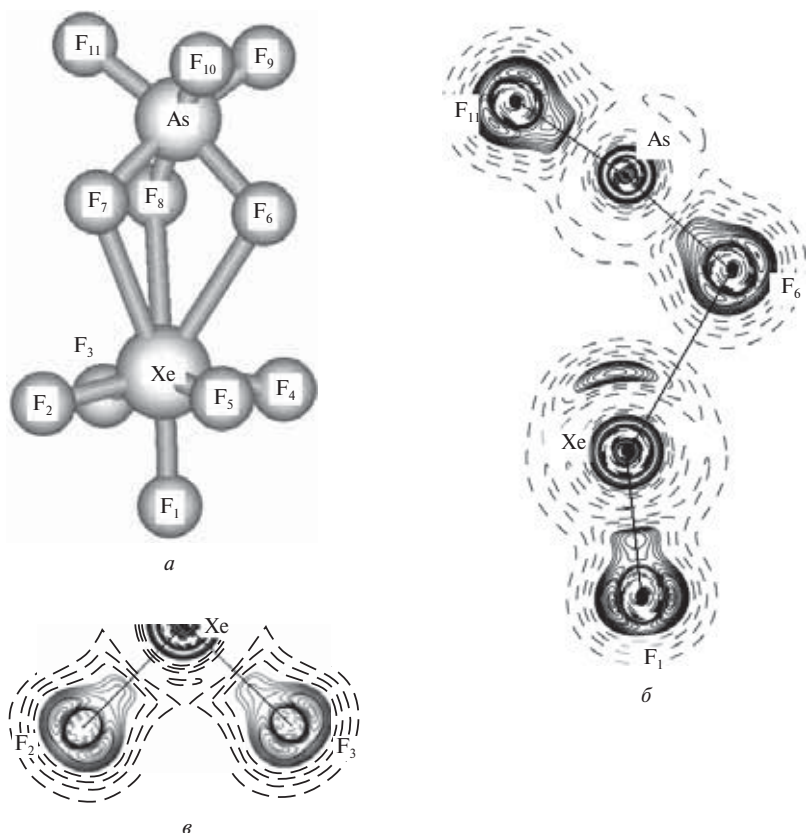


Рис. 5.7. Строение молекулярного комплекса $\text{XeF}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$ (а) и распределение функции локализации электронов, рассчитанное методом ОХФ в полном электронном базисном наборе для системы $\text{XeF}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$: сечение через атомы F_1 —Xe— F_6 —As— F_{11} (б), сечение через атом Xe перпендикулярно вектору Xe—As (в) [5.38]

тиковых связях Xe—F_m электронная энергия приобретает в КТ связей Xe—F_m уже небольшое положительное значение (ковалентная компонента исчезает). Таким образом, мостиковые связи Xe—F_m близки к идеализированным взаимодействиям атомов с замкнутыми электронными оболочками. В анионе XF_6^- связи X—F_i ($i = 9, 10, 11$) относятся к промежуточному типу со значительной ковалентной составляющей.

Отметим, что мостиковые атомы фтора значительно прочнее связаны с атомом X, чем с атомом Xe.

Рассмотрим теперь функцию локализации электронов (ФЛЭ) в этих молекулах на примере системы $\text{XeF}_3^+ \cdot \text{AsF}_6^-$ (рис. 5.7, б и в). На частично ковалентных связях Xe—F_1 и Xe—F_i ($i = 2-5$) имеются связывающие максимумы ФЛЭ (дисинаптические аттракторы), лежащие рядом с атомами F, направленными в сторону атомов Xe и As. В мостиковых связях Xe—F_m , где реализуются взаимодействия по типу замкнутых оболочек,

максимум, отвечающий одной из неподеленных электронных пар атома F_m и также являющийся дисинаптическим аттрактором, «смотрит» на атом Хе. Несвязывающий максимум ФЛЭ рядом с атомом Хе (моносинаптический аттрактор) в анионе AsF_6^- направлен к атому As: он указывает место локализации неподеленной электронной пары Хе, причем максимум примерно одинаково удален от линий связей Хе— F_m .

Такая картина прекрасно согласуется с описанными выше количественными характеристиками химической связи в молекулах $XeF_5^+ \cdot XF_6^-$ и дополняет ее важными деталями. В частности, можно сказать, что взаимодействие катиона XeF_5^+ и аниона XF_6^- происходит по схеме «ключ—замок» с участием направленных взаимодействий, в которые вовлечены неподеленные пары атомов фтора: $F_m \rightarrow Хе$ (образуются линии связи). В то же время, неподеленная электронная пара атома Хе расположена таким образом, чтобы компенсировать дестабилизирующее электростатическое взаимодействие атомов Хе и Х, несущих избыточный положительный заряд. В этом состоит структурообразующая роль неподеленной пары атома Хе, хотя линия связи Хе—Х не образуется.

Взаимодействия типа «ключ—замок» с участием неподеленных электронных пар атома F напоминают аналогичные взаимодействия, определяющие пространственную организацию молекул в кристаллическом хлоре. Отличие состоит в том, что на внешней части валентной оболочки атома Хе области деконцентрации заряда, на которые ориентированы неподеленные электронные пары атомов F_m , выражены слабее.

5.3. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Атом водорода обладает особой способностью образовывать внутри молекул и между ними мостиковые связи $X-H \cdots Y$, соединяясь одновременно с двумя другими атомами ($X = C, N, O, P, S$; $Y = O, N, F, S, Cl$). Одна из этих связей проявляет способность существенно изменять длину в разных системах и, по-крайней мере, она на порядок слабее, чем обычная химическая связь; ее энергия составляет от 0,1 до 50 ккал/моль. Связь $X-H \cdots Y$ называется *водородной связью* (Н-связью). На рис. 5.8 приведены примеры соединений, в которых реализуется водородная связь, указаны характеристики и энергии водородных связей, заряды по Бейдеру на атомах, участвующих в Н-связи, а также параметры критических точек Н-связей в распределении электронной плотности и распределение лапласиана ЭП, характеризующее механизм образования водородных связей. Мы видим, что межмолекулярные Н-связи, как и ван-дер-ваальсовы, характеризуются наличием «мостиков» электронной плотности между атомами Н и Y в связанных молекулах. Этим мостикам отвечают критические точки в ЭП, при этом связи $H \cdots Y$ проявляют заметную направленность. Величина электронной плотности в КТ связи $H \cdots Y$ на порядок ниже, чем аналогичное значение для ковалентной связи $X-H$, а лапласиан ЭП положителен. В целом же, картина распределения ЭП в связи $H \cdots Y$ имеет лишь количественные отличия от других случаев связывания, рассмотренных нами выше.

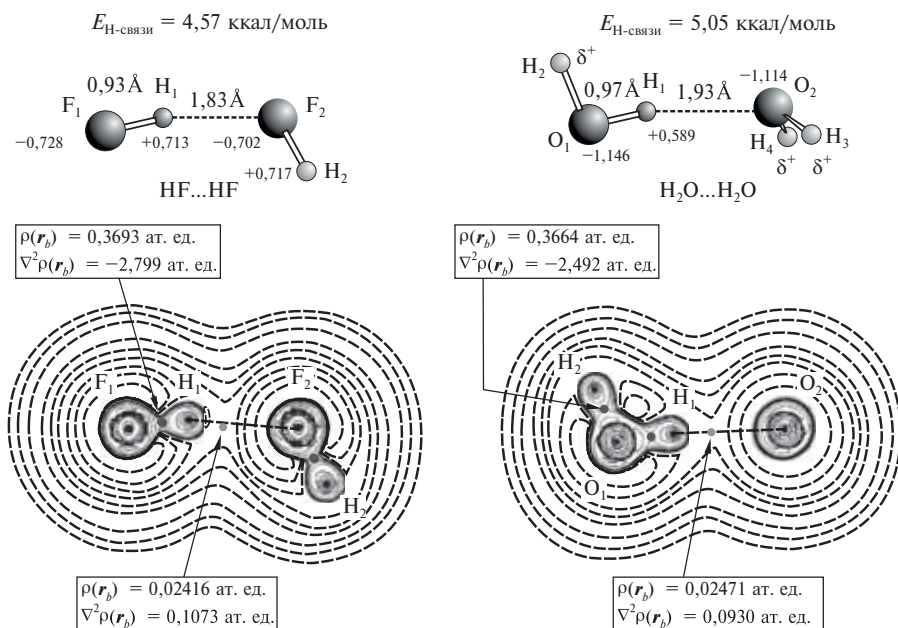


Рис. 5.8. Строение димеров $(\text{HF})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_2$ и распределение лапласиана электронной плотности, характеризующее механизм образования водородных связей [5.39]. Указаны также заряды на некоторых атомах по Бейдеру. Для сравнения приведем заряды на атомах в отдельных молекулах: $\text{H}^{+0,698} \text{F}^{-0,698}$, $(\text{H}^{+0,548})_2 \text{O}^{-1,096}$ [расчет методом B3LYP/6-311++G(d, p)]. Воспроизводится с разрешения. Copyright 2001 American Institute of Physics

Расстояния между атомами X и Y, которые принято называть длинами H-связи, лежат в пределах $2,2 < R_{\text{XY}} < 3,5 \text{ \AA}$. Это большой диапазон, поэтому говорят о сильной ($R_{\text{XY}} < 2,45 \text{ \AA}$), промежуточной, или средней, ($2,45 < R_{\text{XY}} < 2,80 \text{ \AA}$) и слабой ($R_{\text{XY}} > 2,80 \text{ \AA}$) водородных связях. Положение протона определяется минимумом поверхности потенциальной энергии, форма которого тесно связана с расстоянием $\text{X} \cdots \text{H} \cdots \text{Y}$, то есть с силой связи. Профили ППЭ для слабой, промежуточной и сильной водородных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ показаны на рис. 5.9. При больших расстояниях между атомами кислорода потенциал валентных колебаний связи $\text{O} \cdots \text{H}$ очень напоминает такой же потенциал в отдельной молекуле воды (случай I на рис. 5.9). Гармоническое приближение вполне пригодно для вычисления силовой постоянной связи, а поправка на ангармонизм, при необходимости, может быть легко введена в рамках модели линейного осциллятора. По мере уменьшения расстояния $\text{H} \cdots \text{O}$ минимум на ППЭ из-за влияния атома O становится шире, а затем асимметрично раздваивается (случаи II и III). Для учета ангармонизма теперь необходим анализ в двух измерениях — вдоль координат $\text{O} \cdots \text{H}$ и $\text{O} \cdots \text{O}$. И, наконец, при расстояниях между атомами кислорода менее $2,4 \text{ \AA}$ (случай IV) профиль потенциальной энергии становится очень плоским, а барьер, разделяющий два минимума, сопоставим по величине с энергией нулевых колебаний.

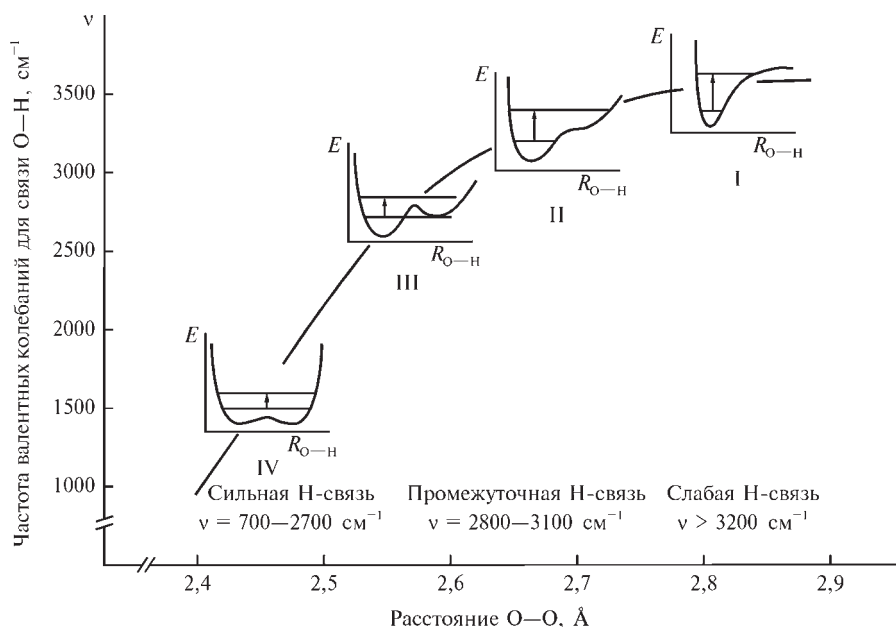


Рис. 5.9. Характеристики слабой, промежуточной и сильной водородных связей O—H...O. Профили поверхности потенциальной энергии показаны для разных расстояний O...O; частоты, как это принято в спектроскопии, указаны в см^{-1} ($1 \text{ см}^{-1} = 29,98 \text{ ГГц}$)

Форма ППЭ определяет инфракрасный спектр комплекса с водородной связью. Как правило, частота валентных колебаний группы X—H с ростом расстояния X...Y повышается; типичный случай этой зависимости для водородной связи O—H...O показан на рис. 5.10. Кроме того, по мере увеличения силы Н-связи ядро атома Н все более дезэкранируется, что приводит к сдвигу линии в спектрах ЯМР (химический сдвиг ^1H ЯМР). Величина химического сдвига протона в водородной связи δ с удлинением Н-связи уменьшается (рис. 5.11), поэтому, экспериментально измеряя δ , можно оценить длину Н-связи. Точный ход таких зависимостей определяется не только длиной Н-связи, но и ее окружением, а также природой растворителя. На этом построена спектроскопическая диагностика водородных связей [5.42].

Стандартная точка зрения на природу водородной связи состоит в том, что из-за большой разности электроотрицательностей заряды на атомах распределяются вдоль связи следующим образом: $\text{X}^{-\delta}\text{—H}^{+\delta}\text{...Y}^{-\delta}$. Связь X—H полярна и имеет локальный дипольный момент, при этом молекулы ориентируются таким образом, чтобы положительный заряд, связанный с этим моментом, был направлен к отрицательно заряженному атому Y (см. рис. 5.8). Кроме того, в молекулах таких димеров, как $(\text{HF})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_2$, наблюдается перераспределение заряда, связанное со взаимным влиянием молекул (рис. 5.12, см. цв. вклейку). Это приводит к возрастанию дипольного момента димера $(\text{HF})_2$ на 0,60 Д (20 %),

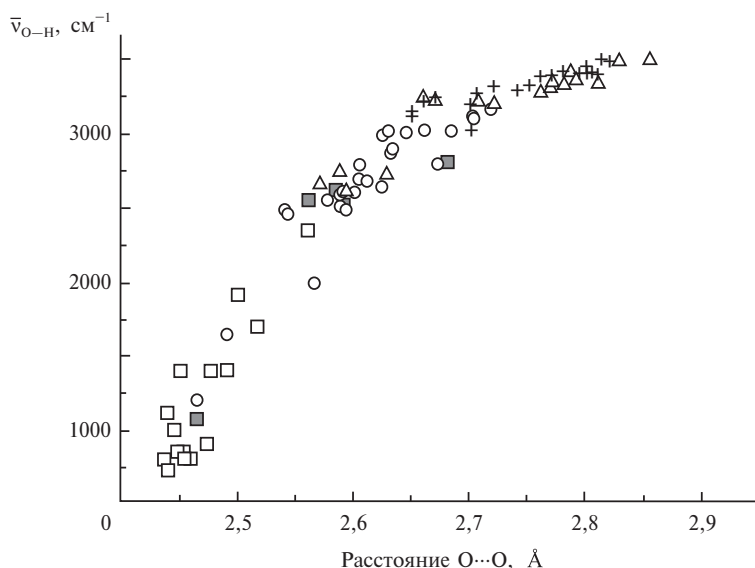


Рис. 5.10. Зависимость валентной частоты $\bar{\nu}(\text{O—H})$ от расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ в водородных связях $\text{O—H}\cdots\text{O}$: квадраты отвечают парам кислот и оснований, кружки — резонансно-обусловленным Н-связям, треугольники — кооперативным σ -Н-связям, крестики — изолированным Н-связям. Воспроизводится с разрешения из [5.40]. Copyright 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

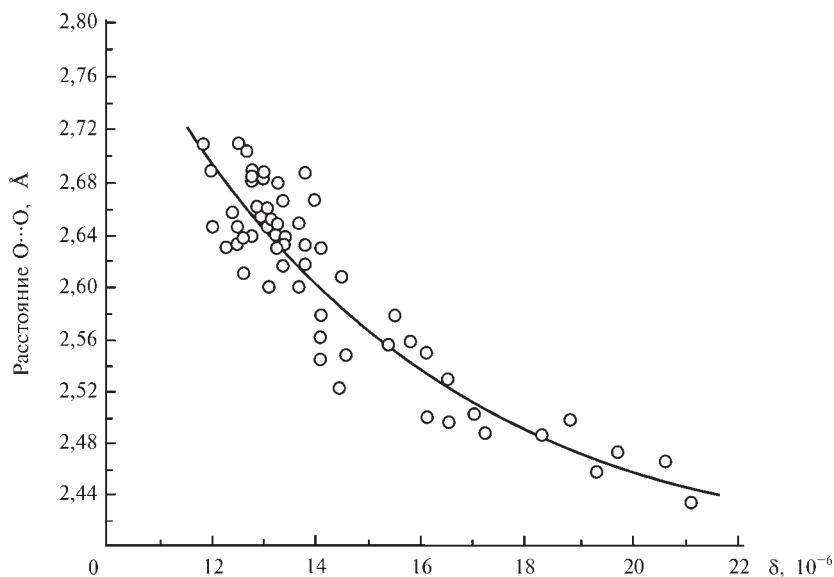


Рис. 5.11. Зависимость характеристики химического сдвига протона в водородной связи δ от расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ в водородных связях $\text{O—H}\cdots\text{O}$. Воспроизводится с разрешения из [5.40]. Copyright 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

а димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ — на 0,46 Д (17 %) [5.43]. Отметим, что Н-связи в димере воды слабые, и перераспределение ЭП, вызванное водородной связью, происходит, главным образом, внутри мономеров; перетока электронов от одной молекулы к другой фактически нет. Поэтому полная электронная плотность димера воды хорошо аппроксимируется суперпозицией молекулярных плотностей (рис. 5.13, см. цв. вклейку).

Картина электростатического потенциала, иллюстрирующая результирующую картину распределения заряда в димере воды, приведена на рис. 5.14 (см. цв. вклейку). Положительно заряженный атом Н одной молекулы и область отрицательного заряда атома О другой молекулы, связанная с неподеленными электронными парами, пространственно согласуются, что способствует образованию димера $(\text{H}_2\text{O})_2$. Поскольку перераспределение заряда происходит преимущественно внутри молекул-мономеров, то соответствующее изменение электростатического потенциала можно связать с молекулярными диполями или квадрупольями.

Распределение лапласиана ЭП (см. рис. 5.8) дополняет описанную картину: концентрации электронного заряда в валентной оболочке атома Y ориентированы таким образом, что «смотрят» на атом Н со стороны, противоположной связи $\text{X}-\text{H}$. Мы уже сталкивались с подобным механизмом молекулярного распознавания выше при рассмотрении димеров $(\text{Cl}_2)_2$ и молекулярного кристалла хлора.

В последние годы выяснилось, что электростатический взгляд на природу Н-связи чрезмерно упрощен [5.45]. Установлено, что водородные связи в различных химических системах чрезвычайно многообразны: встречаются неаддитивные кооперативные водородные связи; связи типа $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$, близкие к ван-дер-ваальсовым, когда водород связывается не с одним атомом Y, а с π -системой молекулы; связи $\text{X}-\text{H}\cdots\text{H}-\text{Y}$ и $\text{X}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}\cdots\text{H}^{\delta-}-\text{Y}^{\delta+}$, отличающиеся соотношением электроотрицательностей атомов X и Y, ролью электростатических эффектов и, соответственно, энергиями связей; очень короткие и сильные водородные связи, для которых лапласиан ЭП в критической точке связи $\text{H}\cdots\text{Y}$ отрицателен, а сама связь теряет свою специфичность и приобретает все признаки ковалентной связи и др. Все эти связи сильно отличаются по своим геометрическим, энергетическим и спектроскопическим характеристикам (табл. 5.4). Поэтому без привлечения квантово-химических представлений объяснить структуру Н-связи невозможно. Лишь для качественных заключений, касающихся слабых Н-связей, иногда достаточно использовать электростатический подход, который, впрочем, не объясняет направленный характер водородной связи.

Общий квантово-химический подход к описанию водородной связи не отличается от применяемого для межмолекулярных взаимодействий. Для слабых Н-связей, когда взаимодействия между молекулами рассматриваются как возмущение, можно выделить электростатическое взаимодействие невозмущенных молекул, поляризацию, перенос заряда, обменное и дисперсионное взаимодействия [5.46, 5.48]. В противном случае молекулярный комплекс нельзя физически оправданно разделить на фрагменты и для его описания более подходит метод супермолекулы. Мно-

гочисленные исследования показали [5.40, 5.49—5.51], что минимальный уровень расчета, который может быть рекомендован для расчета молекулярных систем с водородными связями, это MP2/6-31+G(d, p) или B3LYP/6-31+G(d, p).

Рассмотрим слабые водородные связи, которые встречаются в исключительно большом числе органических и неорганических молекулярных систем, и, в частности, в жизненно важных биомолекулах. Одной из таких молекул является дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), хранящая генетический код живых организмов. Эта информация содержится во фрагментах ДНК, называемых генами, а последовательность структурных элементов ДНК регулирует использование этой информации. Молекула ДНК представляет собой линейный полимер (рис. 5.15, *a* и *б*), состоящий из гетероциклических оснований, удерживаемых вместе фосфатными группами и моносахаридами, в качестве которых выступают молекулы 2-дезоксирiboзы. В ДНК человека содержатся четыре гетероциклических основания — аденин, тимин, гуанин и цитозин, последовательность

Таблица 5.4. Приближенные характеристики сильной, промежуточной и слабой водородных связей согласно [5.44], полученные обобщением экспериментальных данных различной природы*. Воспроизводится из [5.40] с разрешения. Copyright 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA

	Сильная	Промежуточная	Слабая
Преимущественный тип взаимодействия	Ковалентный	Электростатический	Электростатический/дисперсионный
Расстояние Н...Y, Å	1,2—1,5	1,5—2,2	>2,2
Удлинение X—H, Å	0,08—0,25	0,02—0,08	<0,02
Сопоставление длин ковалентной и водородной связей	X—H ≈ Н...Y	X—H < Н...Y	X—H ≪ Н...Y
Расстояние X...Y, Å	2,2—2,5	2,5—3,2	>3,2
Направленность	Сильная	Промежуточная	Слабая
Угол X—H...Y, град	170—180	>130	>90
Энергия связи, ккал/моль	15—40	4—15	<4
Относительное смещение ИК-частоты $\Delta \bar{\nu}_{X-H}$	25 %	10—25 %	<10 %
Химический сдвиг ^1H ЯМР	14—22	<14	—

* Точные значения характеристик зависят от природы атомов X и Y и от системы, в которой реализуется H-связь.

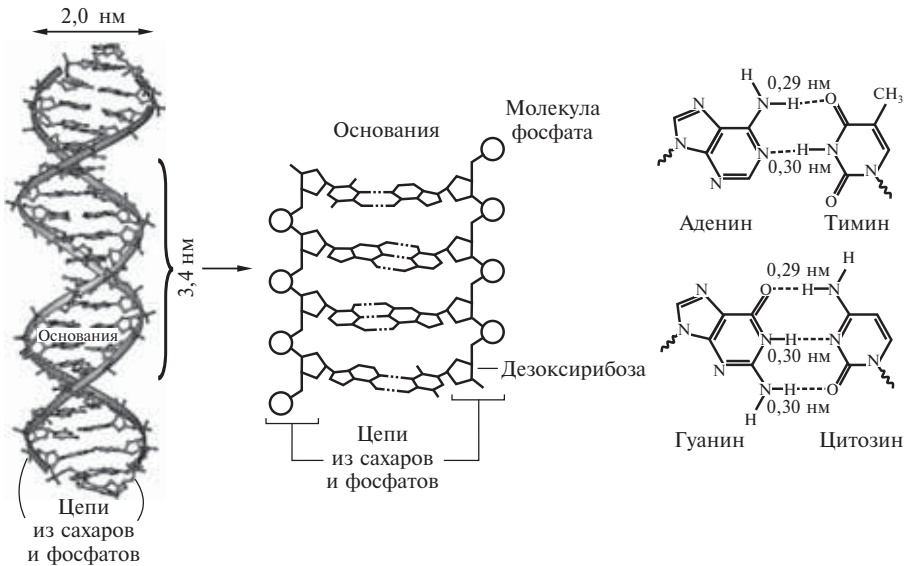


Рис. 5.15. Молекулярная структура двойной спирали дезоксирибонуклеиновой кислоты (а), схема внутримолекулярных взаимодействия пар оснований (б) и водородные связи, которые реализуют эти взаимодействия (в). Водородные связи показаны пунктирными линиями. Указаны расстояние между основаниями, разделенными одним полным поворотом спирали, и ее диаметр

которых вдоль цепи и кодирует генную информацию. Структурно ДНК состоит из двух спиралей, образованных основаниями (фосфатные и углеводородные остатки находятся снаружи), причем устойчивость двойной спирали обеспечивают водородные связи между определенными (комплементарными) парами оснований в каждой цепи: это пары аденин—тимин и гуанин—цитозин. Таким образом, Н-связь играет исключительную роль в биологических системах, где с ее помощью реализуется взаимодействие между функциональными группами.

В молекулярном комплексе гуанин—цитозин, как и в димерах $(\text{HF})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_2$, в распределении электронной плотности наличествуют критические точки, отвечающие водородным связям (рис. 5.16). Значения ЭП в этих критических точках на порядок выше, чем в КТ ван-дер-ваальсовых взаимодействий, причем видно, что для Н-связей примерно равной длины величины $\rho(r_b)$ очень близки. Лапласиан ЭП в критических точках имеет большие положительные значения по сравнению с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Перенос заряда от гуанина к цитозину по Бейдеру составляет всего 0,03 э: перераспределение электронов при образовании комплекса из отдельных молекул, как и в димере воды, происходит в комплексе гуанин—цитозин преимущественно в пределах молекул оснований (рис. 5.17). Существенно, что при этом затрагиваются не только фрагменты молекул, непосредственно вовлеченные в водородную связь, но и довольно удаленные части молекул.

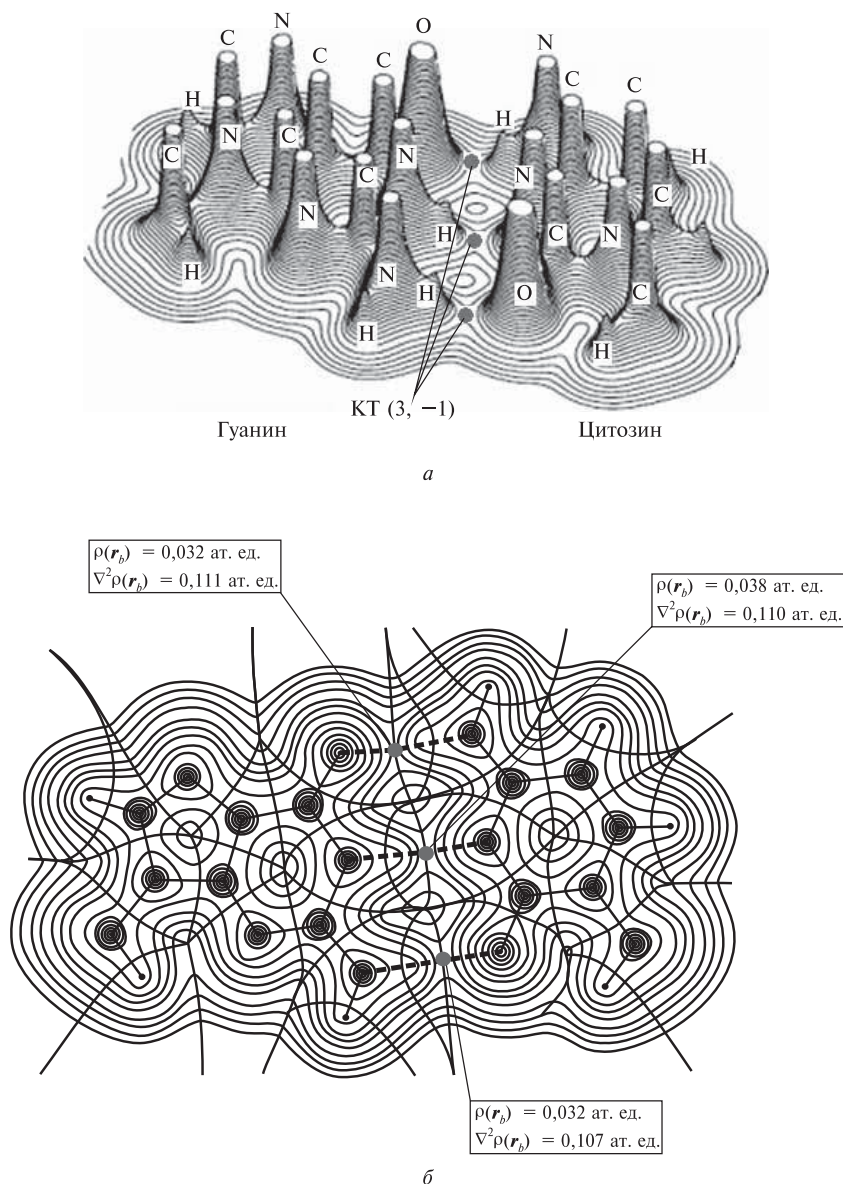


Рис. 5.16. Молекулярный комплекс гуанин—цитозин, в котором атом водорода, находящийся в местах присоединения оснований к цепям из сахаров и фосфатов, заменен метильной группой для того, чтобы смоделировать влияние цепей:

a — трехмерное распределение электронной плотности; *б* — двумерное распределение электронной плотности с нанесенными на нее следами поверхностей нулевого потока градиента ЭП и критическими точками водородных связей [5.52]

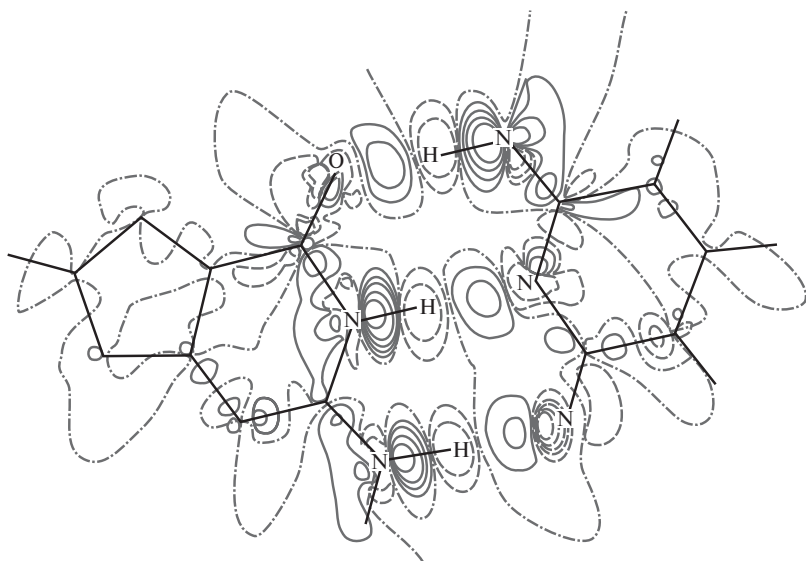


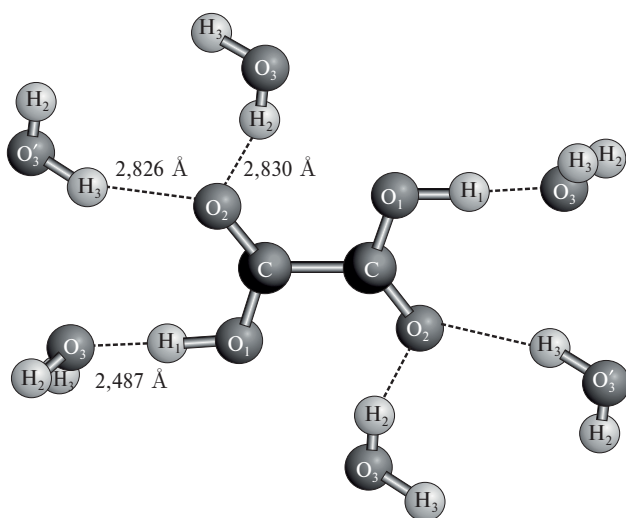
Рис. 5.17. Разностная функция $\Delta\rho = \rho_{\text{комплекс}} - \rho_{\text{гуанин—цитозин}}$ (BP86/TZ2P), характеризующая перераспределение электронов при образовании комплекса гуанин—цитозин из отдельных молекул. Шаг изолиний составляет $0,0 \pm 0,002; \pm 0,005, \pm 0,01, \pm 0,02, \pm 0,05$ ат. ед.; области аккумуляции электронов показаны непрерывными линиями. Воспроизводится с разрешения из [5.53]. Copyright 1999 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Распределение электростатического потенциала (ЭСП) показывает (рис. 5.18, см. цв. вклейку), что все три ковалентных связи N—H создают локальные области положительного ЭСП, тогда как атомы O и N, участвующие в водородной связи со стороны соседней молекулы, образуют отрицательные области ЭСП. Таким образом, молекулы гуанина и цитозина образуют комплементарные по знаку области ЭСП, которые обеспечивают стабилизирующее взаимодействие при сближении молекул. Можно говорить о механизме взаимного распознавания молекул в терминах ЭСП.

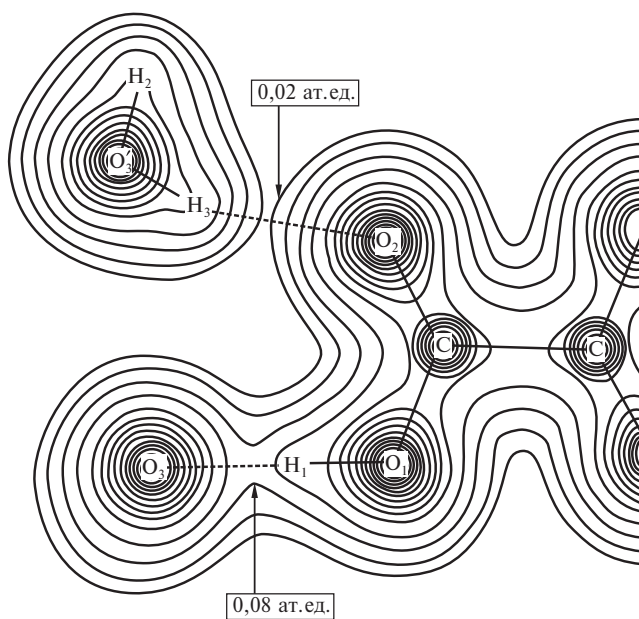
Различия в распределении ЭП в водородных связях разной силы иллюстрирует пример дигидрата α -щавелевой кислоты (рис. 5.19), где присутствуют сильная H-связь $O_3 \cdots H_1 - O_1$ (2,487 Å) и две слабые связи $O'_3 - H_3 \cdots O_2$ (2,826 Å) и $O_3 - H_2 \cdots O_2$ (2,830 Å). Для сильной H-связи характерна довольно существенная величина ЭП на связи и небольшая поляризация ЭП неподеленной пары атома O_3 к атому H_1 ; одновременно в результате интерференции орбиталей и обмена уменьшается ЭП в области, близкой к атому H_1 . ЭП кластера в области более слабых H-связей близка к суперпозиции ЭП отдельных молекул. Такие наблюдения важны для правильного моделирования H-связей в конкретных случаях.

Энергию взаимодействия молекул, объединенных в комплекс слабой H-связью, можно представить, модифицируя (5.18), следующим образом [5.54—5.56]:

$$E_{\text{взаим}} = \Delta E_{\text{геом}} + \Delta E_1. \quad (5.19)$$



а



б

Рис. 5.19. Молекулярный кластер, моделирующий кристалл дигидрата α -щавелевой кислоты, (а) и распределение электронной плотности в сильной и слабой водородных связях между молекулой кислоты и двумя молекулами воды (б)

Энергия $\Delta E_{\text{геом}}$ имеет тот же смысл, что в (5.18), а энергия ΔE_1 есть сумма

$$\Delta E_1 = \Delta E_{\text{эл-ст}} + \Delta E_{\text{Паули}} + \Delta E_{\text{пер.зар}}. \quad (5.20)$$

Здесь $\Delta E_{\text{эл-ст}}$ — энергия электростатического взаимодействия геометрически искаженных, но неполяризованных молекул, $\Delta E_{\text{Паули}}$ — вклад, связанный с отталкиванием заполненных орбиталей, а $\Delta E_{\text{пер.зар}}$ — сумма энергии переноса заряда с занятых МО одной молекулы на свободные МО другой и энергии взаимной поляризации молекул. Табл. 5.5 показывает, что энергия электростатического взаимодействия молекул гуанина и цитозина и вклады, связанные с переносом заряда, имеют один порядок. Электростатическое взаимодействие не обеспечивает связывания, а лишь неполностью компенсирует отталкивание Паули. Отметим, что при удалении молекул друг от друга на 0,1 Å величина $\Delta E_{\text{Паули}}$ уменьшается сильнее всего, и сумма $\Delta E_{\text{эл-ст}} + \Delta E_{\text{Паули}}$ становится уже стабилизирующей. При этом значение $\Delta E_{\text{эл-ст}} + \Delta E_{\text{Паули}} + \Delta E_{\text{пер.зар}}$ остается почти неизменным.

Таблица 5.5. Вклады в энергию взаимодействия пары молекул гуанин–цитозин (ккал/моль) при оптимальной геометрии, соответствующей минимуму поверхности потенциальной энергии комплекса, и при искусственно удлинённых Н-связях (расчет методом BP86/TZ2P). Воспроизводится с разрешения из [5.53]. Copyright 1999 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Энергия	Комплекс при оптимальной геометрии	Комплекс при геометрии с удлинёнными Н-связями
Составляющие энергии взаимодействия		
$\Delta E_{\text{Паули}}$	52,1	37,5
$\Delta E_{\text{эл-ст}}$	−48,6	−41,0
$\Delta E_{\text{Паули}} + \Delta E_{\text{эл-ст}}$	3,5	−3,5
Энергия орбитальных вкладов в перенос заряда		
ΔE_{σ}	−29,3	−22,8
ΔE_{π}	−4,8	−3,9
$\Delta E_{\text{пер. зар}} = \Delta E_{\sigma} + \Delta E_{\pi}$	−34,1	−26,7
ΔE_1	−30,6	−30,2
$\Delta E_{\text{геом}}$	4,1	
$\Delta E_{\text{взаим}}$	−26,5	

Более полную картину изменения компонент энергии при изменении расстояния между молекулами гуанина и цитозина дает рис. 5.20. Вблизи положения равновесия $\Delta E_{\text{эл-ст}}$ и $\Delta E_{\text{пер.зар}}$, как мы уже отметили, близки по величине. Однако по мере увеличения расстояния между молекулами интерференция МО молекул гуанина и цитозина быстро уменьшается;

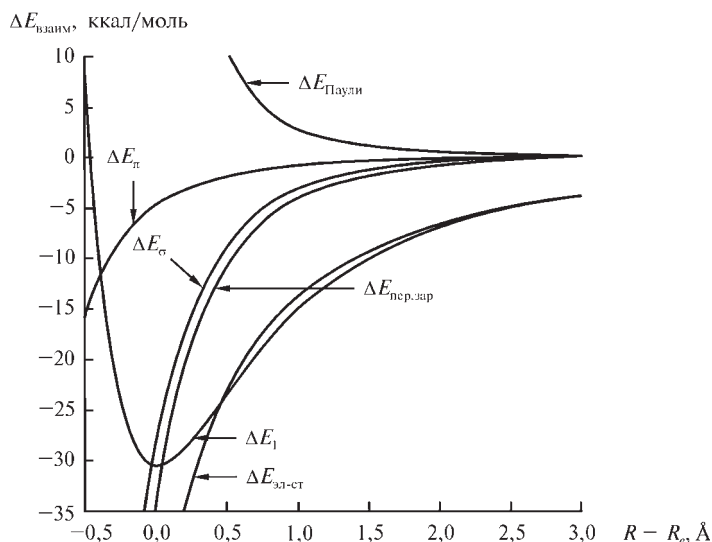


Рис. 5.20. Изменение компонент энергии, описываемых формулами (5.19) и (5.20), при изменении расстояния между молекулами гуанина и цитозина. Воспроизводится с разрешения из [5.53]. Copyright 1999 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

соответственно, уменьшаются вклады в энергию $\Delta E_{\text{Паули}}$ и $\Delta E_{\text{пер.зар}}$. При увеличении расстояния на 2—4 Å заметное значение имеет лишь энергия электростатического взаимодействия, уменьшение которой пропорционально r^{-3} . Следовательно, именно эта компонента определяет притяжение разделенных молекул гуанина и цитозина. Вывод прекрасно согласуется с картиной распределения электростатического потенциала в сближающихся молекулах гуанина и цитозина (см. рис. 5.18).

Здесь необходимо отметить, что разделение энергии на отдельные компоненты типа (5.19)—(5.20), которым придается тот или иной физический смысл [5.57, 5.58], как это было сделано в (5.18) или (5.19), носит в некоторой степени произвольный характер. Действительно, как мы видели выше, $\Delta E_{\text{Паули}}$ есть фиктивная величина, учитывающая уменьшение энергии связывания за счет обмена электронами, описываемых МО, охватывающими одни и те же области пространства молекулы. Оценки переноса заряда по Бейдеру и в орбитальном приближении разнятся. Кроме того, стоит изменить базисный набор, как изменяются величины компонент энергии в табл. 5.5. По этой причине в научной литературе ведутся споры об обоснованности различных схем разделения энергии [5.59, 5.60]. Их цель — установить пределы применимости тех или иных модельных представлений.

Как показывает табл. 5.6, значение электронной плотности ρ_b в критической точке связи $\text{H}\cdots\text{Y}$ хорошо коррелирует с энергией (или с силой) H -связи во всем диапазоне возможных значений. Эту корреляцию явно иллюстрирует рис. 5.21. Нетрудно также описать соответствие между длиной водородной связи R и значением ЭП ρ_b в критической точке $\text{H}\cdots\text{Y}$ и энергией связи. На рис. 5.22, а (см. цв. вклейку) изображен ход зависимости $\rho_b(R)$, установленный для молекулярных кристаллов, построенных

Таблица 5.6. Электронная плотность и лапласиан электронной плотности в критических точках водородных связей разной силы, представленные по мере возрастания энергии взаимодействия мономеров (расчет методом MP2/aug-cc-pVDZ). Воспроизводится из [5.61] с разрешения. Copyright 2006 American Chemical Society

Комплекс	Электронная плотность, ат. ед.	Лапласиан электронной плотности, ат. ед.	Энергия взаимодействия, ккал/моль	
CH ₄ ...Ar	0,0038	0,0037	0,11	Слабые Н-связи
CH ₄ ...SH ₂	0,0045	0,0038	0,23	
CH ₄ ...HF	00047	0,004	0,25	
CH ₄ ...NH ₃	0,0073	0,0055	0,54	
SeH ₂ ...HF	0,0093	0,005	0,91	
HCl...HCl	0,0068	0,0053	1,22	
H ₂ S...PH ₃	0,0091	0,0052	1,37	
SH ₂ ...HF	0,0093	0,008	1,54	
H ₂ S...H ₂ S	0,0102	0,0062	1,55	
PH ₃ ...H ₂ O	0,0119	0,0072	2,17	
PH ₃ ...HCl	0,0163	0,0082	3,08	
C ₂ H ₄ ...HF	0,0183	0,0128	4,16	Промежуточные Н-связи
H ₂ O...H ₂ O	0,022	0,0232	4,46	
PH ₃ ...HF	00196	0,0129	4,48	
HCN...HCl	0,0211	0,0188	4,68	
CHOH...H ₂ O	0,0234	0,0196	4,81	
NH ₂ COH...H ₂ O	0,0193	0,0198	4,85	
HCl...H ₂ O	0,0258	0,0254	5,09	
CH ₃ OH...H ₂ O	0,0198	0,0202	5 16	
CH ₃ OH...CH ₃ OH	0,0264	0,026	5,22	
C ₆ H ₅ OH...H ₂ O	0,0262	0,0285	6,28	
HCN...HF	0,0266	0,0314	6,88	
NH ₃ ...HCl	0,0497	0,029	9,33	
NH ₃ ...HF	0,0482	0,0376	12,4	
NH ₄ ⁺ ...H ₂ O	0,0453	0,0428	19,8	Сильные Н-связи
NH ₃ ...NH ₄ ⁺	0,0667	0,0288	28,6	
OH ⁻ ...H ₂ O	00883	0,035	31,7	
H ₃ O ⁺ ...H ₂ O	0,1517	-0,057	49,7	

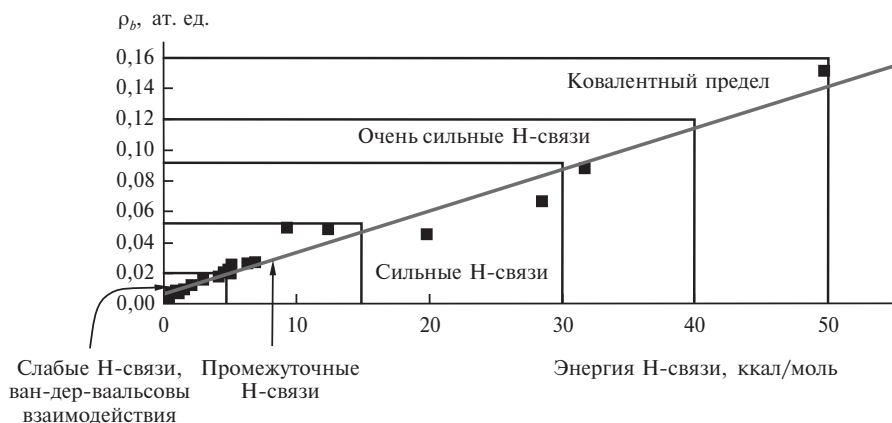


Рис. 5.21. Корреляция электронной плотности в критической точке связи $H \cdots Y$ с энергией водородных связей разной силы. Воспроизводится с разрешения из [5.61]. Copyright 2001 American Chemical Society

из ароматических молекул, а на рис. 5.22, б показана аналогичная зависимость для лапласиана ЭП $\nabla^2 \rho_b$. Обращает на себя внимание то, что обе зависимости для Н-связи плавно переходят в область ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что подчеркивает единый фундаментальный механизм связывания в любых молекулярных системах.

Найдено [5.62], что и неэмпирические квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G**), и прецизионный низкотемпературный рентгенодифракционный анализ дают для указанных зависимостей следующие соотношения:

$$\rho_b(R) = a + \exp(b - cR): \quad (5.21)$$

$$a = -0,03, \quad b = 3,69, \quad c = 3,08 \text{ (теория),}$$

$$a = -0,02, \quad b = 3,01, \quad c = 2,80 \text{ (эксперимент);}$$

$$\nabla^2 \rho_b(R) = d + D \{1 - \exp[-m(R + n)]\}^2: \quad (5.22)$$

$$d = 6,85, \quad D = -6,54, \quad m = 3,11, \quad n = -1,46 \text{ (теория),}$$

$$d = 7,36, \quad D = -7,10; \quad m = 2,94, \quad n = -1,41 \text{ (эксперимент).}$$

Наблюдаемое согласие эксперимента и теории показывает, что приведенные зависимости можно использовать как элемент инструментария в практике исследований, требующих различать взаимодействия внутри одного типа связи. Из рис. 5.22 (см. цв. вклейку), в частности, видно, что значения $\rho_b(R)$ и $\nabla^2 \rho_b(R)$ для сильных и промежуточных связей группируются в определенных областях значений длин связей.

Табл. 5.6 и рис. 5.21 и 5.22, а представляют ρ_b вместе с длиной и энергией связи как «управляющий» параметр, позволяющий ранжировать взаимодействия внутри одного типа связи по силе. Лапласиан ЭП в таком качестве столь явно не проявляется.

Локальные значения кинетической g_b и потенциальной v_b энергий в КТ водородных связей также позволяют явно различить силу взаимодействий, относящихся к Н-связи и к ван-дер-ваальсовым (рис. 5.23, см. цв. вклейку). Зависимость этих функций от расстояния между молекулами описывается следующими соотношениями:

$$g_b(R) = a + \exp(b - cR): \quad (5.23)$$

$$a = 6,24, \quad b = 9,71, \quad c = 2,93 \text{ (теория),}$$

$$a = 5,07, \quad b = 9,30, \quad c = 2,73 \text{ (эксперимент);}$$

$$v_b(R) = d - \exp(k - lR): \quad (5.24)$$

$$d = -4,65, \quad k = 10,37, \quad l = 3,40 \text{ (теория),}$$

$$d = -3,69, \quad k = 9,63, \quad l = 3,07 \text{ (эксперимент).}$$

Различить слабые Н-связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия (по крайней мере, в кристаллах, построенных из ароматических молекул) по характеристикам ЭП можно, построив зависимость индекса ($\Delta r_{\text{H(A)}} + \Delta r_{\text{Y}}$) [5.63] от расстояния (рис. 5.24, см. цв. вклейку). Величины Δr_{H} и Δr_{Y} есть разности ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н (или атомов А для ван-дер-ваальсовых взаимодействий) и Y и радиусов, проведенных из положений соответствующих атомов в критическую точку связи — водородной или ван-дер-ваальсовой. Эти два типа взаимодействий, реализующиеся в одном диапазоне расстояний, оказываются хорошо разделенными по индексу ($\Delta r_{\text{H}} + \Delta r_{\text{Y}}$). Более того, с помощью указанной зависимости оказывается возможным даже различить ван-дер-ваальсовы взаимодействия с участием разных атомов.

Подобно приему, применяемому к валентным связям (см. разд. 4), водородные связи можно дополнительно разделить по силе, рассматривая расстояния Н...Y в совокупности с плотностью $e(r_b)$ электронной энергии и лапласианом $\nabla^2 \rho(r_b) = 0$. При возрастании расстояния Н...Y взаимодействия Н...Y стремятся к идеализированным взаимодействиям типа замкнутых оболочек ($\nabla^2 \rho(r_b) > 0$ и $e(r_b) > 0$), а при уменьшении этого расстояния — к идеализированным ковалентным взаимодействиям ($\nabla^2 \rho(r_b) < 0$ и $e(r_b) < 0$). В промежуточной области расположены Н-связи, для которых $\nabla^2 \rho(r_b) > 0$ и $e(r_b) < 0$ [5.64]. Конкретные значения расстояний Н...Y, соответствующих границам промежуточной области, определяются природой атома Y [5.65].

Зависимости $e_b(R)$ и $\nabla^2 \rho_b(R)$ для межмолекулярных водородных Н...F-связей показаны на рис. 5.25. При уменьшении R функция $\nabla^2 \rho_b(R) > 0$ последовательно возрастает, достигает максимума в области промежуточных взаимодействий, а затем понижается, принимая отрицательные значения для очень сильных Н-связей. Уместно подчеркнуть, что в молекулах с совершенно иным типом связывания, таких как LiF и CO, лапласиан ЭП ведет себя таким же образом. Что касается плотности электронной энергии в КТ связи e_b , то ее величина положительна для слабых

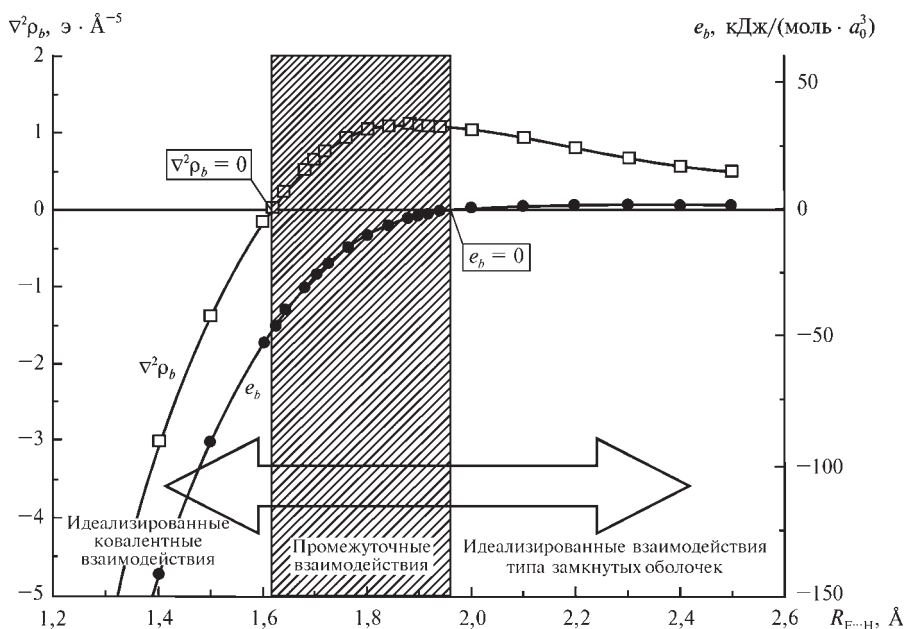


Рис. 5.25. Зависимости плотности электронной энергии e_b и лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho_b$ для межмолекулярных водородных $\text{H}\cdots\text{F}$ -связей. Воспроизводится с разрешения из [5.67]. Copyright 2002 American Institute of Physics

H -связей, где доминирует кинетическая энергия электронов, но становится все более отрицательной по мере уменьшения R и появления ковалентной составляющей H -связи [5.66].

Существуют корреляции между значениями кривизны ЭП вдоль линии связи λ_3 и перпендикулярными ей λ_1 и λ_2 и величинами плотности кинетической и потенциальной энергий [5.64] соответственно, вычисленными в критической точке водородной связи (рис. 5.26). Они показывают, что по мере роста ковалентной составляющей водородной связи, выражающегося в увеличении величины $(\lambda_1 + \lambda_2)$, описывающей сжатие ЭП к линии связи, v_b принимает все более отрицательные значения. Возрастание ρ_b связано с увеличением λ_3 , то есть со смещением электронной плотности от КТ связи к бассейнам атомов, участвующих в связывании.

Рассматривая зависимость $e_b(\text{H}\cdots\text{Y})$ как сумму функций расстояния локальной кинетической (5.23) и локальной потенциальной (5.24) энергий, можно заметить, что результирующая функция (сумма двух экспонент) очень напоминает кривую, описывающую потенциальную энергию межатомного взаимодействия (1.56) — см. рис. 1.11. Поэтому было предложено [5.67] аппроксимировать потенциальную функцию H -связи выражением

$$U_{\text{H}\cdots\text{Y}} = -ce_{\text{H}\cdots\text{Y}}, \quad (5.25)$$

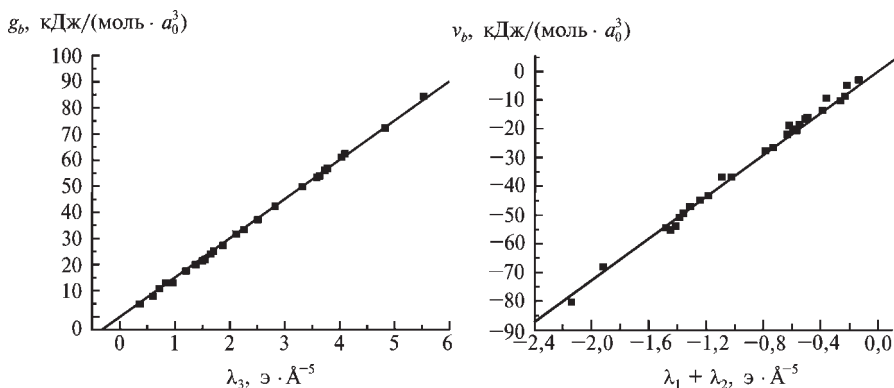


Рис. 5.26. Корреляции между плотностью кинетической энергии g_b , плотностью потенциальной энергии v_b и характеристиками кривизны ЭП; все характеристики вычислены в критической точке водородной связи $\text{H}\cdots\text{F}$. Воспроизводится с разрешения из [5.67]. Copyright 2002 American Institute of Physics

в котором постоянная c имеет размерность единиц объема. Как мы знаем (см. гл. 1), глубина потенциальной функции $U_{\text{H}\cdots\text{Y}}$ при равновесной геометрии молекул равна энергии диссоциации H -связи D_e . Примем теперь во внимание, что существует эмпирическое соотношение между энергией водородной связи $E_{\text{взаим}}$, энергией диссоциации молекул комплекса D_e и локальной потенциальной энергией в КТ водородной связи [5.67, 5.68]: $E_{\text{взаим}} = -D_e \approx (1/2)v_b$. Этим можно воспользоваться для определения межатомных потенциалов по данным неэмпирических расчетов, приняв $U_{\text{H}\cdots\text{Y}} = (a_0^3/2)v_b$ (a_0 — радиус Бора). На рис. 5.27 сплошной линией изображен такой потенциал, полученный для связи $\text{H}\cdots\text{O}$. Константа c , фигурирующая в (5.25), была определена из силовой постоянной льда (модификация VIII), измеренной методом спектроскопии комбинационного рассеяния [5.67]: для связи $\text{H}\cdots\text{O}$ $c = 0,982a_0^3$. Явный вид полученного потенциала, выраженного в кДж/моль, следующий:

$$U(r) = -11\,784 \exp(-2,73r) + 49\,100 \exp(-3,6r). \quad (5.26)$$

Этот потенциал достаточно хорошо совпадает с потенциалом Бэкингема—Хилла (1.56) и потенциалом Морса (1.46), если последние задать так, чтобы их характеристики r_e , U_e и кривизна функции $U(r)$ в точке равновесия r_e , совпадали с таковыми у потенциала (5.26). Он также близок к потенциалу Китайгородского, представляющему собой модифицированный потенциал Морса общего вида. Подчеркнем, что характеристические области, в которых функция $U(r) = 0$ и где вторая производная этой функции меняет знак, задающие конкретную форму потенциала, у всех указанных потенциальных функций очень близки. Поэтому неудивительно, что потенциал (5.26) позволил рассчитать некоторые характеристики льда VIII — теплоту сублимации, тепловое расширение, энергию когезии — в хорошем согласии с экспериментальными данными.

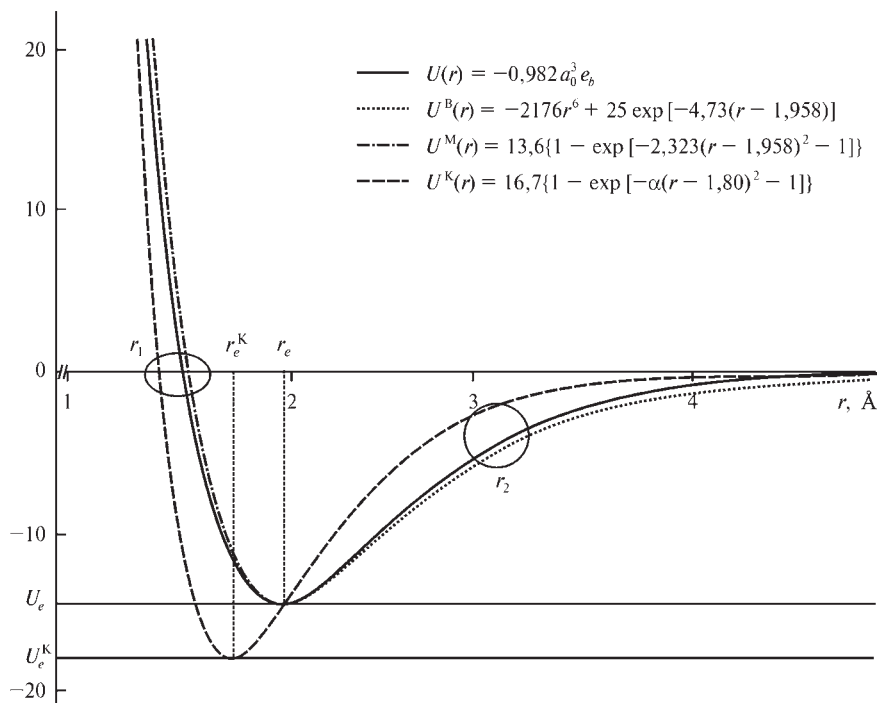
$U(r)$, кДж/моль

Рис. 5.27. Сравнение потенциала взаимодействия Н...О $U(r) = -0,982a_0^3e_b = 49\,100 \exp(-3,6r) - 11\,784 \exp(-2,73r)$ (5.26) с потенциалом Китайгородского $U^K(r)$, построенным из потенциала Морса общего вида, и с потенциалами Морса $U^M(r)$ и Бэкингема–Хилла $U^B(r)$, которые были построены так, чтобы их характеристики $-r_e$, U_e и кризисна функции $U(r)$ в точке равновесия r_e — совпадали с таковыми у потенциала (5.26). Овалами обведены области, где функция $U(r) = 0$ и где вторая производная этой функции меняет знак. Воспроизводится с разрешения из [5.64]. Copyright 2000 American Institute of Physics

Поскольку соотношение (5.25) выполняется и для других видов Н-связей [5.64], описанный способ определения межатомных потенциалов имеет хорошие перспективы для исследования разных классов Н-связей и вандер-ваальсовых взаимодействий.

5.4. ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА/МОЛЕКУЛЯРНАЯ МЕХАНИКА

При моделировании больших молекулярных систем, состоящих из тысяч атомов, последовательный квантово-химический расчет невозможен из-за ограниченности современных компьютерных ресурсов. Поэтому для этой цели используются гибридные методы [5.69—5.73]. Они комбинируют квантово-химический подход, опирающийся на принципы квантовой меха-

ники (КМ), который применяется к выделенной части системы, определяющей исследуемые свойства, и метод молекулярной механики (ММ), с помощью которого описывают остальную часть системы. Такие методы обозначаются КМ/ММ.

Реализуется подход следующим образом. Рассматриваемая система разбивается на *внутреннюю* (квантовую) и *внешнюю* (классическую) области, между которыми иногда выделяют так называемую *граничную* область (рис. 5.28), которая рассчитывается обоими методами. Введение граничной области оказывается полезным, если между квантовой и классической областями имеются валентные взаимодействия. Далее все методы КМ/ММ можно разделить на две группы.

1. В аддитивных методах полная энергия системы $E_{\text{КМ/ММ/сист}}$ есть сумма составляющих

$$E_{\text{КМ/ММ/сист}} = E_{\text{КМ/КвО}} + E_{\text{ММ/КлО}} + E_{\text{КМ-ММ}}, \quad (5.27)$$

где $E_{\text{КМ/КвО}}$ — энергия внутренней квантовой области (КвО), рассматриваемой с помощью неэмпирических или полуэмпирических методов, $E_{\text{ММ/КлО}}$ — энергия классической области (КлО), описываемой методом молекулярной механики, и $E_{\text{КМ-ММ}}$ — энергия взаимодействия (в частности, электростатическая и ван-дер-ваальсова) между этими областями. В КМ-расчет вводят дополнительные соединительные атомы (например, атомы водорода), стабилизирующие внутреннюю область системы; затем при «сшивке» решений вводится соответствующая поправка. При наличии граничной области ее включают как в КМ, так и в ММ расчеты, а затем при вычислении полной энергии $E_{\text{КМ/ММ/сист}}$ вводят корректирующий член.

2. В неаддитивных методах в расчет обязательно вводят дополнительные соединительные атомы. Полная энергия системы записывается в виде

$$E_{\text{КМ/ММ/сист}} = E_{\text{ММ/сист}} + E_{\text{КМ/КвО-СА}} - E_{\text{ММ/КвО-СА}}, \quad (5.28)$$

где $E_{\text{ММ/сист}}$ — энергия всей системы, рассчитанная методом молекулярной механики, $E_{\text{КМ/КвО-СА}}$ — энергия внутренней квантовой области плюс

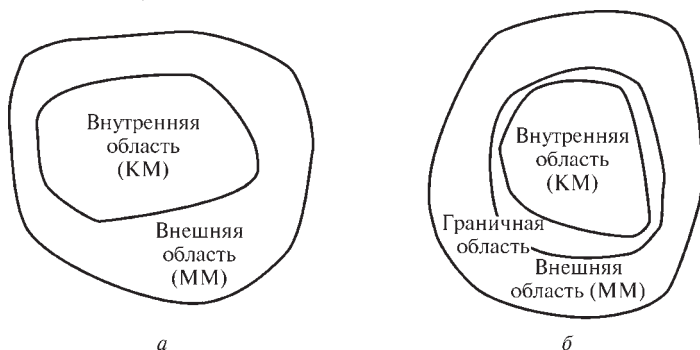
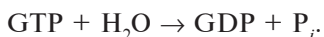


Рис. 5.28. Иллюстрация выбора внутренней (квантовой) и внешней (классической) подсистем при расчетах КМ/ММ (а) и выделение при необходимости разделяющей их граничной области (б)

соединительные атомы (СА), вычисленная с помощью неэмпирических или полуэмпирических методов, $E_{\text{ММ/КвО-СА}}$ — поправка, представляющая собой энергию внутренней квантовой области плюс соединительные атомы, вычисленную методом молекулярной механики. Смысл такого способа определения энергии заключается в том, что ММ-энергия для внутренней области заменяется энергией, полученной КМ-расчетом.

Практическая реализация описанных подходов разнообразна и отличается способами учета невалентных и электростатических взаимодействий между внутренней и внешней областями системы, выбором соединительных атомов [5.74, 5.75] и т. д.

Рассмотрим моделирование при помощи метода КМ/ММ механизма ферментативной реакции гидролиза гуанозинтрифосфата (GTP) [5.76, 5.77], приводящей к гуанозиндифосфату (GDP) и неорганическому фосфору (P_i):



Эта реакция определяет весь цикл связывания/гидролиза гуанозинтрифосфата, который отвечает за передачу сигнала на рост клеток. В результате реакции GTP/GDP-связывающие белки (G-белки) переходят из активной формы в неактивную; замена GDP на GTP восстанавливает активную форму белков. Если G-белок, содержащий GTP, образует комплекс с активирующим белком GAP, гидролиз проходит эффективно. Сбой реакции при определенных мутациях одного из G-белков человека, p21^{ras} (для краткости RAS), может приводить к развитию раковых заболеваний.

Данные рентгеноструктурного исследования кристалла, обозначенного в банке структурных данных [5.78] как 1WQ1, позволили построить исходную молекулярную модель комплекса RAS—GAP—GTP (рис. 5.29) для расчета методом КМ/ММ (в кристалле вместо GTP находится фрагмент GDP—AlF₃, причем AlF₃ располагается на месте γ-фосфатной группы GTP). В полную систему размером 40 Å (1665 атомов), имитировавшую гидролиз гуанозинтрифосфата в реальном белковом окружении, вошли GTP, гидролитическая вода, ближайшие к реакционной зоне аминокислотные остатки RAS и GAP и молекулы воды. В квантовую подсистему (43 атома), при расчете которой использовался базис 6-31G, были включены фосфатные группы GTP, молекула воды, катион магния (который кроме фосфатных групп координирует отнесенные к классической области боковые цепи аминокислотных остатков, обозначаемые как Thr35 и Ser17 от RAS, и две молекулы воды), фрагмент глутамина Gln61 от RAS и фрагмент Arg789 от GAP.

Расчет КМ/ММ показал, что координаты белковых групп, которые имеются как в моделируемом комплексе RAS—GAP—GTP, так и в кристалле 1WQ1, совпадают с приемлемой точностью (рис. 5.30). Замена при моделировании «чужого» фрагмента AlF₃ на PO₃[−] приближает фрагмент Arg789 к мостиковым атомам кислорода O(P_α) и O(P_β), сокращая расстояния N—O на 0,4—0,5 Å. Кроме того, остатки Thr35 и Gln61 подтягиваются к атому кислорода гидролитической группы, уменьшая расстояние O—O на 0,5 Å.

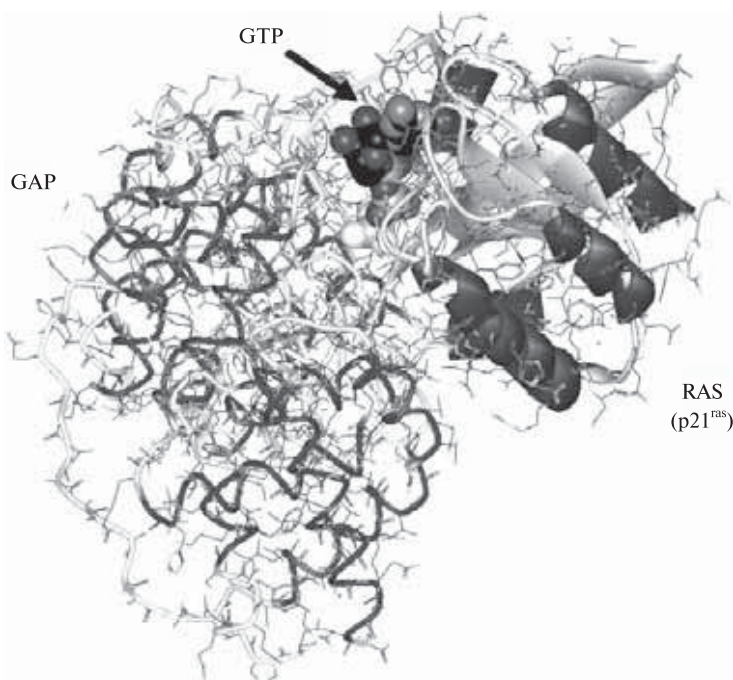


Рис. 5.29. Структура белкового комплекса 1WQ1, полученная методом рентгено-структурного анализа и служащая исходной при моделировании гидролиза гуанозинтрифосфата в реальном белковом окружении методом КМ/ММ [5.75]

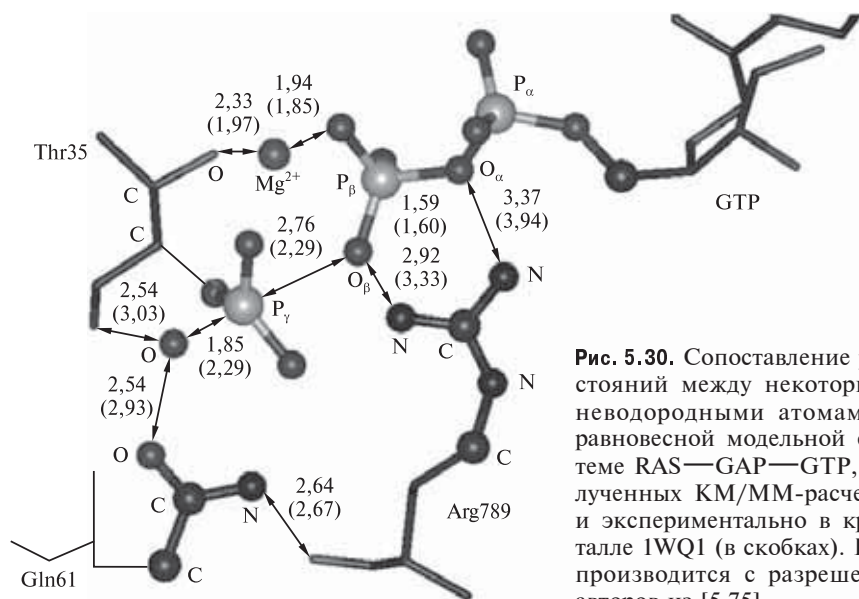


Рис. 5.30. Сопоставление расстояний между некоторыми неводородными атомами в равновесной модельной системе RAS—GAP—GTP, полученных КМ/ММ-расчетом и экспериментально в кристалле 1WQ1 (в скобках). Воспроизводится с разрешения авторов из [5.75]

Важный вывод расчета состоит в том, что расстояние $P_\gamma-O(P_\beta)$ 2,76 Å указывает на разрыв связи $P_\gamma-O$. Кроме того, группа PO_3^- располагается близко к молекуле гидролитической воды. Это означает, что разделение GTP на GDP + PO_3^- внутри белкового комплекса происходит под действием окружающих молекулярных групп до начала реакции гидролиза, поскольку молекула гидролитической воды в рассматриваемой конфигурации остается в неизменном виде.

Расчет выявил важнейшие взаимодействия внутри сеток водородных связей:

- взаимодействие Gln61 (RAS) — Arg789 (GAP), приближающее фрагмент Gln61 к реакционному центру;
- взаимодействия Thr35 и Gln61 с молекулой воды, ориентирующие ее соответствующим образом по отношению к PO_3^- -группе;
- взаимодействие молекулы воды с GTP, приводящее к стереохимическому выворачиванию «зонтика» PO_3^- -группы.

Наиболее вероятный механизм заключительной стадии реакции гидролиза гуанозинтрифосфата белковым комплексом RAS—GAP иллюстрирует рис. 5.31. Молекула воды ориентирована Н-связями к карбонильным группам остатков Gln61 и Thr35 в позиции, удобной для перегруппировки внутри 8-членного цикла. Точнее, при двойном переносе протонов вдоль направлений $(Gln)N-H\cdots O$ (расстояние $H\cdots O$ 1,78 Å) и $(Gln)O-H\cdots O$ (расстояние $H\cdots O$ 1,54 Å) и присоединении образующегося гидроксила от воды к P_γ может образоваться фосфат $H_2PO_4^-$. Активационный

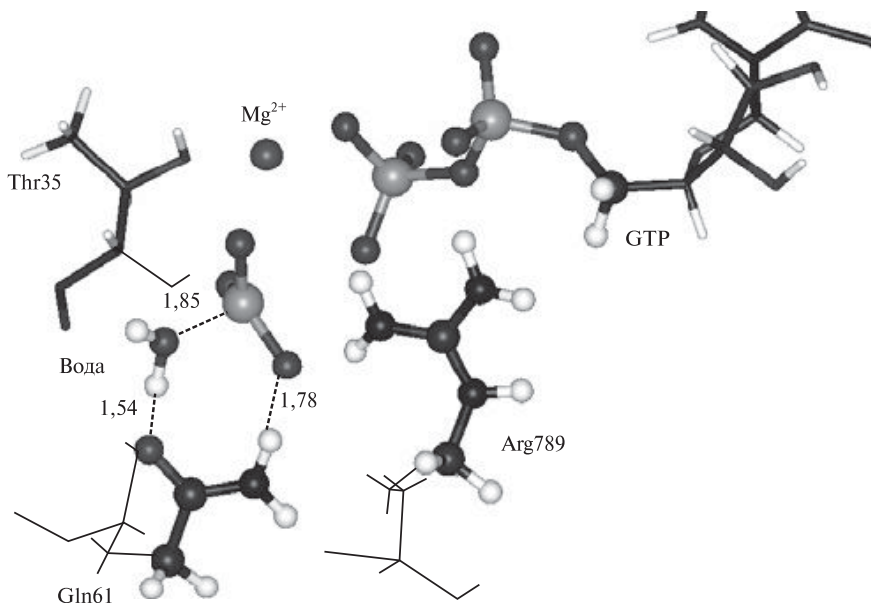


Рис. 5.31. Иллюстрации структурной основы механизма второй стадии реакции гидролиза гуанозинтрифосфата белковым комплексом RAS—GAP. Водородные связи показаны пунктирными линиями [5.75]

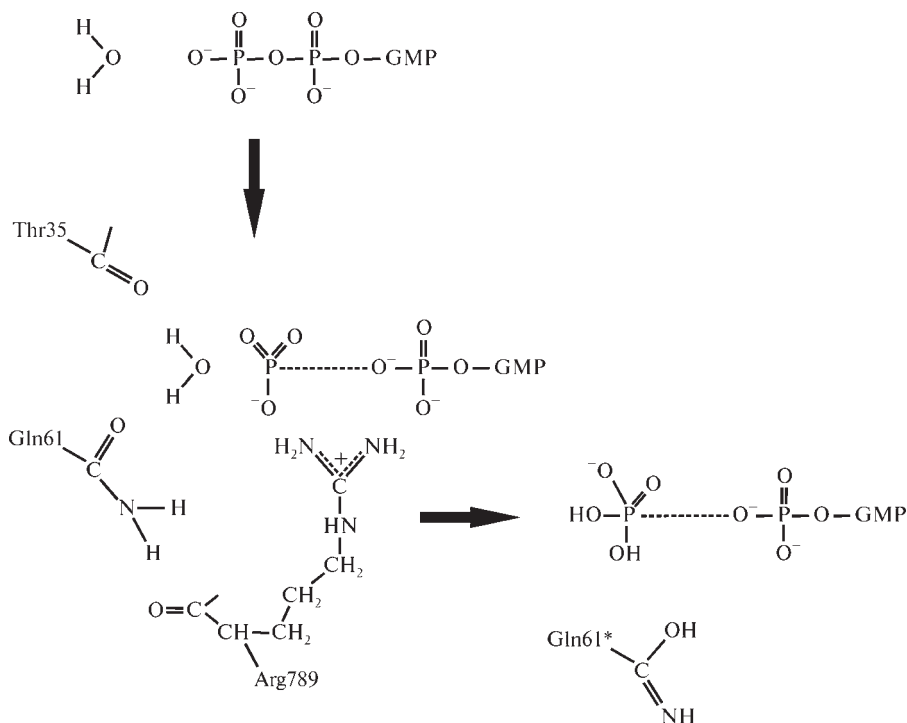


Рис. 5.32. Схема, иллюстрирующая механизм реакции гидролиза гуанозинтрифосфата белковым комплексом RAS—GAP, следующая из расчета методом КМ/ММ [5.75]; GMP — гуазинмонофосфат

барьер такой реакции — менее 10 ккал/моль, что разумно для биохимических процессов. Схема реакции гидролиза гуанозинтрифосфата белковым комплексом RAS—GAP, следующая из КМ/ММ расчета, приведена на рис. 5.32.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Какие взаимодействия относят к невалентным?
2. В чем состоит метод супермолекулы?
3. В чем заключается смысл применения теории возмущений для описания невалентных взаимодействий?
4. Приведите характерные значения величины энергии различных невалентных взаимодействий молекул.
5. Отличается ли механизм ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий от механизма образования молекул?
6. Дайте определение энергии межмолекулярного взаимодействия.
7. Что такое суперпозиционная ошибка базиса? Как можно скорректировать эту ошибку?
8. Какой порядок теории возмущений обычно применяется для описания межмолекулярных взаимодействий?

9. Назовите составляющие энергии межмолекулярного взаимодействия при ее описании в рамках теории возмущений.
10. Сформулируйте идею метода атом-атомных потенциалов.
11. В чем состоит метод мультипольного разложения?
12. В чем состоит специфика описания донорно-акцепторных молекулярных комплексов?
13. Дайте определение водородной связи.
14. Какие модельные представления используют при описании водородной связи?
15. Охарактеризуйте особенности распределения электронной плотности в водородных связях разной силы.
16. В чем состоит идея комбинирования методов квантовой механики и молекулярной механики?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [5.1] *Sato T., Tsuneda T., Hirao K.* // Mol. Phys. 2005. Vol. 103. P. 1151.
- [5.2] *Quinonero D., Frontera A., Dallester P. et al.* // Chem. Phys. Letters. 2001. Vol. 339. P. 369.
- [5.3] *Bone R.G.A., Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 10892.
- [5.4] *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
- [5.5] *Хобза П., Заградник Р.* Межмолекулярные комплексы: роль ван-дер-ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. М.: Мир, 1989. 375 с.
- [5.6] *Kaplan I.G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. New York: Wiley, 2005. 380 p.
- [5.7] *Buckingham A.D., Fowler P.W., Hutson J.M.* // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 963.
- [5.8] *Hobza P., Zahradnik R.* // Chem. Rev. 1988. Vol. 88. P. 871.
- [5.9] *Chalasinski G., Szczesniak M.M.* // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 4227.
- [5.10] *Pertsin A.J., Kitaigorodsky A.I.* The Atom—Atom Potential Method. Applications to Organic Molecular Solids. Berlin: Springer—Verlag, 1987. 397 p.
- [5.11] *Rappe A.K., Bernstein E.R.* // J. Phys. Chem. 2000. Vol. A104. P. 6117.
- [5.12] *Zaremba E., Kohn W.* // Phys. Rev. 1976. Vol. B13. P. 2270.
- [5.13] *Lein M., Dobson J.F., Gross E.K.U.* // J. Comput. Chem. 1999. Vol. 20. P. 22.
- [5.14] *Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 3540.
- [5.15] *Sato T., Tsuneda T., Hirao K.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 104307.
- [5.16] *Parthasarathi R., Subramanian V.* // Struct. Chem. 2005. Vol. 16. P. 243.
- [5.17] *Hill J.G., Platts J.A., Werner H.-J.* // Chem. Phys. Phys. Chem. 2006. Vol. 8. P. 4072.
- [5.18] *Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J.* // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122. P. 144104.
- [5.19] *Bader R.F.W.* // J. Phys. Chem. 1998. Vol. A102. P. 7314.
- [5.20] *Tsirelson V.G., Zou P.-F., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Acta Crystallogr. 1995. Vol. A51. P. 143.
- [5.21] *Зоркий П.М.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 966.
- [5.22] *Scherer W., Spiegler M., Pedersen B. et al.* // Chem. Commun. 2000. P. 635.

- [5.23] Зефирова Ю.В., Зоркий П.М. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 713.
- [5.24] Feynman R. // Phys. Rev. 1939. Vol. 56. P. 340.
- [5.25] Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. Vol. 19. P. 553.
- [5.26] Mayer I. // Intern. J. Quant. Chem. 1998. Vol. 70. P. 41.
- [5.27] Mayer I., Valiron P. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 3360.
- [5.28] Mayer I., Vibók A. // Mol. Phys. 1997. Vol. 92. P. 503.
- [5.29] Jeziorski B., Moszynski R., Szalewicz K. // Chem. Rev. 1994. Vol. 94. P. 1887.
- [5.30] Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces. London: Academic Press, 1998. 450 p.
- [5.31] London F. // Z. Phys. 1930. Vol. 63. P. 245.
- [5.32] Johnson E.R., Becke A.D. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 123. P. 024101.
- [5.33] Hodges M.P., Stone A.J. // Mol. Phys. 2000. Vol. 98. P. 275.
- [5.34] Spackman M.A. // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85. P. 6579.
- [5.35] Suponitsky K.Yu., Tsirelson V.G., Feil D. // Acta Crystallogr. 1999. Vol. A55. P. 821.
- [5.36] Паулинг Л. Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
- [5.37] Mo Y., Gao J. // J. Phys. Chem. 2001. Vol. A105. P. 6530.
- [5.38] Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. С. 746.
- [5.39] Galvez O., Gomez P.C., Pacios L.F. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 11166.
- [5.40] Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. Vol. 41. P. 48.
- [5.41] Spackman M.A. Hydrogen bonding in crystals: An electron density perspective. The University of Western Australia, 2004.
- [5.42] Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 683 с.
- [5.43] Legon A.C., Millen D.J. // Chem. Rev. 1986. Vol. 86. P. 635.
- [5.44] Jeffrey G.A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. 314 p.
- [5.45] Hydrogen Bonding — New Insights. Ed. S.J. Grabowski. Dordrecht Springer. 2006. 519 p.
- [5.46] Morokuma K., Pedersen L. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 48. P. 3275.
- [5.47] Morokuma K. // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 1236.
- [5.48] Umeyama H., Morokuma K. // J. Am. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. P. 1316.
- [5.49] Engkvist O., Åstrand P.-O., Karlström G. // Chem. Rev. 2000. Vol. 100. P. 4087.
- [5.50] Jakubikova E., Rappó A.K., Bernstein E.R. // J. Phys. Chem. 2006. Vol. A110. P. 9529.
- [5.51] Hobza P., Zahradnik R., Muller-Dethlefs K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2006. Vol. 71. P. 443.
- [5.52] Matta C.F. Application of the quantum theory of atoms in molecules to chemical and biochemical problems. Ph. D. Thesis. McMaster University, Hamilton, Canada. 2002.
- [5.53] Guerra C.F., Bickelhaupt F.M., Snijders J.G., Baerends E.J. // Chem. Eur. J. 1999. Vol. 5. P. 3581.
- [5.54] Ziegler T., Rauk A. // Theor. Chim. Acta 1977. Vol. 46. P. 1.
- [5.55] Ziegler T., Rauk A. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18. P. 1558.
- [5.56] Ziegler T., Rauk A. // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18. P. 1755.
- [5.57] Kovacs A., Esterhuysen C., Frenking G. // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. P. 1813.
- [5.58] Lein M., Frenking G. In Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years / Eds. C.E. Dykstra, G. Frenking, K.S. Kim. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2005. P. 291.

- [5.59] *Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 2896.
- [5.60] *Frenking G., Esterhuysen C., Kovacs A.* // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 7773.
- [5.61] *Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N.* // J. Phys. Chem. 2006. Vol. A110. P. 3349.
- [5.62] *Munshi P., Guru Row T.N.* // CrystEngComm. 2005. Vol. 7. P. 608.
- [5.63] *Koch U., Popelier P.L.A.* // J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. P. 9747.
- [5.64] *Espinosa A., Alkorta L., Elguero J., Molins E.* // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 5529.
- [5.65] *Vener M.V., Manaev A.V., Egorova A.N., Tsirelson V.G.* // J. Phys. Chem. 2007. Vol. A111. P. 1155.
- [5.66] *Alkorta I., Espinosa E., Molins E., Elguero J.* In The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design / Eds. C. Matta, R. Boyd. Weinheim: Wiley—VCH, 2007. Chapter 16.
- [5.67] *Espinosa A., Molins E.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 5686.
- [5.68] *Espinosa E., Mollins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Letters. 1998. Vol. 285. P. 170.
- [5.69] *Warshel. M., Levitt. J.* // J. Molec. Biol. 1976. Vol. 103. P. 227.
- [5.70] *Singh U.C., Kollman P.A.* // J. Comput. Chem. 1986. Vol. 7. P. 7.
- [5.71] *Philipp D.M., Friesner R.A.* // J. Comput. Chem. 1999. Vol. 20. P. 1468.
- [5.72] *Gao J.* In Reviews in Computational Chemistry / Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. New York: VCH, 1995. Vol. 7, P. 119.
- [5.73] *Sherwood P.* Hybrid Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Approaches. In Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry / Ed. J. Grotendorst. John von Neumann Institute for Computing, Julich; NIC Series, 2000. Vol. 3. P. 285.
- [5.74] *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: John Wiley & Sons. 2002, 542 p.
- [5.75] *Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Епифановский М.Е., Московский А.А.* // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2006, т. L, С. 45.
- [5.76] *Topol I.A., Cachau R.E., Nemukhin A.V.* et al // Biochem Biophys Acta. 2004. Vol. 1700. P. 125.
- [5.77] *Grigorenko B.L., Nemukhin A.V., Topol I.A.* et al. // Proteins: Struct Funct Bioinformatics. 2005. Vol. 60. P. 495.
- [5.78] *Berman N.M., Westbrook J., Feng Z.* et al. // Nucl. Acid Res. 2000. Vol. 28. P. 235.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердое тело можно рассматривать как очень большую молекулу, в которой соблюдается дальний или ближний порядок расположения атомов или молекул. Первый случай отвечает идеально регулярным кристаллам, пространственная симметрия которых описывается федоровскими группами. Второй — более общий случай — охватывает реальные кристаллы с дефектами кристаллической решетки, аморфные тела, полимеры и т. д.: для них характерно проявление лишь локальной симметрии в определенных фрагментах

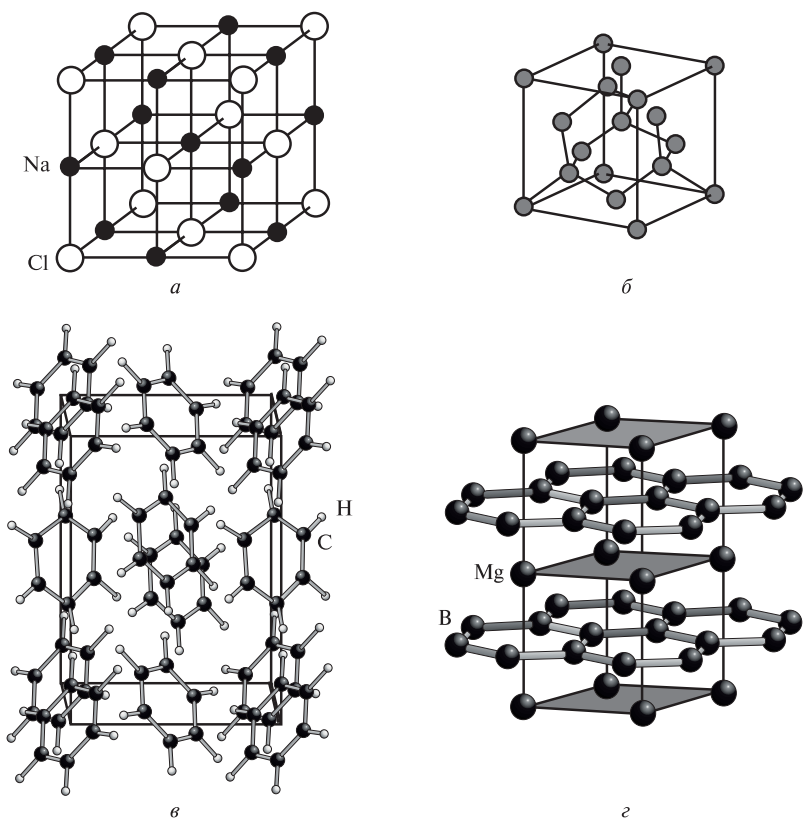


Рис. 6.1. Кристаллические структуры хлорида натрия (а), алмаза (б), бензола (в) и диборида магния (г)

структуры — кластерах. Для каждого из этих случаев существуют свои способы описания электронной структуры. Идеальные регулярные кристаллы рассматриваются как бесконечно протяженные (наличие поверхности игнорируется), и их электронные волновые функции определяются с явным учетом трансляционной симметрии кристалла. Структуры некоторых идеальных атомных и молекулярных кристаллов представлены на рис. 6.1. При изучении твердых тел с ближним порядком, нестехиометрических кристаллов, а также поверхностных эффектов часто достаточно использовать модифицированные молекулярные модели, выделив некоторый атомный или молекулярный кластер. Рассмотрим оба этих подхода подробнее.

6.1. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ В БЕСКОНЕЧНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

6.1.1. Трансляционная симметрия кристалла

Свойства симметрии идеальных кристаллов проявляются в следующем. В идеальном кристалле можно ввести три вектора \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} так, что физические свойства кристалла в некоторой произвольно выбранной точке \mathbf{r} точно воспроизводятся в любой другой точке \mathbf{r}' удовлетворяющей условию

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{T} = \mathbf{r}' + n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (6.1)$$

где n_1, n_2, n_3 — произвольные целые числа. Совокупность точек \mathbf{r} , определяемая выражением (6.1), при различных n_1, n_2, n_3 дает кристаллическую решетку, которая является геометрическим образом регулярного периодического расположения атомов в пространстве.

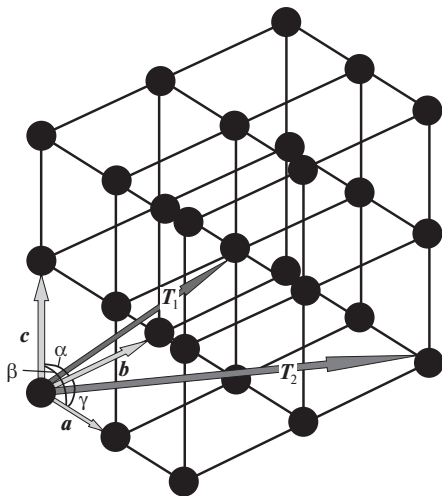


Рис. 6.2. Пример кристаллической решетки, описывающей структуру кристалла:

\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} — векторы элементарных трансляций; α , β , γ — углы элементарной ячейки; \mathbf{T}_1 и \mathbf{T}_2 — векторы трансляций

периодического расположения атомов в пространстве.

Параллелепипед, имеющий в качестве ребер векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} , называется *элементарной ячейкой* кристалла; его объем равен $\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$. Перемещение в пространстве ячейки как целого, описываемое вектором $\mathbf{T} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, называется *трансляцией*. Вектор трансляции \mathbf{T} связывает любые две соответственные точки кристаллической решетки (рис. 6.2). Посредством операций трансляции элементарной ячейкой можно заполнить все пространство кристаллической структуры. Такое свойство кристалла называется *трансляционной симметрией*. Ясно, что векторы \mathbf{a} , \mathbf{b} и \mathbf{c} являются векторами элементарных трансляций, а их длины — суть периоды кристаллической решетки.

Трансляционная симметрия предполагает бесконечную протяженность кристалла. В реальных конечных кристаллах это свойство теряется, и чтобы сохранить трансляционную симметрию при описании конечных систем, используют *циклические граничные условия* (условия Борна-фон-Кармана). Суть их заключается в том, что симметрично эквивалентные группы атомов совмещаются друг с другом так, чтобы граница между ними отсутствовала.

Начало координат в пространстве кристалла выбирают в одном из его узлов — точек, положение которых в пространственной решетке выражается через элементарные трансляции. Форма элементарной ячейки (соотношения между длинами векторов трансляций и углы между ними) определяет *сингонию* кристалла. Различают семь типов сингоний, охарактеризованных в табл. 6.1. Ячейки, в которых узлы имеются только в вершинах, называются *примитивными*. Для некоторых сингоний элементарная ячейка может содержать узлы не только в вершинах, но и в центре ячейки, а также в центрах всех или некоторых ее граней. При этом возможен трансляционный перенос не только на вектор, равный периоду элементарной ячейки, но и на половины диагоналей граней ячейки или пространственных диагоналей. Возможные характер центрировки и способы размещения узлов в элементарной ячейке приведены в табл. 6.2. Решетка также может переходить в себя и при других преобразованиях, к которым относятся повороты, отражения и инверсии, причем все многообразие кристаллических структур описывается с помощью 14 типов решеток, называемых *решетками Бравэ*.

Таблица 6.1. Сингонии кристаллов и соответствующие им решетки Бравэ

Сингония	Периоды и углы элементарной ячейки	Характерная симметрия	Решетки Бравэ
Триклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Ось 1 или центр симметрии	P
Моноклинная	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Ось 2 или плоскость зеркального отражения m	P, C
Ромбическая	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Три оси 2 или три плоскости m	P, I, C, F
Тригональная*	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ось 3 или инверсионная ось $\bar{3}$	P
Гексагональная*	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Ось 6 или инверсионная ось $\bar{6}$	P
Тетрагональная	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ось 4 или инверсионная ось 4	P, I
Кубическая	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Четыре оси 3-го порядка вдоль диагоналей куба	P, I, F

* Гексагональную и тригональную сингонии описывают также в ромбоэдрической установке осей (R): $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$; характерный элемент симметрии — ось 3.

Различают следующие решетки Бравэ (рис. 6.3 и табл. 6.1 и 6.2):

- кубические примитивная, объемно- и гранецентрированная;
- гексагональная;
- тригональная;
- тетрагональные примитивная и объемноцентрированная (ОЦК);
- ромбические примитивная, базо-, объемно- и гранецентрированная (ГЦК);
- моноклинные примитивная и базоцентрированная;
- триклинная.

Структуры каменной соли NaCl и алмаза, изображенные на рис. 6.1, имеют ГЦК ячейки, бензол — ромбическую, диборид магния — гексагональную.

В кристаллах возможны 32 вида (набора элементов) локальной симметрии. Их сочетание с элементами симметрии, описывающими периодичность структуры, дает полный набор элементов симметрии кристалла; всего имеется 230 пространственных кристаллографических (федоровских) групп симметрии [6.1].

Таблица 6.2. Характер центрировки и способы размещения узлов в элементарной ячейке

Ячейка	Обозначение	Описание
Примитивная	P	Узлы только в вершинах ячейки
Объемноцентрированная	I	Дополнительный узел в центре объема ячейки
Базоцентрированная	$C (A, B)^*$	Дополнительные узлы в центрах двух противоположных граней
Гранецентрированная	F	Дополнительные узлы в центрах всех граней
Дважды объемноцентрированная	R	Два дополнительных узла на объемной диагонали, делящие эту диагональ на три равных отрезка

* Обозначение C относится к ячейке, у которой центрирована грань ab ; ячейки с дополнительными узлами на гранях bc и ac обозначаются A и B соответственно.

6.1.2. Электрон в периодическом поле кристалла

Важнейшие электронные свойства периодических кристаллов видны уже в случае одномерных систем. Для цепочки точек, изображающих атомы, учет периодичности равносильно изгибу цепочки в окружность и соединению между собой концевых точек (рис. 6.4). Устремляя радиус окружности к бесконечности, мы плавно переходим к бесконечной периодической атомной цепочке.

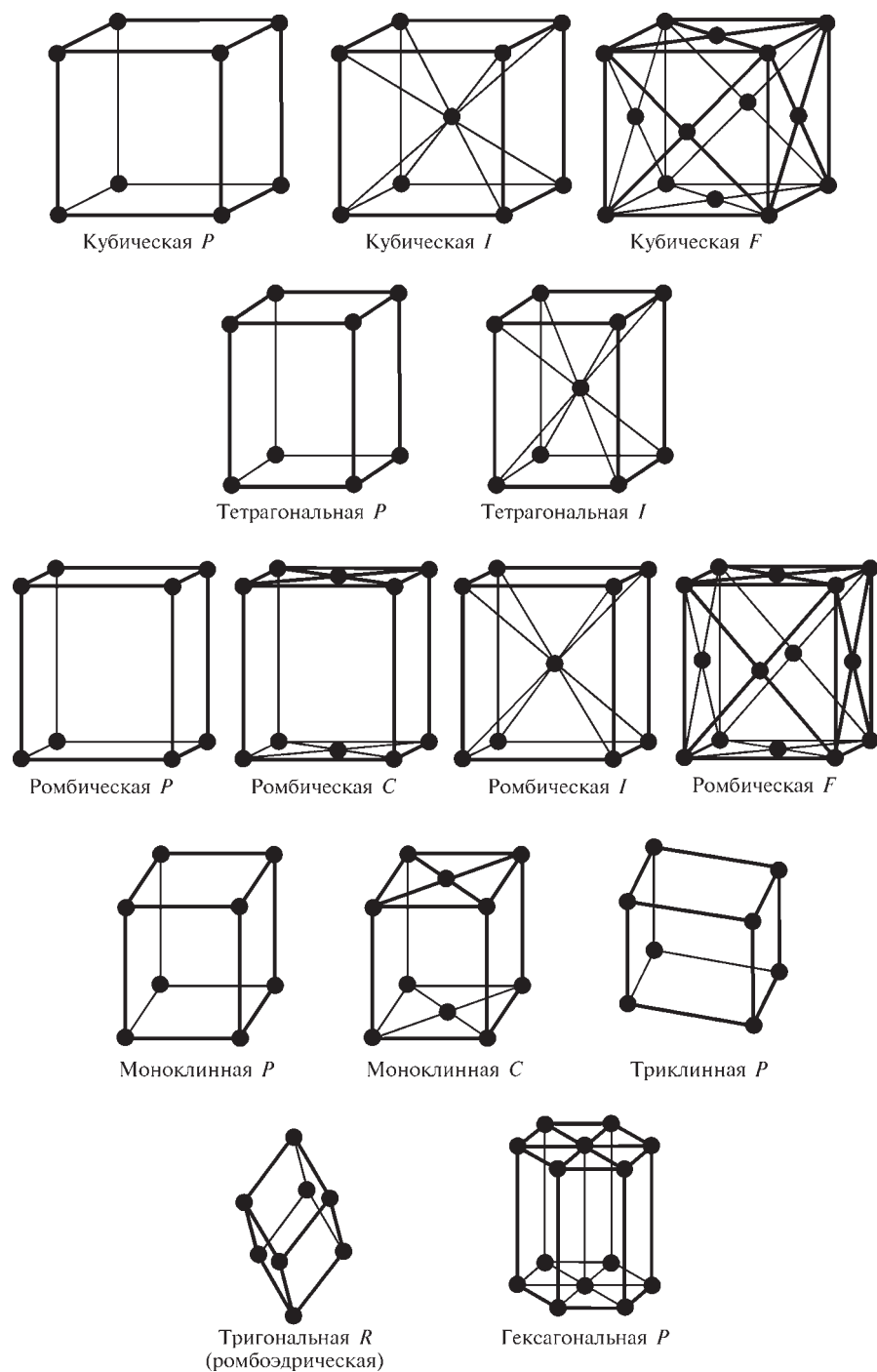


Рис. 6.3. Решетки Бравэ

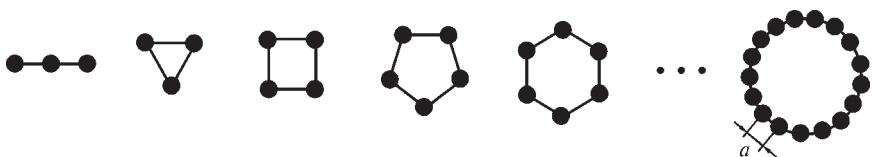


Рис. 6.4. Образование периодической системы на примере одномерной атомной цепочки

Если движение электрона, например, вдоль оси x , ничем не ограничено (свободный электрон), его волновая функция есть бегущая волна $\psi = \exp(ikx)$. Кинетическая энергия свободного электрона равна

$$E_{\text{кин}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{(kh)^2}{8\pi^2 m}, \quad (6.2)$$

потенциальная энергия равна нулю, а волновое число электрона $k = 2\pi/\lambda$ может принимать любые значения (p и m — импульс и масса электрона соответственно, λ — длина электронной волны).

При наличии трансляционной симметрии движение электрона даже в отсутствие внешнего потенциала уже ограничено в пространстве элементарной ячейкой кристалла. Граничные условия на волновую функцию электрона в этом случае хорошо известны [6.2]: для одномерной ячейки $\psi(0) = \psi(a) = 0$ (a — размер ячейки). Движение электрона в ячейке можно описать с помощью суперпозиции волн, бегущих в противоположных направлениях. Волновые функции различных состояний электрона, движущегося в периодическом пространстве, имеют вид

$$\psi_1(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin(kx); \quad \psi_2(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \cos(kx), \quad (6.3)$$

то есть представляют собой стоячие волны. Из-за граничных условий волновое число k , а значит и энергия электрона, могут принимать лишь дискретные значения: $k = \pm(\pi/a)n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; $n = 0$ исключается, как противоречащее условию нормировки волновых функций). Энергия электрона теперь зависит от волнового числа и записывается следующим образом:

$$E_{\text{кин}} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2. \quad (6.4)$$

Все сказанное справедливо и при ненулевом внешнем периодическом потенциале, создаваемом атомными остовами. Стоячие волны (6.3) имеют узлы и пучности в разных областях пространства по отношению к атомным остовам. Это значит, что каждая из волн указывает места концентрации электронов (плотность которых пропорциональна ψ^2) в точках пространства, отвечающих различным значениям потенциальной энергии. Так, в случае нечетных n $\cos^2\{[(\pi/a)n]x\} = 1$ при $x = a$: значит, стоячая волна ψ_2 описывает концентрации электронов вблизи атомных остовов,

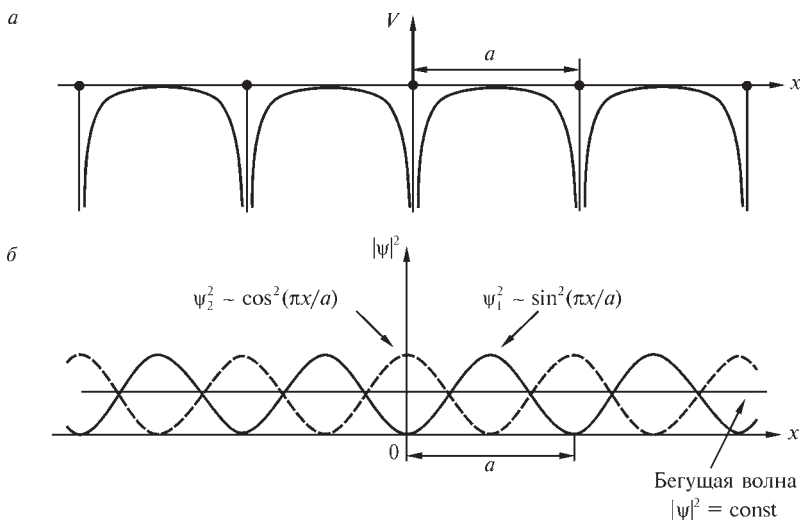


Рис. 6.5. Профили распределения потенциальной энергии электрона (а) и электронных волн ψ_1 и ψ_2 (б) вдоль атомной цепочки с периодом a . Положения атомов показаны черными точками

где отрицательная потенциальная энергия взаимодействия электрон—остов максимальна по абсолютной величине. В случае четных n функции ψ_1 описывают концентрации электронов между остовами, где потенциальная энергия электрона не столь отрицательна. В среднем по периоду энергия волны ψ_1 выше, а волны ψ_2 — ниже, чем у бегущей волны, описывающей свободный электрон. Разность этих энергий, возникающая при $k_i = \pm(\pi/a)n_i$ как следствие трансляционной симметрии, называется *энергетической щелью* и обозначается E_g .

Рис. 6.5 иллюстрирует сказанное для случая $n = 1$ и $n = 2$. Пространственное поведение функций ψ_1 и ψ_2 таково, что ψ_2 имеет максимумы в ядрах, то есть соответствует волновым функциям s -типа, тогда как ψ_1 максимальна между ядрами и обращается в нуль на ядрах, что характерно для кристаллических волновых функций p -типа.

В кристаллах электроны движутся в трехмерном периодическом потенциале $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ с периодом $a \sim 4\text{--}10 \text{ \AA}$. Теорема Блоха утверждает [6.3], что в этом случае волновая функция электрона, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана с трансляционно-симметричной потенциальной энергией, имеет вид (рис. 6.6):

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) u_k(\mathbf{r}). \quad (6.5)$$

Здесь $u_k(\mathbf{r})$ — периодическая в кристаллической решетке функция: $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{T})$. Одноэлектронная функция $\phi_k(\mathbf{r})$ называется *функцией Блоха*.

Кристаллические орбитали $\phi_k(\mathbf{r})$ — аналоги МО — строятся из функций Блоха (6.5):

$$\phi_k(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \phi_{kj}(\mathbf{r}). \quad (6.6)$$

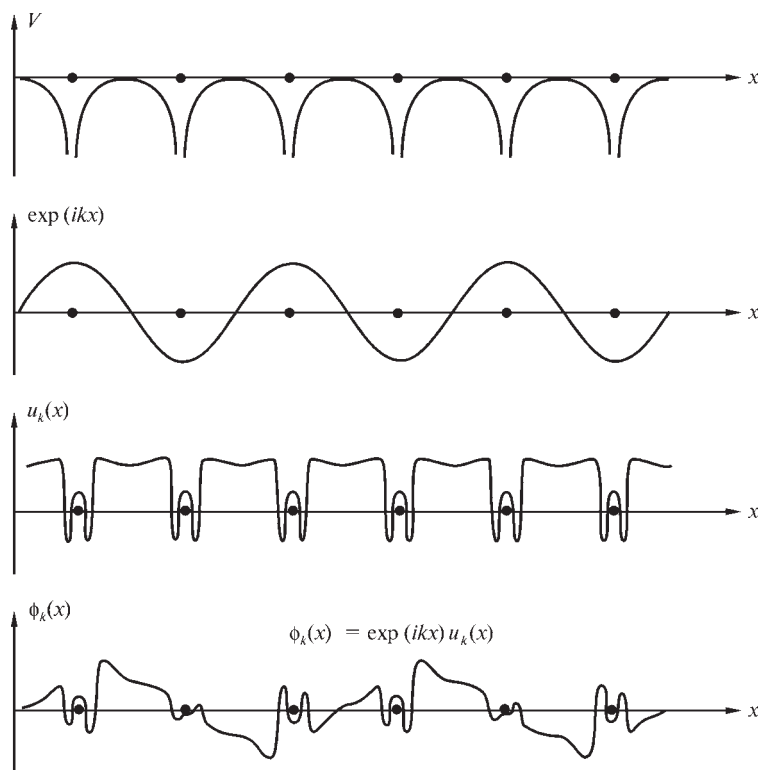


Рис. 6.6. Схема, иллюстрирующая формирование блоховской функции в одномерном кристалле. Положения атомов показаны черными точками [6.4]

Функции Блоха, таким образом, играют в кристалле роль базисных функций. Благодаря теореме Блоха в расчет включают лишь функции $u_k(\mathbf{r})$, принадлежащие одной элементарной ячейке.

Одноэлектронные уравнения общего вида для бесконечного периодического кристалла имеют следующий вид:

$$h_i \varphi_{k,i}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{k,i} \varphi_{k,i}(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (6.7)$$

Одноэлектронный гамильтониан h_i может быть выбран в виде оператора Фока или оператора Кона—Шэма (мы рассмотрим оба этих варианта ниже), $\varepsilon_{k,i}$ есть собственные значения энергий состояний, отвечающих определенным значениям волновых векторов \mathbf{k} .

Итак, вследствие трансляционной симметрии, волновые функции электронов кристалла оказываются зависящими от волновых векторов, пробегаящих дискретные («разрешенные») значения. Энергии соответствующих электронных состояний называются *энергетическими уровнями*, а их совокупности формируют энергетические полосы или энергетические зоны. Симметрия прямого пространства кристалла определяет симметрию пространства волновых векторов, которое называется

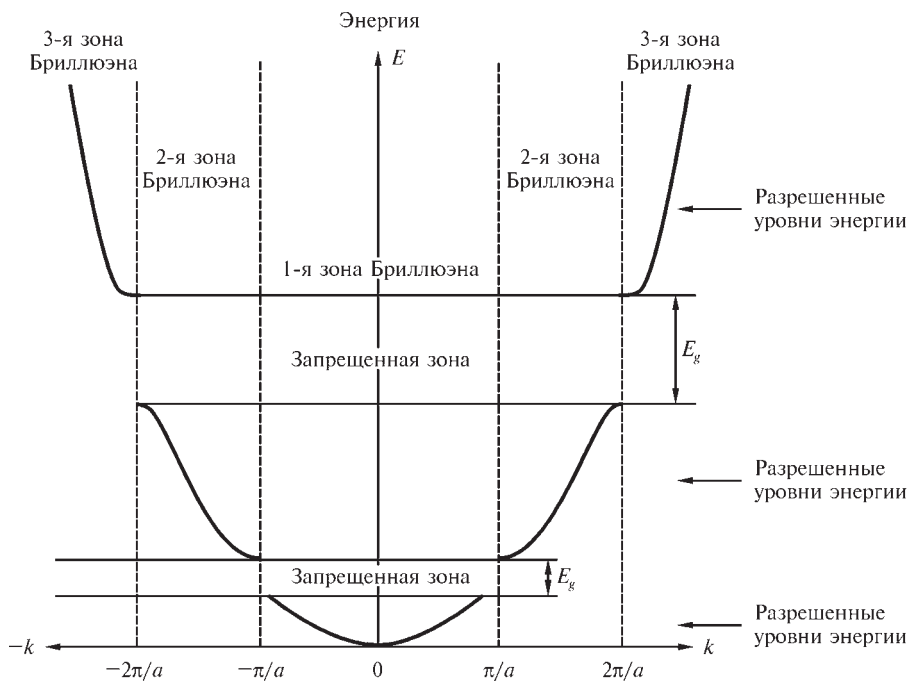


Рис. 6.7. Энергетические зоны кристалла:

E_g — щель в энергетическом спектре электронов

обратным пространством. Важно, что в обратном пространстве можно выделить наименьшую область, размножением которой операциями симметрии строится все обратное пространство. Эта область в k -пространстве называется *первой зоной Бриллюэна*; в одномерном случае она лежит между $-\pi/a$ и $+\pi/a$ (рис. 6.7). Зависимость энергии электронов от k в более высоких зонах Бриллюэна, охватывающих все k -пространство, получают из информации о первой зоне. Для этого достаточно сдвинуть кривую, описывающую эту зависимость, вдоль оси k на величину, кратную $2\pi/a$ (рис. 6.8). Такое представление называется *схемой приведенных зон Бриллюэна*.

В пределах каждой зоны Бриллюэна выражение для энергии электрона по-прежнему имеет вид, близкий к таковому для свободного электрона (6.4). Однако по мере приближения к грани-

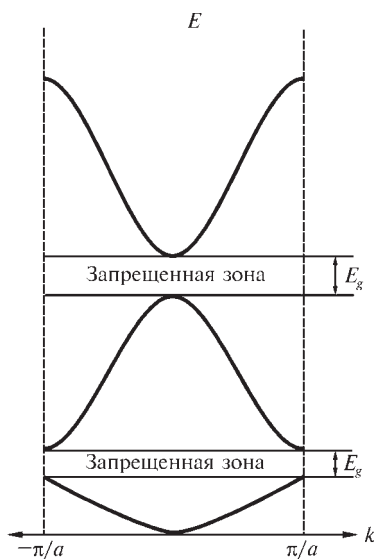


Рис. 6.8. Схема приведенных зон Бриллюэна

цам зон из-за влияния периодического потенциала кристалла (и теплового движения атомов) параболическая зависимость энергии от k нарушается. На границах зон Бриллюэна среди разрешенных значений энергии появляются энергетические щели E_g : они указывают на то, что энергетические состояния электронов для определенных значений волновых векторов в кристалле не существуют. Конкретные запрещенные величины векторов k диктуются симметрией кристалла, а их совокупность называется *запрещенной зоной*. Запрещенные зоны возникают между зонами Бриллюэна, номера которых отличаются на единицу (см. рис. 6.7).

Число разрешенных значений волнового вектора k в каждой зоне Бриллюэна, при которых функция Блоха $\phi_k(x)$ отлична от нуля, определяется как произведение числа элементарных ячеек кристаллической решетки M на число атомов в одной ячейке σ . Рис. 6.9 иллюстрирует процесс формирования верхней заполненной электронами s -зоны, называемой валентной, и первой свободной p -зоны, или зоны проводимости, в одновалентных щелочных металлах, таких как Li, Na, K, Rb, Cs. Если рассматриваемый уровень энергии в атоме имеет $(2l + 1)$ -кратное вырождение, то соответствующая энергетическая зона в кристалле состоит из $(2l + 1)$ подуровней. Уровни в каждой зоне расположены довольно близко друг к другу: при ширине зоны ~ 1 эВ, расстояние между уровнями составляет $\sim 10^{-22}$ эВ. Это настолько мало, что можно считать зоны непрерывными.

Энергии $\epsilon_{k,i}$ и коэффициенты $c_j(k)$ из (6.6) и (6.7) находят вариационным методом. В отличие от молекул система уравнений при этом решается для каждого разрешенного значения k из первой зоны Бриллюэна. Волновые функции подчиняют граничным условиям, которые обеспечивают их тождественность на противоположных гранях элементарной ячейки.

Используя свойства симметрии кристалла, число уравнений можно значительно уменьшить, но все же оно остается достаточно большим. Чтобы еще уменьшить число уравнений метода, обычно принимают во внимание тот факт, что электронные волновые функции для близко лежащих значений волнового вектора очень похожи. Поэтому возможно

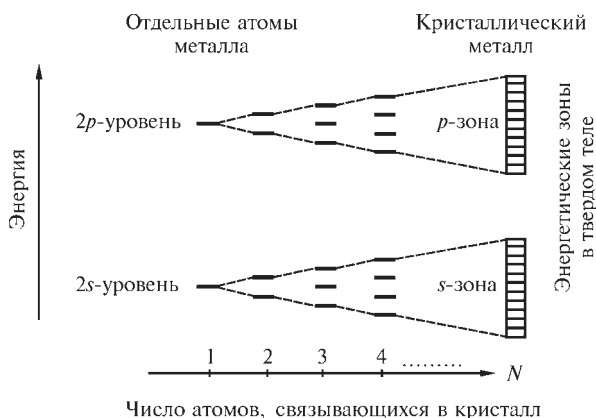


Рис. 6.9. Схема образования s - и p -зон в щелочных металлах

аппроксимировать все волновые функции в некоторой узкой области k -пространства единственной функцией в специальном образом выбранной точке обратного пространства [6.5—6.7]; эта функция при расчете свойств учитывается с определенным весовым множителем. Число таких точек ограничено и зависит от симметрии кристалла. Таким образом, на практике решение одноэлектронных уравнений проводят по репрезентативному числу k -точек, представляющему все обратное пространство. Это существенно упрощает и ускоряет вычислительный процесс, а погрешность, вносимая этим приближением, при оптимальном выборе k -сетки минимальна.

Часто достаточно рассмотреть лишь высокосимметричные k -точки, чтобы получить представление о поведении волновых функций в обратном пространстве кристалла. Некоторым из этих высокосимметричных точек присвоены буквенные обозначения (используются греческие буквы для точек внутри зоны Бриллюэна и латинские — для точек на поверхности). Так, для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток, Γ обозначает центр зоны Бриллюэна, L и X — центры шестиугольных и квадратных граней соответственно, K — середину двух смежных шестиугольных граней, U — середину ребра, которого касаются шестиугольные и квадратные грани, W — вершины граней в ГЦК и т. д. (рис. 6.10).

При абсолютном нуле электроны кристалла в основном состоянии последовательно занимают энергетические уровни, начиная с наименьшего по энергии уровня ($n_x = n_y = n_z = 0$) до некоторого граничного. Каждый энергетический уровень, вследствие принципа Паули, может быть занят двумя электронами с противоположными спинами. Высший энергетический уровень, заполненный электронами в твердом теле, называется *уровнем Ферми*, а его энергия — *энергией Ферми*. Симметрия обратной решетки кристалла в общем случае такова, что $k_x \neq k_y \neq k_z$, а число

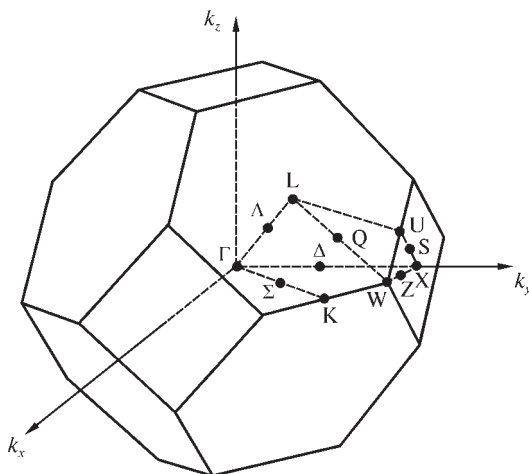


Рис. 6.10. Первая зона Бриллюэна кубической гранецентрированной решетки. Показаны высокосимметричные точки в этой зоне и их буквенные обозначения



Рис. 6.11. Поверхности Ферми в некоторых металлах: Cu и Al (ГЦК-решетка), Zn (гексагональная ячейка). Воспроизводится с разрешения из [6.8]. Copyright 1960 American Physical Society

занятых электронных состояний с максимальными величинами k в разных кристаллах различно, поэтому говорят о *поверхности Ферми*, которая может иметь весьма сложный вид в k -пространстве. Примеры поверхности Ферми для некоторых металлов показаны на рис. 6.11.

Энергетические уровни в каждой зоне расположены довольно близко друг к другу, причем расстояния между ними на краях зоны меньше, чем в середине. Из-за этого плотность разрешенных уровней (число уровней в единичном интервале энергии) не одинакова по всей зоне: у краев зоны плотность выше. Поэтому важной характеристикой является функция $E(k)$, которая описывает дисперсию энергии внутри зоны Бриллюэна. Ее называют *структурой зоны (полосы)* и считают непрерывной. Распределение энергетических уровней в зоне характеризует плотность состояний:

$$g(E) = dN(E)/dE. \quad (6.8)$$

Можно показать, что при 0 K $g(E) \sim \sqrt{E}$; при температурах, отличных от нуля, эта зависимость носит более сложный характер (рис. 6.12). Интегрирование $g(E)$ по dE до уровня Ферми дает полное число занятых электронами кристаллических орбиталей N . Функция плотности состоя-

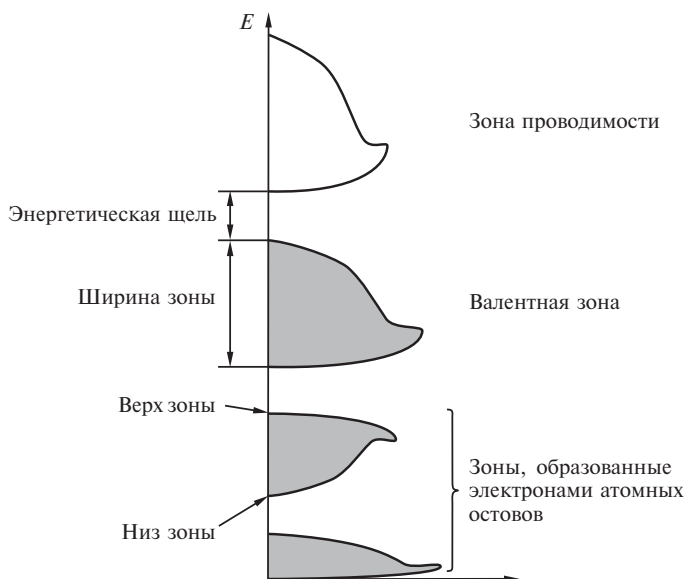


Рис. 6.12. Общая структура энергетических зон

ний $g(E)$ может быть измерена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [6.9].

Разность между высшим и низшим энергетическими уровнями в зоне называют *шириной зоны* (см. рис. 6.12); она также характеризует *дисперсию* энергии. Ширина зоны определяется величиной взаимодействия между атомами в соседних ячейках и зависит от степени интерференции соответствующих АО. При увеличении расстояния между атомами ширина зоны уменьшается.

В твердых телах может существовать несколько минимумов зоны проводимости и максимумов валентной зоны. Это характеристики и определяют зонную структуру конкретных твердых тел, которая зависит также от температуры [6.10]. Чтобы получить полную информацию о характере функции $E(k)$, строят распределение этой функции между высокосимметричными точками, о которых шла речь выше. Зонная структура кристаллов Si и GaAs, обладающих полупроводниковыми свойствами, показана на рис. 6.13, а ее другое представление, подчеркивающее трехмерный характер распределения функции $E(k)$ в пространстве импульсов, приведено на рис. 6.14. В GaAs минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны наблюдается в точке Г. Полупроводники с такой особенностью зонной структуры называются *полупроводниками с прямыми переходами*: в них электрон, переходящий из одной зоны в другую, не меняет импульса: $p = k\hbar = 0$. В кристалле Si минимум зоны проводимости находится между точками Δ и X, тогда как максимум валентной зоны наблюдается в точке Г. Полупроводники, минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны которых не совпадают, называются *полупроводниками с непрямыми переходами*.

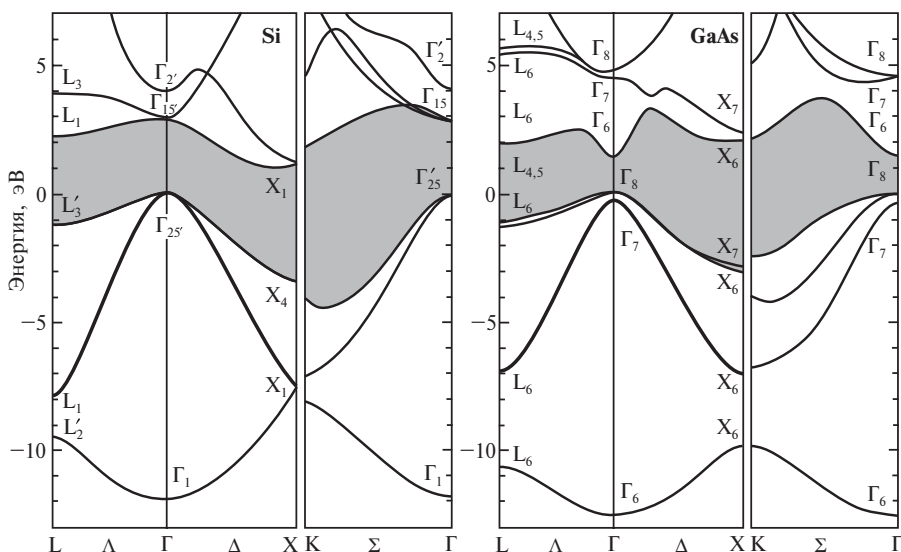


Рис. 6.13. Структуры полос энергетических зон проводимости и валентных зон ГЦК-кристаллов Si и GaAs. Запрещенные зоны окрашены в серый цвет. Воспроизводится с разрешения из [6.11, 6.12]. Copyright 1976, 1984 American Physical Society

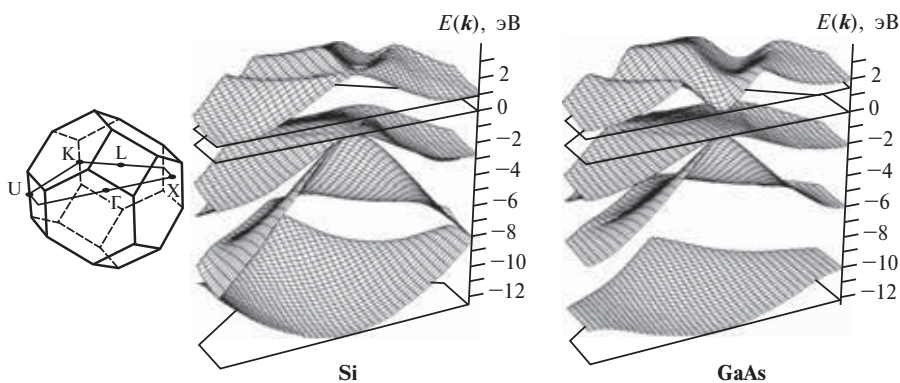


Рис. 6.14. Двумерные картины зонной структуры кристаллов Si и GaAs, рассчитанные с помощью эмпирических псевдопотенциалов. Слева показана зона Бриллюэна и указаны высокосимметричные точки, через которые построены поверхности $E(\mathbf{k})$. Воспроизводится с разрешения из [6.13]

Существуют экспериментальные методы определения зонной структуры твердых тел и исследования поверхности Ферми. Они используют аномальный скин-эффект, циклотронный резонанс, эффект де Хаза—ван-Альфена, эффект магнетосопротивления, магнитоакустический эффект, отражение света от поверхности металла, измерение тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), методы фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением, спектроскопии резонансного неупругого рассеяния рентгеновских лучей и др.*

6.2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В КРИСТАЛЛАХ

6.2.1. Бесконечные периодические кристаллы

Электронные свойства твердых тел сильно зависят от их состава и характера химической связи. Соответственно способы описания разных кристаллов существенно различаются. Можно выделить два предельных случая вычисления одноэлектронных волновых функций в бесконечных периодических кристаллах.

1. Интерференция внешних валентных атомных орбиталей относительно слабая и атомная специфика валентных электронов в значительной степени сохраняется. В этом случае для описания волновых функций применяется приближение ЛКАО, которое в физике твердого тела называют приближением сильной связи. Это приближение хорошо описывает молекулярные и атомные кристаллы.

Ширина энергетической полосы пропорциональна интегралу перекрывания между соседними атомами, отражающему силу их взаимодействия. С ростом энергии валентного уровня пространственная протяжен-

* Н.Г. Чеченин. Введение в физику твердого тела. М.: МГУ (<http://nuclphys.sinp.msu.ru/solidst/index.html>)

ность его волновой функции увеличивается, а следовательно, увеличивается ширина валентной зоны. В металлах валентная зона особенно широка, поэтому приближение сильной связи имеет для них ограниченную применимость.

2. Валентные электроны находятся на внешних орбиталях, которые слабо связаны с хорошо локализованными атомными остовами, то интерференция валентных волновых функций велика и валентные электроны практически полностью утрачивают свою атомную специфику: они коллективизируются и приобретают способность перемещаться в кристаллической решетке. В таком случае валентные электроны в первом приближении можно считать почти свободными и описывать плоскими волнами, слабо модифицированными периодическим потенциалом решетки. Это приближение в физике твердого тела называют *приближением слабой связи*. Подход, в принципе, применим только к металлам, однако на практике он используется в существенно модифицированном виде, значительно расширяющем область его применимости (см. ниже).

Приближение сильной связи реализуется в современной практике расчетов с помощью методов Хартри—Фока и Кона—Шэма в приближении ЛКАО. Функции (6.5) используются как базисные, а периодические в кристаллической решетке функции $u_k(\mathbf{r})$ чаще всего представляют собой локализованные атомные орбитали, которые строятся из гауссовых орбиталей. Как и в молекулярных расчетах, применяются минимальный и расширенные базисные наборы. Специфика расчета кристалла состоит в том, что учет периодичности эквивалентен включению в базис атомных орбиталей в разных ячейках, поэтому хорошие результаты достигаются уже при расчете с небольшим числом базисных функций.

Из-за учета только обмена и игнорирования мгновенной кулоновской корреляции электронов метод Хартри—Фока переоценивает ширину запрещенной зоны кристалла в 1,5—2 раза и неприменим для расчета Ферми-поверхности металлов. В методе Кона—Шэма ширина запрещенной зоны, наоборот, занижается.

Приближение слабой связи реализуется с помощью метода Кона—Шэма, и различные его варианты отличаются способами аппроксимации функций $u_k(\mathbf{r})$ в (6.5). Рассмотрим наиболее распространенные подходы такого рода.

Плоские волны — точные собственные функции задачи об однородном электронном газе. Поэтому разложение одноэлектронных функций $\phi_k(\mathbf{r})$ по плоским волнам (ПВ) для металлов, где распределение валентной электронной плотности почти однородно, выглядит естественным. Эти функции и были первоначально введены для решения задач, связанных с электронной структурой металлов, а потом в модифицированном виде распространены на другие системы. ПВ ортогональны и не зависят от энергии атомных состояний, а также от положений атомов в ячейке. С математической точки зрения плоские волны формируют полный базисный набор, поэтому при увеличении числа базисных функций точность решения одноэлектронных уравнений будет увеличиваться. Однако, чтобы описать узловую структуру волновых функций в области атомных остовов, требуется более 10^6 ПВ; из-за этого сходимость метода очень медленная.

В методе *ортогонализированных плоских волн* (orthogonalized plane waves — ОПВ или OPW) [6.14] осцилляции волновых функций остовов учитывают в базисе, по которому разлагают одноэлектронные функции. Для этого волновые функции атомных остовов описывают блоховскими функциями, построенными из локализованных АО, к которым присоединяют плоские волны, требуя, чтобы волновые функции, которые требуется найти, быть ортогональны остовным волновым функциям. ОПВ также образуют полную систему для разложения функций, описывающих электроны проводимости.

В другом методе в качестве базиса для разложения волновых функций применяют так называемые *присоединенные плоские волны* (augmented plane waves — ППВ или APW) [6.15]. Учитывают, что вблизи атомных остовов потенциал близок к сферически симметричному, и поэтому потенциал кристалла выбирают в виде центрированных на атомах неперекрывающихся сфер, а в пространстве между сферами потенциал принимают равным нулю (рис. 6.15, см. цв. вклейку). Кристаллический потенциал, заданный таким образом, называется *МТ-потенциалом**. Волновые функции в методе ППВ определяются по следующему рецепту. Внутри МТ-сфер, где потенциал сферически симметричен, строятся решения атомного типа. В пространстве между МТ-сферами волновые функции представляют собой плоские волны, которые можно определить для произвольной энергии и произвольного волнового вектора. Коэффициенты перед функциями в атомных областях подбираются таким образом, чтобы на поверхности сферы волновая функция гладко переходила в плоскую волну (при этом первая производная ППВ на поверхности сферы терпит разрыв). Кристаллические орбитали представляются в виде линейной комбинации ППВ, а коэффициенты разложения по ППВ для каждого значения волнового вектора k , разрешенного симметрией кристалла, находят с помощью вариационного принципа. Для расчета электронной структуры кристаллов требуется ограниченное число ППВ.

Радиальные функции в пределах атомных сфер $u(l, r)$ в методе ППВ зависят от энергий $E(l)$ (l — угловое квантовое число), которые следует положить равными энергиям соответствующих зон ϵ . Поскольку именно эти энергии являются целью расчета и заранее неизвестны, ППВ-решения оказываются нелинейными, что осложняет процедуру самосогласования в процессе решения одноэлектронных уравнений. Чтобы устранить этот недостаток, было предложено [6.16, 6.17] отказаться от точного согласования энергий $E(l)$ и ϵ и применить разложение функции $u(l, r)$ в ряд Тейлора по ϵ относительно $E(l)$, ограничиваясь линейным членом:

$$u(\epsilon, l, r) = u(E(l), l, r) + \frac{d}{d\epsilon} u(\epsilon, l, r)[\epsilon - E(l)] + \dots \quad (6.9)$$

Это привело к созданию *линеаризованного метода присоединенных плоских волн* (linearized augmented plane waves — LAPW), который требует непрерывности на границе МТ-сферы не только волновых функций, но и их

* Название «МТ-потенциал» обязано своим происхождением английскому выражению «muffin-tin potential»: буквально — «потенциал в виде формы для выпекания сдобы».

производных. Это особенно важно, если для данного значения $E(I)$ функция $u(I, r)$ равна нулю на границе МТ-сферы: из-за этого в методе ППВ соответствующие локальные функции и плоские волны оказываются несогласованными, тогда как в методе LAPW этот недостаток устраняется. Часто достаточно использовать лишь один набор значений $E(I)$, чтобы описать валентную зону.

Число базисных функций на атом в методе LAPW составляет ~ 100 . Решения находят линейным вариационным методом, приводя матрицу модельного гамильтониана к диагональному виду; это существенное преимущество LAPW по сравнению с нелинейным методом ППВ. Кроме того, базис LAPW обеспечивает значительную вариационную свободу, что позволяет легко ввести несферическое приближение для МТ-потенциала. В этом случае метод называется полнопотенциальным линейаризованным методом присоединенных плоских волн (full-potential linearized augmented plane-wave method — FP-LAPW [6.18—6.20].

В некоторых материалах имеются высокоэнергетические электронные остовные («полуоствные») состояния, которые слишком делокализованы, чтобы их можно было описать орбиталями атомного типа, полностью лежащими в пределах МТ-сферы. Причем величины $E(I)$, необходимые для их описания, отвечают состояниям в валентной зоне. Чтобы описать такие состояния, в базис вводят дополнительные локальные орбитали (LO), полностью заключенные внутри МТ-сфер (метод LAPW+LO): на границе МТ-сферы значения этих функций и их производных равны нулю. Величины $E(I)$ для этих функций берут равными энергиям «полуоствных» состояний [6.21, 6.22]. Базис в методе LAPW+LO расширяется по сравнению с исходным методом LAPW, однако, поскольку число плоских волн составляет 50—100 на атом, связанное с этим увеличение времени расчета незначительно.

Чтобы достичь лучшего описания в пределах МТ-сфер, кроме базисного LAPW-набора вводят дополнительный набор локальных орбиталей, независимых от волновых векторов. Значения локальных орбиталей на границах МТ-сфер равны нулю, а на производные никаких ограничений не накладывается. В этом случае кинетическая энергия электронов на поверхности сферы должна быть учтена в гамильтониане задачи (метод LAPW+lo) [6.23]. Использование двух базисных наборов приводит к тому, что сходимость расчета достигается на порядок быстрее по сравнению с LAPW [6.24, 6.25].

МТ-приближение используется и в другой серии методов, в основе которой лежит *линейный метод МТ-орбиталей* (linear muffin-tin orbital — LMTO). Потенциал в кристалле задается в форме МТ-сфер. Базисные функции строятся как линейные комбинации блоховских функций, компоненты которых в пределах МТ-сфер описываются так же, как и в методе ППВ, а между сферами аппроксимируются функциями типа r^{-l-1} ; оба решения и их производные на границе МТ-сферы сшиваются. Можно выбрать МТ-сферы проникающими друг в друга таким образом, чтобы их полный объем стал равен объему элементарной ячейки кристалла; такое приближение называется *LMTO-приближением атомных сфер* (atomic sphere approximation, LMTO-ASA).

В *полнопотенциальном методе* LMTO (full potential linear muffin-tin orbital — FP-LMTO) потенциал и электронная плотность в пределах МТ-сфер несферичны, что достигается их разложением в ряд по угловым гармоникам с учетом локальной симметрии атомных позиций. Между МТ-сферами потенциал и плотность раскладываются в ряды Фурье, а затем межатомные решения сшиваются с атомными. Из результирующих функций и строятся функции Блоха. Число базисных функций на атом составляет ~ 15 .

LMTO-орбитали можно использовать как исходные для построения базиса в методе сильной связи (tight-binding LMTO, или TB-LMTO) [6.26]. В этом случае базисные LMTO-орбитали с помощью унитарного преобразования трансформируются в хорошо локализованные функции, из которых строятся кристаллические орбитали.

Блоховские функции для любой зоны Бриллюэна всегда можно преобразовать таким образом, что их формальный вид будет такой же, как в случае приближения сильной связи. Функции, аналогичные атомным орбиталям, называются *функциями Ванье*. Для узких зон с сильной связью функции Ванье будут хорошо локализованы вблизи атомов. В модифицированном методе LMTO, методе NMTO (МТО N -го порядка) [6.27—6.29], функции, близкие по смыслу к функциям Ванье, получают, трансформируя минимальный базисный набор следующим образом. Потенциал выбирается в виде перекрывающихся МТ-сфер, решение одноэлектронных уравнений в пределах каждой сферы раскладывают в ряд по экранированным сферическим волнам, аппроксимируют полиномом, описывающим зависимость волн от энергии, а затем устраняют зависимость от энергии в $(N + 1)$ точках по специальной схеме. При этом часть функций из базисного набора удаляется, а их влияние учитывается как эффект экранирования. Суперпозиции результирующих функций после симметричной ортогонализации дают Ванье-подобные функции, которые хорошо локализованы на атомах; их число соответствует минимальному базисному набору. Такая довольно сложная процедура позволяет в итоге анализировать зонную картину в кристалле в рамках качественных химических представлений и моделей, основанных на взаимодействии функций, локализованных на атомах [6.30].

Иную схему использует *полнопотенциальный метод локализованных орбиталей* (full potential localized orbital — FPLO) [6.31—6.32]. МТ-приближение для атомных потенциалов не применяется; вместо этого размер потенциальной ямы, в которой находится атом, искусственно ограничивается. Кристаллические орбитали в методе FPLO строятся из атомных орбиталей, каждая из которых аппроксимируется лишь одной базисной функцией и определяется численно решением одноэлектронных уравнений Кона—Шэма. На атом приходится 30—40 базисных функций. Недостаточная гибкость базиса компенсируется его оптимизацией в процессе решения в каждом цикле самосогласования; в итоге удается добиться результатов, по точности не уступающих методам LAPW.

Для упрощения решения одноэлектронных уравнений можно исключить из явного рассмотрения электроны атомных остовов, волновые функции которых осциллируют, меняя знак в узлах. Для этой цели используют

валентное приближение: распределение внутренних электронов в атомах, входящих в разные кристаллы, считают неизменным, а их влияние сводят к изменению эффективного заряда остова. Тогда вместо кулоновского потенциала, описывающего электронно-ядерное взаимодействие, можно использовать более слабый в области остова *псевдопотенциал* [6.33—6.35]. Благодаря этому волновые функции валентных электронов заменяются псевдо-волновыми функциями, которые мало отличаются от «правильных» функций далеко от ядер и имеют безузловую природу в области атомных остовов (рис. 6.16). В результате число ПВ в базисных функциях заметно уменьшается (хотя и остается на порядок больше, чем в случае локализованных АО); кроме того, в псевдопотенциале легко учесть релятивистские эффекты.

Чтобы обеспечить сшивку псевдопотенциального и атомного решений вариационной задачи, псевдоволновая функция должна быть непрерывной и дважды дифференцируемой. Кроме того, собственные значения, отвечающие обеим волновым функциям, должны быть равны, а заряды, сосредоточенные внутри сферы с радиусом сшивки, должны совпадать. Потенциал, удовлетворяющий этим требованиям, называется псевдопотенциалом, сохраняющим нормировку (*norm-conserving pseudopotential*) [6.36]. Если каждой компоненте углового момента волновой функции соответствует разный потенциал, то псевдопотенциал является нелокальным.

Псевдоволновая функция валентных электронов получается после ортогонализации решений вариационной задачи с псевдопотенциальным гамильтонианом к волновым функциям атомных остовов.

Псевдопотенциалы можно найти либо из первых принципов [6.37], для чего необходимо знать волновую функцию, получив ее решением одноэлектронных уравнений для заданной электронной конфигурации атома, либо с помощью подгоночных параметров, определенных из

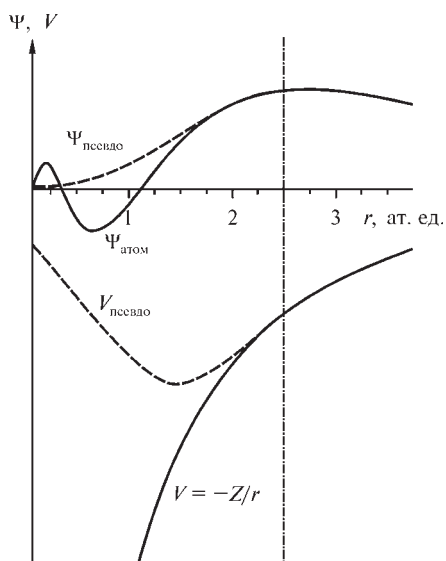


Рис. 6.16. Волновая $4p$ -функция атома Ga и соответствующий атомный потенциал в сравнении с псевдоатомными аналогами. Вертикальная штрихпунктирная линия показывает точку, начиная с которой обе волновые функции совпадают

экспериментальных данных (модельные и эмпирические псевдопотенциалы). Задача состоит в том, чтобы подобрать такой эффективный гамильтониан, у которого электронный спектр совпадает с точным в интервале энергий валентных электронов. Сделать это можно разными способами, поэтому псевдопотенциал определяется неоднозначно. Предложено несколько видов псевдопотенциалов [6.39—6.45], с помощью которых успешно исследуются энергетические характеристики кристаллов разного строения и природы.

На рис. 6.17 показана структура валентных зон кристалла GaAs, рассчитанная с помощью эмпирических псевдопотенциалов и измеренная методом синхротронной фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Как можно заметить, совпадение теоретически вычисленных значений $E(k)$ с экспериментальными в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна для верхней валентной зоны не превышает 0,1 эВ, что можно считать оценкой точности псевдопотенциальных расчетов. Такая точность достигается при достаточно малых значениях энергии плоских волн, то есть при небольшом их числе (рис. 6.18).

Схема, в обобщенном виде охватывающая основные приближения, которые лежат в основе неэмпирических методов решения одноэлектронных уравнений (как Кона—Шэма, так и Хартри—Фока) для структур

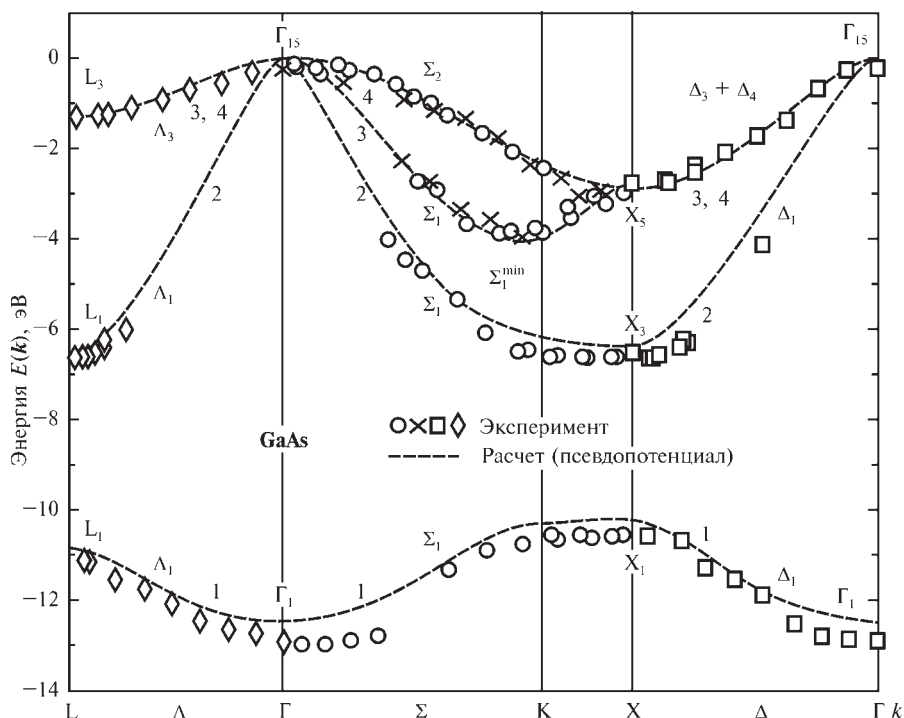


Рис. 6.17. Структура валентных зон кристалла GaAs, рассчитанная методом псевдопотенциала, и измеренная методом синхротронной фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением. Воспроизводится с разрешения из [6.46]. Copyright 1980 American Physical Society

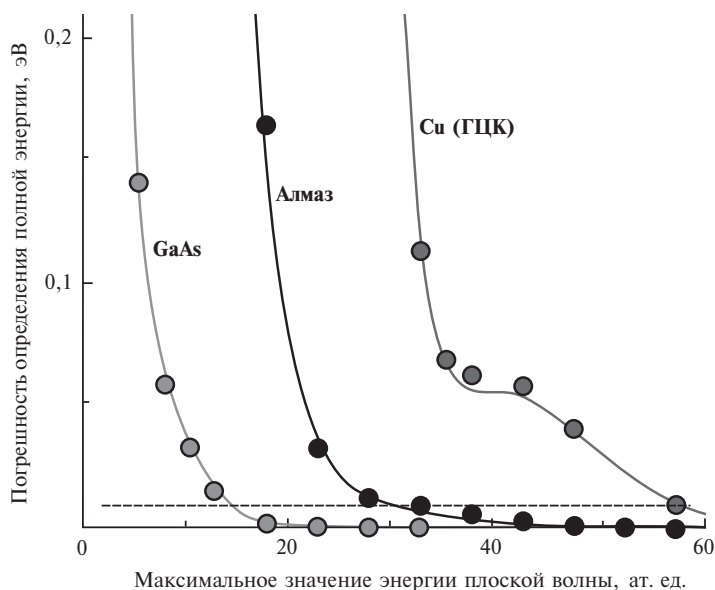


Рис. 6.18. Зависимости погрешности расчета методом псевдопотенциала полной энергии (на элементарную ячейку) разных кристаллов от значений энергии плоских волн [6.38]

с бесконечным периодическим потенциалом, показана на рис. 6.19. Эти методы расчета кристаллических волновых функций используют различные варианты обменно-корреляционных функционалов, рассмотренные ранее в гл. 2 и 3; они позволяют также учесть релятивистские эффекты в модельном гамильтониане. В сочетании с разнообразными возможностями выбора базисного набора, все это делает указанные методы применимыми к широкому кругу объектов от молекулярных кристаллов до интерметаллических соединений, позволяя использовать наиболее подходящее приближение в каждом конкретном случае. Достижимая точность расчета параметров элементарных ячеек составляет 0,5 %, а энергетических характеристик — $\sim 0,1$ эВ/атом.

Итерационная схема стандартного самосогласованного решения одноэлектронных уравнений с периодическим потенциалом приведена на рис. 6.20. Ее отличие от аналогичной схемы, применяемой при расчетах молекул (см. рис. 3.4), состоит в том, что решения ищутся для всех выбранных k -точек в первой зоне Бриллюэна, а электронная плотность кристалла получается суммированием одноэлектронных функций по разрешенным значениям вектора k , а затем по полосам, занятым электронами (то есть до поверхности Ферми).

Итак, мы выяснили, что из-за периодичности кристаллической структуры электроны в кристалле оказываются распределенными по энергетическим зонам (полосам), которые состоят из уровней энергии, отвечающих волновым функциям с разрешенными симметрией волновыми векторами. Свойства этих зон зависят от квантовых чисел образующих их электронов и от химической связи между атомами.

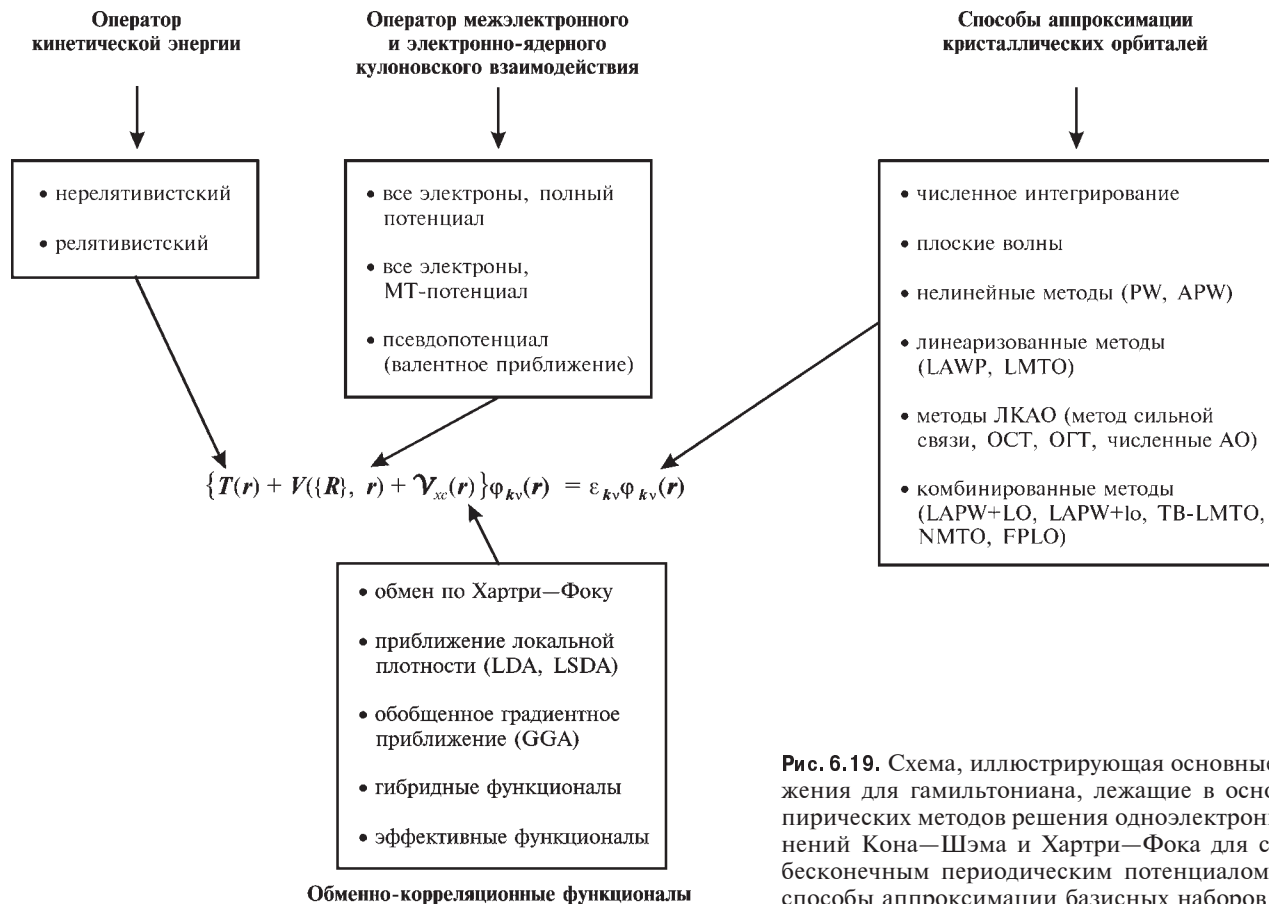


Рис. 6.19. Схема, иллюстрирующая основные приближения для гамильтониана, лежащие в основе неэмпирических методов решения одноэлектронных уравнений Кона—Шэма и Хартри—Фока для структур с бесконечным периодическим потенциалом, а также способы аппроксимации базисных наборов

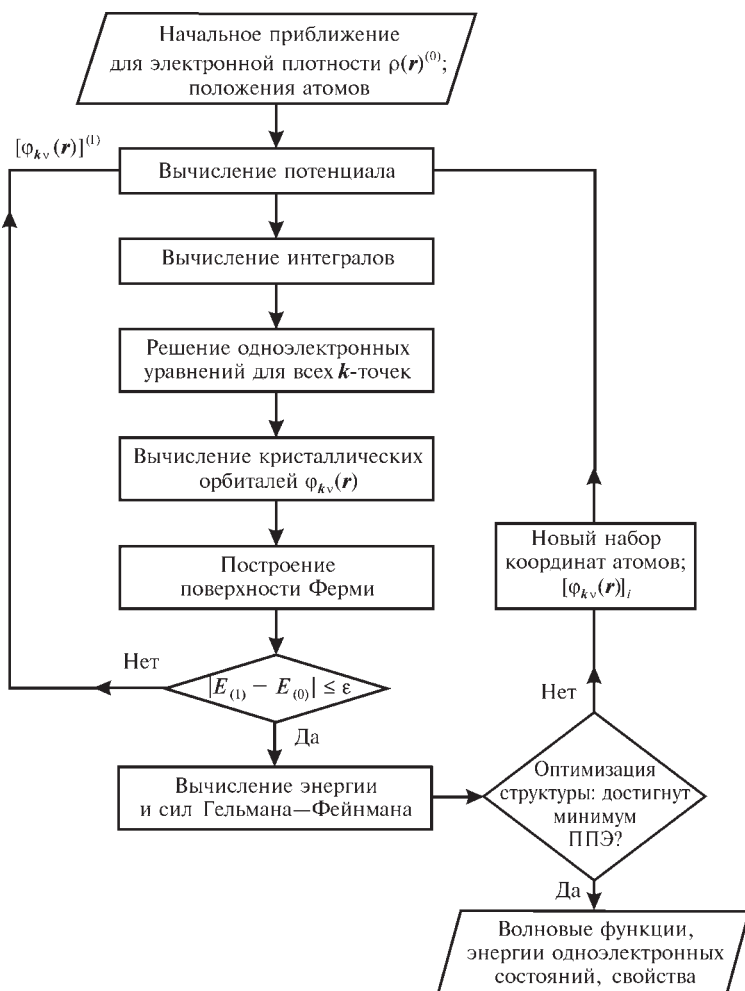


Рис. 6.20. Итерационная схема самосогласованного решения одноэлектронных уравнений Кона—Шэма и Хартри—Фока с периодическим потенциалом. Кристаллические орбитали $\phi_{kv}(\mathbf{r})$ ищутся для всех выбранных из разрешенных симметрией \mathbf{k} -точек в первой зоне Бриллюэна для каждой энергетической полосы v

Мы уже говорили, что максимально возможное число уровней в каждой энергетической зоне равно $M\sigma$. От того, как фактически заполнена электронами валентная зона и какова ширина запрещенной зоны, зависят многие свойства кристаллических веществ, например электрические свойства. По характеру электропроводности все вещества делятся на три основных класса: металлы, полупроводники и диэлектрики (рис. 6.21).

Если валентная зона заполнена электронами частично либо перекрывается с зоной проводимости, то вещество называется *металлом*. Для металлической проводимости характерно увеличение проводимости при понижении температуры при постоянной концентрации носителей тока.

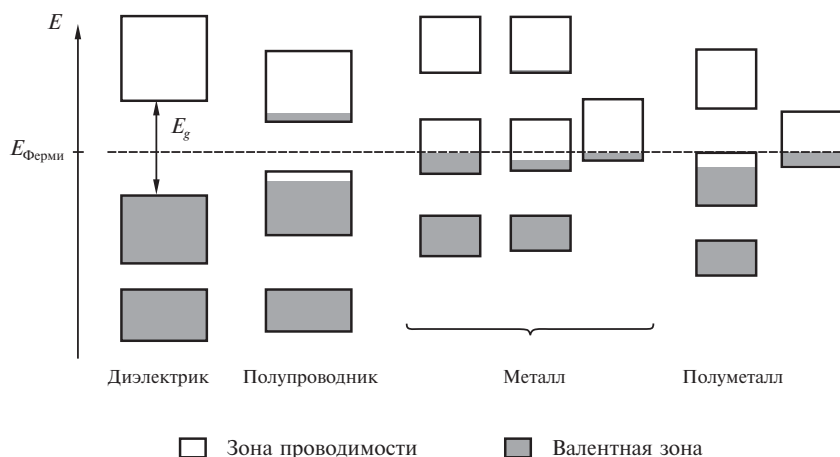


Рис. 6.21. Схема заполнения электронами валентных зон и зон проводимости в диэлектриках, полупроводниках, металлах и полуметаллах

Существует, однако, класс соединений с частично заполненными валентными зонами, у которых тепловое движение атомов нельзя отделить от электронного движения. Возникает специфическое взаимодействие электронов с колеблющейся ядерной подсистемой, при котором электронам выгодно объединяться в пары (так называемые *куперовские пары*). Это происходит при некоторой температуре, ниже которой сопротивление материала фактически исчезает. Такие соединения называются *сверхпроводниками*.

Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \geq 2$ эВ, вещество называется *диэлектриком*. В диэлектриках свободные носители тока отсутствуют.

Если валентная зона полностью заполнена электронами, а ширина запрещенной зоны $E_g \leq 2$ эВ, то вещество называется *полупроводником*. У чистых полупроводников их собственная проводимость экспоненциально уменьшается при понижении температуры и обращается в нуль при 0 К. Следовательно, носители тока в собственных полупроводниках появляются только в результате термического возбуждения.

Некоторые атомы, имеющие по 5 валентных электронов (As, Sb, Bi), образуют в кристалле элементарные ячейки с двумя атомами. Десять валентных электронов в ячейке почти полностью заполняют 5 энергетических зон, однако последняя из них перекрывается с 6-й зоной и из-за этого заполнена не полностью, а часть электронов смещена в зону проводимости. Такие вещества называются *полуметаллами*.

Различие в электрических свойствах твердых тел определяется, прежде всего, характером химической связи. Практически во всех одно- и двухатомных полупроводниках и диэлектриках связь носит ковалентный (Si, Ge) или полярно-ковалентный (GaAs, InSb) характер. Поэтому электронное распределение хорошо описывается локализованными молекулярными орбиталями. Таким образом, полупроводники и диэлектрики предпочтительнее рассматривать в рамках модели сильной связи.

В металлах валентные электроны в значительной степени делокализованы, и для них более подходит приближение слабой связи.

Рассмотрим теперь результаты, получаемые рассмотренными методами, на примере двух кристаллов разного строения — диборида магния MgB_2 и тетранитрата пентаэритрита $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_4$. Диборид магния кристаллизуется в гексагональной ячейке; атомы В образуют графито-подобные плоские слои, напоминающие соты, в пустотах между которыми находятся атомы Mg (см. рис. 6.1, *з*). Расстояние между атомами В в слое намного меньше, чем между атомами в разных слоях, следовательно, взаимодействие между атомами бора сильно анизотропно. Кроме того, понятно, что характер взаимодействий Mg—В и В—В будет различным.

Особенности химической связи в MgB_2 непосредственно связаны с проявляющимся в нем свойстве сверхпроводимости при $\sim 39,5 \text{ К}$ [6.47]. Распределение электронной плотности (ЭП) и зонная структура MgB_2 были рассчитаны неэмпирическими методами FP-LAPW, LMTO-ASA, FP-LMTO, TB-LMTO и FPLO, которые привели к практически неотличимым результатам [6.48—6.53]. Сравнение распределений ЭП в дибориде магния, вычисленных двумя из перечисленных методов, с ЭП, восстановленной из прецизионных рентгенодифракционных данных, демонстрирует рис. 6.22 (см. цв. вклейку). И теория, и эксперимент согласованно указывают на значительную делокализацию электронов в слоях атомов В и малую ЭП между ними, а также показывают наличие слабых мостиков ЭП ($\rho_b \sim 0,03$ ат. ед.; $\nabla^2 \rho_b > 0$) между атомами В и Mg. Из распределения функции локализации электронов η (4.92) видно (рис. 6.23), что некоторая часть электронов хорошо локализована на связях В—В, причем вытянутость функции η перпендикулярно линиям связей указывает на наличие π -компоненты связи.

Градиентное поле ЭП (рис. 6.24, см. цв. вклейку) детализирует картину атомных взаимодействий в дибориде магния. Кроме ковалентных связей В—В с относительно высокой ЭП в критической точке связи ($\rho_b \sim 0,12$ ат. ед.; $\nabla^2 \rho_b < 0$) и сильной делокализацией электронов в слое, в MgB_2 существует также слабое коллективное стэкинг-взаимо-

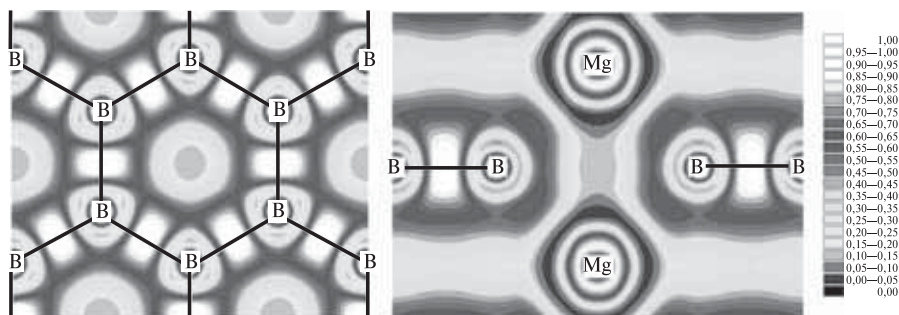


Рис. 6.23. Распределение функции локализации электронов в MgB_2 :

a — в плоскости, проходящей через сетку атомов В; *b* — в плоскости, перпендикулярной сетке атомов В и проходящей через атомы Mg

Воспроизводится из [6.55] с разрешения. Copyright 2006 Elsevier

действие типа замкнутых оболочек между атомами бора в соседних слоях ($\rho_b \sim 0,015$ ат. ед.; $\nabla^2 \rho_b > 0$), реализуемое с помощью π -орбиталей, перпендикулярных слоям. Такое электронное распределение способствует более сильному тепловому движению атомов в слое атомов бора и определяет специфику электрон-фононного взаимодействия, которая необходима для возникновения куперовских электронных пар, обуславливающих сверхпроводимость. Атомы Mg не соединены линиями связи, и ЭП вдоль направлений Mg—Mg практически однородна, как это имеет место в межатомном пространстве в металлах. Об этом же свидетельствует функция локализации электронов (см. рис. 6.23, б).

Градиентные линии Mg—B заметно изогнуты в направлении вертикальной оси, проходящей вдоль оси c в гексагональной элементарной ячейке через атомы Mg. Также найдено, что топологические характеристики критических точек $(3, -1)$ и $(3, +1)$, лежащих на поверхности нулевого потока вектора градиента ЭП, охватывающей Mg, очень близки, отличаясь лишь в пределах погрешности. Это указывает на то, что кристалл MgB_2 близок к точке структурной неустойчивости [6.56].

Атомные объемы, ограниченные поверхностями нулевого потока, полученные методами ТВ-LMTO и FPLO и рассчитанные из экспериментальной ЭП, топологически подобны (рис. 6.25, см. цв. вклейку). Интегрирование ЭП в пределах атомных бассейнов показало, что в MgB_2 имеет место перенос $1,5$ э (ТВ-LMTO) или $1,6$ э (FPLO) от атома Mg к слоям, образованным атомами B. Эксперимент показал аналогичный перенос $(1,4 \pm 0,1)$ э. Такой перенос заряда приводит к неполностью занятым электронами валентным энергетическим полосам кристалла MgB_2 , то есть к образованию в них дырок, характерных для металлической проводимости.

Расчеты зонной структуры продемонстрировали, что в кристалле MgB_2 наблюдается две группы энергетических полос: две полосы образуются p_z -состояниями (π) и четыре — p_x - и p_y -состояниями (σ) атомов B (рис. 6.26, а, см. цв. вклейку). Наблюдается дисперсия обоих типов полос из-за перекрывания p -орбиталей, причем, поскольку взаимодействие между слоями атомов бора намного слабее, то k_z -дисперсия σ -полос не превышает 1 эВ. Две из четырех связывающих σ -полос заполнены неполностью, они образуют две трубчатых поверхности Ферми вдоль линии Γ —A (рис. 6.26, б). Неполное заполнение этих полос эквивалентно образованию в них соответствующих дырок; при этом ковалентный характер связи в слое сохраняется.

Обе π -полосы пересекают уровень Ферми в разных частях зоны Бриллюэна. Они образуют ячеистые трубообразные листы: антисвязывающий электронный лист при $k_z = 0$ и более компактный связывающий лист дырочного типа, центрированный при $k_z = \pi/c$. Оба листа приближены друг к другу в точке на линии K—H.

В итоге в энергетическом спектре MgB_2 имеются две щели. Одна из щелей между σ -полосами имеет ширину 6 — 7 мэВ, что соответствует значению температуры перехода в сверхпроводящее состояние $T_{c1} \approx 45$ К, а другая (между π -полосами) равна 1 — 2 мэВ, что отвечает $T_{c2} \approx 15$ К. Эти данные расчета подтверждены экспериментально методом фотоэмисси-

онной спектроскопии с угловым разрешением. Ширина каждой из щелей зависит от электрон-фононного взаимодействия в системе, которое, в свою очередь, зависит от температуры. Результирующая температура перехода оказывается в промежутке между T_{c1} и T_{c2} и равна $\sim 39,5$ K; точная температура перехода в сверхпроводящее состояние варьирует в зависимости от стехиометрического состава кристалла.

Молекулярный кристалл тетранитрата пентаэритрита $C_5H_8O_{12}N_4$, молекулярная структура которого показана на рис. 6.27, *a*, кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Неэмпирический расчет методом B3LYP/6-311G(d, p) и прецизионное рентгенодифракционное ис-

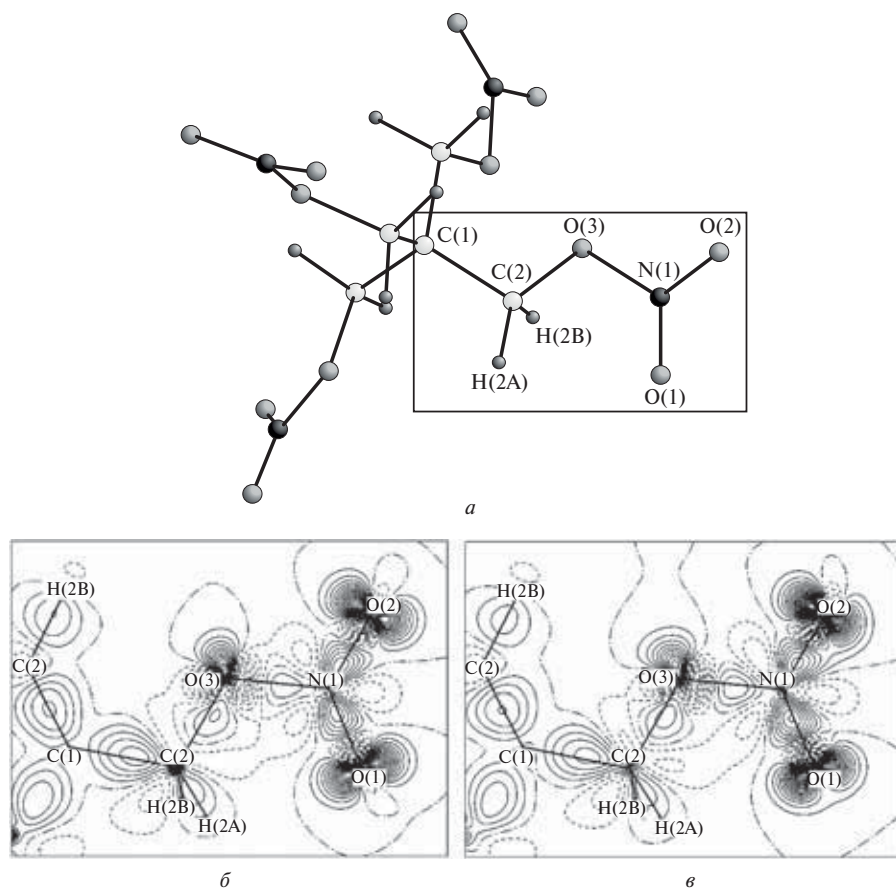


Рис. 6.27. Тетранитрат пентаэритрита $C_5H_8O_{12}N_4$:

a — молекулярная структура (рамкой обведен симметрично-независимый фрагмент молекулы); *b* и *в* — теоретическая (B3LYP/6-311G(d, p)) и экспериментальная (рентгенодифракционный эксперимент при 100 K) деформационные электронные плотности, соответственно, для симметрично-независимого фрагмента. Интервал между изолиниями составляет $0,1 \text{ э} \cdot \text{\AA}^{-3}$, непрерывные линии отвечают избыточной плотности

Воспроизводится с разрешения из [6.58]. Copyright 2006 American Chemical Society

следование электронной плотности в этом кристалле [6.58] позволяло оценить точность применения расчетных методов для изучения электронного строения молекулярных кристаллов. На рис. 6.27, б и в показано распределение деформационной ЭП в симметрично-независимом фрагменте молекулы тетранитрата пентаэритритола, а на рис. 6.28 — лапласиан ЭП, наложенный на поле вектора градиента ЭП, что позволяет выделить атомы в молекуле. Анализ этих рисунков показывает, что можно говорить о количественном совпадении теории и эксперимента. Это важный вывод; из него следует, что современные расчетные методы дают достаточно надежную информацию, которая может быть использована в инженерии молекулярных и супрамолекулярных систем [6.59—6.62].

Еще один пример касается взаимодействий в ван-дер-ваальсовой системе — кристалле криптона, который кристаллизуется в кубической ГЦК-ячейке при температуре 116,5 К. Ван-дер-ваальсовы силы, удерживающие атомы Kr в кристалле, очень малы (энергия взаимодействия пары атомов составляет ~ 2 кДж/моль), поэтому можно ожидать, что соответствующее перераспределение ЭП также будет незначительным. Это делает системы с доминирующим ван-дер-ваальсовым взаимодействием особенно трудными для теоретического расчета. Тем не менее, используя приближение GGA для обменно-корреляционного функционала, параметризованного для воспроизведения ван-дер-ваальсовых взаимодействий [6.63], оказалось возможным провести расчет кристаллического криптона в согласии с результатами низкотемпературного прецизионного эксперимента [6.64]. Использовался метод LAPW+LO с большим базисом, включавшим порядка 600 плоских волн. Вычисленное значение полной электронной плотности в центре межъядерного расстояния (то есть в критической точке связи) оказалось равным $0,018 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$; эксперимент показал для этой точки $\rho_b \approx 0,01 \text{ э} \cdot \text{Å}^{-3}$. Деформационная электронная

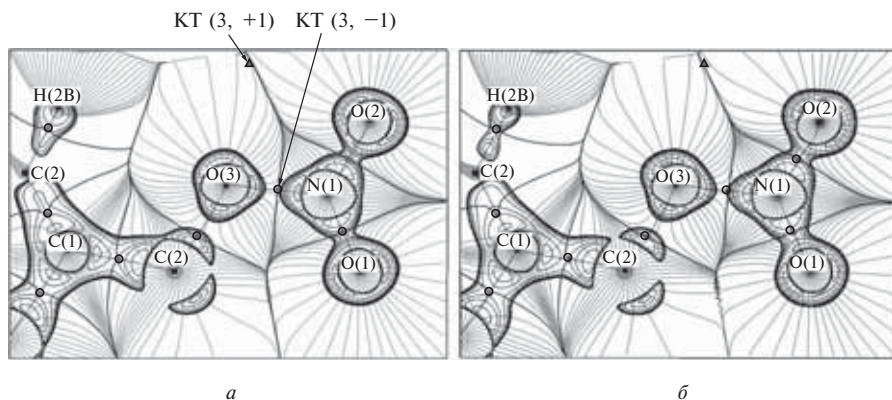


Рис. 6.28. Лапласиан теоретической (а) и экспериментальной (б) электронной плотности в тетранитрате пентаэритритола $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_{12}\text{N}_4$, наложенный на поле вектора градиента ЭП (показаны только отрицательные значения функции $\nabla^2\rho$, изолинии отвечают значениям $-(1, 2, 4, 8, 12, 20, 40, 80, 120, 200, 400) \text{ э} \cdot \text{Å}^{-5}$). Также показаны следы межатомных поверхностей и критические точки связи в ЭП. Воспроизводится с разрешения из [6.58]. Copyright 2006 American Chemical Society

плотность, на которой виден мостик ЭП между парой атомов Kг в кристалле, отражающий ван-дер-ваальсово взаимодействие, приведена на рис. 6.29 (см. цв. вклейку). Как видно, вызванная этими взаимодействиями асферичность атомных электронных плотностей действительно невелика и близка к границе точности современных расчетных методов. Тем не менее, расчет выявляет весьма тонкий эффект аккумуляции ЭП вдоль междядерных векторов в кристалле Kг, который согласно Фейнману [6.65] является появлением в реальном пространстве межелектронной корреляции, описываемой шестимерной парной функцией плотности (3.74), рассмотренной выше в разд. 3.4.

6.2.2. Кластерные модели твердых тел. Неидеальные кристаллы

Часто при расчетах целесообразно рассчитать лишь некоторый многоатомный или молекулярный фрагмент твердого тела — *кластер*. Такой подход применяется, например, в кристаллах с большим числом несвязанных симметрией атомов в элементарной ячейке, в нестехиометрических кристаллах, где имеются примесные атомы и вакансии, что нарушает дальний порядок и не позволяет использовать трансляционную симметрию, как это делается в бесконечных периодических кристаллах. Кластерный метод эффективен также при описании локализованных состояний и поверхностных эффектов. Основные расчетные схемы, используемые в кластерной модели твердого тела, — это методы Хартри—Фока и Кона—Шэма и метод теории возмущений Мёллера—Плессета.

Наиболее часто рассматривают гомоатомные кластеры (в том числе полупроводниковые, металлические и кластеры благородных газов), молекулярные кластеры, связанные ван-дер-ваальсовыми или водородными связями, ионные кластеры и органическо-неорганические кластеры, включая *клатраты* — системы, в которых небольшие молекулы внедрены в полость большой молекулы или в полость кристаллического каркаса, состоящего из молекул другого сорта.

При расчетах твердых тел в кластерном приближении следует либо рассматривать фрагмент большого размера, электронное строение которого в центральной области такое же, как и в периодическом кристалле, или фрагмент, на концах которого элиминированы эффекты, связанные с «вырыванием» кластера из бесконечного кристалла (устранены так называемые висящие связи). Кластер может быть также погружен в окружение, имитирующее кристалл (метод «погруженного» кластера). Рассмотрим на примерах указанные подходы.

При облучении щелочно-галогидных кристаллов рентгеновскими или γ -лучами появляются полосы поглощения в видимом спектре, которые обусловлены появлением избыточных щелочных ионов, образующих так называемые *F-центры* (от нем. *Farbe* — цвет). Это означает, что должны появляться вакансии отрицательных ионов.

Для исследования изменений в электронной плотности в кристалле фтористого лития, связанных с образованием F-центров, были проведены расчеты [6.26] кластера $\text{Li}_{14}\text{F}_{13}$, атомы которого располагались в вершинах кубов, что имитировало кристалл, и кластеров $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^{+}$ и $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^{2+}$,

из центра которых был удален атом F (рис. 6.30, *а*, см. цв. вклейку). В первом случае моделировалась вакансия с открытой оболочкой, во втором — с закрытой. Поскольку вакансия располагается в центре кластера, можно ожидать, что распределение электронной плотности в этой области будет слабо зависеть от поверхностных эффектов; это предположение было впоследствии подтверждено экспериментально [6.67]. Распределение ЭП в трех перечисленных кластерах, геометрия которых была оптимизирована путем расчета, показано на рис. 6.30, *б—г* (см. цв. вклейку). При образовании F-центра (кластер $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^+$) геометрия кластера меняется слабо, а на месте удаленного атома F образуется локальный максимум ЭП (неядерный аттрактор), в результате чего топология распределения заряда в системе сохраняется. Электронный заряд, сосредоточенный внутри бассейна неядерного аттрактора, равен 0,64 э; для сравнения в регулярном кристалле количество электронов атома лития в этой же позиции составляет 2,06. Псевдоатом ведет себя как настоящий атом: образует линии связи с окружающими его атомами, сохраняет геометрию кристалла максимально близкой и исходной и т. д. В кластере $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^{2+}$ удаление одного электрона приводит к тому, что на месте вакансии образуется минимум ЭП, а «избыточный» электронный заряд концентрируется на атомах, окружающих вакансию. При этом геометрия кластера существенно меняется.

Таким образом, образование F-центров в щелочно-галогидных кристаллах сопровождается возникновением неядерных аттракторов на местах вакансий. Это можно рассматривать как проявление в ЭП существования F-центров.

В качестве другого примера рассмотрим зонную структуру кристалла $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, который при $x = 0,15$ переходит в сверхпроводящее состояние при температуре 39 К [6.68]. Этот кристалл представляет собой бесконечную периодическую систему, в которой часть атомов La заменена атомами Sr. Существуют различные расчеты зонной структуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, на которых выстраивают возможные объяснения природы сверхпроводимости в этом кристалле. Рассмотрим один из них, опирающийся на результаты кластерного расчета, которые согласуются с различными экспериментальными данными [6.69].

$\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ кристаллизуется в тетрагональной элементарной ячейке (рис. 6.31, *а*). Из бесконечного кристалла был выделен кластер CuO_6 , который рассчитывался в явном виде методом Кона—Шэма, тогда как остальная часть кристалла была смоделирована 1364 ионами. Ионам были приписаны точечные формальные заряды ($\text{Cu} +2,000$, экваториальные атомы $\text{O} -1,925$, апикальные атомы $\text{O} -2,000$, $\text{La/Sr} +2,925$; заряды на ребрах ячеек учитывались согласно их весу). Вся рассчитываемая система составила пять элементарных ячеек в плоскости ab , и три ячейки вдоль оси c . В расчет были явно включены $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали атома Cu и p -орбитали атома O и учтена поправка на самодействие.

Согласно эффекту Яна—Теллера орбиталь $d_{x^2-y^2}$ атома Cu будет наиболее энергетически нестабильной. При допировании чистого кристалла

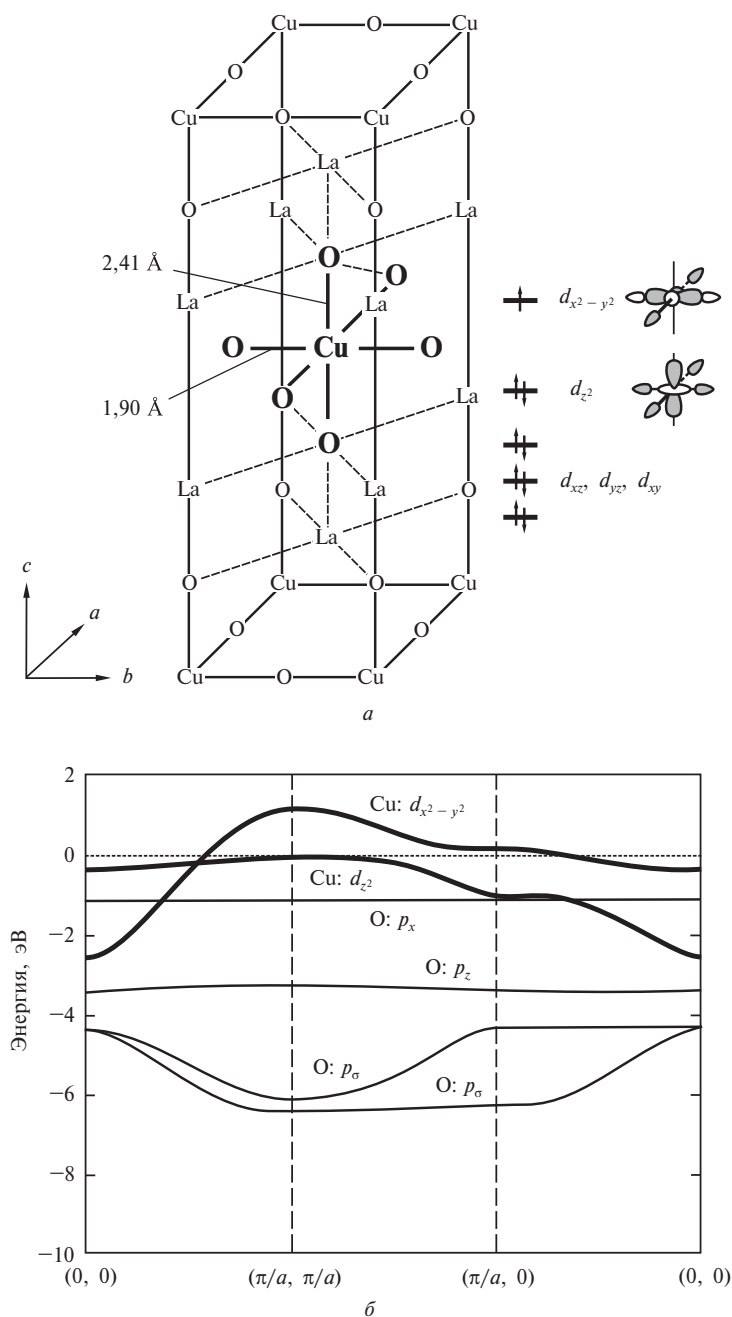


Рис. 6.31. Тетрагональная ячейка кристалла $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (а) и зонная структура этого соединения, рассчитанная кластерным методом (б). Выделены фрагмент CuO_6 и соответствующие уровни энергии, отвечающие σ -взаимодействиям в этом фрагменте. Воспроизводится с разрешения из [6.69]. Copyright 1980 American Physical Society

атомами Sr в результате уменьшения кулоновского самоотталкивания энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали (и других d -орбиталей) понижается и в некоторой точке дестабилизируются d_{z^2} -орбиталь, которая близка к уровню Ферми (рис. 6.31, б). По мере увеличения количества примеси d_{z^2} -орбиталь снова стабилизируется относительно $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, так как вследствие $s^2d_{z^2}$ -гибридизации становится возможным удаление с d_{z^2} -орбитали большего числа электронов. Наличие примеси атома Sr, отвечающей $x = 0,15$, соответствует удалению 1,15 электрона в расчете на одну элементарную ячейку из зон, образуемых атомами Cu и O (в беспримесном La_2CuO_4 из этих зон удаляется 1 электрон). При $x = 0,15$ зоны, образованные главным образом из $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбиталей, пересекаются в точке, лежащей на линии симметрии $(0, 0) - (\pi/a, \pi/a)$, при энергии, которая всего на 0,153 эВ ниже уровня Ферми. Так как приведенная величина примерно равна погрешности вычислений, можно заключить, что пересечение двух зон происходит на уровне Ферми. Такая особенность зонной структуры способствует образованию куперовских пар электронами, принадлежащими разным зонам и, согласно работе [6.70], ведет к возникновению свойства сверхпроводимости.

Рассмотрим теперь кластерные модели вторичных структур полиаминокислот — β -складчатых структур и α -спирали на основе полиаланина [6.71]. Пространственное строение этих соединений определяется нековалентными межатомными взаимодействиями по типу замкнутых оболочек — в частности, внутри- и межмолекулярными водородными связями и взаимодействиями между π -системами ароматических колец в парах оснований нуклеиновых кислот. Для исследования этих взаимодействий, реализующихся также в очень больших биомолекулах, кластерные модели весьма полезны. Их получали из бесконечных периодических структур, явно учитывая все атомы в элементарной ячейке и насыщая конечные N—H- и C=O-фрагменты атомами водорода и гидроксильными группами соответственно. Для расчета волновых функций и электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ использовался метод Кона—Шэма (уровень теории B3LYP/6-31+G**).

Структуры C10 конформеров N-ацетил-(L)-аланил-(L)-аланина метиламида (модельного тетрапептида) показаны на рис. 6.32. Они стабилизируются внутримолекулярной H-связью между N—H-группой в положении i и C=O-группой в положении $(i + 3)$ (i указывает атом N, от которого ведется отсчет). Цифра 10 обозначает число атомов, вовлеченных в псевдоцикл, образованный «структурообразующей» H-связью; эти конформеры известны также как β -петли. Глобальному минимуму энергии соответствует конформер А (тип I β -петли); конформеры В (тип II β -петли) и D (тип IVa β -петли) соответствуют локальным минимумам, находящимся на 2,88 и 1,11 ккал/моль выше глобального. Во всех структурах H-связи характеризуются относительно малыми значениями электронной плотности ($\rho_b < 0,03$ ат. ед.), небольшими положительными значениями лапласиана ЭП ($\nabla^2\rho_b < 0,08$ ат. ед.), локальной электронной

Таблица 6.3. Геометрические параметры X—H...Y-фрагментов (X = C, N, Y = O, N, H) и топологические характеристики критических точек H-связей, вычисленные для β-петель модельного тетрапептида. Расчет методом B3LYP/6-31+G** [6.71]

Кон- формер	Фрагмент	Геометрические параметры			Топологические характеристики ЭП, ат. ед.						
		$R_{X...Y}$, Å	$R_{H...Y}$, Å	$\angle XHY$, град	ρ_b	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2\rho_b$	e_b	$\frac{ v_b }{g_b}$
A*	$N_i-H_b\cdots O_{i+3}$	3,143	2,172	159,7	0,015	-0,017	-0,016	0,079	0,047	0,0002	0,98
	$N_i-H_b\cdots N_{i+1}$	2,768	2,353	103,4	0,016	-0,014	-0,005	0,086	0,077	0,003	0,77
	$N_{i+1}-H\cdots N_{i+2}$	2,793	2,332	106,5	0,016	-0,015	-0,008	0,087	0,063	0,002	0,86
B	$N_i-H_b\cdots O_{i+3}$	3,378	2,433	155,1	0,009	-0,009	-0,006	0,047	0,032	0,001	0,89
	$N_{i+1}-H_b\cdots O_{i+3}$	3,054	2,031	139,2	0,024	-0,029	-0,027	0,126	0,070	-0,001	1,03
	$C_{i+1}^\beta-H_b\cdots O_{i+2}$	3,176	2,553	92,6	0,010	-0,008	-0,006	0,049	0,035	0,001	0,84
	$N_i-H_b\cdots H_b-N_{i+1}$	—	1,930	107,3 **	0,013	-0,011	-0,005	0,080	0,064	0,003	0,76
D	$N_i-H_b\cdots O_{i+3}$	3,005	2,026	160,8	0,020	-0,024	-0,023	0,110	0,063	0,0001	0,99
	$C_{i+2}^\alpha-H_b\cdots O_{i+3}$	3,434	2,597	133,0	0,009	-0,008	-0,006	0,043	0,029	0,001	0,88
	$C_{i+2}^\alpha-H_b\cdots H-N_{i+1}^\alpha$	—	1,901	—	0,015	-0,017	-0,013	0,086	0,056	0,002	0,81

Примечания:

H-связи определены на рис. 6.32;

обозначение H_b указывает, что водород участвует в бифуркатной связи;

* — полная энергия системы равна -743,2437 ат. ед.;

** — угол $H_b\cdots H_b-N_{i+1}$.

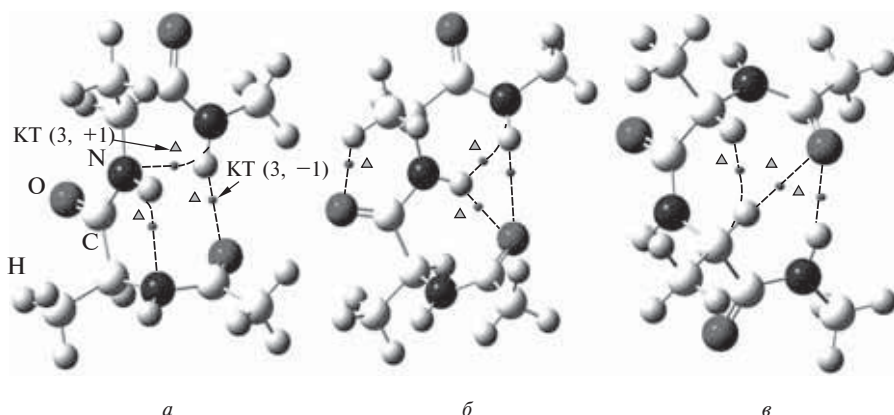


Рис. 6.32. Пространственное строение конформеров модельного тетрапептида: *а* — А (тип I β -петли), *б* — В (тип II β -петли); *в* — D (тип IVa β -петли). Н-связи показаны штриховыми линиями, КТ этих связей обозначены кружками, кольцевые КТ указаны треугольниками [6.71]

энергией $e_b \sim 0$ и $|v_b|/g_b < 1,0$ (табл. 6.3), что позволяет отнести данные взаимодействия к типу замкнутых оболочек. В β -петлях реализуются так называемые бифуркатные, или трехцентровые, Н-связи, когда атом Н связан более, чем с двумя атомами. Такие связи между C^α —Н-группами в конформере D включают в себя взаимодействия Н...Н, каждое из которых понижает энергию рассчитываемой молекулы на ~ 10 ккал/моль [6.72], то есть стабилизируют структуру.

Конформер А, соответствующий глобальному минимуму энергии, дополнительно стабилизируется двумя Н-связями $N-H\cdots N$ между соседними $N-H$ -группами. Фрагменты $N-H\cdots N$ нелинейны, однако образуемые ими Н-связи сопоставимы по силе со «структурообразующей» связью $N-H\cdots O$. Из-за наличия $N-H\cdots N$ -взаимодействий 10-членный псевдоцикл разбивается на 5- и 7-членные псевдоциклы и образуется дополнительный 5-членный псевдоцикл (см. рис. 6.32, *а*). Тот факт, что кольцевые КТ в 5-членных псевдоциклах лежат очень близко к КТ соответствующих $H\cdots N$ -связей, свидетельствует о близости этих циклов к границе структурной области; следовательно, стабильность 5-членного псевдоцикла ниже таковой в 7-членном псевдоцикле.

Несколько «дополнительных» Н-связей найдено у конформеров В и D (см. рис. 6.32, *б* и *в*). Соответствующие фрагменты $X-H\cdots Y$, где $X = N, C$ и $Y = N, O$, сильно изогнуты; значение угла HNH варьируется от 93 до 133° . Н-связь во фрагменте $N_{i+1}-H\cdots O_{i+3}$ ($\rho_b = 0,024$ ат. ед.) является самой сильной в конформере В. Эта связь приводит к образованию двух последовательных 7-членных псевдоциклов, один из которых разбивается на 6- и 3-членные псевдоциклы из-за слабого взаимодействия между соседними NH -группами (см. рис. 6.32, *б*). Отметим экспериментально обнаруженный факт, что в слабополярных растворителях конформер В менее стабилен, чем конформер А. Однако конформер В оказывается наиболее стабильной структурой в кристаллах в силу взаимодействий

между соседними N—H-группами, приводящими к образованию двух последовательных γ -петель, то есть двух 7-членных псевдоциклов. Таким образом, только в конформере D (тип IVa β -петли) реализуется 10-членный псевдоцикл.

Особого внимания заслуживает природа взаимодействий по типу замкнутых оболочек, возникающих между N_i —H- и N_{i+1} —H-группами в конформерах A и B. Соответствующие линии межатомных взаимодействий очень изогнуты. В конформере A эта линия начинается на атоме N_{i+1} и продлевается в сторону соседней группы N_i —H, изгибаясь вблизи КТ связи N_i —H и заканчиваясь на атоме H этой группы (см. рис. 6.32, а). Линия межатомного взаимодействия в конформере B начинается на атоме N_i , а затем идет вдоль связи N_i —H, резко меняя направление около КТ связи N_i —H в сторону КТ связи N_{i+1} —H, и заканчивается на атоме H этой группы (см. рис. 6.32, б). Такая картина позволяет трактовать рассматриваемые взаимодействия не как парные атомные, а, скорее, как слабые взаимодействия между соседними N—H-группами.

Известно [6.73], что параллельная и антипараллельная β -складчатые структуры обладают сходными характеристиками: каждый карбонильный атом кислорода, ориентированный в область между цепями, имеет доступ к двум типам доноров протонов, находящихся в другой цепи, а именно: группам N—H и C^α —H (рис. 6.33). Этот атом кислорода образует два типа H-связей между цепями: $N\cdots O$ и $C^\alpha\cdots O$, причем, судя по значениям межатомных расстояний R и ρ_b , N—H \cdots O-связь несколько сильнее, чем $C^\alpha\cdots O$ (табл. 6.4). В параллельной β -складчатой структуре, наоборот, H-связь во фрагменте $C^\alpha\cdots O$ более сильная, чем во фрагменте N—H \cdots O. Как параллельная, так и антипараллельная β -складчатые структуры характеризуются изогнутыми межмолекулярными N—H \cdots O-связями ($\angle N\cdots H\cdots O$ составляет 157° и 143° соответственно). Межмолекулярные связи $C^\alpha\cdots O$ еще более изогнуты ($\angle C^\alpha\cdots H\cdots O = 142^\circ$ и 139° соответственно). Параллельная β -складчатая структура, кроме указанных выше взаимодействий, дополнительно стабилизируется H-связями между соседними N—H- и $O=C$ -группами в цепи (см. рис. 6.33, а). Эти H-связи являются более сильными, чем водородные связи N—H \cdots O между цепями. Кроме того, связи N—H \cdots O внутри цепи рассматриваемой структуры сильно нелинейны: угол $\angle XHO$ для фрагмента, расположенного в области между двумя цепями, равен $105,1^\circ$, а для фрагмента, расположенного за пределами этой области, — $108,4^\circ$. В случае антипараллельной β -складчатой структуры H-связи между соседними N—H- и $O=C$ -группами внутри цепи не наблюдаются (см. рис. 6.33, б), но образуются очень слабые H-связи $C^\beta\cdots H\cdots N^\beta C$ и $C^\alpha\cdots H\cdots N^\alpha C$ (см. табл. 6.4). Отметим, что в β -складчатых структурах полиглицина линий взаимодействий H \cdots H не найдено [6.74].

Каждая карбонильная группа в α -спирали на основе полиаланина образует два типа H-связей: $C_i=O\cdots H-N_{i+4}$ и $C_i=O\cdots H-C_{i+3}^\beta$. Согласно расчету взаимодействия $C=O\cdots H-C^\beta$ ($\rho_b = 0,003$ ат. ед.) много слабее «структурообразующих» взаимодействий N—H \cdots O ($\rho_b = 0,025$ ат. ед.). Таким образом, пренебрегать взаимодействиями между соседними груп-

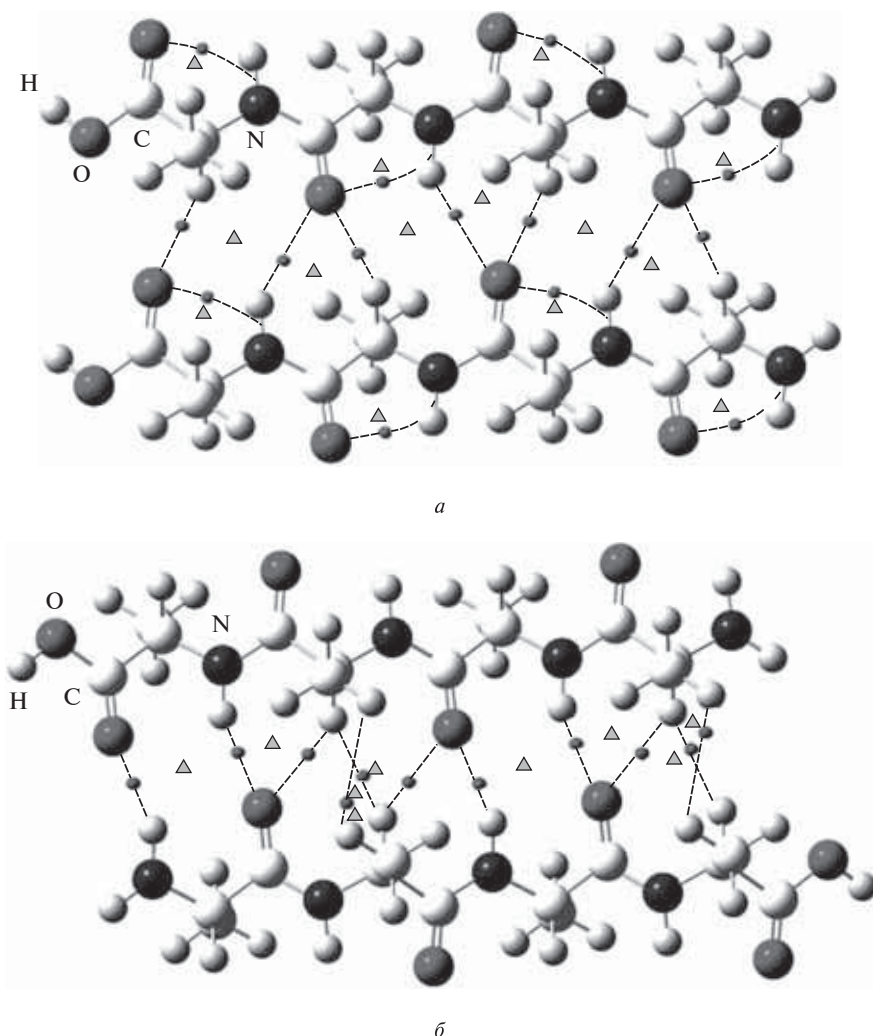


Рис. 6.33. Пространственное строение параллельной (а) и антипараллельной (б) β -складчатой структуры на основе полиаланина [6.71]. Пояснение см. в подписи к рис. 6.32

пами, что обычно делается при моделировании фолдинга полиаминокислот методом молекулярной механики, не корректно. Схема, иллюстрирующая традиционно обсуждаемые и «дополнительные» вторичные взаимодействия в полиаланинах, приведена на рис. 6.34.

В заключение отметим, что рассмотренный выше гибридный метод расчета QM/MM, по сути, также является кластерным методом. К ним же можно отнести методы, в которых кластер погружается в окружающую среду (кристалл, жидкость), моделируемую с помощью феноменологических моделей. Описание таких методов дано в работах [6.75—6.78].

Таблица 6.4. Геометрические параметры X—H...Y-фрагментов (X = C, N; Y = O, N, H) и топологические характеристики критических точек H-связей, вычисленные для двух конформаций β -складчатых структур на основе полиаланина (расчет методом B3LYP/6-31+G**). H-связи определены на рис. 6.33 и 6.34

Кон- формер	Фрагмент	Геометрические параметры			Топологические характеристики ЭП, ат. ед.						
		$R_{X...Y}$, Å	$R_{H...Y}$, Å	$\angle XHY$, град	ρ_b	λ_1	λ_2	λ_3	$\nabla^2\rho_b$	e_b	$\frac{ v_b }{g_b}$
Парал- лельный	N—H...O	3,490	2,615	143,1	0,006	−0,005	−0,005	0,033	0,024	0,001	0,81
	N—H...N	3,486	2,609	143,4	0,006	−0,006	−0,005	0,033	0,024	0,001	0,80
	N—H...N	2,642	2,132	108,4	0,022	−0,023	−0,014	0,123	0,084	0,002	0,91
	N—H...O	2,666	2,209	105,1	0,019	−0,019	−0,007	0,109	0,084	0,002	0,87
	C $^\alpha$ —H...O	3,180	2,244	141,6	0,014	−0,014	−0,014	0,077	0,048	0,001	0,91
	C $^\alpha$ —H...O	3,186	2,251	141,9	0,014	−0,014	−0,014	0,075	0,048	0,001	0,92
Антипарал- лельный	N—H...O	3,067	2,094	157,3	0,016	−0,019	−0,018	0,091	0,056	0,0005	0,96
	N—H...O	3,074	2,101	156,9	0,016	−0,018	−0,018	0,090	0,052	0,001	0,96
	C $^\alpha$ —H...O	3,260	2,354	138,7	0,012	−0,012	−0,012	0,064	0,040	0,001	0,94
	C $^\alpha$ —H...O	3,248	2,348	138,0	0,013	−0,013	−0,012	0,065	0,040	0,001	0,94
	C $^\alpha$ —H...H— $^\alpha$ C	—	2,289	—	0,005	−0,005	−0,001	0,027	0,020	0,001	0,67
	C $^\alpha$ —H...H— $^\beta$ C	—	2,787	—	0,003	−0,002	−0,001	0,012	0,008	0,001	0,65

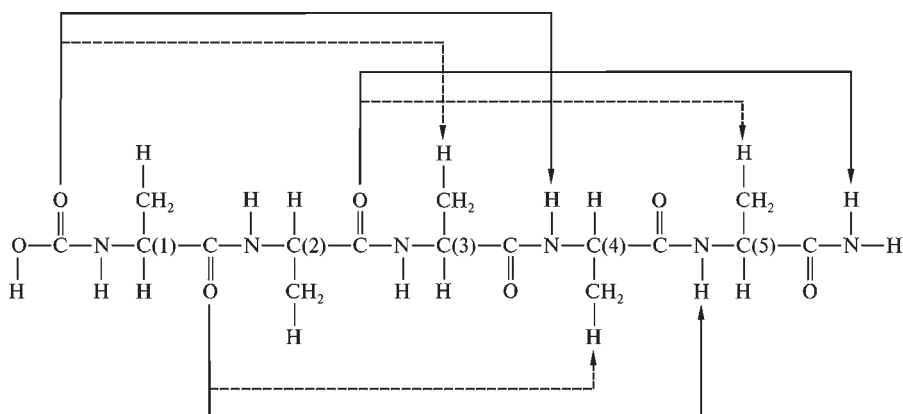
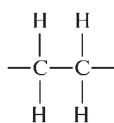


Рис. 6.34. Схема, иллюстрирующая стандартные вторичные взаимодействия в полиаланинах и «дополнительные» взаимодействия (показаны штриховыми линиями), найденные с помощью квантово-топологического анализа

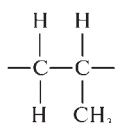
6.3. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры, к которым относятся белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, полисахариды и т. п., представляют собой высокомолекулярные соединения с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов а. е. м.), построенные многократно повторяющимися атомными группами (рис. 6.35). Слово «полимер» происходит от греч. *poly* — много и *mer* — часть. Атомы в полимере образуют линейные или разветвленные цепи, сетчатые структуры, а также пространственные трехмерные структуры (такие высокомолекулярные соединения называют дендримерами). Атомы в цепи соединены химическими связями, а между цепями — нековалентными взаимодействиями. Сочетание этих взаимодействий и определяет физико-механические свойства полимеров. Линейные полимеры могут иметь как кристаллическую, так и аморфную (стеклообразную) структуру: они взаимодействуют между собой по всей длине молекул, и это обеспечивает их высокую проч-

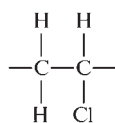
Повторяющиеся структурные единицы некоторых полимеров



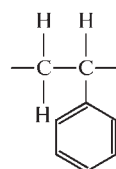
Полиэтилен



Полипропилен



Поливинилхлорид



Полистирен

Рис. 6.35. Повторяющиеся структурные единицы, образующие линейные полимеры

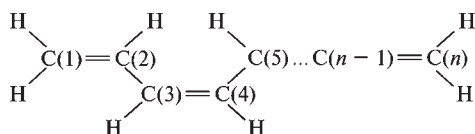


Рис. 6.36. Общая структурная формула линейных полиенов

ность. Разветвленные и трехмерные полимеры взаимодействуют отдельными фрагментами и не образуют прочные волокна; они, как правило, являются аморфными.

Полимеры, используемые в технических целях, получают синтетически с помощью реакций полимеризации, поликонденсации и других химических превращений.

Полимеры обладают способностью менять свою конформацию в широких пределах. С одной стороны, это определяет широкий спектр их свойств, с другой — затрудняет изучение электронного строения этих соединений. Первоначально исследования полимеров опирались на экспериментальные методы, среди которых можно выделить дифракцию рентгеновских лучей и нейтронов и спектроскопические методы, а теоретический анализ строился на фундаменте статистической физики и физики твердого тела [6.79, 6.80]. В последние годы к ним добавилось компьютерное моделирование [6.81, 6.82] и методы квантовой химии [6.83—6.85]. С их помощью устанавливают трехмерную архитектуру полимеров, оценивают их различные параметры и определяют структуру энергетических уровней.

Основные черты электронного строения линейных полимеров рассмотрим на примере бесконечно длинной плоской полиеновой цепочки, образованной плоскими органическими молекулами с чередующимися одинарными и двойными связями, со структурной формулой $\text{H}—[\text{CH}=\text{CH}]_n—\text{H}$ (рис. 6.36). Регулярный линейный полимер можно рассматривать как одномерную периодическую систему, орбитали которой, однако, имеют трехмерную структуру: они ориентированы как в плоскости молекул, так и перпендикулярно ей. Для таких систем обосновано применение π -электронного приближения (см. подразд. 3.7.4), а для качественного анализа достаточно ограничиться методом Хюккеля. Поэтому включим в рассмотрение лишь p -АО атомов углерода, расположенные перпендикулярно плоскости цепи. Уравнения метода Хюккеля имеют вид (3.117), а детерминант векового уравнения для плоской полиеновой цепочки с числом атомов углерода в цепи, равным n , выглядит следующим образом:

$$\det_n = \begin{vmatrix}
 \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & 0 & \dots & 0 \\
 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \dots & 0 \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \alpha - \varepsilon & \beta \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon
 \end{vmatrix}. \quad (6.10)$$

В (6.10) $\alpha < 0$ — кулоновский интеграл (3.116); $\beta < 0$ — резонансный интеграл (3.101); ε — энергия. Произведем замену: $x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$. Тогда

$$\det_n = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & 1 \\ 0 & 0 & \dots & 1 & x \end{vmatrix}. \quad (6.11)$$

Для детерминантов такого вида справедливо следующее выражение [6.86]:

$$\det_n = \prod_{j=1}^n \left[x - 2 \cos \left(\frac{j\pi}{n+1} \right) \right], \quad (6.12)$$

где символ \prod означает последовательное умножение всех стоящих за ним n членов. Приравнивая детерминант к нулю, получаем выражение для энергии полиена n -го порядка:

$$\varepsilon_j = \alpha + 2\beta \cos \left(\frac{\pi}{n+1} j \right). \quad (6.13)$$

Каждое значение $1 \leq j \leq n$ отвечает одному из решений (корней) векового уравнения. При $n = 2$ и $j = 1, 2$ из выражения (6.13) следует решение (3.122) для молекулы этилена.

На рис. 6.37 показаны схемы уровней энергии электрически нейтральных полиенов с различной длиной цепи. Электроны распределяются по уровням в соответствии с принципом Паули. По мере увеличения n разность энергии между высшей занятой и низшей вакантной орбиталями убывает. При $n \rightarrow \infty$ занятые и свободные уровни энергии сливаются в две сплошные зоны; образуются валентная зона и зона проводимости полимера.

Рассмотрим теперь расчет полиэтилена, более приближенный к реальности [6.87]. Для этого полимер был представлен как единичная спираль, обладающая периодичностью, и его атомная и электронная структуры были рассчитаны методом Кона—Шэма в приближении локальной плотности, используя широкий полноэлектронный базис гауссовых орбиталей. Оптимизация геометрии системы показала, что абсолютный минимум энергии отвечает плоской зигзаг-конформации. Зонная структура полиэтилена, вычисленная для этой конформации, показана на рис. 6.38. Рассматриваемая конформация имеет плоскость отражения, в которой лежит ось спирали, поэтому энергетические полосы, отвечающие σ - и π -состояниям, изображены на рисунке по-разному. Низколежащая валентная полоса принадлежит симметричному представлению и ассоциируется с $2s(\sigma)$ -связями между атомами углерода в остоле цепи. Следующие две валентные полосы имеют противоположную симметрию и пересекаются; их можно связать с σ -связями C—H. Вычисленная ширина запрещенной зоны равна ~ 8 эВ и близка к экспериментальному значению 8,8 эВ [6.88].

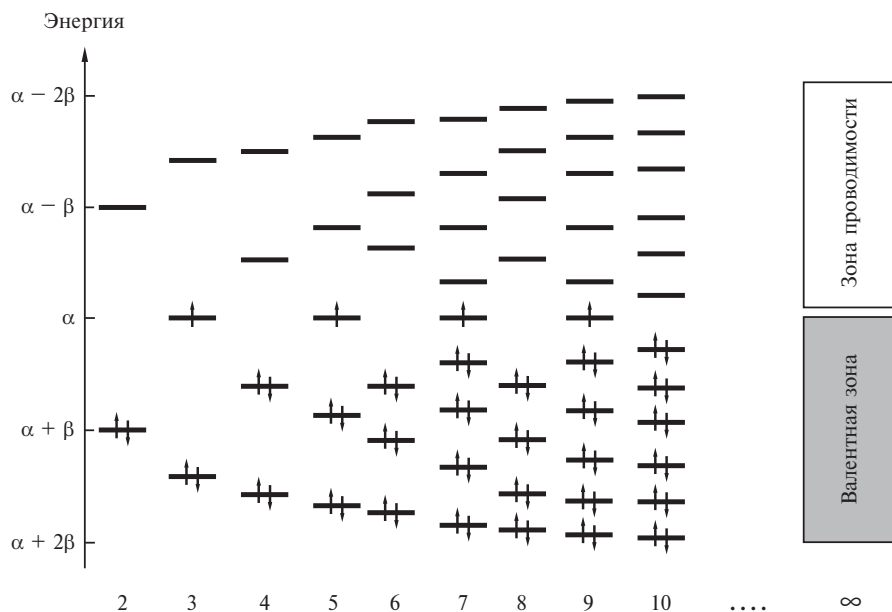


Рис. 6.37. Схема π -электронных уровней энергии в зависимости от длины полиеновой цепи n (расчет методом Хюккеля)

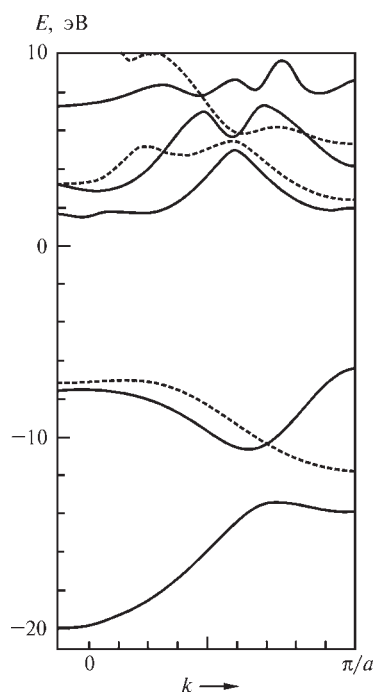


Рис. 6.38. Валентные зоны и зоны проводимости полиэтилена, рассчитанные методом Кона—Шэма в приближении локальной плотности в широком полноэлектронном базисе гауссовых орбиталей вдоль направления, соединяющего центр и грань зоны Бриллюэна. Непрерывные линии относятся к состояниям симметричным, а пунктирные — к состояниям, антисимметричным относительно операции отражения. Воспроизводится с разрешения из [6.87]. Copyright 1996 American Physical Society

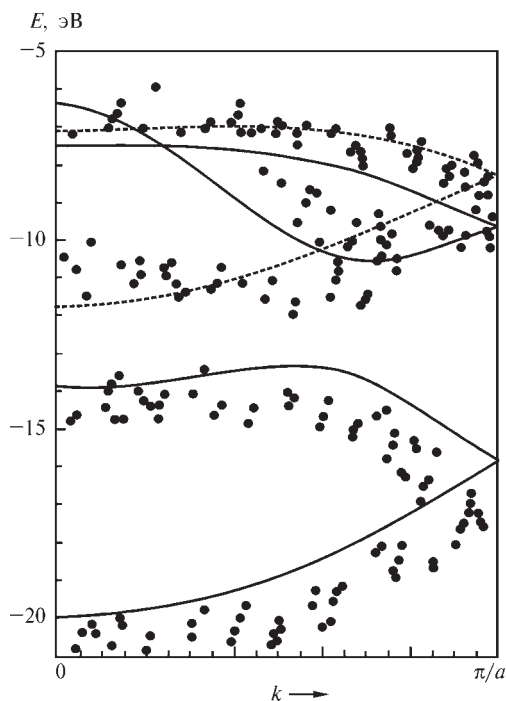


Рис. 6.39. Валентные зоны полиэтилена, рассчитанные методом Кона—Шэма в приближении локальной плотности в широком полноразмерном базисе [6.87] и измеренные экспериментально для молекулы $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением [6.89]. Непрерывные линии относятся к состояниям симметричным, а пунктирные — к состояниям, антисимметричным относительно операции отражения; эксперимент показан точками. Воспроизводится с разрешения из [6.87]. Copyright 1996 American Physical Society

Сравнение вычисленной структуры валентных зон с измеренной экспериментально для молекулы $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3]$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (рис. 6.39) показывает хорошее согласие обоих видов данных. Теоретически вычисленная ширина низлежащей валентной σ -полосы равна 6,1 эВ в сравнении с экспериментальным значением 6,7 эВ [6.90], а расстояние до следующих по энергии полос составляет 2,2 эВ, тогда как эксперимент дает величину 2,0 эВ.

Можно резюмировать, что расчетные методы квантовой химии твердого тела дают важную химическую информацию о линейных полимерах. Для полимеров других типов можно рекомендовать использование кластерной модели.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что такое дальний и ближний порядок в кристаллах?
2. Какое свойство кристалла называется трансляционной симметрией?
3. Что такое элементарная ячейка кристалла?
4. Какие решетки Бравэ вы знаете?
5. В чем состоит специфика движения электрона в периодическом поле кристалла?
6. Как периодичность поля кристалла отражается на виде волновых функций электрона?
7. Что такое зона Бриллюэна?

8. Как симметрия определяет вид зоны Бриллюэна?
9. Что такое структура энергетической зоны?
10. Что такое уровень Ферми?
11. Что такое функция плотности состояний?
12. Какие функции являются базисными при расчетах электронной зонной структуры кристалла?
13. Какие методы расчета электронной зонной структуры кристалла вы знаете?
14. Как зонная структура кристалла связана с его электропроводящими свойствами?
15. В чем состоит идея методов кластерного расчета волновых функций кристаллов?
16. Охарактеризуйте методы расчета электронной структуры полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [6.1] International Tables for Crystallography: Space-group symmetry / Ed. T. Hahn, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. Vol. A. 878 p.
- [6.2] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлит, 2001. 808 с.
- [6.3] Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. Изд. 4-е. М.: Наука, 1978. 789 с.
- [6.4] Паршин А.С. Электроны в твердых телах. Красноярск: СКА, 1998. 90 с.
- [6.5] Chadi D.J., Cohen M.L. // Phys. Rev. 1973. Vol. B8. P. 5747.
- [6.6] Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. 1976. Vol. B13. P. 5188.
- [6.7] Evarestov R.A., Smirnov V.P. // Phys. Stat. Sol. 1983. Vol. b119. P. 9.
- [6.8] Harrison W. // Phys. Rev. 1960. Vol. 118. P. 1190.
- [6.9] Ley L., Pollak R.A., McFeely F.R. et al. // Phys. Rev. 1974. Vol. B9. P. 160.
- [6.10] Cohen M.L., Chadi D.J. In Handbook on Semiconductors / Ed. M. Balkanski. North-Holland, Amsterdam: North-Holland, 1980. Vol. 2. P. 155.
- [6.11] Chelikowsky J.R., Cohen M.L. // Phys. Rev. 1976. Vol. B14. P. 556.
- [6.12] Chelikowsky J.R., Cohen M.L. // Phys. Rev. 1984. Vol. B30. P. 4828.
- [6.13] Frensley W.R. In of VLSI Electronics: Microstructure Science / Eds. W.R. Frensley, N.G. Einspruch. San Diego: Academic Press, 1994. Vol. A, Ch. 1.
- [6.14] Herring C. // Phys. Rev. 1940. Vol. 57. P. 1169.
- [6.15] Slater J.C. // Phys. Rev. 1937. Vol. 51. P. 846.
- [6.16] Andersen O.K. // Phys. Rev. 1975. Vol. B12. P. 3060.
- [6.17] Koelling D.D., Arbman G.O. // J. Phys. 1975. Vol. 5. P. 2041.
- [6.18] Hamann D.R. // Phys. Rev. Letters. 1979. Vol. 212. P. 662.
- [6.19] Weinert M. // J. Math. Phys. 1981. Vol. 22. P. 2433.
- [6.20] Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J. // Phys. Rev. 1981. Vol. B24. P. 864.
- [6.21] Singh D. // Phys. Rev. 1991. Vol. B43. P. 6388.
- [6.22] Madsen G.K.H., Blaha P., Schwarz K. et al. // Phys. Rev. 2001. Vol. B64. P. 195134.
- [6.23] Stjostedt E., Nordstrom L., Singh D.J. // Solid State Comm. 2000. Vol. 114. P. 15.
- [6.24] Schwarz K.J. // Solid State Chem. 2003. Vol. 176. P. 319.
- [6.25] Schwarz K., Blaha P. // Comput. Materials Science. 2003. Vol. 28. P. 259.
- [6.26] Andersen O.K., Jepsen O. // Phys. Rev. Letters. 1984. Vol. 53. P. 2571.

- [6.27] *Andersen O.K., Saha-Dasgupta T.* // Phys. Rev. 2000. Vol. B62. P. R16219.
- [6.28] *Andersen O.K., Saha-Dasgupta T., Tank R.W.* et al. Electronic Structure and Physical Properties of Solids. The Uses of the LMTO Method. Lecture Notes in Physics / Ed. H. Dreyss. 2000. Vol. 535. P. 3.
- [6.29] *Andersen O.K., Saha-Dasgupta T., Ezhov S.* Bull. Mater. Sci. 2003. Vol. 26. P. 19.
- [6.30] *Zurek E., Jepsen O., Andersen O.K.* // ChemPhysChem. 2005. Vol. 6. P. 1934.
- [6.31] *Koepernik K., Eschrig H.* // Phys. Rev. 1999. Vol. B59. P. 1743.
- [6.32] *Opahle I., Koepernik K., Eschrig H.* // Phys. Rev. 1999. Vol. B60. P. 4035.
- [6.33] *Fermi E.* // Nuovo Cimento. 1934. Vol. 11. P. 157.
- [6.34] *Heine V.* In Solid State Physics / Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull. New York: Academic Press. 1970. Vol. 24. P. 1.
- [6.35] *Meyer B.* In Computational Nanoscience: Do It Yourself! Lecture Notes / Eds. J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx. Forschungszentrum Jülich: NIC Series, 2006. Vol. 31. P. 71.
- [6.36] *Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C.* // Phys. Rev. Letters. 1979. Vol. 43. P. 1494.
- [6.37] *Fuchs M., Scheffler M.* // Computer Phys. Comms. 1999. Vol. 119. P. 67.
- [6.38] *Fuchs M.* Workshop on Application of Density-Functional Theory in Condensed Matter Physics, Surface Physics, Chemistry, Engineering and Biology. Berlin: Fritz-Haber-Institut der MPG, 2003. P. L4.
- [6.39] *Heine V., Abarenkov I.V.* // Philos. Mag. 1964. Vol. 9. P. 451.
- [6.40] *Shaw R.W.* // Phys. Rev. 1968. Vol. 174. P. 769.
- [6.41] *Bachelet G., Hamann D.R., Schlüter M.* // Phys. Rev. 1982. Vol. B26. P. 4199.
- [6.42] *Kerker G.P.* // J. Phys. 1980. Vol. C13. P. L189.
- [6.43] *Greenside H.S., Schlüter M.* // Phys. Rev. 1983. Vol. B28. P. 535.
- [6.44] *Vanderbilt D.* // Phys. Rev. 1990. Vol. B41. P. 7892.
- [6.45] *Troullier N., Martins J.L.* // Phys. Rev. 1991. Vol. B43. P. 1993.
- [6.46] *Chiang T.-C., Knapp J.A., Aono M., Eastman D.E.* // Phys. Rev. B 21.3513. P. 1980.
- [6.47] *Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J.* // Nature. 2001. Vol. 410. P. 63.
- [6.48] *Kortus J., Mazin I.I., Belashchenko K.D.* et al. // Phys. Rev. Letters. 2001. Vol. 86. P. 4656.
- [6.49] *Liu A.Y., Mazin I.I., Kortus J.* // Phys. Rev. Letters. 2001. Vol. 87. P. 087005.
- [6.50] *An J.M., Pickett W.E.* // Phys. Rev. Letters. 2001. Vol. 86. P. 4366.
- [6.51] *Belashchenko K.D., Van Schilfgaarde M., Antropov V.P.* // Phys. Rev. 2001. Vol. B64. P. 092503.
- [6.52] *De la Mora P., Castro M., Tavizon G.* // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 169. P. 168.
- [6.53] *Mazin I.I., Antropov V.P.* // Physica. 2003. Vol. C385. P. 49.
- [6.54] *Tsirelson V., Stash A., Kohout M.* et al. // Acta Crystallogr. 2003. Vol. B59. P. 575.
- [6.55] *Osorio-Guillen J.M., Simak S.I., Wang Y.* et al. // Solid State Comms. 2002. Vol. 123. P. 257.
- [6.56] *Бейдеп Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
- [6.57] *Souma S., Machida Y., Sato T.* et al. // Nature. 2003. Vol. 423. P. 65.
- [6.58] *Zhurova E.A., Stash A.I., Tsirelson V.G.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 14728.
- [6.59] *Desiraju G.R.* Crystal Engineering: The Design of Organic Solids, Elsevier, Amsterdam, 1989. 312 p.

- [6.60] Crystal Engineering. The Design and Application of Functional Solids / Eds. K.R. Seddon, M. Zaworotko. Amsterdam: Kluwer Academic, 1999. 499 p.
- [6.61] *Spackman M.A., McKinnon J.J.* // CrystEngComm. 2002. Vol. 4. P. 378.
- [6.62] *McKinnon J.J., Spackman M.A., Mitchell A.S.* // Acta Crystallogr. 2004. Vol. B60. P. 627.
- [6.63] *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Letters. 1996. Vol. 77. P. 3865.
- [6.64] *Boese R., Bläser D., Heinemann O.* et al. // J. Phys. Chem. 1999. Vol. A103. P. 6209.
- [6.65] *Feynman R.* // Phys. Rev. 1939. Vol. 56. P. 340.
- [6.66] *Bader R.F.W., Platts J.A.* // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107. P. 8545.
- [6.67] *Tsirelson V.* // Acta Crystallogr. 2002. Vol. B58. P. 632.
- [6.68] *Bednorz J.G., Muller K.A.* // Z. Phys. 1986. Vol. B64. P. 189.
- [6.69] *Perry J.K., Tahir-Kheli J.* // Phys. Rev. 1998. Vol. B58. P. 12323.
- [6.70] *Tahir-Kheli J.* // Phys. Rev. 1998. Vol. B58. P. 12307.
- [6.71] *Vener M.V., Egorova A.N., Fomin D.P., Tsirelson V.G.* // Chem. Phys. Letters. 2007. Vol. 440. P. 279.
- [6.72] *Matta C.F., Hernández-Trujillo J., Tang T.-H., Bader R.F.W.* // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 1940.
- [6.73] *Bella J., Berman H.M.* // J. Molec. Biol. 1996. Vol. 734. P. 264.
- [6.74] *Parthasarathi R., Subramanian V.* In: Hydrogen Bonding — New Insights / Ed. S.J. Grabowski. Dordrecht: Springer-Verlag, 2006. P. 1.
- [6.75] *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: John Wiley & Sons. 2002, 542 p.
- [6.76] *Jensen F.* Introduction to computational chemistry. Chichester: Wiley & Sons, 1999. 429 p.
- [6.77] *Leach A.R.* Molecular modelling. Principle and applications. Essex: Pearson Education Ltd, 2001. 744 p.
- [6.78] *Hinchliffe A.* Modelling molecular structure. Chichester: Wiley & Sons, 2000. 336 p.
- [6.79] *Жен П.Д.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
- [6.80] *Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 342 с.
- [6.81] *Khokhlov A.R., Khalatur P.G., Ivanov V.A.* et al. // SIMU Newsletter. 2002. Vol. 4. P. 79.
- [6.82] *Аскадский А.А., Кодращенко В.И.* Компьютерное моделирование полимеров. М.: Научный мир, 1999. 543 с.
- [6.83] *Ladik J.J.* // Pure Appl. Chem. 1988. Vol. 60. P. 253.
- [6.84] *Andre J.M., Mosley D.H., Andre M.C.* et al. Exploring Aspects of Computational Chemistry. I. Concepts, II. Exercises. Namur: Presses Universitaires de Namur. 1997.
- [6.85] *Andre J.-M.* Quantum Theory of Polymers. EC-Socrates-Erasmus Program Lectures. University of Warsaw. 2002.
- [6.86] *Levine I.N.* Quantum Chemistry. Boston: Allyn and Bacon, Inc. 1983. 566 p.
- [6.87] *Miao M.S., Van Camp P.E., Van Doren V.E.* et al. // Phys. Rev. 1996. Vol. B54. P. 10430.
- [6.88] *Less K.J., Wilson E.G.* // J. Phys. 1973. C6, P. 3110.
- [6.89] *Fujimoto H., Mori T., Inokuchi H.* et al. // Chem. Phys. Letters. 1987. Vol. 141. P. 485.
- [6.90] *Seki K., Ueno N., Karlsson U.O.* et al. // Chem. Phys. 1986. Vol. 105. P. 247.

ГЛАВА

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ ХИМИЮ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

7.1. ЗАДАЧИ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ НАНОХИМИИ

Наука о наноразмерных веществах и материалах (для краткости — нанонаука) занимается изучением явлений в атомных, молекулярных, макромолекулярных и кристаллических системах, имеющих размеры менее 100 нанометров. Один нанометр (нм) равен 10^{-9} м, приставка «нано» происходит от греч. слова *nannos* — карлик. Атомы имеют размер менее нанометра, молекулы — 1 нм и более, белки — до 10 нм. Для сравнения укажем, что человеческий волос имеет толщину порядка 80 000 нм. Наглядное представление об относительных размерах различных физических объектов дает рис. 7.1 (см. цв. вклейку).

Нанотехнологии позволяют осуществить создание, определение параметров и практическое применение устройств и систем в наномасштабе путем управления их структурой, формой и размером. Объекты размером от 0,2 нм (атомный уровень) до 100 нм могут иметь новые или более явно выраженные свойства по сравнению со свойствами объемных материалов того же строения и состава, но большего размера. Основные причины такого качественного различия в поведении — *относительное увеличение поверхности частицы и явное проявление квантовых эффектов*: размерного квантования, туннелирования, интерференции электронных состояний. Именно эти свойства играют ключевую роль в процессах, происходящих в наночастицах, и в работе устройств на их основе.

Например, у частиц размером 30 нм на поверхности находятся около 5 % атомов, тогда как у частиц размером 3 нм — уже 50 %. Меняя размер наночастиц, можно изменять поверхностные явления, влияя тем самым на физические и химические свойства материалов. Так, при увеличении поверхности увеличивается химическая реакционная способность, что делает, например, некоторые наноматериалы эффективными катализаторами и изменяет их адсорбционные свойства. А регулируя размер нанокристаллических зерен, из которых состоит кристалл никеля, можно настолько уменьшить число дефектов, что материал приобретает прочность закаленной стали.

Вообще говоря, то, что квантовые эффекты существенно определяют оптические, магнитные или электрические свойства наночастиц, хорошо известно, и многие химические процессы и технологии давно используют это обстоятельство. Например, наночастицы золота и серебра размером менее 100 нм столетиями используются в качестве цветных пигментов.

тов в витражных стеклах и керамике: в зависимости от их размера, эти наночастицы могут казаться красными, синими или золотыми. Далее, химики создают полимеры из молекул, имеющих наноразмеры; например, функциональные особенности компьютерных микрочипов с 70-х годов прошлого века формируются с помощью нанотехнологий, основанных на электронно-лучевой литографии. Наночастицы пронизывают и мир живой природы, будучи частью коллоидных систем в организмах человека и животных.

Нанонаука изучает природу всех этих эффектов и их влияние на свойства материалов, тогда как *нанотехнологии* направлены на использование этих эффектов для создания структур, устройств и систем с новыми физическими, химическими и биологическими свойствами и функциями, обусловленными их малыми размерами, и управление этими свойствами. В наном мире технологическим «сырьем» являются отдельные атомы, молекулы и молекулярные системы. Имеются и инструменты, позволяющие исследовать и управлять веществами в этом диапазоне размеров. Среди них особенно важны сканирующий туннельный микроскоп и атомный силовой микроскоп (см. ниже): эти приборы позволяют получить картину поверхности с атомным разрешением, а также способны отрывать атомы и молекулы от поверхности и позиционно-контролируемо перемещать их относительно нее, создавая простые наноструктуры. Эти и другие инструменты используются как в технологических, так и в научных целях, например, при изучении материалов электроники, биологических молекул и полимеров.

Разработано множество продуктов конструкционного и функционального назначения на основе наносистем. Среди них высокопрочные нанокристаллические и аморфные материалы, тонкопленочные и гетероструктурные компоненты микроэлектроники и оптоэлектроники, новые магнитные материалы, катализаторы, адсорбенты, молекулярные фильтры и сепараторы, интегрированные микроэлектромеханические устройства, наноконкомпозиты на полимерной основе, топливные элементы, электрические аккумуляторы и другие преобразователи энергии, биосовместимые ткани для трансплантации, лекарственные препараты и др. Приведем несколько конкретных примеров.

♦ В 90-е годы двадцатого века был изготовлен и продемонстрирован в действии молекулярный провод из единственной цепочечной молекулы, конец которой был прикреплен к поверхности золота, покрытой монослоем других молекул [7.1]. Такая система проводит электрический ток между образцом и зондом туннельного сканирующего электронного микроскопа (см. разд. 7.5). Установлена также возможность проводимости тока отдельной молекулой, прикрепленной к двум золотым проводам.

♦ Изготовлена самособирающаяся молекулярная электронная схемная матрица. Она состоит из двухмерной решетки из золотых шаров диаметром 2 нм, от которых отходят молекулярные провода описанного выше типа [7.2]. Основания этих проводов прикреплены к золотой пленке, лежащей на непроводящей подложке. Если поместить зонд туннельного сканирующего электронного микроскопа над каждым из золотых шаров, то каждая такая система по отдельности проводит ток. Это при-

мер гетерогенной структуры, содержащей функционирующие проводящие элементы молекулярного масштаба и собранной в ходе многоступенчатого процесса, который основан на принципах химической самосборки.

♦ Разработаны и запатентованы модули памяти нового поколения, изготавливаемые с помощью синтеза периодических структур — электронных схем толщиной 32 нм. Такая технология предполагает создание полупроводников и меньшего размера; теоретически возможно создание элемента памяти толщиной 10 нм.

♦ Созданы беспроводные электронные логические элементы — переключатели на основе квантовых ячеек*.

♦ Изготовлено электронное устройство, позволяющее количественно и качественно анализировать состав газовых смесей и за считанные минуты обнаруживать бактерии в воздухе. Такой «электронный нос» представляет собой тонкую кремниевую пластину площадью 2 мм², на которой находятся 2200 ячеек-анализаторов, в качестве которых используются углеродные нанотрубки, допированные примесями. При разных типах примесей ячейки-анализаторы взаимодействуют с различными типами молекул и микроорганизмов, идентификация которых производится с помощью специализированной компьютерной программы. Таким образом, принцип действия «электронного носа» похож на функционирование биологических рецепторов запахов. Важное практическое применение «электронного носа» — идентификация возбудителей заболеваний, передающихся воздушно-капельным способом. Отметим, что принцип распознавания молекул с помощью датчиков-нанотрубок предложен Мерклем и Дрекслером в 1998 г.

♦ С помощью атомного силового микроскопа можно разделять различные молекулы. Сейчас электрохимические методы позволяют осуществить этот процесс в гелях или в капиллярных трубках, что занимает от нескольких минут до нескольких часов. Прикладывая электрическое напряжение к зонду микроскопа, можно очень быстро разделить молекулы разной массы. Например, удалось разделить фрагменты ДНК с 5 и 16 парами оснований: в первом случае это заняло 5 мс, а во втором — 15 мс [7.3]: это на пять порядков быстрее, чем разделение молекул методами электрохимии.

♦ Реальный успех наномедицины — создание наночастиц, способных идентифицировать раковые клетки, доставлять в эти клетки лекарство, а затем выбрасывать его контролируемым образом. При этом здоровые ткани не повреждаются, так как наночастицы прикрепляются только к онкологическим новообразованиям. Это было продемонстрировано, в частности, на примере пораженной раковой опухолью предстательной железы мыши [7.4]. Чтобы добиться этого, были синтезированы наночастицы диаметром 150 нм на основе продукта сополимеризации молочной и глюконолиевой кислот. Внутрь частицы, как в капсулу, помещалось лекарство децетаксель — активный агент, используемый в химиотерапии. К нанокapsулам были присоединены маркеры — молекулы рибонуклеиновой

* <http://www.nd.edu/~qcahome>.

кислоты, которые легко прикрепляются к поверхности раковых клеток предстательной железы, отличающихся от здоровых клеток как по морфологии, так и по составу белков. Наночастицы проникают внутрь раковых клеток через клеточную мембрану путем эндоцитоза, а внутри клеток постепенно освобождают лекарство, убивающее больную клетку (рис. 7.2, см. цв. вклейку). Такая технология применима для лечения раковых заболеваний практически любого типа: достаточно изменить тип маркера на поверхности наночастиц и лекарство, находящееся внутри них.

Эти примеры показывают, что и наука о наноразмерных материалах, и нанотехнологии носят явно выраженный междисциплинарный характер, объединяя исследователей и инженеров из ранее непересекавшихся областей, соединяя воедино разнообразные знания, методы и инструменты. Именно размеры объектов и специфические физико-химические явления квантовой природы, связанные с ними, характеризуют это направление. Поэтому квантовая химия, теория химической связи и компьютерное моделирование дают возможность подойти к ключевым проблемам нанонауки и ее приложениям в химии, физике, биологии, медицине, фармацевтике, электронике, материаловедении и др.

Применительно к системам, имеющим наноразмеры, арсенал методов современной вычислительной химии может быть применен в полной мере. Используя такие мощные вычислительные инструменты, как полуклассическая и неэмпирическая квантовая химия, молекулярная динамика и метод Монте-Карло, весьма точно предсказывают и объясняют структурные, электронные, динамические и термодинамические свойства многих упорядоченных и разупорядоченных наносистем — нанокристаллов, биомолекул, полимеров и супрамолекулярных ансамблей. Применяется и твердотельный подход, рассматривающий изменение зонной структуры при переходе от массивного тела к наносистемам, а также ее особенности при наноструктурировании. Эффективен также подход QM/ММ, объединяющий классическую механику с молекулярной квантовой механикой и квантовой статистической механикой — см. разд. 5.4. Классическая механика, с помощью которой давно научились моделировать поведение жидкостей, стекол, жидких кристаллов, простых растворов и водных биомолекулярных систем, напрямую к наносистемам неприменима, но в сочетании с подходами, опирающимися на квантовую теорию, оказывается весьма полезной.

Можно выделить следующие основные элементы наноматериалов:

- *квантовые ямы, квантовые проволоки и квантовые точки* — системы, в которых имеется размерное квантование движения носителей заряда в одном, двух или трех направлениях соответственно, причем квантование энергии наблюдается на расстояниях, значительно превышающих размер элементарной ячейки;
- *системы квантовых ям и сверхрешетки* — структуры с туннельно-прозрачными барьерами;
- *фотонные кристаллы* — наносистемы, в которых проявляются зонный фотонный спектр;
- *магнитные наноструктуры* — системы, в которых возможны квантовые переходы между магнитными равновесными состояниями в кластерах;

- *многослойные нанометровые пленки* с разными проводящими свойствами (диэлектрик, полупроводник, металл, сверхпроводник), варьируя структуру слоев в которых возможно управлять излучением;
- *молекулярные наноструктуры* — полимеры, молекулярные ансамбли, самоорганизующиеся молекулярные монослои;
- «умные» или «функциональные» молекулы — молекулы, свойства которых меняются в зависимости от свойств окружающей среды или под внешним воздействием.

Из изложенного списка становятся понятны задачи квантовой и вычислительной химии в нанонауке. Расчетные методы применяются для изучения молекулярной и супрамолекулярной организации наноразмерных систем и их взаимосвязи со свойствами, для расчетов электронных спектров твердотельных, поверхностных и многослойных структур, для определения структуры слоев и характера связи между слоями. Они важны для неэмпирической идентификации взаимодействий в малых молекулярных системах, характеристики которых затем могут быть перенесены в классическую схему расчета биосистем или полимеров. С помощью методов квантовой химии отрабатываются также модели, охватывающие существенные физические и химические черты сложных многоатомных систем. Это позволяет совершенствовать методы автоматизированного поиска новых лекарственных препаратов, развивать компьютерный дизайн новых материалов и предсказывать структуры и функциональные свойства белков. Квантовая химия объясняет также, какую именно информацию получают с помощью приборов, составляющих современный экспериментальный инструментарий нанонауки.

Рассмотрим некоторые современные разделы наук о наноматериалах, в развитии которых вычислительная и квантовая химия играют ключевую роль.

7.2. ФУЛЛЕРЕНЫ, ФУЛЛЕРИТЫ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Предположения о возможности существования полрой высокосимметричной молекулы C_{60} со структурой в виде усеченного икосаэдра (рис. 7.3)

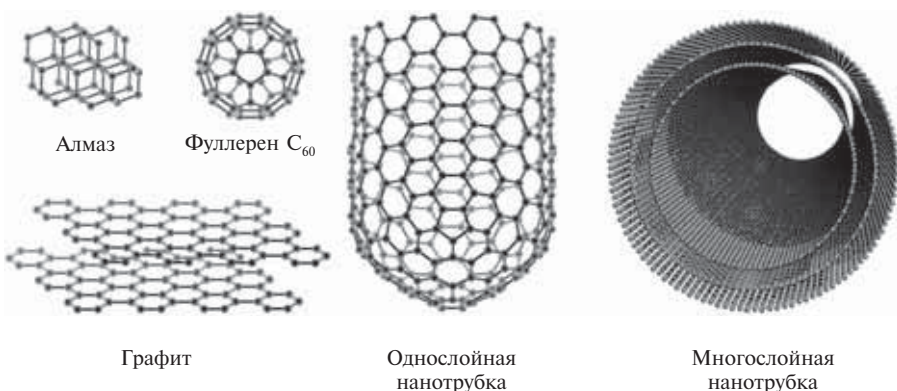


Рис. 7.3. Структуры, образуемые атомами углерода

были высказаны в начале 70-х гг. прошлого века. Квантово-химические расчеты этой молекулы показали [7.5], что она должна быть стабильна; в 1985 г. это было подтверждено экспериментально [7.6]. Позднее, с помощью полярного ионного микроскопа были обнаружены и более сложные образования, состоящие из колец углерода: нанотрубки, конусы и др. Оказалось, что такие молекулы существуют и в природе: они были обнаружены в углеродном минерале шунгите.

Сферические молекулы были названы *фуллеренами* в честь архитектора Б. Фуллера, использовавшего похожие конструкции в строительстве. Молекулы высших фуллеренов C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} также имеют форму замкнутой поверхности, однако молекулы C_n при $n < 60$ неустойчивы.

Фуллерен является аллотропной* формой углерода в дополнение к алмазу, графиту, графену и карбину (см. рис. 7.3). В алмазе каждый атом С расположен в центре тетраэдра, вершинами которого служат четыре ближайших атома. Соседние атомы связаны между собой ковалентными связями, которые можно описать как результат интерференции валентных sp^3 -гибридных орбиталей, и такая структура очень прочна. Атомы углерода в кристалле графита формируют шестиугольные кольца, образующие стабильные атомные сетки, которые располагаются друг над другом слоями. Атомы в слоях в состоянии sp^2 -гибридизации связаны между собой ковалентными связями, а связи между слоями — ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Расстояние между атомами в слое составляет 0,142 нм, а между слоями — 0,335 нм. Такая структура определяет способность графита легко расслаиваться. Графен представляет собой единственный слой атомов углерода, образующих двумерную гексагональную решетку. Приближение Борна—Оппенгеймера в графене не выполняется, и слой оказывается неплоским. Карбин конденсируется в виде белого углеродного осадка на поверхности при облучении пиролитического графита лазерным пучком света. Кристаллическая форма этого соединения состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных орбиталей в виде прямолинейных макромолекул полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-$...) или кумуленового ($=C=C=C=$...) типов.

Молекулы фуллеренов являются трехмерными аналогами ароматических структур. В фуллерене C_{60} плоская углеродная сетка свернута и сшита в замкнутую сферу радиусом 0,357 нм. Из правильных шестиугольников можно выложить плоскую поверхность, однако ими нельзя сформировать замкнутую поверхность: для этого часть шестиугольных колец необходимо разрезать и из разрезанных частей сформировать пятиугольники (пентагоны). Поэтому в фуллерене часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники, образуя усеченный икосаэдр, в котором каждый атом углерода находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Все атомы С, структура валентных оболочек которых близка к состоянию sp^2 -гибридизации, симметрично эквивалентны и связаны кова-

* Аллотропия (от греч. *allos* — иной, *tropos* — поворот, свойство) — существование одного и того же элемента в виде различных по свойствам и строению структур.

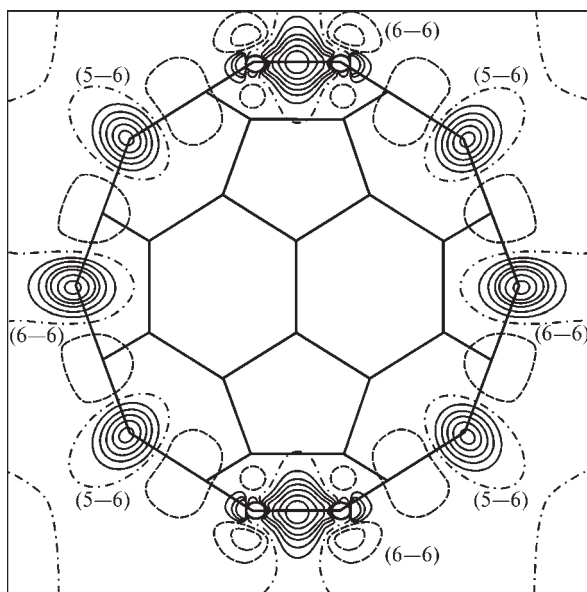


Рис. 7.4. Деформационная электронная плотность свободной молекулы фуллере-на [7.7], рассчитанная методом Хартри—Фока (HF/6-311G**). Избыточ-ная электронная плотность на связях показана непрерывными линиями. Связи С—С, общие для пары смежных шестиугольников из атомов уг-лерода, обозначены (6—6); связи С—С, общие для пары смежных ше-стиугольника и пятиугольника, обозначены (5—6)

лентной связью с тремя ближайшими соседями. Расстояние С—С в пя-тиугольнике составляет 0,143 нм, в шестиугольнике — 0,139 нм.

Из картины деформационной электронной плотности свободной молекулы фуллерена легко заметить, что максимумы плотности распре-деления электронов на линиях углерод—углерод удлинены в направле-нии, перпендикулярном межъядерному вектору, что характерно для свя-зей, имеющих π -компоненту (рис. 7.4). Более вытянуты максимумы на связях, общих для пары смежных шестиугольников; в этом случае боль-ше и величина электронной плотности в центре межъядерного рассто-яния. Таким образом, неэквивалентность ковалентных связей С—С в фуллерене ясно проявляется в распределении электронной плотности: можно заключить, что связи, общие для пары смежных шестиугольни-ков, прочнее. Этот вывод справедлив и для молекул производных фул-леренов [7.8].

Молекулы фуллерена кристаллизуются, образуя *фуллерит* (рис. 7.5) — кристалл, имеющий гранецентрированную кубическую ячейку, с па-раметром решетки $a_0 = 1,42$ нм (пространственная группа Fm3m). Плот-ность фуллерита ($1,7$ г/см³) значительно меньше плотности графита ($2,3$ г/см³) и алмаза ($3,5$ г/см³). Число ближайших соседей в фуллерите — 12; между молекулами С₆₀ в кристалле существуют слабые ван-дер-вааль-совы взаимодействия.

С помощью ядерного магнитного резонанса было показано, что при комнатной температуре молекулы C_{60} в фуллерите вращаются относительно положения равновесия с частотой 10^{12} Гц. При понижении температуры вращение замедляется, а при 249 К наблюдается фазовый переход первого рода, при котором гранецентрированная решетка фуллерита переходит в простую кубическую (пространственная группа Pa3). При этом объем элементарной ячейки увеличивается на 1 %.

Молекула C_{60} стабильна в инертной атмосфере аргона вплоть до температур порядка 1700 К, но в присутствии кислорода при 500 К наблюдается ее значительное окисление с образованием CO и CO_2 . При комнатной температуре окисление происходит при облучении фотонами с энергией 0,55 эВ, что значительно ниже энергии фотонов видимого света (1,54 эВ): фуллерит разрушается, а молекулы фуллерена полностью теряют свою форму.

Присоединяя к себе радикалы различной химической природы, фуллерены способны образовывать класс соединений, обладающих широким спектром физико-химических свойств. Получены пленки полифуллерена, в которых молекулы C_{60} связаны между собой не ван-дер-ваальсовыми силами, как в фуллерите, а ковалентными связями. Эти пленки являются новым типом полимерного материала, при синтезе которого молекула C_{60} служит основой полимерной цепи, а связь между молекулами осуществляется с помощью бензольных колец. При добавлении ионов щелочных металлов K, Rb, Cs в октаэдрические полости между молекулами при низкой температуре также образуется полимерный материал [7.9].

Фуллериты и фуллереновые пленки представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны 1,2—1,9 эВ; они обладают также фотопроводимостью, которая наблюдается как в чистом фуллерите, так и в его смесях с другими веществами. При облучении видимым светом электрическое сопротивление фуллерита уменьшается, что обеспечивает возможность управления его проводимостью. Добавление ионов щелочных металлов в пленки C_{60} приводит к появлению сверхпроводимости при 20—40 К.

Для описания электронного строения фуллеренов в силу их высокой симметрии и периодичности часто используется язык квантовой химии твердого тела. Чтобы понять природу химической связи в фуллеренах, рассмотрим с этой точки зрения структуру валентной зоны молекулы C_{60} в сравнении с молекулами бензола C_6H_6 и антрацена $C_{14}H_{10}$, тоже обладающими π -электронной системой (рис. 7.6).

Валентные МО бензола делятся на два вида: МО σ -типа (обозначим их p_σ), в которых присутствуют смешанные вклады атомных p_x -, p_y - и s -орбиталей атомов углерода и водорода, и МО π -типа, сформированные только p_z -орбиталями углерода (p_π). Пики, соответствующие π -системе, представлены в функции плотности распределения электронов по состояни-



Рис. 7.5. Структура кристалла фуллерита

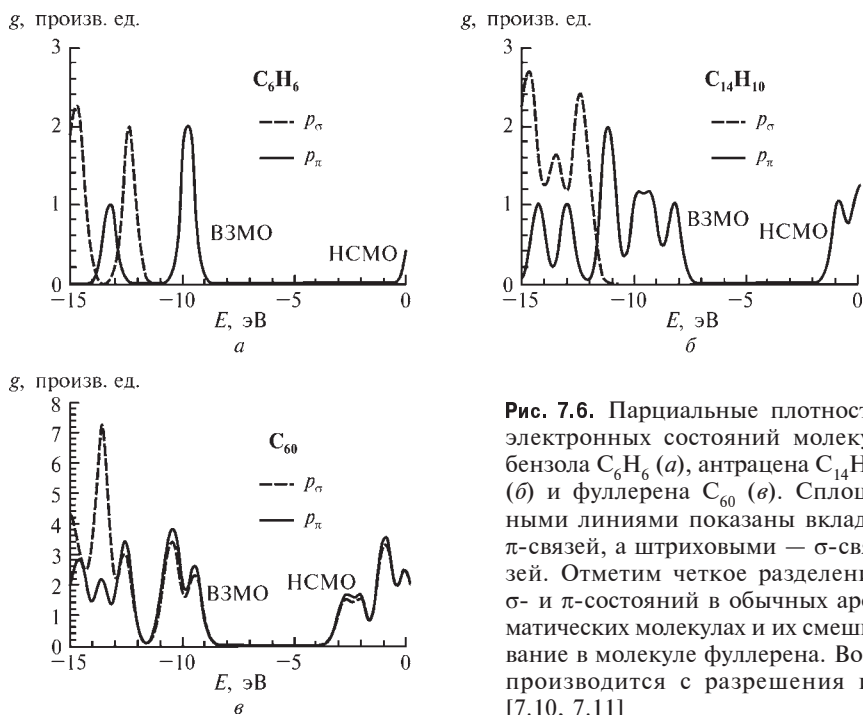


Рис. 7.6. Парциальные плотности электронных состояний молекул бензола C_6H_6 (а), антрацена $C_{14}H_{10}$ (б) и фуллерена C_{60} (в). Сплошными линиями показаны вклады π -связей, а штриховыми — σ -связей. Отметим четкое разделение σ - и π -состояний в обычных ароматических молекулах и их смешивание в молекуле фуллерена. Воспроизводится с разрешения из [7.10, 7.11]

ям двумя максимумами парциальных плотностей состояний, и хорошо отделены от всех остальных уровней (см. рис. 7.6, а). При увеличении числа атомов углерода в молекуле антрацена количество пиков, соответствующих π -системе, возрастает, но взаимное расположение энергетических уровней обоих типов существенно не меняется (см. рис. 7.6, б).

В молекуле фуллерена C_{60} из-за кривизны поверхности углеродного каркаса перекрывание атомных орбиталей σ - и π -типа отлично от нуля. Поэтому в фуллерене отсутствуют валентные МО, имеющие ясно выраженный σ - или π -характер, что свойственно плоским молекулам (см. рис. 7.6, в). В нейтральной молекуле C_{60} отношение вкладов в верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) p_π/p_σ составляет 1,1. При варьировании величины заряда углеродного каркаса соотношение вкладов p_π - и p_σ -электронов в уровни потолка валентной зоны уменьшается, за исключением кластера C_{60}^{2-} с мультиплетностью, равной единице. Очевидно, что соотношение вкладов p_π - и p_σ -электронов определяет природу ВЗМО.

Хотя в ВЗМО молекулы C_{60} преобладает вклад от p_π -АО, в молекулах других фуллеренов искажение шестиугольников приводит к понижению перекрывания p_π -АО между собой и их большему взаимодействию с орбиталями, расположенными тангенциально к поверхности. Это уменьшает вклады орбиталей p_π в ВЗМО.

Добавление электронов или образование электронных вакансий на углеродном каркасе специфически изменяет всю электронную структуру фуллерена. Как видно из рис. 7.7, любое изменение количества электронов в системе приводит лишь к одному эффекту — к увеличению

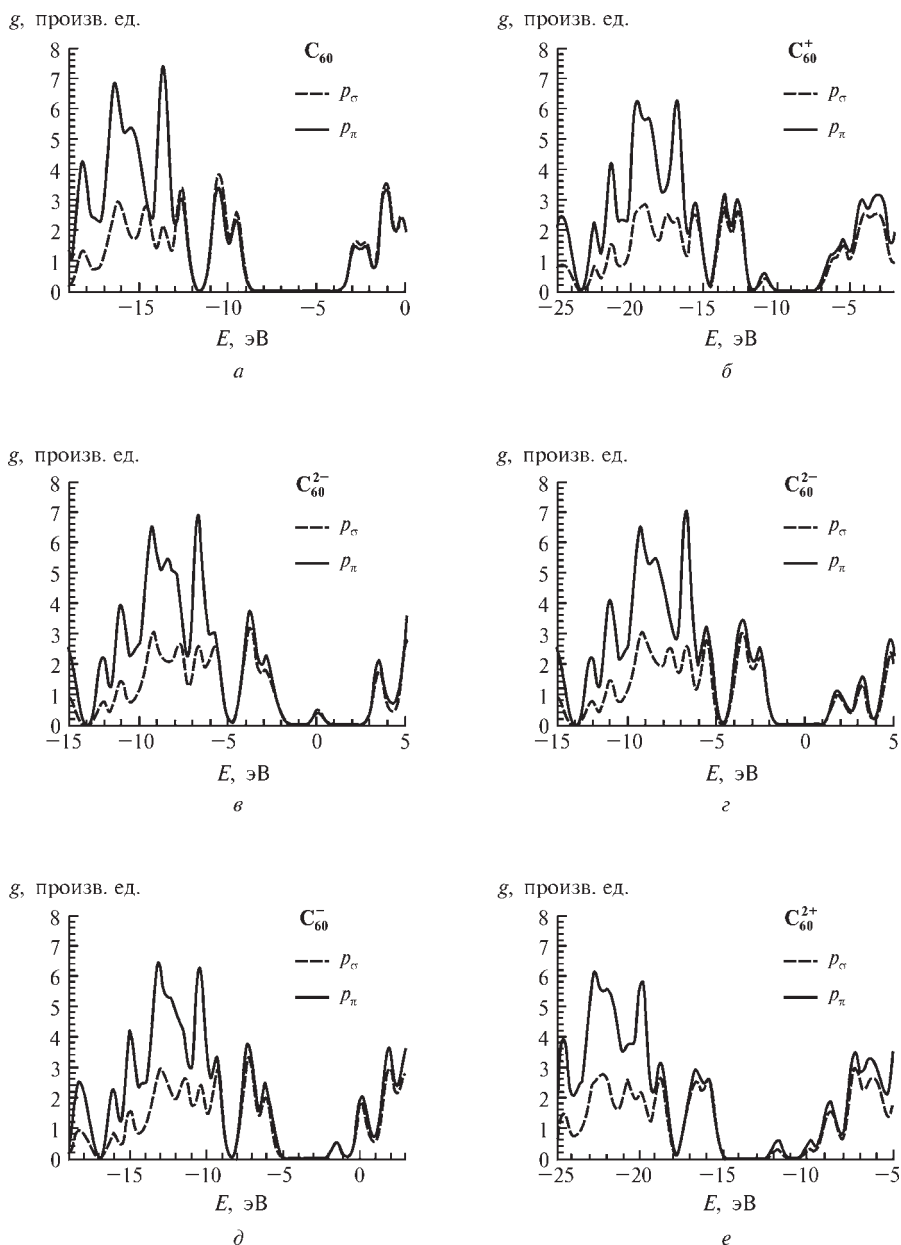


Рис. 7.7. Парциальные плотности p_π - и p_σ -состояний молекул фуллерена, несущих разные заряды. Для молекулы C_{60} (а) вклад p_π -состояний в потолок валентной зоны и дно зоны проводимости превышает вклад p_σ -состояний; для молекул C_{60}^+ (б), C_{60}^{2-} (полный спин $S=0$, в), C_{60}^{2-} ($S=1$, д), C_{60}^- (е) и C_{60}^{2+} ($S=0$, ф) вклад p_π -состояний в потолок валентной зоны и дно зоны проводимости меньше вклада p_σ -состояний. Воспроизводится с разрешения из [7.10, 7.11]

σ -компоненты связи. Это и определяет изменение всех физических свойств производных фуллерена.

Из-за достаточно большого размера системы неэмпирические квантово-химические расчеты фуллеренов часто проводят методом Хартри—Фока в малых базисных наборах. Это занижает длины связей и переоценивает энергетическую щель между ВЗМО и нижней свободной молекулярной орбиталью (ВСМО). Кроме того, вертикальный потенциал ионизации и сродство к электрону, рассчитываемые как разности полных энергий основного и ионизованных состояний при геометрии, отвечающей основному состоянию, в методе Хартри—Фока переоценивается и недооценивается соответственно. Это указывает на то, что добавление или удаление электрона заметно изменяет эффекты электронной корреляции, которые влияют на энергетические характеристики фуллеренов. Расчет по теории возмущений Мёллера—Плессета второго порядка или методами теории функционала плотности дает существенно более точные результаты.

Внутри молекул фуллеренов могут размещаться один или более атомов какого-либо элемента — атомы инертных или других газов, небольшие органические и неорганические молекулы, ионы металлов Li, Ni, Na, K, Rb, Zn, Cs, La, Gd, Tb, Dy и др. Такие соединения обозначаются $M@C_{60}$ и называются *эндоэдральными*; они хорошо изолируют заполняющий их материал от воздействия окружающей среды. Образуются и *экзоэдральные* комплексы MC_{60} , в которых атомы металлов находятся с внешней стороны углеродного каркаса фуллерена. Квантово-химические методы помогают установить точную структуру этих соединений и характер связи металл—фуллерен. В качестве примера рассмотрим результаты неэмпирических расчетов металлокомплексов фуллерена C_{60} с атомами цинка и лития [7.10, 7.11].

Металлокомплексы с цинком. Оптимизация геометрии эндоэдрального комплекса $Zn@C_{60}$ при разных стартовых положениях атома Zn показывает, что во всех случаях этот атом смещается в центр молекулы фуллерена. В экзоэдральном комплексе ZnC_{60} расстояние от атома Zn до центра молекулы фуллерена слабо зависит от координации атома цинка. В то же время, энергия образования комплекса минимальна в случае расположения атома цинка на равных расстояниях от вершин углеродного шестиугольника. Следовательно, данная координация металла в этом соединении наиболее вероятна. Эндоэдральный комплекс $Zn@C_{60}$ более термодинамически стабилен, чем экзоэдральные комплексы, причем его энергия не меняется вплоть до температур разрушения углеродного каркаса. Даже при нагревании комплекс $Zn@C_{60}$ остается жестким.

Полные плотности электронных состояний эндоэдрального и экзоэдрального комплексов фуллерена C_{60} с атомом Zn приведены на рис. 7.8. Их анализ показывает, что имеет место существенный вклад s -орбиталей атома Zn в запрещенную зону C_{60} , что приводит к ее уменьшению по сравнению с C_{60} для экзоэдрального комплекса на 1,2 эВ, а для эндоэдрального — на 1,7 эВ. Парциальные плотности s -, p -, d -состояний, позволяющие оценить вклады орбиталей атомов в полную плотность состояний, указывают на то, что вклады атома Zn смещаются на величину порядка 1 эВ вниз по шкале энергии по сравнению со свободным атомом, не претерпевая заметного расщепления; состояния, образованные

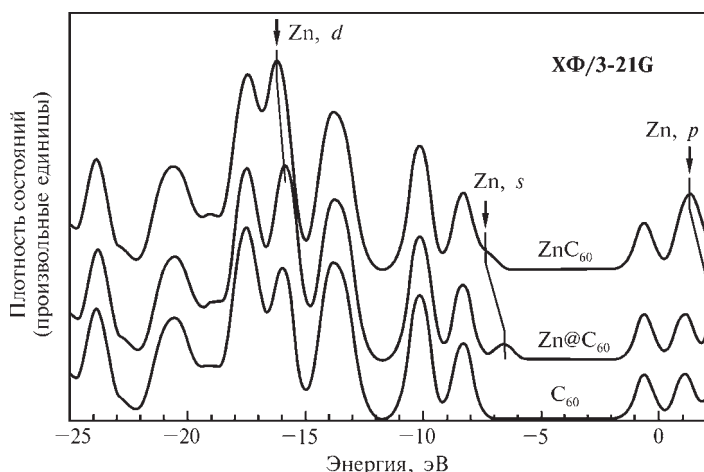


Рис. 7.8. Полные плотности состояний комплексов Zn@C_{60} и ZnC_{60} . Воспроизводится с разрешения из [7.10, 7.11]

p -орбиталями углерода, также не расщепляются. Можно сказать, что в металлокомплексах фуллерен—цинк имеет место слабая ионная связь с частичным переходом валентных s -электронов Zn на нижнюю вакантную t_{1u} -МО фуллерена.

Метод Хартри—Фока завышает ширину запрещенной зоны для кристалла фуллерита примерно на 3,5—4,0 эВ при ее экспериментальном значении 1,0—1,5 эВ. Таким образом, состояние, образованное за счет s -орбиталей Zn, должно практически полностью перекрывать запрещенную зону соединений подобного типа.

Металлокомплексы с литием. Расчет металлокомплексов $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ и Li^+C_{60} показал, что положение иона Li^+ в центре молекулы C_{60} не является энергетически выгодным. Наиболее стабильны эндо- и экзоэдральный комплексы с ионом лития, смещенным к центру одного из углеродных шестиугольников.

Полные плотности электронных состояний комплексов $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ и Li^+C_{60} приведены на рис. 7.9, а. В случае эндоэдрального комплекса в результате взаимодействия иона металла с углеродным каркасом наблюдается сильный сдвиг энергетических уровней, при этом уровни Li^+ и p -уровни атомов углерода (рис. 7.9, б) не расщепляются. Это говорит об отсутствии ковалентной составляющей в химической связи между ионом лития и фуллереном. Сказанное справедливо и для экзоэдрального комплекса, с той лишь разницей, что здесь взаимодействие несколько слабее. Стабильность $1s$ -оболочки лития препятствует переходу электронов лития на углеродную сферу. Поэтому можно прийти к выводу, что в случае иона лития имеет место электростатическое взаимодействие его $1s$ -оболочки с каркасом C_{60} . Для атома лития, имеющего валентный $2s$ -электрон, следует ожидать качественного изменения картины взаимодействия, поэтому электронные структуры металлокомплексов фуллеренов с ионами щелочных металлов нельзя использовать как приближение к электронным структурам таких комплексов с атомами щелочных металлов.

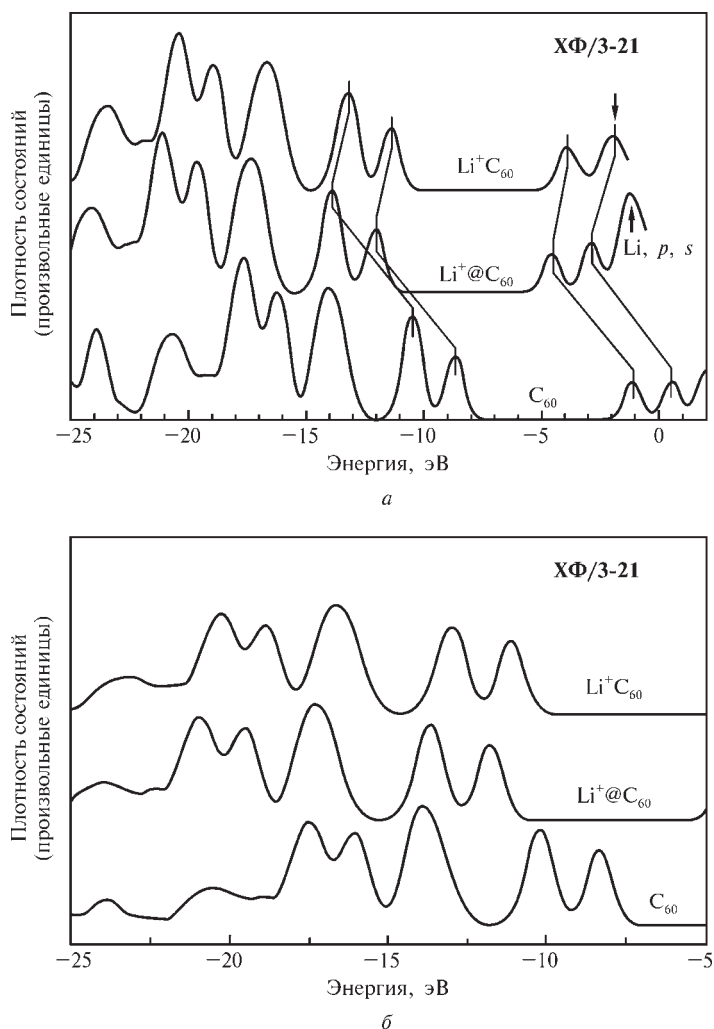


Рис. 7.9. Полные (а) и парциальные (для p -состояний атомов углерода, б) плотности комплексов состояний комплексов $\text{Li}^+@C_{60}$ и Li^+C_{60} . Воспроизводится с разрешения из [7.10, 7.11]

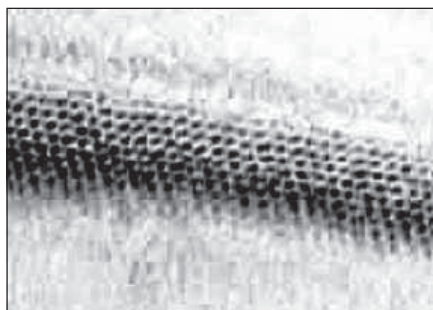


Рис. 7.10. Изображение углеродной нанотрубки, полученное в помощью атомного силового микроскопа

Углеродные гексагональные сетки могут образовывать не только сфероиды, но и протяженные цилиндрические структуры, называемые *нанотрубками*, которые отличаются широким разнообразием физико-химических свойств. Возможность существования нанотрубок была предсказана теоретически Корниловым в 1977 г. [7.12]. Идеальная однослойная нанотрубка представляет собой свернутую в цилиндр поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода (рис. 7.10). Нанотрубки могут также состоять из нескольких графитовых слоев, вложенных один в другой, либо навитых на общую ось (см. рис. 7.3). Однослойные нанотрубки имеют диаметр от 1 до 10 нм и длину 100—1000 нм и более; диаметр и длина многослойных нанотрубок может быть в 10—100 раз больше. Обычно концы труб закрыты полиэдрами или полусферами, а граничные атомы связаны с атомами водорода. Углеродные нанотрубки могут также иметь разветвления и изгибы; в этом случае они теряют исходную «графитовую» структуру. Жгуты из нанотрубок способны образовывать твердые тела. Нанотрубки обладают диамагнитными свойствами, что связывают с протеканием электронных токов по их поверхности, причем величина магнитной восприимчивости не зависит от ориентации образца из-за его неупорядоченной структуры.

Взаимная ориентация сетки и продольной оси нанотрубки определяет такую важную ее характеристику, как *хиральность*. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (m , n), задающими трансляции по осям x и y , угол между которыми в плоскости атомной сетки составляет 120° . Индексы m и n указывают размер слоя и направление сворачивания. Другими словами, они определяют местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате сворачивания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Индексы хиральности однослойной трубки и ее диаметр D связаны соотношением

$$D = \frac{3R}{\pi} (m^2 + n^2 + mn)^{1/2},$$

где $R = 0,142$ нм — расстояние между атомам углерода в сетке. Хиральность нанотрубки определяет ее электрические характеристики. Однослойные нанотрубки с хиральностью (10,10) обладают металлическим типом проводимости, а также более устойчивы по сравнению с трубками других типов.

Введение в структуру идеальной нанотрубки в качестве дефекта пары пятиугольник—семиугольник изменяет ее электронные свойства: такая нанотрубка фактически является гетероструктурой металл—полупроводник, который, в принципе, может составить основу наномасштабного полупроводникового элемента. Заполненные нанотрубки могут использоваться как в качестве носителя заполняющего их материала, так и в качестве изолирующей оболочки, предохраняющей данный материал от электрического контакта или от химического взаимодействия с окружающей средой.

Аксиально-симметричные углеродные нанотрубки реакционно-активны, главным образом, на вершинах. Это связано с тем, что тип координа-



Рис. 7.11. Нелинейные деформации в напряженной однослойной (10,10) нанотрубке: *слева* — изогнутая нанотрубка, *справа* — скрученная нанотрубка. Воспроизводится с разрешения из [7.13]. Copyright 1999 American Chemical Society

ции атомов углерода здесь меняется от трех до четырех, а гибридизация их валентных орбиталей — от sp^2 до промежуточной между sp^2 и sp^3 . Другими словами, на вершинах углеродных нанотрубок меняется характер химической связи. В итоге энергия локально перераспределяется, и возникают реакционные центры, преимущественно связанные с π -электронами. Речь идет об упругих контролируемых и обратимых изменениях, не связанных с дефектами атомной структуры трубки.

Способность аксиально-симметричных углеродных нанотрубок реагировать только на вершинах ограничивает возможности проектирования молекулярных устройств на их основе и затрудняет внешнее воздействие на процессы, происходящие внутри нанотрубки. Поэтому изменение реакционной способности углеродной нанотрубки целесообразно осуществлять воздействием на ее боковую стенку. Механически изгибая или скручивая нанотрубку (рис. 7.11) и создавая этим области конформационного напряжения, можно существенно повысить реакционные свойства трубки и воздействовать на ее функциональность. Так можно оптимизировать условия реакции и выборочно проводить ее на любых желательных участках углеродной трубки.

Методы квантовой и вычислительной химии позволяют установить химические реакционные центры, формирующиеся в напряженных углеродных нанотрубках из-за локальных нелинейных искажений. Следуя работе [7.13], рассмотрим однослойные (10,10) нанотрубки, изогнутые и скрученные так, как показано на рис. 7.12. Нелинейные искажения моделировались следующим образом. В нанотрубке длиной 12 нм (2000 атомов) группы из 100 атомов с каждого конца были ориентированы так, чтобы изгиб составил 5° . Зафиксировав эти группы, положения остальных атомов нашли, оптимизируя их геометрию. Затем была зафиксирована центральная группа атомов и минимизируя энергию, нашли позиции концевых групп. Процедура повторялась, пока не были получена трубка с углом изгиба, близким к 90° . Скрученная трубка была получена аналогичным путем: при этом концевые участки этой нанотрубки длиной 34 нм повернули на 360° друг относительно друга.

Мерой реакционной способности нанотрубки могут служить полная электронная энергия и потенциальная энергия связи атомов углерода в нанотрубке, а также энергия связывания атома водорода с трубкой. Чтобы смоделировать хемосорбцию атомов H, их помещали вблизи определенных участков деформированной трубки; затем концевые группы атомов C трубки фиксировались, а координаты остальных атомов оптимизировались. Энергия связи для каждого положения определялась как разность между полной энергией искаженной нанотрубки с атомом водорода и без него. Относительные энергии связи, о которых далее пойдет

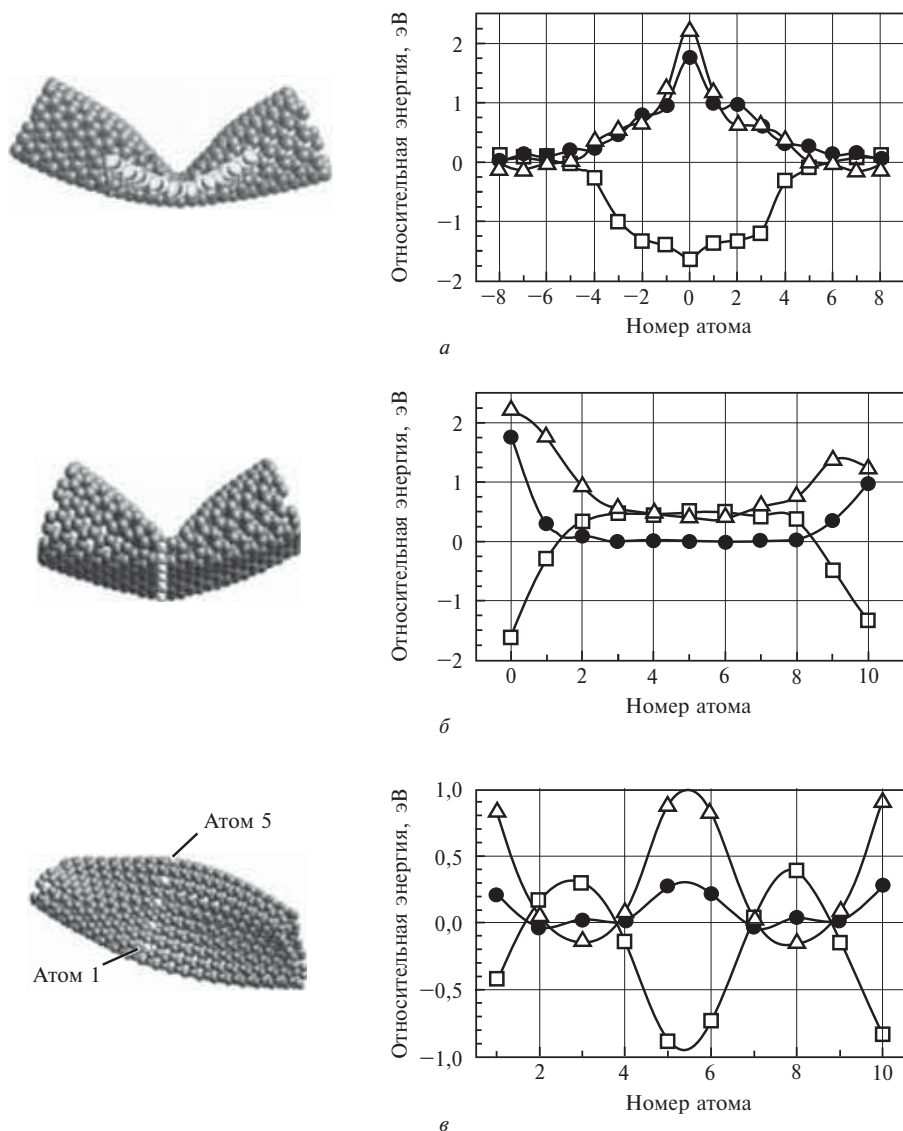


Рис. 7.12. Фрагменты деформированных нанотрубок с выделенными атомами, формирующими реакционные центры:

a — нанотрубка, изогнутая вдоль оси, центральный атом в выделенной линии соответствует нулевой точке абсциссы; *b* — нанотрубка, изогнутая вдоль оси, нижний атом в выделенной линии соответствует нулевой точке абсциссы; *в* — скрученная нанотрубка, выделенные атомы отсчитываются снизу вверх. Для выделенных атомов относительные энергии связи между атомами водорода и нанотрубкой показаны квадратами, относительные потенциальные энергии атомов углерода — кружками, относительные электронные энергии атомов углерода — треугольниками

Воспроизводится с разрешения из [7.13]. Copyright 1999 American Chemical Society

речь, отсчитывали относительно хемосорбции отдельных атомов водорода на неискаженной нанотрубке. Поэтому отрицательные значения относительных энергий связи соответствуют положениям, где атомы Н связаны сильнее, чем это было бы в случае неискаженной нанотрубки. Относительные потенциальные энергии атомов С отсчитывали от значений их энергии в неискаженной нанотрубке, то есть положительные изменения потенциальных энергий будут у атомов, которые в изогнутой трубке связаны слабее.

Были также рассчитаны локальные электронные энергии атомов углерода в изогнутой и неискаженной нанотрубках; положительные изменения электронных энергий соответствуют атомам углерода, которые в изогнутой нанотрубке менее устойчивы.

Расчет показал, что на изогнутой нанотрубке можно выделить две группы участков хемосорбции атомов водорода (см. рис. 7.12). Первая связана с изгибом оси нанотрубки и сформирована линией атомов, которая отделяет области сжимающего и растягивающего гидростатического напряжения; поэтому эти атомы находятся в области, где напряжение близко к нулю. Относительные энергии связи атомов Н, хемосорбированных на этом участке, показывают (рис. 7.12, *а*), что атом Н в центре изгиба на 1,6 эВ более устойчив, чем в неискаженной нанотрубке. Изменения потенциальной энергии связи и электронных энергий атомов С при изгибе нанотрубки перед хемосорбцией, рассчитанные с помощью эмпирических парных потенциалов и методом сильной связи, положительны. Таким образом, для этого типа участков увеличение реакционной способности атомов нанотрубки, измеряемое энергией хемосорбции атомов водорода, наблюдается там, где электронная и потенциальная энергии атомов С относительно ослаблены из-за нелинейных искажений, вызванных изгибом.

Вторую группу участков хемосорбции водорода на изогнутой нанотрубке образуют атомы, лежащие перпендикулярно оси нанотрубки (рис. 7.12, *б*), в этом случае атом С на вершине изгиба трубки относительно дестабилизирован по потенциальной и электронной энергии и обладает высокой химической реакционной способностью. Это согласуется с результатами, полученными для атомов, лежащих вдоль оси нанотрубки.

Энергия связи была далее исследована в 10 точках на торсионно-напряженной нанотрубке при ее повороте по окружности — по пять точек с каждой стороны углеродной ленты, в которую превратилась нанотрубка (рис. 7.12, *в*). Две пары точек близки к краям ленты, а остальные точки лежат на уплощенных областях нанотрубки. Относительные энергии связи атомов Н, а также относительные электронные и потенциальные энергии атомов С для рассмотренных точек в скрученной нанотрубке следуют тем же тенденциям, что и в согнутой (асимметрия в расположении точек связана с асимметрией их расположения в искаженной нанотрубке). Энергия связи атома водорода на краях скрученной нанотрубки приблизительно на 1 эВ ниже, чем в неискаженной трубке, и приблизительно на 1,5 эВ ниже, чем в уплощенной области скрученной нанотрубки. Большие нелинейные искажения, таким образом, обеспечивают более сильную химическую реакционную способность и ослабляют связи на краях ленты.

Метод молекулярной динамики позволяет смоделировать столкновения водородных атомов со скрученной нанотрубкой. На поверхности цилиндра радиусом 6 нм, охватывающего нанотрубку, были случайным образом размещены 500 атомов Н. Моделировались классические траектории их движения к центру цилиндра вследствие теплового движения при 300 К. Результаты моделирования двух характерных классических траекторий показаны на рис. 7.13 (см. цв. вклейку). Они подтверждают выводы, сделанные на основании статического моделирования, а именно: атомы углерода на краях лент более восприимчивы к хемосорбции водорода, чем атомы в плоских областях нанотрубки. Отношение числа атомов Н, реагирующих с атомами углерода на краях граней ленты, к таковому в плоских областях составляет приблизительно 5 : 1. Таким образом, области высокого локального нелинейного напряжения в деформированных нанотрубках являются реакционными центрами, обладающими высокой селективностью.

Представленные результаты получены для хемосорбции атомов водорода на углеродных нанотрубках, однако они носят довольно общий характер. Например, экспериментально продемонстрировано [7.14], что изогнутая нанотрубка селективно атакуется молекулами азотной кислоты именно в реакционных центрах, показанных на рис. 7.12.

7.3. КВАНТОВАЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКА

Оптические и электронные свойства полупроводниковых нанокристаллов отличаются от свойств тех же самых материалов в массивном материале. В чем причина такого различия и можно ли управлять этими свойствами? Рассмотрим этот вопрос на примере полупроводника GaAs.

Каждый полупроводник имеет характерную ширину запрещенной зоны, но когда размер нанообъекта меньше, чем период квантово-механической волновой функции электронов, такая «сжатая» функция делает запрещенную зону более широкой. Чем меньше квантовая точка, тем шире запрещенная зона. Ширина запрещенной зоны в макрокристалле арсенида галлия равна 1,52 эВ, в то время как у квантовой точки GaAs, состоящей из 933 атомов галлия и мышьяка, она составляет 2,8 эВ, а у точки из 465 атомов — 3,2 эВ. Таким образом, добавляя или убирая атомы из квантовой точки можно менять ширину запрещенной зоны, а следовательно, регулировать цвет световой волны, которую квантовая точка поглощает или испускает при переходах электронов из валентной зоны в зону проводимости.

При переходе электрона (например, под действием внешнего фотона) из валентной зоны в зону проводимости образуется пара «электрон—дырка», которая называется *экситон*. Энергия экситона, определяющая цвет квантовой дырки, зависит от ряда факторов. Важнейшим из них является диэлектрическая функция кристалла или квантовой точки, которая описывает, как электронная плотность реагирует на помещенный в систему электрический заряд. Другими словами, она показывает, как электрон и дырка экситона притягиваются друг к другу. Расчет диэлектричес-

кой функции квантовой точки весьма важен для понимания свойств экситона, например, для установления способов управления цветом, путем введения в квантовую точку примесных атомов.

И эксперимент, и расчеты показали, что средние диэлектрические постоянные квантовых точек намного меньше, чем у соответствующих массивных кристаллов. Поэтому было естественно предположить, что именно ширина запрещенной зоны в квантовой точке определяет полную диэлектрическую постоянную материала. Однако квантово-химическое моделирование опровергло эту устоявшуюся гипотезу. Оказалось, что диэлектрическая функция квантовой точки фактически такая же, как и в массивном материале, а ее указанные изменения связаны с поверхностными эффектами. Рассмотрим этот важный результат подробнее, следуя работе [7.15].

Диэлектрическая функция квантовой точки может быть записана в виде

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 + 4\pi \int \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2)/(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

В этом выражении микроскопическая функция отклика заряда $\chi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta\rho(\mathbf{r}_1)/\delta V(\mathbf{r}_2)$ описывает изменение зарядовой плотности $\delta\rho(\mathbf{r}_1)$, вызванное изменением полного (внешнего и индуцированного) потенциала $\delta V(\mathbf{r}_2)$. Псевдопотенциальным методом ТФП/ПЛП в базе плоских волн были вычислены функции отклика заряда квантовых точек GaAs из 933 и 465 атомов. Эти функции представлялись как разность электронной плотности без возмущения и плотности, возмущенной единичным точечным зарядом в центре квантовой точки. Чтобы приблизить расчет к реальности, свободные связи атомов на поверхности квантовых точек «насыщались» водородоподобными атомами, моделирующими окружающую среду. Аналогичный расчет был проведен для периодического GaAs с кубической элементарной ячейкой из 1000 атомов, имитировавшей макрокристалл.

На рис. 7.14 (см. цв. вклейку) показаны рассчитанные распределение валентной электронной плотности в квантовой точке GaAs из 465 атомов, а также отклик электронной плотности на единичный точечный заряд в центре этой точки и в кластере из 933 атомов («массивный кристалл»). Оказалось, что вдали от поверхности изменения в распределении заряда в квантовой точке и в массивном кристалле одинаковы, однако вблизи поверхности квантовой точки, где возмущение, вызванное примесным зарядом, практически исчезает, изменение электронной плотности из-за поверхностных эффектов оказывается весьма существенным.

Эти результаты приводят к выводу, что диэлектрическая функция внутри квантовой точки и в макрокристалле GaAs одинакова, но в малой квантовой точке изменения по мере приближения к границе нарастают. Усреднение по объему, путем которого осуществляется переход от микро- к макрохарактеристикам, создает иллюзию, что при изменении размера наночастицы диэлектрическая постоянная ведет себя так же, как соответствующие изменения ширины запрещенной зоны. Но фактически прямой взаимосвязи между шириной запрещенной зоны в квантовой точке и полной диэлектрической постоянной материала нет: электронный отклик квантовой точки зависит от размера квантовой точки и от того, где он измеряется.

Создание новых возможностей для универсальных вычислений с помощью наноразмерных устройств часто связывают с ячеечными автоматами на квантовых точках (quantum-dot cellular automata). Соответствующая нанотехнология должна быть направлена на управление положением отдельных электронов, что с учетом принципа неопределенности означает управление распределением электронной плотности в системе. Фундаментальным элементом технологии является ячейка, состоящая из четырех квантовых точек, условно помещенных в вершины квадрата (рис. 7.15, *а*). Роль квантовых точек играют области локализации заряда; каждая ячейка содержит пару избыточных электронов, которые стремятся занять ее противоположные углы. Два возможных варианта поляризации ячейки позволяют кодировать двоичную информацию. Ячейка переключается с одной поляризации на другую, когда электроны туннелируют, изменяя один набор квантовых точек на другой.

Электроны в соседних ячейках взаимодействуют посредством кулоновских сил. В результате поляризация одной ячейки непосредственно влияет на поляризацию соседних, передавая сигнал по цепочке ячеек (рис. 7.15, *б*). При этом ток в схеме не протекает. Более сложные комбинации ячеек позволяют создавать логические схемы. Например, сигнал на выходе ячейечного автомата на квантовых точках, изображенного на рис. 7.15, *в*, будет определяться тем, какие сигналы доминируют на входе.

Ячейечный автомат может быть построен из отдельных молекул [7.16]. Для этого необходимы наличие областей локализации электронного заряда



в молекуле и возможность туннелирования электронов между ними. Роль квантовых точек играют реакционно-активные центры молекулы, а пути туннелирования обеспечивают мостиковые лиганды. Поиск таких систем, пригодных для создания соответствующей нанотехнологии, — задача квантовой химии.

Одним из прототипов молекулярного ячеечного автомата может служить молекула катион-радикала 1,4-диаллилбутана, изображенная на рис. 7.16. В этой молекуле две аллильные группы соединены бутиловым мостиком; при этом π -система концевых аллильных групп имеет несвязывающие орбитали, играющие роль квантовых точек, а туннельный барьер формируется мостиковыми σ -связями. Нас интересуют молекулярный катион, одна аллильная группа которого нейтральна, а другая несет положительный заряд. В π -системе аллильной группы имеется дважды занятый связывающий электронный уровень и несвязывающий уровень, который в нейтральном аллил-радикале занят одним электроном, а в аллил-катионе свободен. Неспаренный электрон может занимать любой из несвязывающих уровней аллильных групп на разных концах молекулы при небольшом изменении молекулярной геометрии. Эта система — пример локализованных электронных состояний несвязывающего характера, которые могут играть роль квантовых точек в молекулярном ячеечном автомате.

Если заряд локализован на одной из аллильных групп, молекула приобретает дипольный момент, знак которого изменяется при туннелировании электрона от одной аллильной группы к другой. Заряженный конец молекулы имеет на один электрон меньше, чем нейтральный, поэтому возникновение дипольного момента можно рассматривать как результат туннелирования дырки от одной аллильной концевой группы к другой. Молекула будет работать в качестве ячеечного автомата на квантовых точках, если поле, порождаемое дипольным моментом одной молекулы (то есть ячейкой автомата на квантовых точках), может менять знак

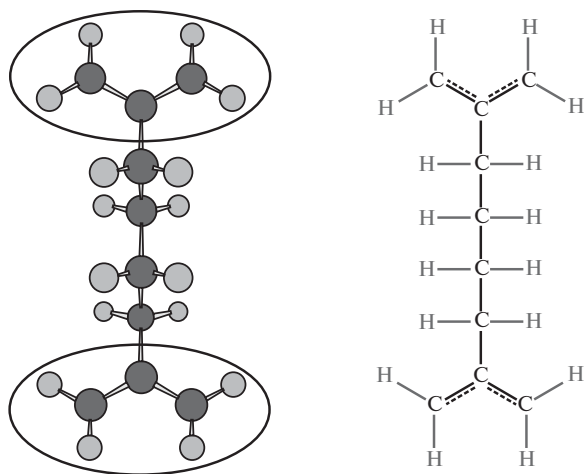


Рис. 7.16. Радикал 1,4-диаллилбутана — модельная система для ячеечного автомата на квантовых точках. Воспроизводится с разрешения из [7.16]. Copyright 2003 American Chemical Society

дипольного момента на соседней молекуле. Другими словами, кулоновское поле соседних молекул может рассматриваться как входной сигнал молекулярного прибора, а результирующая зарядовая конфигурация данной молекулы — как его выходной сигнал.

Рассмотрим пару молекул катион-радикала 1,4-диаллилбутана, расположенных как показано на рис. 7.17, *а* и помещенных внутрь квадрата, образованного попарно равными положительными точечными зарядами (рис. 7.17, *б*). С помощью этих внешних зарядов наиболее просто смоделировать влияние соседних молекул. Молекулярный димер представляет

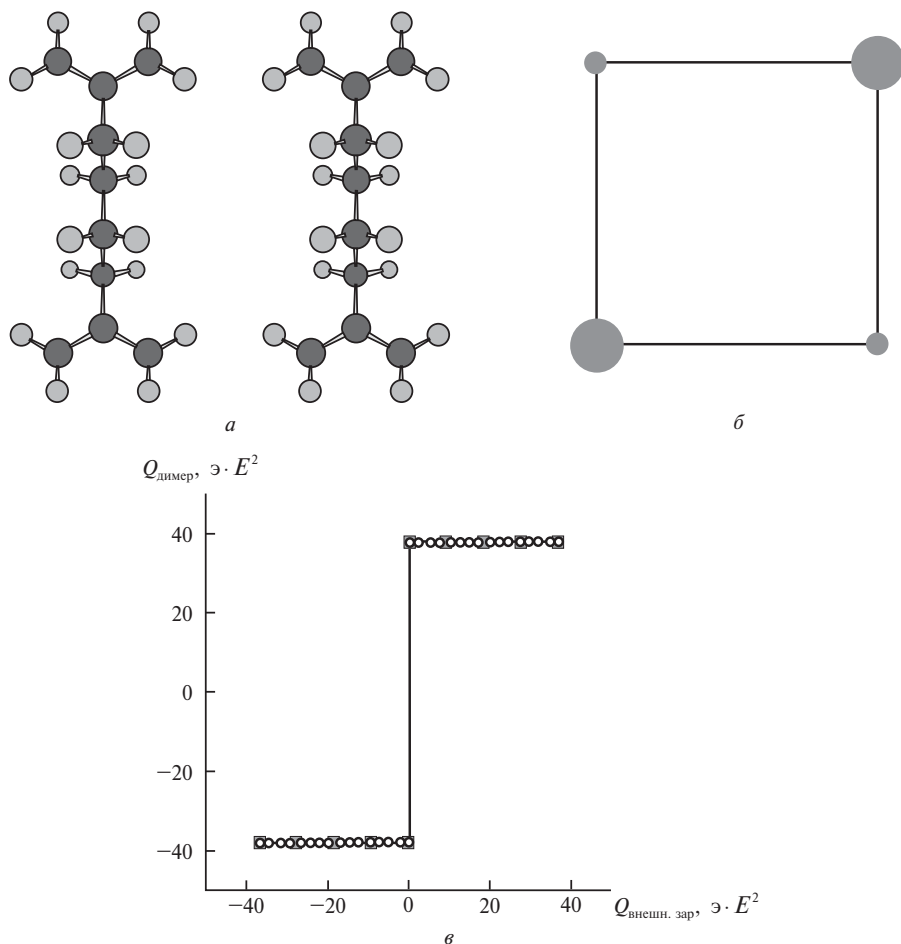


Рис. 7.17. Димер радикала 1,4-диаллилбутана (*а*) и расположение внешних зарядов, имитирующих электростатическое поле соседних молекул; заряды большей величины обозначены кружками большего размера (*б*). Соотношение величин пар внешних зарядов обеспечивает фиксированную ориентацию молекул димера и определяет знак индуцированного квадрупольного момента Q ; при перемене местами пар внешних зарядов знак момента меняется на противоположный (*в*). Воспроизводится с разрешения из [7.16]. Copyright 2003 American Chemical Society

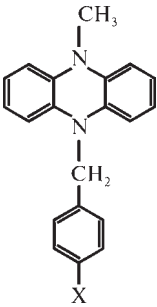
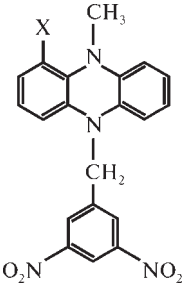
собой отдельную четырехточечную ячейку автомата на квантовых точках. Плавное изменение величины внешних зарядов и пошагово оптимизируя геометрию димера, можно проследить его отклик на внешний сигнал, рассматривая знак индуцированного квадрупольного момента как индикатор двоичной информации, сохраняемой в системе. Для определенного соотношения величин пар внешних зарядов характерна фиксированная ориентация молекул димера, определяющая знак индуцированного квадрупольного момента, но при перемене мест пар внешних зарядов знак момента меняется на противоположный; при этом важны не собственно величины зарядов, а то, где располагается пара атомов с большими зарядами. Интересно отметить, что этот ступенчатый процесс не зависит от небольших изменений геометрии димера, вызванных релаксацией геометрии.

Высшие занятые молекулярные орбитали рассматриваемого димера для двух устойчивых положений системы изображены на рис. 7.18, *а* (см. цв. вклейку). Соответствующее им распределение заряда характеризуют изопотенциальные поверхности (рис. 7.18, *б*), на которых синим цветом отмечены области системы, где доминирует избыточный положительный заряд. Положительный электростатический потенциал проникает в области расположения внешних зарядов; такая же ситуация будет иметь место, если на месте внешних зарядов будут располагаться реальные молекулы. Таким образом, электростатическое взаимодействие зарядами определенной электронной конфигурации димера, которая играет роль выходного сигнала ячейки автомата на квантовых точках. Этот вывод задает направление поиска молекулярных систем для развития соответствующей нанотехнологии.

Свойства молекулярных систем с переносом заряда привлекают интерес как потенциальные элементы электронных приборов, в которых они выполняют функцию, аналогичную функции выпрямителя тока. Для этого комплекс должен иметь фрагменты, выступающие в качестве донора и акцептора электронов, и разделяющую их спейсерную (промежуточную) группу. Связи *s*-типа в этой группе обеспечивают хорошее разделение заряда в ансамбле, тогда как π -связи способствуют образованию делокализованных МО и проводимости, связанной с переносом заряда.

Для предсказания реакционной способности соединений часто рассматривают так называемые *граничные молекулярные орбитали*: верхнюю занятую электронами (ВЗМО) и низшую свободную (НСМО) орбитали [7.17, 7.18]. Считают, что наибольший вклад в энергию взаимодействия молекул вносят именно граничные МО, интерференция которых приводит к переносу заряда с ВЗМО молекулы-донора на НСМО молекулы-акцептора. Ясно, что вид граничных МО и характер распределения электронной плотности вблизи отдельных атомов является важной характеристикой таких взаимодействий. Положения с наибольшей концентрацией электронов на ВЗМО субстрата наиболее благоприятны для атаки электрофильного реагента; нуклеофильный реагент атакует преимущественно положение субстрата, где граничная плотность НСМО наибольшая. Взаимодействие, сопровождающееся переносом заряда, приводит к возрастанию граничной плотности в области интерференции взаимодействующих МО.

Таблица 7.1. Влияние введения заместителей в молекулу $C_{37}H_{50}N_4O_4$ на величину разности потенциалов ΔE (расчет методом B3LYP/6-311++G(d, p)). По данным [7.19]

	Заместитель X	ΔE , эВ
	—CN	1,15
	—NO ₂	2,17
	—CHO	1,56
	—COCH ₃	1,38
	—COOC ₂ H ₅	1,12
	—COOH	1,26
	—Br	0,49
	—Cl	0,48
	—OH	0,29
	—F	0,33
	—H	0,21
	—NO ₂	0,96
	—CHO	1,60
	—COCH ₃	1,73
	—COOC ₂ H ₅	1,94
	—COOH	1,81
	—Br	2,56
	—Cl	2,57
	—OH	2,64
	—H	2,68
	—CH ₃	2,69
	—SCH ₃	2,49
	—OCH ₃	2,69
	—NH ₂	2,69
	—NHCH ₃	2,70

Если подобрать ВЗМО и НСМО комплекса так, что перенос заряда будет возможен только в одном направлении, то система будет работать как молекулярный диод. Примером такой системы служит алкильное производное $C_{37}H_{50}N_4O_4$ (рис. 7.19, а, см. цв. вклейку) [7.19]. Этот молекулярный комплекс состоит из динитробензольной части, играющей роль акцептора электронов, спейсерной метиленовой группы CH_2 и дигидрофеназиновой части, выполняющей функцию донора. Алкильная цепь слабо

влияет на процесс переноса заряда, поэтому реальную систему можно заменить моделью, показанной на рис. 7.19, б. Расчет демонстрирует, что ВЗМО локализована на донорной части комплекса, а первые низшие по энергии свободные МО — на акцепторной. Однако орбиталь, обозначенная как СМО_3 , делокализована по всему молекулярному комплексу, то есть обеспечивает канал для переноса заряда по молекуле. Разность потенциала по молекуле есть разность энергий незанятых орбиталей в донорной и акцепторной частях молекулы. Ее можно оценить, вычислив разность энергий $\Delta E = E(\text{НСМО}) - E(\text{СМО}_3)$.

Меняя заместители в донорной и акцепторной группах, можно управлять величиной разности потенциалов по молекуле (табл. 7.1). Заместители, оттягивающие на себя электронную плотность из акцепторной части молекулы, локализуют виртуальные МО и увеличивают величину ΔE , тогда как доноры электронов, например, атом Н, делокализуют НСМО. В донорной части молекулы заместители, отдающие электроны, фактически не влияют на величину ΔE , а заместители, получающие электроны, уменьшают ΔE .

7.4. КВАНТОВЫЙ ПОЗИЦИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЙ НАНОМЕХАНОСИНТЕЗ

Механохимия изучает процессы, в которых механическое движение управляет химической реакцией, производя сближение атомов и молекул и обеспечивая их активацию. Теория наномеханосинтеза рассматривает проблемы захвата отдельных атомов и молекул механическими системами и переноса их из одного места в другое с высокой степенью точности позиционирования. Поскольку эти процессы сопровождаются разрывом и образованием химических связей, то этот раздел нанонауки естественным образом использует понятия и методы квантовой химии. Манипуляторов, позволяющих провести позиционно-контролируемый наномеханосинтез, пока не существует, поэтому теоретические подходы приобретают особое значение для развития соответствующих технологий типа «снизу-вверх».

Требования к инструментам для наномеханосинтеза просты. Инструмент должен обеспечить присоединение к нему атома или группы атомов, перенос их в нужное место, где они вступят в реакцию с поверхностью образца, и последующее отсоединение инструмента. Чтобы этого достичь, необходимо, чтобы переносимые атомы были относительно слабо связаны с инструментом, но достаточно химически активны, чтобы взаимодействовать с образцом, образуя с ним более сильные связи.

Предложено несколько возможных инструментов для наномеханосинтеза. Рассмотрим один из них [7.20—7.22], который легко совместим со сканирующим зондовым микроскопом, используемым для переноса атомов [7.23], и ориентирован на формирование структур на поверхности, образованной плоскостью (110) алмаза или алмазоподобной подложки. (Алмаз очень прочен, химически инертен, обладает высокой теплопроводностью и низким коэффициентом трения. Кроме того, производство искусственных алмазов высокого качества недорого и хорошо налажено.)

В качестве активного элемента зонда используют пары атомов углерода (атомные димеры), связанные тройной связью. Перечисленным выше требованиям к инструменту механосинтеза удовлетворяют производные полиадамантана (рис. 7.20, см. цв. вклейку), которые можно использовать в качестве зонда [7.24]. В молекуле адамантана $C_{10}H_{16}$ (так же, как и в полиадамантане) имеются циклы, среди которых можно идентифицировать плоские фрагменты, имитирующие кристаллографические плоскости (100), (111) и (110) алмаза. Опорными атомами зонда X, к которым крепится димер, служат атомы C, Si, Ge, Sn и Pb; энергия связи в ряду $C-X$, где $X = Si, Ge, Sn$ и Pb , последовательно уменьшается.

Оптимизация геометрической структуры зонда, изображенного на рис. 7.20, показала, что для опорных атомов $X = Si, Ge, Sn$ и Pb возможны две равновесных ядерные конфигурации, отвечающие зонду с горизонтально присоединенным димером $C\equiv C$ (рис. 7.21, а) и без него (рис. 7.21, в). Вертикальное присоединение димера к зонду (рис. 7.21, б) соответствует переходному состоянию. При $X = C$ все указанные статические структурные конфигурации зонда отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии. При этом энергия, которую необходимо затратить, чтобы отделить димер $C\equiv C$ от зонда, при разных атомах X уменьшается по мере возрастания атомного номера опорного атома; из этой тенденции выпадает случай, когда $X = C$ (табл. 7.2).

Таблица 7.2. Энергии отрыва димера $C\equiv C$ от зонда (по данным [7.24])

X	Энергия, эВ	Уровень расчета
C	8,588	B3LYP/6-311+G(2d,p)
Si	8,788	B3LYP/6-311+G(2d,p)
Ge	7,802	B3LYP/6-311+G(2d,p)
Sn	7,246	B3LYP/LANL2DZ
Pb	6,148	B3LYP/LANL2DZ

Для механохимических реакций наиболее благоприятна инертная среда — сверхвысокий вакуум и низкие температуры. С технологической же точки зрения более привлекательны температуры, близкие к комнатной. Оценка устойчивости, полученная с помощью уравнения Аррениуса, свидетельствует о том, что при комнатной температуре даже зонд с $X = Pb$, у которого энергия связи димер—зонд минимальна, имеет время жизни до начала спонтанной диссоциации его активного элемента порядка 10^{90} с.

Таким образом, изолированный димер $C\equiv C$, помещенный на чистую поверхность (110) алмаза, при комнатной температуре устойчив. Однако, как показывают расчеты, при размещении второго димера непосредственно рядом с первым на поверхности потенциальной энергии появляется 19 локальных минимумов, отвечающих различным способам взаимного расположения димеров. Пять из этих минимумов отделены от глобального минимума барьерами, превышающими 0,5 эВ, то есть

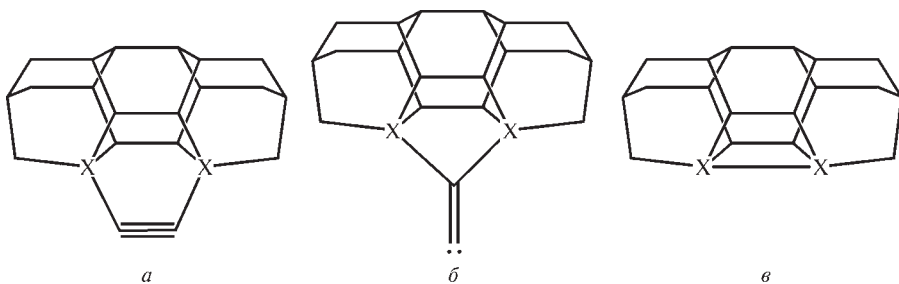


Рис. 7.21. Возможные ядерные конфигурации зонда из производных адамантана:

a — стационарная равновесная структура зонда с присоединенным димером $\text{C}\equiv\text{C}$; *b* — переходное состояние при «вертикальном» расположении димера, присоединенного к зонду; исключение наблюдается при $\text{X} = \text{C}$, когда эта структура соответствует плоскому минимуму поверхности потенциальной энергии; *v* — стационарная равновесная структура зонда после отсоединения димера и удаления зонда от поверхности образца. Структуры рассчитаны для отдельных молекул, влияние образца не учитывалось [7.24]

представляют собой устойчивые дефекты. При трех смежных хемосорбированных димерах образуются уже 35 локальных минимумов, десять из которых отвечают стабильным дефектам. На основании этого можно сделать вывод, что число дефектов увеличивается с ростом числа закрепленных на поверхности алмаза углеродных димеров, стабилизирующие факторы при этом не проявляются.

Следует принять во внимание, что статическая картина взаимодействий зонд—димер—поверхность неполна, так как атомы, участвующие в этом процессе, совершают сложные колебательные и криволинейные движения (такое движение можно представить покачиванием атомных кластеров), а зонд как целое подвержен при движении тепловым флуктуациям. Все это сказывается на точности позиционирования инструмента. Чтобы оценить эти факторы, понадобились широкомасштабные расчеты геометрии различных кластеров «зонд—димер—поверхность»: в этом процессе димеры последовательно помещались на поверхность, и их релаксации моделировались неэмпирическим методом молекулярной динамики. Рассматривалась система из зонда, представляющего собой триада-мамантовый кластер с опорными атомами $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$, димера $\text{C}\equiv\text{C}$ и идеальной поверхности (110) алмаза. Моделирование показало, что при таком размещении димеров, при котором между ними можно было бы поместить другие димеры $\text{C}\equiv\text{C}$, дефекты на поверхности алмаза не образуются: возникающие метастабильные состояния трансформируются через переходное состояние в структуру, отвечающую единственному глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Выяснилось также, что зонд с $\text{X} = \text{Sn}$ после отделения димера разрушается: часть атомов Sn остается на поверхности алмаза. Таким образом, круг потенциальных материалов зонда сужается до производных адамантана, содержащих атомы Si и Ge в качестве опорных.

Дальнейшие исследования, проведенные с помощью молекулярно-динамического моделирования, показали, что при 300 К отсоединение зонда с $\text{X} = \text{Si}$ от поверхности сопровождается спонтанным отсоединением

димера. Этот эффект исчезает лишь при низких температурах. Зонд же с $X = \text{Ge}$ оставляет димер на поверхности, не нарушая ее, вплоть до 300 К. При комнатной температуре для позиционно-контролируемого перемещения димера $\text{C}\equiv\text{C}$ с помощью такого зонда в требуемое место, отвечающее определенному минимуму энергии, необходима точность инструмента около ± 5 нм (рис. 7.22, см. цв. вклейку). Это, в принципе, реализуемо на практике.

Таким образом, результаты расчетов указывают, какими должны быть потенциально оптимальное устройство инструмента и технология позиционно-контролируемого наномеханосинтеза, направленного на формирование структур на углеродной алмазной или алмазоподобной подложке. Инструмент должен представлять собой конструкцию, близкую к рассмотренной выше и состоящую из замещенных производных адамантана с горизонтально прикрепленным димером $\text{C}\equiv\text{C}$. Необходимо отметить, что валентный угол $\text{C}\equiv\text{C}-\text{X}$ должен быть меньше 180 градусов, чтобы ослабить связь димера с зондом. В качестве опорного атома X можно использовать атомы Si и Ge ; атом Ge более технологичен, так как обеспечивает возможность механосинтеза вплоть до комнатной температуре в вакууме. Заметим, что, заменяя опорный атом, можно регулировать энергию связи димера с зондом.

Такой видится с точки зрения квантовой химии перспектива позиционно-контролируемого механосинтеза в 2009 г. Ближайшие годы покажут, каким путем пойдут практические нанотехнологии такого рода.

7.5. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Сканирующая зондовая микроскопия — мощный современный метод исследования локальных свойств поверхности твердого тела и структуры биологических и химических объектов с высоким пространственным разрешением. Сканирующие зондовые микроскопы подразделяются на туннельные, атомные силовые, магнитно-силовые, электросиловые, ближнепольные оптические [7.25, 7.26]. Все указанные типы имеют сходные принципы работы, основанные на том, что взаимодействие зонда и образца начинает проявляться на расстоянии между ними в несколько десятков нанометров. Перемещение зонда вдоль поверхности образца с высокой точностью осуществляется с помощью специального трубчатого манипулятора, изготовленного из пьезокерамики — пьезоэлектрического материала, который изменяет свои размеры во внешнем электрическом поле. Подавая напряжение на трубку манипулятора, ее изгибают, обеспечивая тем самым перемещение зонда относительно поверхности образца; при перемещении меняется расстояние, а следовательно, и взаимодействие зонд—образец (рис. 7.23, см. цв. вклейку).

Зонд представляет собой иглу из Si , SiO_2 или S_3N_4 с острием порядка 10 нм (рис. 7.24). Датчик положения зонда непрерывно отслеживает позицию иглы относительно образца и через систему обратной связи передает данные о ее положении и отклонении под влиянием образца в компьютер, управляю-

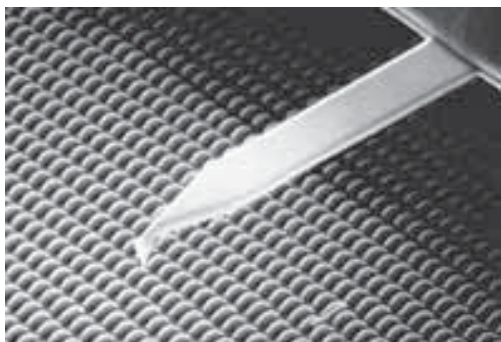


Рис. 7.24. Микрофотография кремниевой консоли атомного силового микроскопа с зондом-иглой над поверхностью кристалла кремния

щий движением сканера. На основании этих данных специальные компьютерные программы формируют изображение исследуемой поверхности.

Все зондовые микроскопы позволяют изучать рельеф поверхности и ее механические, электрические, магнитные, оптические свойства. Однако в основе их работы лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Зондовая туннельная микроскопия. Работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания между зондом и проводящим образцом туннельного тока, который возникает, если приложить напряжение смещения. При увеличении расстояния между зондом и образцом туннельный ток уменьшается, а при уменьшении — возрастает; при этом электронная система формирует сигнал, пропорциональный этому изменению и отражающий рельеф поверхности. Изображение поверхности получают путем сканирования образца вдоль определенных направлений, а движение зонда осуществляют с помощью сканера небольшими шагами под действием пилообразных напряжений. При изменении расстояния зонд—образец на 10 нм величина туннельного тока изменяется на порядок. Это обстоятельство обуславливает высокое пространственное разрешение при определении картины поверхности.

Атомный силовой микроскоп. Принципы работы атомного силового микроскопа основан на взаимодействии зонда и образца, представляемого с точки зрения действующих между ними сил [7.27—7.30]. Зонд располагается на свободном конце упругой пластинки — консоли, по отклонению которой можно судить о силе взаимодействия острия с образцом. Система предварительно калибруется по стандартному образцу. В зависимости от расстояния между иглой зонда и образцом, составляющего 0,1—10 нм, реализуются контактный и бесконтактный режимы сканирования. При контактном режиме зонд очень близко подходит к исследуемому образцу, попадая в область действия сил отталкивания; константа упругости консоли в этом случае должна быть невелика, чтобы зонд без разрушения отслеживал профиль поверхности. При бесконтактном режиме расстояние между зондом и образцом соответствует участку притяжения на кривой Леннарда-Джонса: здесь наклон этой кривой меньше, чем в области отталкивания, и сила притяжения $F = -\nabla U$ меньше силы отталкивания. Поэтому в этом режиме константа упругости консоли должна быть большой.

Рельеф исследуемой поверхности обычно формируется в режиме постоянной силы или постоянной высоты. В первом случае регистрируется

отклонение движущейся консоли в каждой точке; во втором случае отклонение консоли поддерживается постоянным, а отслеживается сила взаимодействия зонда с образцом. Применяется также режим прерывистого контакта: возбуждают вынужденные механические колебания консоли с амплитудой ~ 100 нм и с частотой, близкой к резонансной (10—100 кГц). При передвижении зонда отслеживается изменение резонансной амплитуды консоли, зависящей от внешней силы; качество получаемого изображения при этом выше.

Для определения профиля поверхности обычно регистрируют отклонения луча лазера, отраженного от зонда и падающего в центр двух- или четырехсекционного фотодиода, включенного по дифференциальной схеме. Такой метод позволяет зафиксировать отклонения зонда величиной всего 1—2 нм.

Характер взаимодействий в атомно-силовой микроскопии достаточно сложен: он определяется свойствами зонда, образца и среды, в которой проводится исследование. В случае незаряженных поверхностей в высоком вакууме вклад в силовое взаимодействие зонда и образца на больших расстояниях дают силы Ван-дер-Ваальса, связанные с дисперсионным взаимодействием. Вблизи равновесного расстояния основную роль играют силы, ответственные за образование химической связи, а на малых расстояниях — силы отталкивания, связанные с обменным взаимодействием атомов зонда и образца. Природа этих сил известна (см. гл. 4 и 5), однако разработать точный подход к описанию взаимодействия зонд—образец оказалось трудно. Поэтому распространены модели, дающие лишь грубое описание эффекта, причем атомная природа вещества в них теряется. Часто рассматривают ван-дер-ваальсов контакт двух поверхностей и вычисляют дисперсионное взаимодействие между ними по аддитивной схеме. Это приводит к выражению, зависящему от формы поверхностей, характерному для макроскопических тел. Из-за этого зависимость силы взаимодействия от расстояния не подчиняется закону R^{-7} , как это имеет место в случае взаимодействия пары атомов; например, взаимодействие между плоскими поверхностями пропорционально R^{-3} . В результате потенциально возможное атомное разрешение метода не достигается.

Самосогласованные квантово-химические расчеты определяют энергию взаимодействия зонда и образца при пошаговом изменении расстояния между ними. При этом сила взаимодействия часто отождествляется с силой Гельмана—Фейнмана, действующей на ядра атомов в зонде. Однако на самом деле взаимодействие зонда и образца следует описывать иначе, а именно, с помощью физики открытых систем (см. гл. 4).

Действительно, взаимодействуя, зонд и образец образуют единую систему, на любых расстояниях разделенную поверхностью нулевого потока градиента электронной плотности (рис. 7.25). Изменения во взаимодействии при движении зонда меняют распределение электронной плотности, а следовательно — и форму поверхности нулевого потока. Это эквивалентно изменению силы, действующей на элемент поверхности образца $d\mathbf{S}(\mathbf{r})$: $d\mathbf{S}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$ (здесь $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$ — квантовый тензор напряжений, описывающий силу, приходящуюся на единицу площади, то есть давление). Интегральная сила $\oint d\mathbf{S}(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r})$, вычисленная по поверхности нуле-

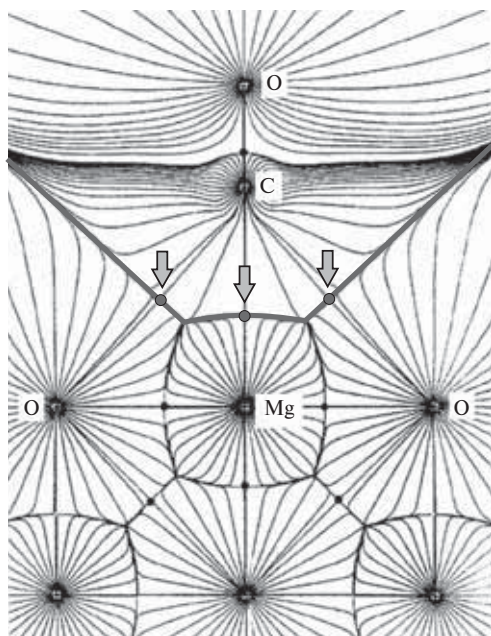


Рис. 7.25. Картина взаимодействий зонд—образец, смоделированная с помощью поля градиента электронной плотности молекулы CO, связанной с поверхностью (100) кристалла MgO. Атом C молекулы, играющий роль иглы зонда, отделен пятью поверхностями нулевого потока от атома Mg и четырех атомов кислорода (в плоскости рисунка видны проекции трех плоскостей). Критические точки связей зонд—образец показаны стрелками. При смещении молекулы CO вдоль поверхности MgO будут меняться форма и размер поверхностей, отделяющих ее от кристалла; соответственно будет меняться и сила взаимодействия зонд—образец. Воспроизводится с разрешения из [7.31]. Copyright 1960 American Physical Society

вого потока, разделяющей зонд и образец, уравнивается средней по объему зонда $\Omega_{\text{зонд}}$ силой Эренфеста, действующей на каждую точку электронной плотности:

$$F(\Omega_{\text{зонд}}) = -\oint dS(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}).$$

Именно эта сила воздействует на консоль и измеряется с помощью атомного силового микроскопа [7.31].

Таким образом, физика взаимодействия неотделима от топологических изменений электронной плотности в системе, сопровождающих движение зонда по образцу. Приведенный анализ показывает, что атомный силовой микроскоп действительно измеряет проявления атомной формы материи, отражающиеся в распределении электронной плотности.

Существуют методики, позволяющие определить тип атома посредством атомного силового микроскопа. Абсолютная величина максимальной силы F , действующей на иглу со стороны атомов, зависит от конструкции острия, однако ее относительная величина практически одинакова для разных игловок. Это было продемонстрировано для атомов Si и Pb на поверхности кремния («поверхностный сплав» из атомов Si, Sn и Pb) и экспериментально, и расчетным путем [7.32]. Оказалось, в частности, что $F_M/F_{\text{Si}} = 0,77 (\pm 0,02)$, $0,59 (\pm 0,03)$ и $0,72 (\pm 0,04)$ для $M = \text{Sn}$, Pb и In соответственно.

Распределение F_M/F_{Si} для «поверхностного сплава» из атомов Si, Sn и Pb показывает три четко различных пика, отвечающих атомам разного сорта (рис. 7.26, см. цв. вклейку). Таким образом, «откалибровав» атомный силовой микроскоп один раз на известных системах, можно впоследствии

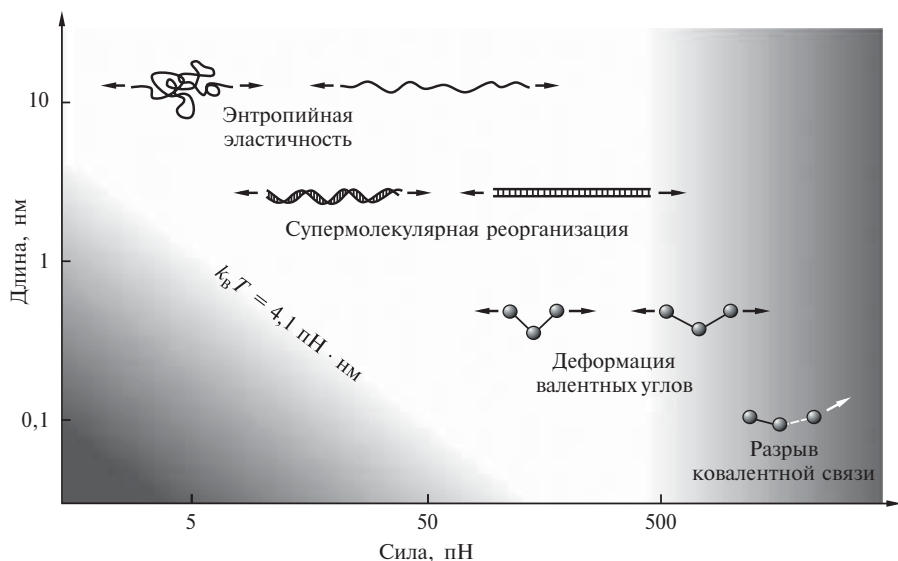


Рис. 7.27. Диапазон сил, доступных измерению методом атомно-силовой микроскопии. Воспроизводится с разрешения из [7.30]. Copyright 2005 American Chemical Society

использовать его для определения не только атомного строения, но и химического состава различных поверхностей.

Наглядное представление о том, какие силы доступны измерению с помощью атомного силового микроскопа дает рис. 7.27. Минимальная сила соответствует тепловой энергии, равной $k_B T = 4,1 \text{ пН} \cdot \text{нм}$ при комнатной температуре; максимальная сила — разрыву ковалентной связи, равной нескольким наноньютонам. Для квантовой химии наибольший интерес представляет измерение сил, необходимых для разрыва ковалентных и межмолекулярных связей. Остановимся на случае ковалентной связи. Чтобы отделить индивидуальное взаимодействие зонда с молекулой от взаимодействия зонда с подложкой, в эксперименте удобно использовать длинные молекулы полимеров; тогда зонд и подложка находятся на расстоянии нескольких десятков нанометров друг от друга и можно не принимать во внимание их ван-дер-ваальсово и электростатическое взаимодействие. Именно такой пример позволяет корректно оценить силу разрыва ковалентной связи в молекуле полимера карбоксиамилозы, описанный в работе [7.33]. Вначале молекула полимера была активирована и помещена на стеклянную подложку, предварительно функционализированную аминогруппами. Затем нековалентно связанные молекулы были удалены с подложки, и амино-функционализированный зонд атомного силового микроскопа был пошагово медленно подведен так, чтобы подхватить индивидуальную молекулу (рис. 7.28). По мере последующего удаления зонда от подложки молекула полимера расправляется (при этом боковые связи, образовавшиеся с подложкой, рвутся одна за другой), затем, при возрастании прикладываемой силы, макромолекула растягивается и, наконец, одна из связей в системе разрывается.

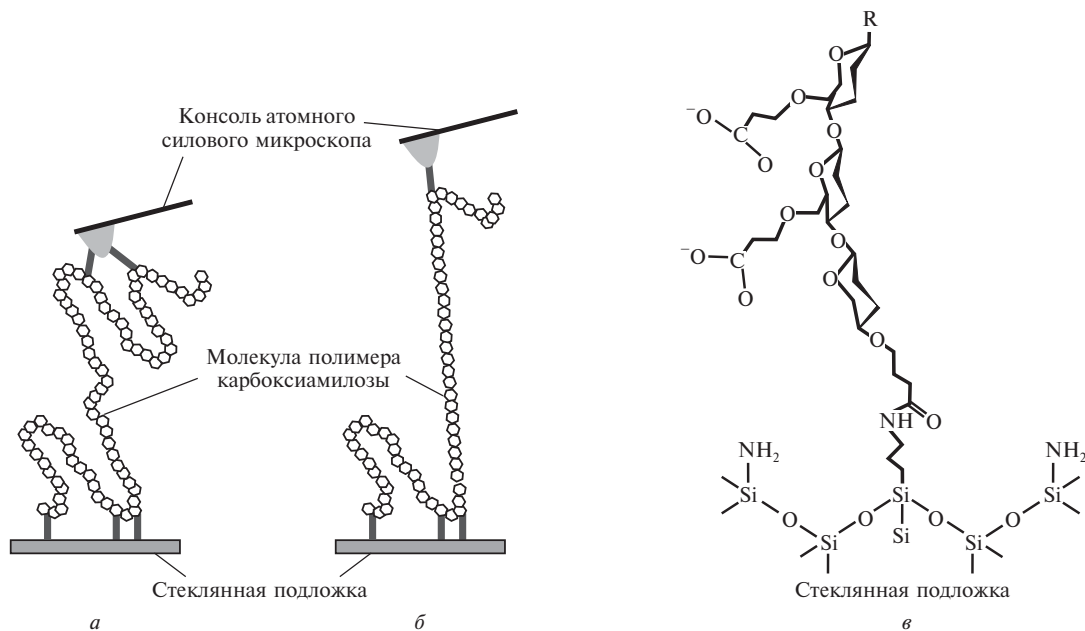


Рис. 7.28. Измерение силы разрыва ковалентной связи в молекуле полимера карбоксиамилозы с помощью атомного силового микроскопа:

a — систем до начала измерений; *б* — система в процессе измерений, когда молекула растянута в цепочку; *в* — фрагмент молекулы карбоксиамилозы вблизи поверхности стеклянной подложки, функционализированной аминогруппами. Ковалентные связи, прикрепляющие молекулу к подложке и зонду микроскопа, показаны жирными линиями

Воспроизводится с разрешения из [7.33]. Copyright 1999 AAAS

Анализ показал, что рвется связь Si—C, с помощью которой молекула полимера карбоксиамилозы прикрепляется к стеклянной подложке: энергия диссоциации этой связи меньше, чем у других, которые также потенциально могут разорваться под действием внешней силы.

Следует учесть, что сила разрыва ковалентной связи зависит от температуры, длительности приложения внешней силы и скорости ее изменения. Чем более длительно воздействие статической силы, тем при меньшем ее значении наступает разрыв связи.

Таблица 7.3. Экспериментальные значения сил разрыва некоторых ковалентных и металлических связей (по данным [7.30])

Связь	Сила разрыва, нН	Скорость нагрузки, нН/с	Температура, К
C—C	2,6—13,4	—	295
Au—Au	$1,5 \pm 0,3$	—	4,2
Au—Au	$1,5 \pm 0,2$	—	295
C—Si	$2,0 \pm 0,3$	10	295
Si—Si	$2,1 \pm 0,3$	—	7,2

Экспериментальные данные по силам разрыва некоторых ковалентных и металлических связей приведены в табл. 7.3. Наибольшая неопределенность при измерении силы наблюдается для связи C—C; это связано с сильным влиянием на результат кинетических и тепловых факторов, которые меняются от системы к системе.

Магнитно-силовая микроскопия. Прибор представляет собой атомно-силовой микроскоп, зонд которого покрыт тонкой магнитной пленкой. Простая модель взаимодействий зонда с поверхностью в этом методе заключается в следующем. Потенциальная энергия одиночного точечного магнитного диполя с магнитным моментом m , помещенного в магнитное поле с напряженностью H , равна $U = -mH$. На диполь со стороны магнитного поля действуют сила $f = -\nabla U = (m\nabla)H$ и момент сил $N = m \times H$. В однородном магнитном поле сила равна нулю, и на диполь действует лишь момент сил, ориентирующий его вдоль поля. В неоднородном поле диполь втягивается в область с большей напряженностью H .

Магнитный момент зонда можно представить как суперпозицию диполей, а полную энергию магнитного взаимодействия зонда и образца W определить интегрированием по магнитному слою зонда. Тогда результирующая сила F , действующая на зонд, равна $F = -\nabla W$, а ее компоненты вдоль поверхности и перпендикулярно ей зависят от проекций магнитного момента зонда (то есть от его формы) и от градиента магнитного поля в указанных направлениях. Именно эти компоненты силы воздействуют на магнитный зонд, и получаемые изображения отображают пространственное распределение характеристик магнитного взаимодействия зонд—образец. Более точное описание природы сил в магнитно-силовой микроскопии дает обобщенная квантово-топологическая теория строения молекул [7.31].

Для разделения магнитного изображения и изображения рельефа поверхности образца используют двухпроходную методику, когда магнитное изображение и изображение рельефа получают одновременно. На первом проходе контактным методом определяется профиль исследуемой поверхности. На втором проходе каждой линии сканирования зонд поднимается на заданную постоянную высоту (обычно 10–50 нм), и сканирование осуществляется в соответствии с рельефом поверхности, записанным при первом проходе. На таком расстоянии сила Ван-дер-Ваальса пренебрежимо мала, и на зонд действуют только дальнodelствующие магнитные силы. Для максимальной чувствительности консоль с зондом приводят в состояние резонанса: регистрация в процессе измерений амплитуды, фазы или частоты колебаний дает более точную информацию о магнитных включениях (доменах, кластерах) в исследуемом объекте.

Магнитный силовой микроскоп способен фиксировать в образце магнитные области размером до 10 нм. Метод позволяет с высоким разрешением исследовать магнитную доменную структуру, проводить сверхплотную запись и считывание информации в магнитной среде, исследовать процессы магнитного перемагничивания и т. д. При совмещении методов электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса с магнитно-силовой микроскопией получают трехмерные изображения отдельных биологических молекул (магнитно-резонансная силовая микроскопия).

В настоящее время одно из направлений применения магнитно-силовой микроскопии заключается в разработке и конструировании магнитных носителей информации. Усилия в этой области направлены на минимизацию области хранения одного бита информации при высокой помехоустойчивости и малом уровне шума при записи и считывании информации. Для этого, прежде всего, необходимо знать пространственную организацию ячеек памяти. Магнитное изображение нанокластеров кобальта (ферромагнетика, используемого для записи информации) показано на рис. 7.29. Магнитно-силовой микроскоп идентифицирует здесь кластеры с разной доменной структурой, полученные методом

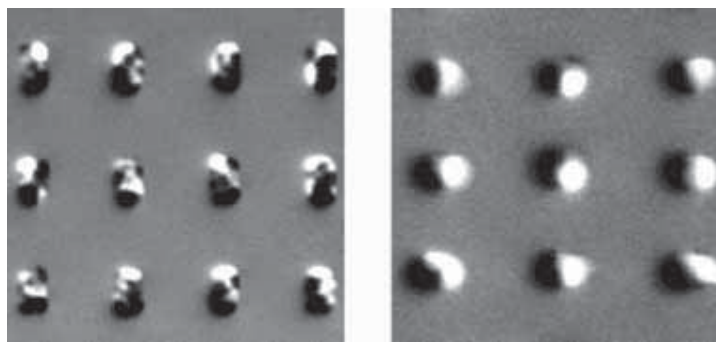


Рис. 7.29. Магнитное изображение нанокластеров кобальта: многодоменные кластеры (а) и однодоменные кластеры (б)

литографии, и показывает, что многодоменные кластеры имеют размеры 200×400 нм, а однодоменные — 150 нм, причем последние имеют вид одиночных магнитных диполей.

Применение метода в биологии иллюстрирует другой пример. Внутри бактерий *Aquaspirillum magnetotacticum* длиной ~2000 нм есть особые образования — магнетосомы. Они сформированы цепочками из 10—25 кристаллов оксида железа размером ~50 нм и представляют собой постоянные магниты. Эти элементы внутреннего строения обуславливают направление движения бактерий в морской воде: к северу — в Северном полушарии и к югу — в Южном. Недавно с помощью магнитно-силового микроскопа был измерен магнитный момент одной такой бактерии: оказалось, что он составляет всего 10^{-16} А · м².

Электросиловая микроскопия. Этот метод использует электрическое взаимодействие между зондом, имеющим проводящее покрытие, и поверхностью образца, представляющей собой тонкий слой полупроводника или диэлектрика на проводящей подложке. Между зондом и образцом подают постоянное и переменное напряжение с частотой ω , что создает на образце поверхностный заряд и соответствующее распределение потенциала. В силу этого система зонд—образец обладает некоторой электрической емкостью, определяющей ее энергию и влияющей на электрическую силу взаимодействия зонда и образца. Анализ показывает, что эта сила имеет три составляющие: одну постоянную и две переменные с частотами ω и 2ω .

Сила электрического взаимодействия зонда и образца зависит от расстояния между ними. Поэтому при исследовании диэлектрических свойств образцов применяется двухпроходная методика. При первом проходе с помощью пьезовибратора возбуждаются колебания консоли на частоте, близкой к резонансной частоте ω_0 , и снимается изображение рельефа. Затем зонд отводится от поверхности на некоторое расстояние, подается переменное напряжение с частотой $\omega = \omega_0$, и осуществляется повторное сканирование по траектории, повторяющей рельеф образца. Расстояние между зондовым датчиком и поверхностью в каждой точке поддерживается постоянным, поэтому изменения амплитуды колебаний консоли на частоте 2ω будут связаны с изменением емкости системы зонд—образец вследствие изменения локальных диэлектрических свойств поверхностных слоев свойств образца.

Детектирование сигнала на частоте ω позволяет изучать распределение поверхностного потенциала. Разрешение метода составляет ~10 нм.

Ближнепольная оптическая микроскопия. Законы оптики устанавливают дифракционный предел — минимальный размер объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании излучения с определенной длиной волны. Для оптического диапазона дифракционный предел составляет 200—300 нм. В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть специфику дифракции света. В этом методе используют явление прохождения света через отверстия, диаметр которых много меньше длины волны падающего излучения — субволновые диафрагмы. Электромагнитное поле в области

диафрагмы имеет сложную структуру. На расстоянии $R < 100d$ от нее (d — диаметр диафрагмы) располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы. В области расстояний $R > 100d$ располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Если поместить исследуемый объект непосредственно за отверстием в ближней зоне, то вследствие взаимодействия локализованных мод с образцом часть энергии электромагнитного поля переходит в излучательные моды, интенсивность которых может быть зарегистрирована оптической фотосистемой. Таким образом, ближнепольное изображение формируется при сканировании исследуемого образца диафрагмой с субволновым отверстием и регистрируется в виде распределения интенсивности оптического излучения, зависящего от положения диафрагмы. При этом достигается пространственное разрешение на уровне 10 нм и выше, что значительно ниже дифракционного предела.

Картина взаимодействий в общем случае достаточно сложна и определяется свойствами зонда, образца и среды (воздух, жидкость), в которой проводится исследование. При измерениях в высоком вакууме точность данных значительно возрастает.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Определите объекты изучения химии наносистем.
2. Сформулируйте основные задачи квантовой и вычислительной химии наносистем.
3. В чем состоят особенности электронного строения фуллеренов и углеродных нанотрубок?
4. Как охарактеризовать свойства активных центров углеродных трубок методами квантовой химии?
5. Какие квантово-химические представления могут быть полезны при поиске новых материалов, выполняющих функции ячеечных автоматов на квантовых точках?
6. Что такое квантовый позиционно-контролируемый наномеханосинтез?
7. Каковы требования к элементам прибора, обеспечивающего проведение квантового позиционно-контролируемого наномеханосинтеза?
8. Охарактеризуйте методы зондовой микроскопии. Какую роль играет квантовая химия в трактовке данных измерений этими методами?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [7.1] Tour J., Allara D., Weiss P. // Science. 1996. Vol. 271. P. 1705—1707.
- [7.2] Andres R.P., Bielefeld J.D., Henderson J.I. et al. // Science. 1996. Vol. 273. P. 1690—1693.
- [7.3] Unal K., Frommer J., Kumar Wickramasinghe H. // Appl. Phys. Letters. 2006. Vol. 88. P. 183105.
- [7.4] Farokhzad O.C., Cheng J., Teply B.A. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2006. Vol. 103. P. 6315—6320.
- [7.5] Бочвар Д.А., Гальперн Е.Г. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, С. 610.
- [7.6] Kroto H., Heath J., Brien S.O. et al. // Nature. 1985. Vol. 318. P. 162.

- [7.7] *Wagner A.* Ph. D. Thesis. Freie Universitat Berlin, 2002.
- [7.8] *Wagner A., Flaig R., Zobel D.* et al. // *J. Phys. Chem.* 2002. Vol. 106. P. 6581—6590.
- [7.9] *Stephens P.W., Bortel G., Faigel G.* et al. // *Nature.* 1994. Vol. 370. P. 636—639.
- [7.10] *Аврамов П.В., Овчинников С.Г.* Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 169 с.
- [7.11] *Романова Т.А., Краснов П.О., Качин С.В., Аврамов П.В.* Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. 223 с.
- [7.12] *Корнилов М.Ю.* // Доклады АН УССР, серия Б. 1977. Т. 12. С. 1097.
- [7.13] *Srivastava D., Brenner D.W., Schall J.D.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1999. Vol. B103. P. 4330—4337.
- [7.14] *Meeyappan M., Partridge H., Govindan T.R.* Nano and BioTechnology Research at NASA Ames. Report. NASA Ames Research Center, 2002.
- [7.15] *Cartoixá X., Wang L.-W.* // *Phys. Rev. Letters.* 2005. Vol. 94. P. 236804.
- [7.16] *Lent C.S., Isaksen B., Lieberman M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 1056—1063.
- [7.17] *Fukui K.* // *Science.* 1982. Vol. 218. Vol. 747.
- [7.18] *Reed J.L.* // *J. Chem. Educ.* 1994. Vol. 71. P. 98.
- [7.19] *Mizuseki H., Niimura K., Majumder C., Belosludov R.V.* et al. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2003. Vol. 406. P. 11/[205].
- [7.20] *Peng J., Freitas Jr. R.A., Merkle R.C.* // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2004. Vol. 1. P. 62—70.
- [7.21] *Mann D.J., Peng J., Freitas Jr. R.A., Merkle R.C.* // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2004. Vol. 1. P. 71—80.
- [7.22] *Peng J., Freitas Jr. R.A., Merkle R.C.* et al. // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2006. Vol. 3. P. 28—41.
- [7.23] *Meyer G., Rieder K.H.* // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 377—379. P. 1087—1093.
- [7.24] *Merkle R.C., Freitas Jr. R.A., Nanosci J.* // *Nanotech.* 2003. Vol. 3. P. 1—6.
- [7.25] *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур РАН, 2004. 110 с.
- [7.26] *Wiesendanger R.* Scanning Probe Microscopy: Analytical Methods. Berlin: Springer, 1998. 219 p.
- [7.27] *Giessibl F.J.* // *Rev. Mod. Phys.* 2003. Vol. 75. P. 949—983.
- [7.28] *Hofer W.A., Foster A.S., Shluger A.L.* // *Rev. Mod. Phys.* 2003. Vol. 75. P. 1287—1331.
- [7.29] *Shluger A.L., Livshits A.I., Foster A.S., Catlow C.R.A.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. Vol. 11. P. R295.
- [7.30] *Beyer M.K., Clausen-Schaumann H.* // *Chem. Rev.* 2005. Vol. 105. P. 2921—2948.
- [7.31] *Bader R.F.W.* // *Phys. Rev.* 2000. Vol. 61. P. 7795—7803.
- [7.32] *Sugimoto Y.* et al // *Nature.* 2007. Vol. 446. P. 64.
- [7.33] *Grandbois M., Beyer M., Rief M., Clausen-Schaumann H., Gaub H.E.* // *Science.* 1999. Vol. 283. P. 1727—1730.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ

ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ

Заряд электрона	$e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона	$m_p = 1,673 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса нейтрона	$m_n = 1,675 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Планка	$h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с $\hbar = h/2\pi = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Постоянная Больцмана	$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Скорость света в вакууме	$c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с
Электрическая постоянная	$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Магнитная постоянная	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Н/м
Число Авогадро	$N = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$R = 8,314$ Дж/(моль · град.)
Постоянная Ридберга	$R_\infty = 1,097 \cdot 10^7$ м ⁻¹
Радиус Бора	$a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м
Магнетон Бора	$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл

ПЕРЕВОДНЫЕ МНОЖИТЕЛИ ДЛЯ ЭНЕРГИИ В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ ЕДИНИЦ

Единица	1 ат. ед. (Хартри)	ккал/моль	эВ	см ⁻¹	К	кДж/моль	Гц
1 ат. ед. (Хартри)	1,000	$6,275 \cdot 10^2$	27,21	$2,195 \cdot 10^5$	$3,158 \cdot 10^5$	$2,626 \cdot 10^3$	$6,580 \cdot 10^{15}$
ккал/моль	$1,594 \cdot 10^{-3}$	1,000	$4,336 \cdot 10^{-2}$	$3,498 \cdot 10^2$	$5,032 \cdot 10^2$	4,184	$1,049 \cdot 10^{13}$
эВ	$3,675 \cdot 10^{-2}$	230,6	1,000	$8,066 \cdot 10^3$	$1,160 \cdot 10^4$	96,49	$2,418 \cdot 10^{14}$
см ⁻¹	$4,556 \cdot 10^{-6}$	$2,859 \cdot 10^{-3}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1,000	14,39	$1,196 \cdot 10^{-2}$	$2,998 \cdot 10^{10}$
К	$3,167 \cdot 10^{-6}$	$1,987 \cdot 10^{-3}$	$8,617 \cdot 10^{-5}$	$6,950 \cdot 10^{-1}$	1,000	$8,315 \cdot 10^{-3}$	$2,084 \cdot 10^{10}$
кДж/моль	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$2,390 \cdot 10^{-1}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$	83,59	$1,203 \cdot 10^2$	1,000	$2,506 \cdot 10^{12}$
Гц	$1,520 \cdot 10^{-16}$	$9,537 \cdot 10^{-14}$	$4,136 \cdot 10^{-15}$	$3,336 \cdot 10^{-11}$	$4,799 \cdot 10^{-11}$	$3,990 \cdot 10^{-13}$	1,000

1 кал = 4,184 Дж

ПРИЛОЖЕНИЕ

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ МАТЕМАТИКИ

ТРИГОНОМЕТРИЯ

$$\sin(A \pm B) = \sin A \cos B \pm \cos A \sin B$$

$$\cos(A \pm B) = \cos A \cos B \pm \sin A \sin B$$

$$\operatorname{tg}(A \pm B) = \frac{\operatorname{tg} A \pm \operatorname{tg} B}{1 \mp \operatorname{tg} A \operatorname{tg} B}$$

$$\sin 2A = 2 \sin A \cos A$$

$$\cos 2A = \cos^2 A - \sin^2 A = 2 \cos^2 A - 1 = 1 - 2 \sin^2 A$$

$$\sin A + \sin B = 2 \sin \frac{A+B}{2} \cos \frac{A-B}{2}$$

$$\sin A - \sin B = 2 \cos \frac{A+B}{2} \sin \frac{A-B}{2}$$

$$\cos A + \cos B = 2 \cos \frac{A+B}{2} \cos \frac{A-B}{2}$$

$$\cos A - \cos B = 2 \sin \frac{A+B}{2} \sin \frac{B-A}{2}$$

ДЕЙСТВИЯ С ЭКСПОНЕНТАМИ

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$\cos \theta = \frac{1}{2} (e^{i\theta} + e^{-i\theta})$$

$$\sin \theta = \frac{1}{2i} (e^{i\theta} - e^{-i\theta})$$

$$\operatorname{ch} \theta = \frac{1}{2} (e^{\theta} + e^{-\theta})$$

$$\operatorname{sh} \theta = \frac{1}{2} (e^{\theta} - e^{-\theta})$$

Ряды

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots \quad (-1 \leq x \leq 1)$$

$$f(x+a) = f(a) + xf'(a) + \frac{x^2}{2!} f''(a) + \dots \quad (\text{ряд Тейлора})$$

$$\sum_{k=1}^n ar^{k-1} = a \frac{1-r^n}{1-r}$$

$$f(x) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos nx + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin nx \quad (\text{ряд Фурье})$$

ПЛОСКИЕ ПОЛЯРНЫЕ КООРДИНАТЫ

$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

$$dA = r dr d\theta$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

СФЕРИЧЕСКИЕ КООРДИНАТЫ

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad z = r \cos \theta \quad dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

ПРОИЗВОДНЫЕ

$f(x)$	$f'(x)$
x^n	nx^{n-1}
e^x	e^x
$\ln x$	$\frac{1}{x}$
$\sin x$	$\cos x$
$\cos x$	$-\sin x$
$\operatorname{tg} x$	$\sec^2 x$
$\sec x$	$\sec x \operatorname{tg} x$
$\csc x$	$-\csc x \operatorname{ctg} x$
$\operatorname{ctg} x$	$-\csc^2 x$
$\operatorname{sh} x$	$\operatorname{ch} x$
$\operatorname{ch} x$	$\operatorname{sh} x$
$\operatorname{th} x$	$\operatorname{sech}^2 x$
uv	$u'v + uv'$
$\frac{u}{v}$	$\frac{u'v - uv'}{v^2}$

НЕКОТОРЫЕ ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ИНТЕГРАЛЫ

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (\text{при } n \geq 0)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ЧАСТЯМ

$$\int u \frac{dv}{dx} dx = uv - \int \frac{du}{dx} v dx$$

ОПЕРАЦИИ С ВЕКТОРАМИ

$$A \cdot B = A_x B_x + A_y B_y + A_z B_z$$

$$A \times B = (A_y B_z - A_z B_y) \mathbf{i} + (A_z B_x - A_x B_z) \mathbf{j} + (A_x B_y - A_y B_x) \mathbf{k},$$

$\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ — единичные векторы

$$A \times (B \times C) = (A \cdot C)B - (A \cdot B)C$$

$$A \cdot (B \times C) = B \cdot (C \times A) = C \cdot (A \times B)$$

$$\nabla \phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{k}, \quad \phi — \text{скалярная функция}$$

$$\nabla \cdot A = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

$$\nabla \times A = \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \mathbf{k}$$

$$\nabla \cdot (\nabla \phi) = \nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$$

$$\nabla \times (\nabla \phi) = 0$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times A) = 0$$

$$\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla \cdot (\nabla \cdot A) - \nabla^2 A$$

ADF — Amsterdam Density Functional (<http://www.scm.com>). Программный пакет использует неэмпирические методы ТФП и атомные базисные наборы. Учитывает релятивистские эффекты. Применим к молекулам в газовой фазе (до 150 атомов), к молекулярным системам в растворителе и в белковом окружении, а также к идеальным кристаллам, полимерам и поверхностям. Позволяет исследовать широкий спектр свойств, включая механизмы гетерогенного катализа, химические реакции на поверхности и переходные состояния сложных систем. Программа платная.

CPMD — Car-Parrinello Molecular Dynamics (<http://www.cpmd.org>). Программный комплекс для расчетов кристаллов методами ТФП в базисе плоских волн с использованием псевдопотенциалов. Специально разработан для параллельных молекулярно-динамических расчетов. Программа бесплатная для преподавателей, студентов и исследователей.

CRYSTAL09 (<http://www.crystal.unito.it>). Программный комплекс для неэмпирических расчетов молекул в газовой фазе, идеальных кристаллов, полимеров и поверхностей методами ХФ, MP2 и ТФП. Использует атомные базисные наборы. Позволяет рассчитать атомную и зонную структуру кристалла, распределения электронной и спиновой плотностей, электронный и фононный спектры, поверхность Ферми и рентгеновские структурные амплитуды. Программа платная.

GAUSSIAN-09 (<http://www.gaussian.com>). Широко используется для неэмпирических расчетов основного и возбужденных электронных состояний, а также переходных состояний газофазных систем. Реализованы методы ХФ, MP i ($i = 2-5$), ТФП (включая зависящую от времени ТФП) с различными вариантами выбора обменно-корреляционных функционалов, методы валентных схем, конфигурационного взаимодействия и связанных кластеров, а также полуэмпирические методы. Предусмотрено использование разнообразных базисных наборов. Программа позволяет рассчитать широкий спектр свойств молекул, состоящих из тысяч атомов, в том числе с учетом окружающей среды. Скорость расчетов методами, учитывающими электронную корреляцию, невелика. Программа платная.

GAMESS — A General Atomic and Molecular Electronic Structure System (<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>, <http://www.chem.ac.ru/Chemistry/Soft/GAMESS-UK.en.html>). По своим

возможностям этот программный комплекс весьма близок к GAUSSIAN, однако, как правило, работает быстрее. Существует как платная, так и бесплатная версии программы.

HyperChem (<http://www.hyper.com>). Комплекс программ, реализующих методы молекулярной механики и динамики, неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии (ХФ, МР2) и ТФП. Встроенные базисы довольно ограничены. Позволяет рассчитывать большие молекулы, вплоть до биологических систем. Получаемые характеристики связаны, в основном, с колебательной спектроскопией и ЯМР. Имеет удобный интерфейс, что важно для образовательных целей. Программа платная.

MOLPRO (<http://www.molpro.net>). Комплекс неэмпирических квантово-химических программ для вычислений повышенной точности за счет весьма полного учета корреляции электронов методами CI, MCSCF, МР2, МР4, связанных кластеров и ТФП. Использует базисные наборы, составленные из гауссиан *s*-, *p*-, *d*-, *f*-, *g*-, *h*- и *i*-типа. Программа платная.

MOPAC (<http://www.openmopac.net>). Комплекс программ, реализующих полуэмпирические методы с новым поколением параметров. Применяется для молекул в газовой фазе (до 15000 атомов), молекулярных систем с учетом окружения, идеальных кристаллов, полимеров и поверхностей. Рассчитывает широкий круг термодинамических и спектроскопических свойств. Программа бесплатная для преподавателей, студентов и исследователей.

NWChem (http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem_main.html). Комплекс программ для параллельных неэмпирических (HF, ROHF, МР2, MCSCF, RI, CCSD, CCSD(T), ТФП) расчетов молекул и кристаллов на многопроцессорных вычислительных системах. Использует также методы молекулярной механики и динамики и методы ММ/QM. Применим для расчетов широкого круга свойств основного и возбужденных электронных состояний биомолекул и наночастиц. Программа бесплатная.

ORCA (<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca>). Программный комплекс, ориентированный на расчеты спектроскопических свойств молекул с открытыми оболочками. Использует весь арсенал квантово-химических методов, от полуэмпирических до методов, максимально учитывающих корреляцию электронов и релятивистские эффекты. Программа бесплатная.

PRIRODA (Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк. Известия Академии наук. Сер. химическая, 2005, 54, 804). Программа предназначена для параллельных вычислений на многопроцессорных вычислительных системах методами ТФП с функционалом РВЕ. Использует специально разработанные базисные наборы. Значительное ускорение расчетов, по сравнению с программами GAUSSIAN и GAMESS, достигается посредством использования приближенного разложения электронной плотности по вспомогательному базису. Программа бесплатная.

QUANTUM ESPRESSO (<http://www.quantum-espresso.org>). Программный комплекс для расчета наноразмерных систем методами ТФП в ба-

зисе плоских волн с использованием псевдопотенциалов. Рассчитывает структурные, спектральные и термодинамические свойства наночастиц. Программа бесплатная.

SPARTAN (<http://www.wavefun.com>) — программа для моделирования методами молекулярной механики, неэмпирическими (ХФ, MP2, ТФП/ВЗLYP) и полуэмпирическими методами (MNDO, AM1, PM3) с различными моделями учета сольватационных эффектов. Встроенные базисы довольно ограничены. Рассчитываемые свойства: энтальпия, энтропия, свободная энергия, дипольные моменты. Программа платная.

TB-LMTO (<http://www.fkf.mpg.de/andersen>). Программа для расчета кристаллов методом Кона—Шэма в приближении сильной связи и базисе линейных МТ-орбиталей. Позволяет рассчитать атомную структуру и зонную структуру кристалла, распределение электронной плотности, электростатический потенциал, фоновый спектр кристалла, поверхность Ферми и функцию локализации электронов.

TURBOMOLE (<http://www.turbomole.com>). Программный комплекс ориентирован на расчеты основного и возбужденных электронных состояний больших газофазных систем методами ХФ, MP2, ТФП, молекулярной динамики и связанных кластеров. Программа платная.

VASP — Vienna Ab initio Simulation Package (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp>). Пакет программ, выполняющих неэмпирические квантово-химические расчеты периодических систем, содержащих до 4000 валентных электронов, методами молекулярной динамики. Используются псевдопотенциалы и базисный набор из плоских волн (до 100 плоских волн на атом). Программа платная.

Wien 2k (<http://www.wien2k.at>). Программный комплекс для расчета твердых тел полнопотенциальным методом Кона—Шэма в базисе линейных присоединенных плоских волн. Учитывает релятивистские эффекты. Позволяет рассчитать атомную структуру и зонную структуру кристалла, распределения электронной и спиновой плотностей, электронный и фоновый спектры кристалла, поверхность Ферми, рентгеновские структурные амплитуды и выполнить квантово-топологический анализ электронной плотности. Программа платная.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Andre J.-M., Dehalle J., Bredas J.-L.* Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers. Singapore: World Scientific, 1991. 378 p.
2. *Atkins P.W.* Molecular quantum mechanics. Oxford: Oxford University Press, 1983. 471 p.
3. *Balzani V., Credi A., Venturi M.* Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 494 p.
4. Chemical Hardness. Structure and Bonding / Eds. K.D. Sen, D.M.P. Mingos. Berlin: Springer, 1993. Vol. 80.
5. Computational Nanoscience: Do It Yourself! Lecture Notes / Eds. J. Grotendorst, S. Blügel, D. Marx. Forschungszentrum Jülich: NIC Series, 2006. Vol. 31. 522 p.
6. *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry. Theories and models. Chichester: John Wiley & Sons. 2002, 542 p.
7. *Dahl J.P.* Introduction to The Quantum World of Atoms and Molecules. World Scientific Publishing, Singapore, 2001. 455 p.
8. *Dovesi R., Civalleri B., Orlando R.* et al. Ab Initio Quantum Simulation in Solid State Chemistry. Reviews in Computational Chemistry / Eds. K.B. Lipkowitz, R. Larter, T.R. Cundari. New York: John Wiley & Sons, 2005. Vol. 21. Chapter 1.
9. *Dreizler R.M., Gross E.K.U.* Density Functional Theory. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 302 p.
10. *Drexler E.K.* Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation. New York: Chichester: John Wiley & Sons, 1992. 576 p.
11. Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method / Ed. H. Dreyse. Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 2000. 458 p.
12. Encyclopedia of Computational Chemistry / Eds. P.v.R. Schleyer, N.L. Allinger, T. Clark et al. Chichester: John Wiley and Sons, 1998.
13. *Engel T.* Quantum chemistry spectroscopy. San Francisco: Pearson Inc, 2006. 489 p.
14. *Eschrig H.* Optimized LCAO Methods and the Electronic Structure of Extended Systems. Berlin: Akademie-Verlag and Springer, 1988. 221 p.
15. *Eschrig H.* The Fundamentals of Density Functional Theory, 2nd ed. Leipzig: Edition am Gutenbergplatz, 2003. 226 p.
16. *Eyert V.* Augmented Spherical Wave Method: A Comprehensive Treatment. Lecture Notes in Physics. Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. Vol. 719. 340 p.
17. *Foresman J.B., Frisch J.M.* Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1993. 250 p.
18. Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology / Eds. M. Rieth, W. Schommers. American Scientific Publishers, 2006.
19. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer O. von R., Pople J.A.* Ab initio molecular orbital theory. New York: Wiley, 1986. 356 p.
20. *Hinchliffe A.* Modelling molecular structure. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. 336 p.
21. Hydrogen Bonding – New Insights / Ed. S. Grabowski. Dordrecht: Springer, 2006. 519 p.
22. *Jensen F.* Introduction to computational chemistry, 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons. 2007. 599 p.
23. *Koch W., Holthausen M.C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 2001. 293 p.

24. *Leach A.R.* Molecular modelling. Principle and applications. Essex: Pearson Education Ltd, 2001. 744 p.
25. *Levine I.N.* Quantum Chemistry. Boston: Allyn and Bacon, Inc., 2000. 751 p.
26. *Lin H., Truhlar D.G.* // Theor. Chem. Acc. 2007. Vol. 117(2) P. 185.
27. *Loucks T.L.* The Augmented Plane Wave Method. New York: Benjamin, 1967. 256 p.
28. *Parr R.G., Yang W.* Density Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press: Oxford, 1989. 333 p.
29. *Pearson R.G.* Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids. Weinheim: Wiley-VCH, 1997. 200 p.
30. *Popelier P.L.A.* Atoms in Molecules: an Introduction. London: Pearson H, 2000. 155 p.
31. Quantum-mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials. Lecture Notes Chem. / Ed. C. Pisani. Berlin: Springer. 1996. Vol. 67. 256 p.
32. *Reich S., Thomsen C., Maultzsch J.* Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 224 p.
33. *Stone J.* The Theory of Intermolecular Forces. Oxford: Clarendon Press, 1996. 275 p.
34. *Schlick T.* Molecular Modeling and Simulation – An Interdisciplinary Guide. New York: Springer, 2002. 634 p.
35. The Quantum Theory of Atoms in Molecules: From Solid State to DNA and Drug Design / Eds. C. Matta, R. Boyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 527 p.
36. *Tsirelson V.G., Ozerov R.P.* Electron Density and Bonding in Crystals. Bristol and Philadelphia: Inst. of Physics Publ., 1996. 517 p.
37. *Te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J.* at al. Chemistry with ADF // J. Comput. Chem. 2001. Vol. 22. P. 931.
38. *Vries de M.S., Hobza P.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 2007. Vol. 58, P. 585.
39. *Wolf E.L.* Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 174 p.
40. *Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.* Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989. 303 с.
41. *Андреевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. М.: Академия. 2005. 187 с.
42. *Арфкен Г.* Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. 712 с.
43. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999. 543 с.
44. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. В 2-х томах. М.: Мир, 1979.
45. *Бандура А.В., Эварестов Р.А.* Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений. СПб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 2004. 228 с.
46. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах – квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
47. *Берсукер И.Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 348 с.
48. *Венер М.В., Цирельсон В.Г.* Компьютерное моделирование супермолекулярных систем и наноструктур. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 119 с.
49. *Грибов Л.А., Муштаков С.П.* Квантовая химия. М.: Гардарики. 1999. 389 с.
50. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
51. *Заградник Р., Полак Р.* Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.
52. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1977. 472 с.
53. *Зегерс-Эйскенс Т., Эйскенс П., Денисов Г.* и др. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1984. 600 с.
54. *Ивановский А.Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 175 с.
55. *Ивановский А.Л., Гусев А.И., Швейкин Г.П.* Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов IIIб, IVб подгрупп. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 340 с.
56. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
57. *Мак-Вини Р., Сатклиф Б.* Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 382 с.

58. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела; 4-е изд. М.: Наука, 1978. 790 с.
59. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
60. Крекнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. М.: Атомиздат, 1978. 350 с.
61. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. 236 с.
62. Новаковская Ю.В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Общие основы квантовой механики и теории симметрии. Молекулярные системы. М.: УРСС, Ч. 1 — 2004. 102 с.
63. Новаковская Ю.В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Квантовые состояния молекул. М.: УРСС, Ч. 2 — 2004. 173 с.
64. Новаковская Ю.В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Полуклассическая теория взаимодействия молекул с излучением. М.: УРСС, Ч. 3 — 2004. 160 с.
65. Марелл Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь. М.: Мир, 1980. 386 с.
66. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наукова Думка, 1977. 251 с.
67. Местечкин М.М. Нестабильность уравнений Хартри—Фока и устойчивость молекул. Киев: Наукова Думка, 1986. 176 с.
68. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
69. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2006. 683 с.
70. Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 587 с.
71. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. 658 с.
72. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001. 518 с.
73. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 381 с.
74. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Серия «Синергетика: от прошлого к будущему». М.: КомКнига, 2005. 592 с.
75. Фёдоров А.С., Сорокин П.Б., Аврамов П.В., Овчинников С.Г. Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006.
76. Флайгер У. Строение и динамика молекул. В 2-х т. М.: Мир, 1982.
77. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 464 с.
78. Харрисон У. Теория твердого тела. М.: Мир, 1972. 616 с.
79. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М.: ИЛ, 1960. 271 с.
80. Хейне В., Козн М., Уэйр Д. Теория потенциала. М.: Мир, 1973. 560 с.
81. Хоффманн Р. Строение твердых тел и поверхностей — взгляд химика-теоретика. М.: Мир, 1990. 214 с.
82. Цирельсон В.Г. Химическая связь и тепловое движение атомов в кристаллах. М.: ВИНТИ, 1993. 262 с.
83. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф. Квантовая химия молекул. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 110 с.
84. Цирельсон В.Г. Химическая связь и межмолекулярные взаимодействия. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. 131 с.
85. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 1. Введение в атомную физику. Изд. 7-е. М.: Наука, 1984. 552 с.
86. Шпольский Э.В. Атомная физика. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. Изд. 5-е. М.: Наука, 1984. 438 с.
87. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 278 с.
88. Ястребов Л.И., Кацнельсон А.А. Основы одноэлектронной теории твердого тела. М.: Наука, 1981. 320 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аддитивность атомных свойств	233	Атомный объем	275, 418
Адиабатический потенциал	142	Атомный остов	197
Активное пространство орбиталей	161	Атомный силовой микроскоп	466
Анализ заселенностей орбиталей	259		
естественных	262	Барьер внутреннего вращения	146
по <i>Лёвдину</i>	261	Базисные функции	86, 187
по <i>Малликену</i>	261	гауссовы	190
Ансамбль молекул	45	корреляционно-согласованные	197
канонический	45	поляризационные	
Антисимметричные свойства много-		и диффузные	194, 195
электронной волновой функции	105	слейтеровские	96
Ароматические системы	224	Базис	187
Атом		минимальный	193
ван-дер-ваальсов радиус	362	расширенный	193
водорода	62	сбалансированный	195
валентное состояние	122	суперпозиционная ошибка	357
гамильтониан	62, 82	Бензол	
гелия	82	структура электронных доменов	
многоэлектронный	82	молекулы	319
поляризуемость	133	супрамолекулярный комплекс	351
радиальные волновые функции	73	энергия локализации	224
спектр	74	π -электронная система	224
электронная структура	121	Ближнепольная оптическая микро-	
электроотрицательность	131	скопия	473
энергетические уровни	72	<i>Борна—Оппенгеймера</i> приближение	141
Атом-атомное приближение	39, 362	<i>Бриллюэна</i> теорема	160
Атомные орбитали		<i>Бэкингема—Хилла</i> потенциал	41
гибридные	309		
графическое изображение	102, 103	Валентное приближение	411
квантовые числа	95	Валентное состояние атома	170
контрактированные (сжатые)	192	Валентный угол	31, 33
радиальные части	95	Валентные структуры в методе	
электронная заселенность	259	валентных схем	168
угловые части	96	<i>Вайберга—Майера</i> индекс порядка	
Атомные заряды		связи	261
по <i>Бейдеру</i>	278, 333	Вариационный принцип	84
по <i>Лёвдину</i>	261, 332	Вековое уравнение <i>см.</i> Уравнение	
по <i>Малликену</i>	261, 332	секулярное	
по <i>Хиршфельду</i>	269, 333	<i>Верле</i> алгоритм	47
разных классов	332	Взаимодействие	
Атомная система единиц измерения	107	ван-дер-ваальсово	40, 335
Атомные электронные оболочки		диполь—диполь	39, 360
валентные	122	диполь—квадруполь	39, 360
остовные	122	дисперсионное	41, 359
Атомные электронные конфигурации		заряд—диполь	39, 360
и термы	119	заряд—заряд	39, 360
Атомный бассейн	274	заряд—квадруполь	39, 360

- индукционное 359
 квадруполь—квадруполь 39, 360
 ковалентного типа 287, 291
 конфигурационное 158
 кулоновское 40
 межмолекулярное 351
 межэлектронное 94
 монополь—монополь 39
 невалентное 349
 промежуточного типа 291
 спин-орбитальное 122
 типа замкнутых оболочек 287, 291
 электростатическое 36
 Вибронное состояние 142, 329
 Вириал сил 30, 238
 Вириальный путь 278
 Внутренние координаты молекулы 33
 Водород
 атом 62
 гамильтониан 62
 атомные орбитали
 радиальные части 72
 угловые части 66
 узловые плоскости 67, 77
 молекула 169, 254
 уровни энергии 72, 75
 Водородная связь 367
 Волновое число 51, 398
 Волновой вектор 400
 Волновая функция
 атома 91, 106
 кристалла 399
 молекулы 141, 158, 164, 168
 молекулярной системы 351
 нормировка 54
 общие свойства 54
 одноэлектронная 91
 Хартри 91
 Волчок 23
 Гамильтона
 уравнение 25
 функция 25
 Гамильтониан
 атома 82
 возмущения 163
 кристалла с трансляционно-
 симметричной потенциальной
 энергией 400
 молекулы 140
 молекулярной системы 351
 нерелятивистский 140
 химический 358
 π -электронный 219
 Гармонический осциллятор 27
 Гауссов примитив 191
 Гейзенберга принцип неопределен-
 ности 52
 Гелия атом 82
 Геометрия молекул 33
 Геннепт-Майер—Скаляра приближение 212
 Гессиян см. Матрица Гессе
 Гибридизация орбиталей 307
 Гильбертово пространство
 функций 54
 Градиентное разложение плотности 177
 Граничные орбитали 460
 Граничные условия циклические 395
 Двухядерные молекулы
 гетероядерные 249, 256
 гомоядерные 248, 254
 Двухцентровые интегралы 212
 Дезоксирибонуклеиновая кислота 372
 Деконцентрация электронов 125, 286
 Детерминант
 секулярный (вековой) 28
 Слейтера 106
 Деформационная электронная плот-
 ность 264
 Диаграмма
 корреляционная 248
 молекулярная энергетическая 250
 Дипольный момент 201, 335
 Диссоциации энергия 156, 253, 256
 Длина связи 35, 200
 ДНК см. Дезоксирибонуклеиновая кислота
 Донорно-акцепторные комплексы 363
 Дырка Ферми 185, 302
 Естественные орбитальные заселен-
 ности 262
 Жесткий ротатор 67
 Запрещенная зона 402
 Заряды на атомах 261, 269, 278, 332, 333
 Заселенность перекрывания орби-
 талей 260
 Заряд атомного остова 212
 Зондовая туннельная микроскопия 466
 Зоны Бриллюэна 401
 Зонная структура твердых тел 400
 Изомеры
 вращательные 146
 конформационные 146
 структурные 145
 Индекс Вайберга—Майера порядка
 связи 261
 Индекс эффективной валентности
 атома 261
 Инерция
 главные моменты 23
 система главных осей 23
 Интегралы
 двухцентровые 212
 двухэлектронные 108, 149
 кулоновские 108, 149
 обменные 108, 149

одноцентровые	212	Критические точки в электронной	
одноэлектронные	108	плотности	272
остовные	211	клеточные	281
перекрывания	87, 244	связи	278
проникновения	212	циклические	281
резонансные	212	«ядерные»	274
Интерференция орбиталей	242	Купманса теорема	128
деструктивная	242		
конструктивная	242	Лагранжа	
Ионизация атомов	125	неопределенный множитель	87
		обобщенное уравнение	
Квадруполь	38	движения	24
Квадрупольный момент	38, 335	функция	24
Квантово-топологическая теория		Лагранжиан	272
молекулярной структуры	269	Лапласиан электронной плот-	
Квантовое число		ности	125, 272
главное	72	Лежандра полиномы	66
орбитальное	69	Леннарда—Джонса потенциал	41
магнитное	69	Лиганды	313
спиновое	105	Линейный вариационный метод	
Кинетическая энергия		Ритца	88
электронов	58	Локализация МО	307
ядер	58	модели	313
Кластерное приближение	421	по Бойзу	307
Ковалентная связь	254	по Эдмистону—Руденбергу	307
Колебания		Локализационный домен	315
нормальные	28		
нулевые	53, 150	Магнитно-силовая микроскопия	471
ядер	142	Матричные элементы	87
Коммутатор	56	Матрица	
Комплексы		Гессе	31
высокоспиновые	324	диагональная	56
низкоспиновые	324	единичная	56
октаэдрические	323	зарядов и порядков связей	152, 259
тетраэдрические	323	интегралов перекрывания	87
энергия стабилизации кристал-		тензора момента инерции мо-	
лическим полем	326	лекулы	23
ян-теллеровское искажение		унитарная	56
структуры	329	эрмитова	55
Конфигурация электронная	121, 250	Межатомная линия связи	278
Конфигурационное взаимодействие	163	Межэлектронное отталкивание	
Конформационный анализ	33, 146	энергия	92
Конформация молекулы	33, 146	Метод	
Конформер	33, 146	валентных схем	168
Концепция		вариационный	88
адиабатического связывания	180	КМ/ММ	384
сбалансированного базиса	195	Кона—Шэма	115, 172
Координаты		ограниченный	118, 174
внутренние молекулы	33	неограниченный (спин-	
нормальные	28	поляризованный)	118, 174
Корреляция		конфигурационного взаимо-	
Ферми см. Обменная корреляция		действия	158
электронов	157	линеаризованный присоеди-	
Кратность связи	252	ненных плоских волн	408
Кривизна электронной плотности	125, 286	линейный МТ-орбиталей	409
Кристаллы		Метрополиса	48
сингония	395	многоконфигурационный	
трансляционная симметрия	394	ССП	161
элементарная ячейка	394	линейный вариационный	
Кристаллический потенциал	399, 408	Ритца	88

МО ЛКАО	151	Молекула	
модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием	216	вращательное движение	22
молекулярных орбиталей	327	механическая модель	30
Монте-Карло	48	многоатомная	33
неопределенных множителей		момент инерции	22
<i>Лагранжа</i>	87	момент импульса	21
<i>Паризера—Парра—Попла</i>	220	поверхность потенциальной энергии	30
плоских волн	407	центр масс	20
преобразования масштаба волновой функции	90	Молекулярная структура	142, 146
присоединенных плоских волн	408	Молекулярные системы	350
полного пренебрежения дифференциальным перекрытием	211	Молекулярные орбитали	246
расширенный <i>Хюккеля</i>	225	классификация	246
самосогласованного поля	92, 154	локализованные	307
связанных кластеров	166	несвязывающие	244
супермолекулы	351	разрыхляющие	244
теории возмущений	163	связывающие	244, 256
<i>Хартри</i>	93	Молекулярный граф	278
<i>Хартри—Фока</i>		Мультиплетность	120, 251
неограниченный (по спине)	113, 150	Мультипольное разложение потенциала	38
ограниченный для открытых оболочек	115, 150	Мультипольные моменты	38
ограниченный (по спине)	113, 150	Нанонаука	439
<i>Хартри—Фока—Слейтера</i>	119	Наноразмерные системы	438
<i>Хюккеля</i>	220, 225	Нанотехнологии	439
частичного пренебрежения дифференциальным перекрыванием	215	Нанотрубки	451
Методы		<i>Нишimoto—Матага</i> приближение	214
зонной теории твердых тел	406	Нормальные колебания	28
молекулярной динамики	17, 47	частоты	28
молекулярной механики	17	Нормальные координаты	28
неэмпирические (<i>ab initio</i>)	187	Нормировка волновых функций	54
полуэмпирические	187	Обобщенное градиентное разложение плотности	177
теории функционала плотности	172	Обменная дырка см. Дырка <i>Ферми</i>	
Многэлектронные волновые функции	91, 104, 158	Обменная корреляция электронов	110
Многэлектронный атом	82	Обменно-корреляционная дырка	184
Многэлектронные системы		Оболочечная модель атома	122
симметрия	113	Одноэлектронная модель	91
спин	112	Одноэлектронные волновые функции	91
разделение π - и σ -электронов	219	<i>Оно—Клопмана</i> приближение	214
Модель		Оператор	
механическая молекулы	30	<i>Гамильтона</i> см. Гамильтониан	
кластерная	394, 424	квадрата углового момента	68
независимых частиц	91	кинетической энергии	58
одноэлектронная	90	коммутирующий	56
отталкивания электронных пар валентной оболочки	313	<i>Кона—Шэма</i>	117, 174
распределенных мультиполей	40	<i>Лапласа</i>	58
свободных электронов	398	линейный	55
силового поля	43	матричное представление	87
		одноэлектронный	91
		полной энергии	57
		потенциальной энергии	58
		самосопряженный	55
		собственные значения	55, 60
		собственная функция	55, 60
		спектр	56
		спинового момента	104
		углового момента	67

эффективный	174	<i>Лежандра</i> присоединенные	66
<i>Фока</i>	107	Полиэдр <i>Вороного</i>	333
Операторы		Полуэмпирические методы	16
коммутирующие	56	AM1/RM1	218, 219
физических величин	57	CNDO	221
эрмитовы	55	INDO	215
Опорный электрон	111	MNDO	216
Орбитали		PM3/PM5	218, 219
атомные	91	Поправка на нулевые колебания	151
внутренние	254	Порядок связи	
гауссового типа	190	квантово-топологический	283
гибридные	122	<i>Льюиса—Полинга</i>	282
групповые	328	<i>Чиословски—Миксона</i>	282
естественные	262	Постоянная	
канонические	110, 305	экранирования ядра	96
<i>Кона—Шэма</i>	118, 173	<i>Ридберга</i>	77
кристаллические	399	Потенциал	
локализованные	307	<i>Бэкингема—Хилла</i>	41
молекулярные в форме ЛКАО	151	гармонический	27
нормированные	95	ионизации	77, 128
перекрывание	209, 244	кулоновский	40
правило непересечения	248	<i>Ленарда-Джонса</i>	41
симметризованные	305	<i>Морса</i>	35
симметрия	247	МТ	408
слейтеровского типа	96, 189	одноэлектронный	174
δ	247	сферически-симметричный	95
π	247	электростатический	36, 338
σ	247	Правила	
Орбитальное приближение	91	<i>Слейтера</i>	98
Орбитальный заряд	260	<i>Хунда</i>	119, 121
Ортогонализация орбиталей	209	Правило	
Осциллятор гармонический линейный	27	18 электронов	328
Параметр эллиптичности связи	284	непересечения Вигнера—Ней-	
<i>Паризера—Парра</i> приближение	220	мана	248
<i>Парризера—Парра—Поппа</i> метод	220	<i>Хюккеля</i>	224
Парная функция плотности	111, 315	Преобразование	
Паули принцип	104	масштаба	90
Перекрывания интегралы	244	унитарное	56
Перенос заряда	364	Приближение	
Периодическая система элементов	120	<i>Борна—Оппенгеймера</i>	15, 141
Плоские волны	407	<i>Гепперта—Майера—Скаляра</i>	212
ортогонализированные плоские		локализации орбиталей	307
волны	408	локальной плотности	175
присоединенные плоские		локальной спиновой плотности	175
волны	408	МО ЛКАО	151
Плотности электронной энергии		независимых частиц	15, 91
кинетической	271	<i>Нишимото—Матага</i>	214
полной	272	нулевого дифференциального	
потенциальной	272	перекрывания	209
Плотность кинетической энергии		однодетерминантное	107
<i>Паули</i>	317	орбитальное	91
Поверхность		<i>Оно—Клоппмана</i>	214
потенциальной энергии	31	парной аддитивности	362
<i>Ферми</i>	404	<i>Паризера—Парра—Поппа</i>	220
Полиены		<i>Рассела—Саундерса</i>	121
линейные	431	сильного поля	324
энергия π -орбиталей	432	сильной связи	407
Полиномы		слабого поля	324
<i>Лагерра</i> обобщенные	71	слабой связи	407
		центрального поля	95

π-электронное	219, 220	Скобка Пуассона	26
CISD	160	квантовая	61
NBO	262	<i>Слейтера</i>	
Принцип		орбитали	96, 189
<i>aufbau</i>	120	правила	98
вариационный	84	Соединения	
жестких и мягких оснований	133	экзоэдральные	448
максимального перекрывания		эндоэдральные	448
орбиталей	310	Соотношение <i>де Бройля</i>	51
минимальной поляризуе-		Соотношение Пуанкаре—Хопфа	281
мости	133	Состояние квантовой системы	
неопределенности Гейзенберга	52	возбужденное	75, 85
<i>Паули</i>	104	вырожденное	75
соответствия	56	мультиплетность	120
стационарного действия		основное	75, 85
<i>Швингера</i>	270	принцип суперпозиции	54
суперпозиции состояний	54	синглетное	106
тождественности одинаковых		смешанное	62
частиц	62	стационарное	59
Промолекула	40, 265, 269	степень вырождения	75, 121
Поверхность нулевого потока		триплетное	106
градиента электронной плот-		чистое	60
ности	274, 276	Спектрохимический ряд лигандов	323
Позиционно-контролируемый нано-		Спин электрона	104
механосинтез	462	спиновая плотность	175, 225
Поле вектора градиента электронной		Спин-орбиталь	104
плотности	276, 280	виртуальная	109, 150
Поляризуемость атома	133	занятая	109
Поправка на нулевые колебания	151	молекулярная	148
Псевдоатом	274	Сродство к электрону	129
Псевдопотенциал	197, 411	Статистическая	
		функция распределения	45
Радиальные моменты атома	79	сумма	46
Радиальная функция распреде-		Степень ионности связи	291
ления	78	Стекинг-взаимодействия	351
Радиус Бора	72	Суперпозиционная ошибка базиса	357
Радиусы ван-дер-ваальсовы	362	Сферические гармоники	67
Размерная согласованность базиса	161	Схема LC-связи см. Приближение	
Решетки Бравэ	395	Рассела—Саундерса	121
Ротамеры	146		
		Теория возмущений	
Самосогласованное поле	94	<i>Мёллера—Плессета</i>	165
Свободная валентность	261	<i>Рэля—Шредингера</i>	358
Связанные атомы		Теория функционала плот-	
определение	291	ности	116, 146
Связевый путь см. Межатомная линия		кристаллического поля	320
связи		поля лигандов	327
Связывающие области молекулы		Теорема	
с точки зрения сил	293	<i>Блоха</i>	399
Сила		<i>Бриллюэна</i>	160
<i>Ван-дер-Ваальса</i>	40, 349	вириала	30, 79, 90, 237
внешняя	20	локальная форма	272
внутренняя	20	<i>Гельмана—Фейнмана</i>	236
<i>Гельмана—Фейнмана</i>	236, 293	<i>Ирншоу</i>	44, 236
<i>Лондона</i>	41	<i>Купманса</i>	128
<i>Эренфеста</i>	237	<i>Хээнберга—Кона</i>	116
Силовые постоянные	34	<i>Эренфеста</i>	61, 237
Симметрия молекулярных орби-		Термодинамические функции моле-	
талей	446	кулярных систем	50
Сканирующая зондовая микро-		Терм	121, 251
скопия	465		

Углеродные нанотрубки	451	<i>Хартри—Фока</i>	
Угловой момент		оператор	107
вектор	21	матричные элементы	210
оператор	67	метод	107, 148
полный	22	Хартри-фоковский предел	154
Узловые		Хемоинформатика	227
плоскости	67, 77	Химическая жесткость абсолютная	132
поверхности	67, 77	Хиральность	451
Уравнение		<i>Хунда</i> правило	119, 121
на собственные значения		Химическая связь	
(характеристическое)	60	ионная	257
одноэлектронное	93, 148	ковалентная	254
секулярное	28, 88	описание	233
<i>Шредингера</i>	58, 59	силовой подход	235
Уравнения		энергетический	
<i>Кона—Шэма</i>	115, 174	подход	235
<i>Хартри—Фока</i>	107, 148	ординарная	254
<i>Хартри—Фока—Рутана</i>	152	типы	233
<i>Хюккеля</i>	222		
Уровень <i>Ферми</i>	403	Центр масс молекулы	20
Уровни тонкой структуры	122		
Условие <i>Като</i>	78	Числа заполнения орби- талей	162, 211, 260
Фазовое пространство	45	<i>Шредингера</i> уравнение	
<i>Ферми</i> дырка	111, 302	зависящее от времени	58
<i>Фока</i> оператор	107	независящее от времени	59
Формула <i>Лондона</i>	361	приближенное решение	89
Фуллерены	443	стационарное	59
Фуллерит	444		
Функции		Электронная заселенность орби- тали	211, 260
диффузные	195	Электронная конфигурация	
локализации электронов	317	атома	119
ортогональные	54	молекулы	250
ортонормируемые	54	Электронная пара	
спиновые	104	Электронная плотность	115
Функционал		деформационная	264
гибридный	182	стандартная	266
корреляционный	176	Электронное распределение в моле- кулах	264
обменно-корреляционный	174	Электронное строение квантовой точки GaAs	455
обменный	176	Электронные конфигурации пере- ходных элементов	121
Функция		Электронный газ	
<i>Блоха</i>	399	неоднородный	175
волновая	54	однородный	175
гамильтонова	25	Электронный химический потен- циал I31	
гауссова	190	Электроотрицательность абсо- лютная	132
двухэлектронная плотности	111	Электросиловая микроскопия	473
локализованная	307	Электростатический потенциал мо- лекулы	339
одночастичная	91	Эллиптичность связи	284
одноэлектронная	91	Экситон	455
плотности парная	111, 315	Энергетическая щель	399
присоединенная <i>Лежандра</i>	66		
распределения радиальная	78		
собственная (характеристи- ческая)	55		
угловая (сферическая гармо- ника)	66		
электронной плотности	115		
π -электронная волновая	220		

Энергетические уровни	400	распределение в молекуле	297
Энергия		связи	135
барьеров внутреннего вращения	146, 207	стабилизации кристаллическим полем	326
делокализации	224	<i>Ферми</i>	403
дисперсионная	359	Эргодическая гипотеза	47
диссоциации	252	Эффект	
кинетическая		<i>Зеемана</i>	122
электронов	58	<i>Пашена</i>	122
ядер	58	<i>Штарка</i>	122
корреляционная	157	<i>Яна—Теллера</i>	330
межмолекулярных взаимодействий	356, 358	Эффективный заряд ядра	84, 96
нулевых колебаний	151	Ян-теллеровское искажение структуры	330
потенциальная		<i>F</i> -центры	421
электронов	58		
ядер	58		

Рис. 1.12. Структурная модель вируса-сателлита табачной мозаики, полученная методом молекулярной динамики. Белковые молекулы оболочки показаны зеленым цветом. Часть оболочки удалена, чтобы продемонстрировать внутреннее строение вируса, в частности, фрагмент РНК-остова вируса. Молекулы РНК показаны красным цветом, одиночные и двойные витые молекулярные цепочки — фрагменты остова РНК — синим и оранжевым, соответственно; молекулы оснований — коричневым. Желтыми точками изображены ионы магния, а пурпурными — хлора; они были включены в расчет, чтобы нейтрализовать отрицательный заряд РНК и положительный заряд оболочки. Воспроизводится из [1.4] с разрешения. Copyright 2006 Elsevier

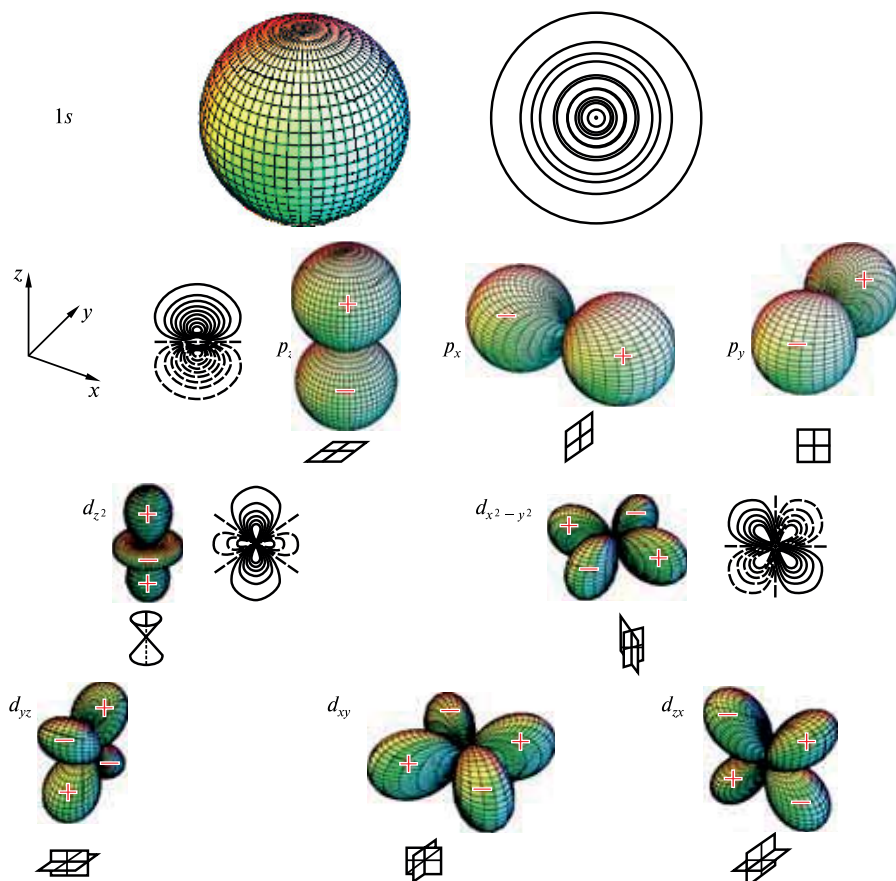
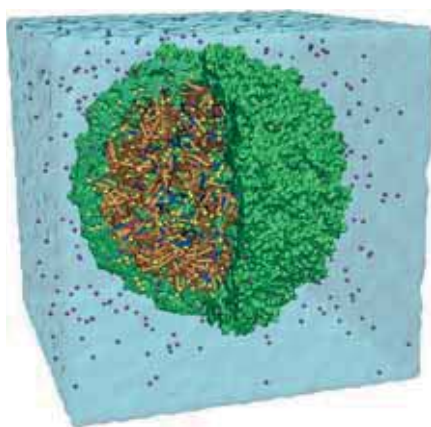






























Рис. 2.6. Квази-трехмерные полярные диаграммы некоторых угловых функций. Рядом с изображениями функций показаны узловые поверхности

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$l = 0$ $m = 0$					
$l = 1$ $m = 0$					
$l = 1$ $m = 1$					
$l = 2$ $m = 0$					
$l = 2$ $m = 1$					
$l = 2$ $m = 2$					
$l = 3$ $m = 0$					
$l = 3$ $m = 1$					
$l = 3$ $m = 2$					








	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
$l = 3$ $m = 3$					
$l = 4$ $m = 0$					
$l = 4$ $m = 1$					
$l = 4$ $m = 2$					
$l = 4$ $m = 3$					
$l = 4$ $m = 4$					

Рис. 2.7. Атомные орбитали с $n \leq 5$. Части орбиталей, имеющие разные знаки, изображены разным цветом. АО s -типа с $n > 2$ рассечены пополам, чтобы продемонстрировать узловую структуру функции. Для каждого значения $|m|$ из набора АО с $\pm m$ показана только одна функция. Воспроизводится с разрешения (<http://orbitals.com>; copyright 1998–2001 by D. Manthey)

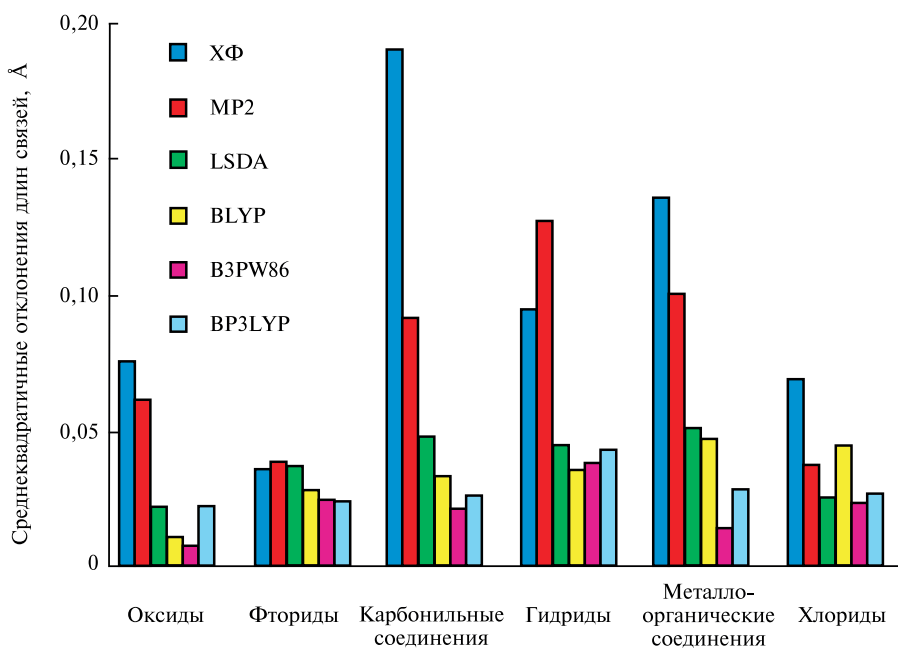


Рис. 3.13. Среднеквадратичные отклонения от экспериментальных значений длин связей металл–лиганд для разных классов соединений, полученные различными расчетными методами. Воспроизводится с разрешения (источник — <http://www.cfs.dl.ac.uk/applications/tm/tm.shtml>)

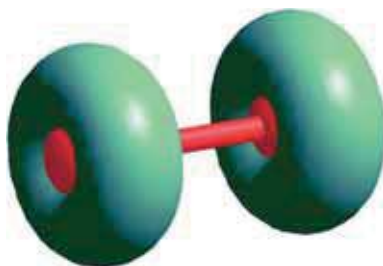


Рис. 3.22. Распределение спиновой плотности в молекуле кислорода, рассчитанное методом INDO; значение функции в каждой точке на изображенной поверхности равно 0,05 ат. ед.

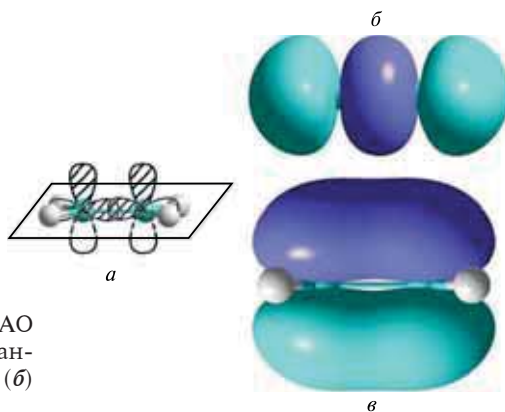


Рис. 3.23. Взаимодействие σ - и π -АО в молекуле этилена (а) и пространственное распределение σ -МО (б) и π -МО (в)

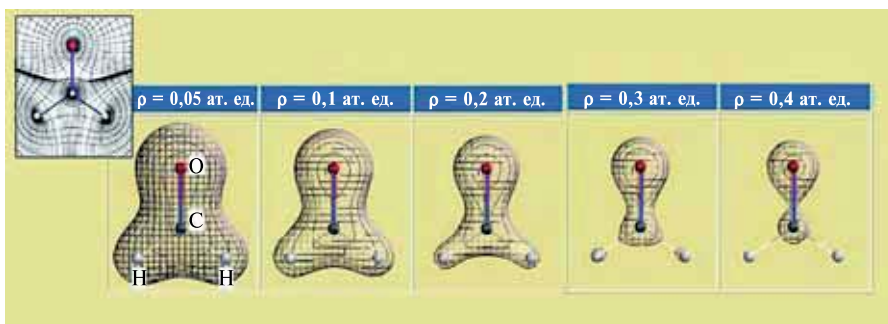


Рис. 4.28. Поверхности, отвечающие различным значениям ЭП в формальде-
гиде и выявляющие аккумуляцию электронов на линиях связи (ис-
точник — <http://academic.reed.edu/chemistry/ROCO/>). В верхнем углу
слева показано градиентное поле электронной плотности этой мо-
лекулы

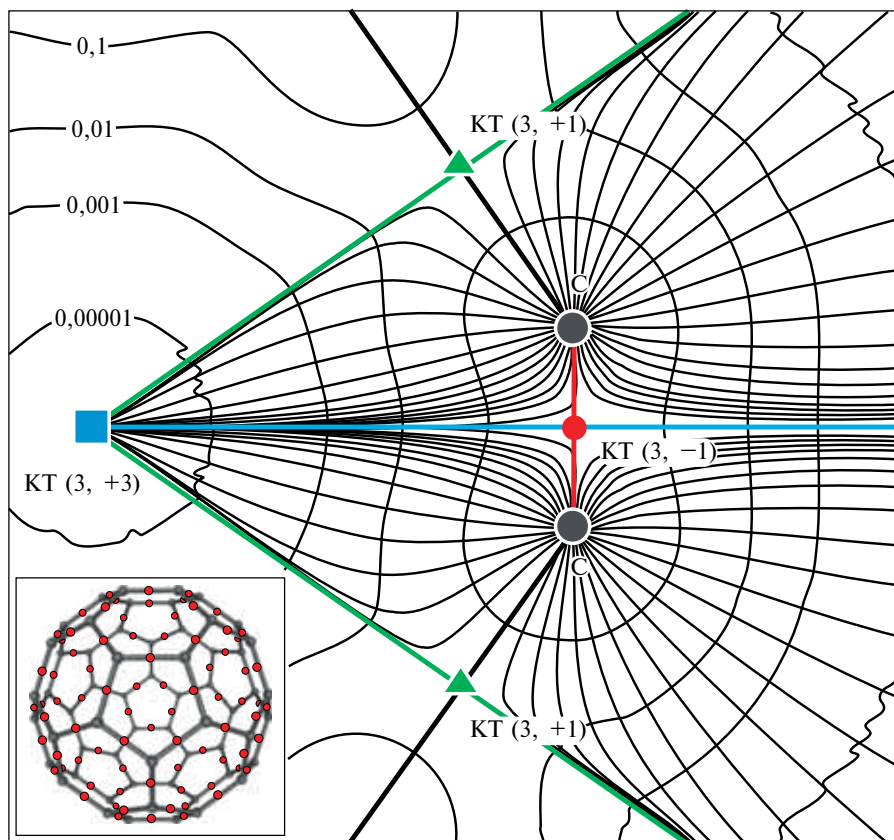
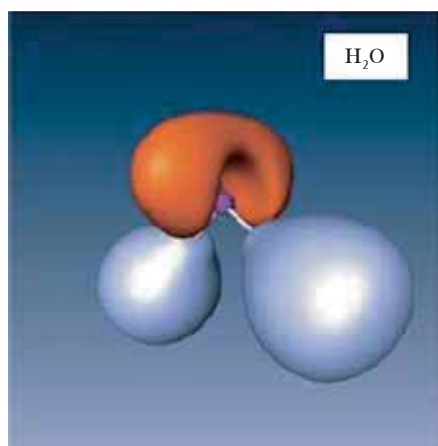
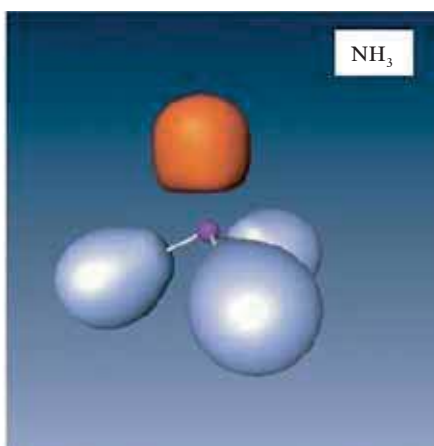


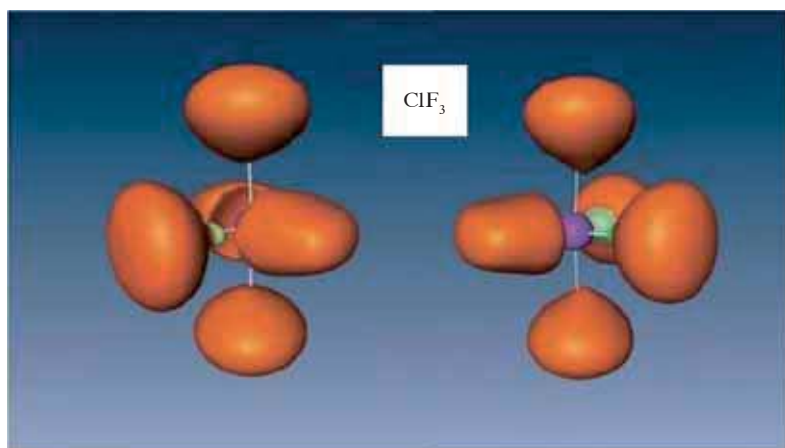
Рис. 4.30. Градиентное поле электронной плотности молекулы фуллерена C_{60} .
Воспроизводится из [4.22] с разрешения John Wiley Sons, Inc.



a



б



в

Рис. 4.48. Исоповерхности функции локализации электронов для молекул H_2O (*a*), NH_3 (*б*) и CF_3 (*в*, молекула показана в двух ракурсах), выявляющие домены в ФЛЭ, соответствующие модели ОЭПВО. Остовные локализационные домены показаны фиолетовым цветом, моносинатические домены неподеленных пар — красным, моносинатические домены связей C—H — голубым, дисинаптические домены связей — зеленым. Воспроизводится из [4.49] с разрешения John Wiley&Sons, Inc.

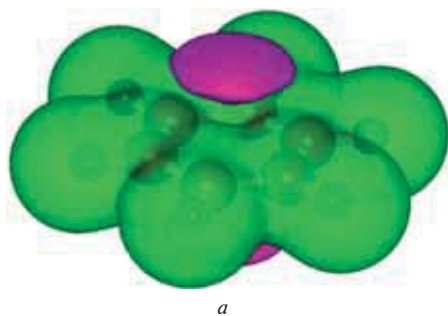
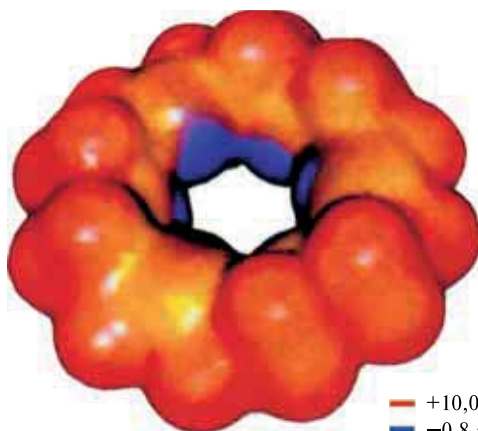
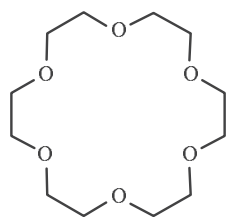
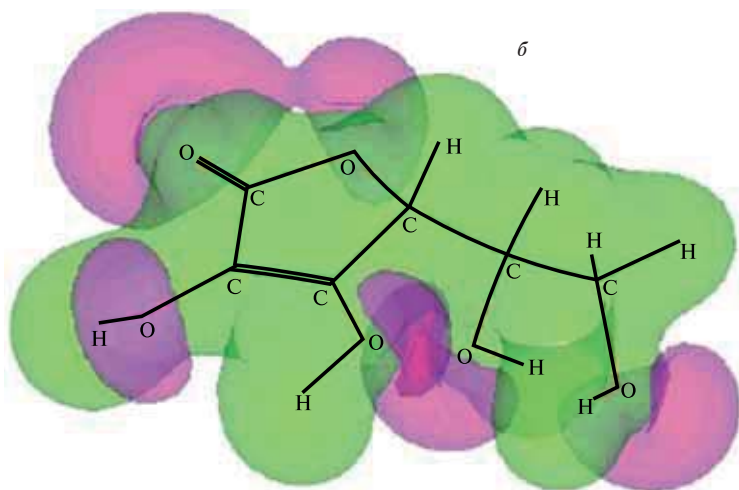


Рис. 4.60. Распределение электростатического потенциала в молекулах бензола (а) и в одной из конформаций аскорбиновой кислоты (б). Зеленым цветом показаны поверхности, охватывающие область положительного МЭП, фиолетовым — отрицательного



+10,0 ат. ед.
-0,8 ат. ед.

Рис. 4.61. Молекулярный электростатический потенциал 18-краун-6. Показано распределение МЭП на поверхности электронной плотности $\rho = 0,003$ ат. ед. [4.71]

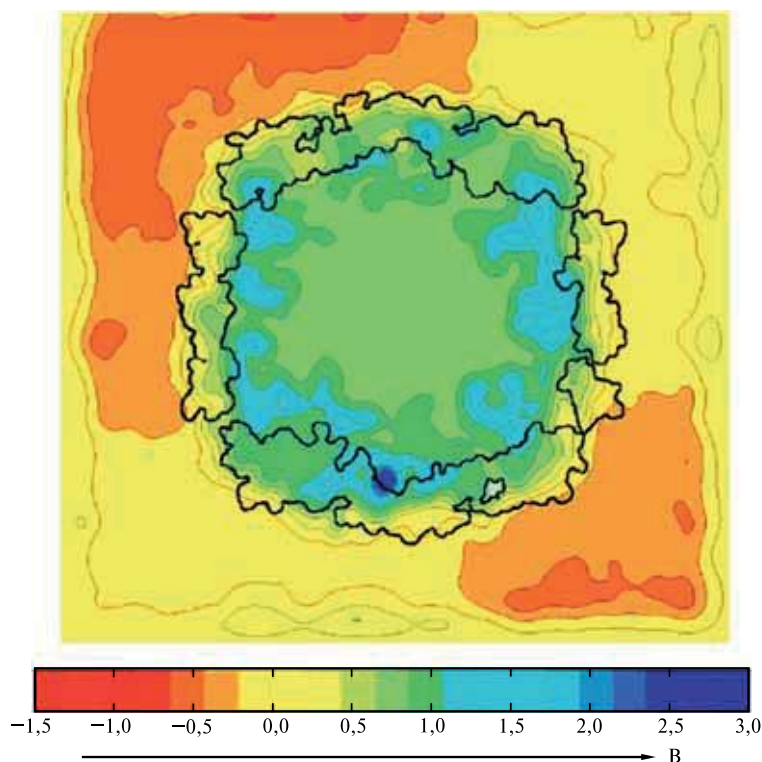


Рис. 4.63. Распределение электростатического потенциала в сечении, проходящем через внутреннюю часть вируса вируса-сателлита табачной мозаики, белковая оболочка которого показана черными линиями. Воспроизводится из [4.73] с разрешения. Copyright 2006 Elsevier

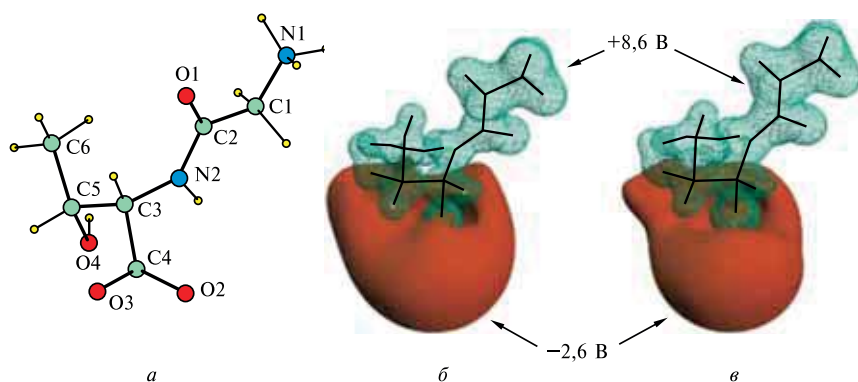
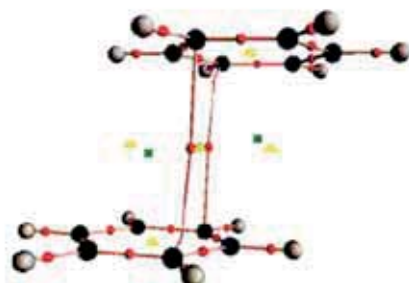


Рис. 4.64. Структура молекулы глицин-*L*-треонина $C_6H_{12}N_2O_4$ (а) и распределение электростатического потенциала в ней, вычисленное методом ХФ/6-311++G(3df, 3pd), (б) и восстановленное из данных рентгенодифракционного эксперимента при 100 К на монокристалле дигидрата глицин-*L*-треонина (в). Воспроизводится с разрешения из [4.74]. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA



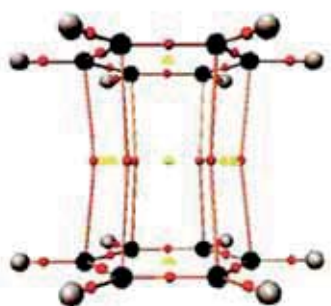
$$E_{\text{вз}} = -2,492 \text{ ккал/моль}$$

a



$$E_{\text{вз}} = -2,513 \text{ ккал/моль}$$

б



$$E_{\text{вз}} = -1,564 \text{ ккал/моль}$$

в

Рис. 5.2. Линии связи в Т-образном (*a*) параллельно-смещенном (*б*) и сэндвичеобразном (*в*) димерах бензола (воспроизводится с разрешения из [5.16]. Copyright 2005 Springer Netherlands). Энергии взаимодействия молекул $E_{\text{вз}}$ вычислены методом CCSD(T)/(aug-cc-pVTZ для атомов С и cc-pVTZ для атомов Н) и скорректированы на суперпозиционную ошибку базиса [5.17]

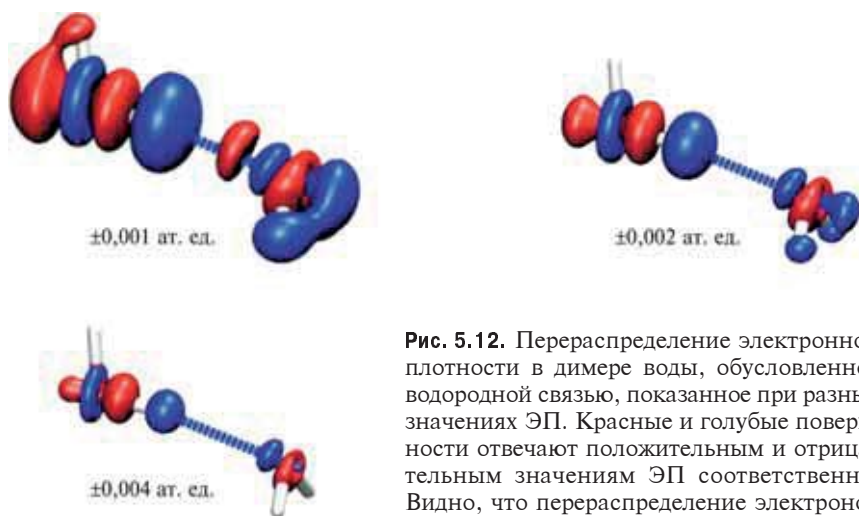


Рис. 5.12. Перераспределение электронной плотности в димере воды, обусловленное водородной связью, показанное при разных значениях ЭП. Красные и голубые поверхности отвечают положительным и отрицательным значениям ЭП соответственно. Видно, что перераспределение электронов при образовании водородной связи происходит внутри отдельных молекул. Воспроизводится с разрешения из [5.41]. Copyright 2002 М.А. Spackman

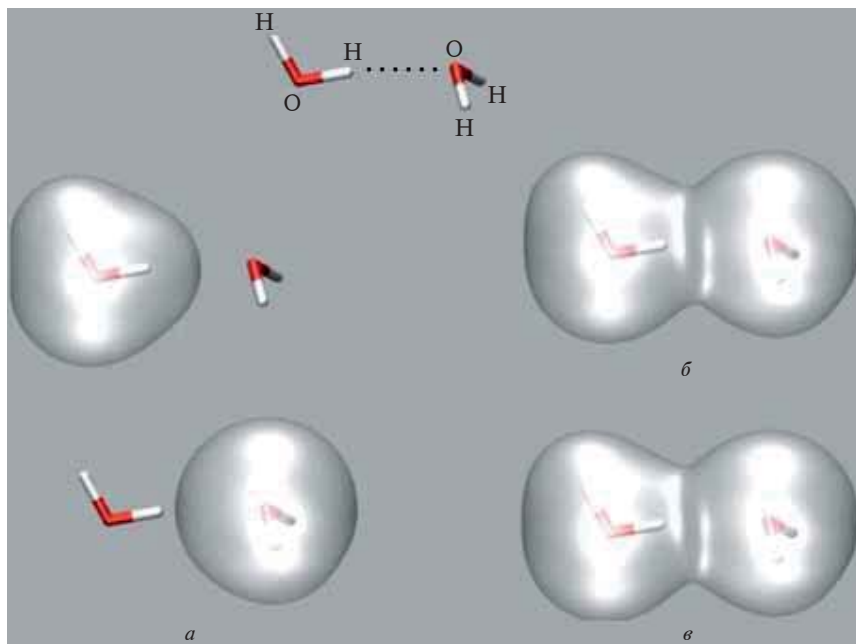


Рис. 5.13. Электронные плотности отдельных молекул при геометрии, которую они имеют в димере воды (*a*), их суперпозиция (*б*) и электронная плотность в молекулярном димере (*в*). Изображенные изоповерхности отвечают значениям электронной плотности 0,002 ат. ед. Воспроизводится с разрешения из [5.41]. Copyright 2002 М.А. Spackman

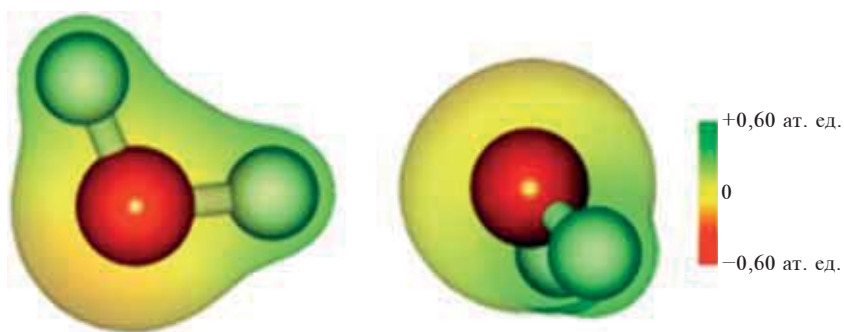


Рис. 5.14. Электростатический потенциал в димере воды, рассчитанный на поверхности, соответствующей электронной плотности 0,05 ат. ед.

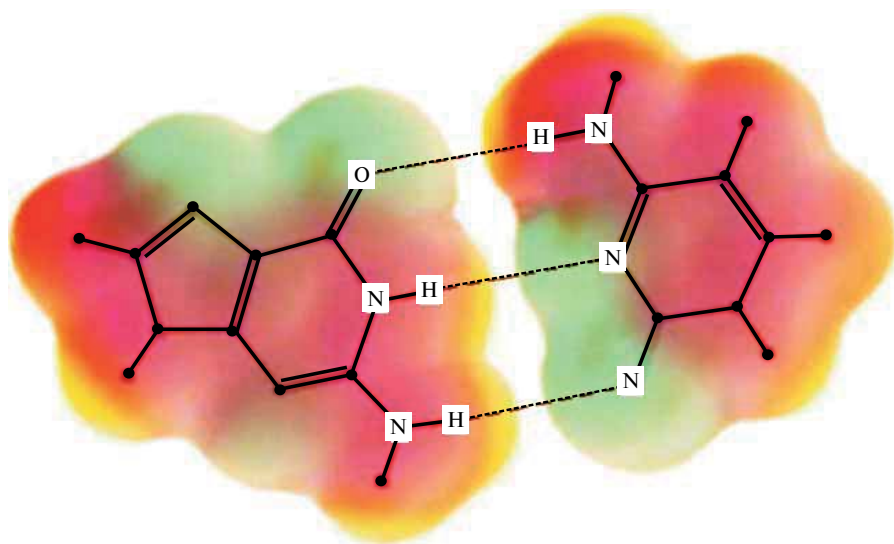


Рис. 5.18. Распределение электростатического потенциала в комплексе гуанин—цитозин. Молекулы несколько удалены друг от друга вдоль водородных связей, чтобы показать, что ковалентные связи N—H создают локальные области положительного ЭСП возле атомов водорода (окрашены в желтый цвет), тогда как у атомов O и N имеются отрицательные области ЭСП, направленные к атомам водорода соседней молекулы

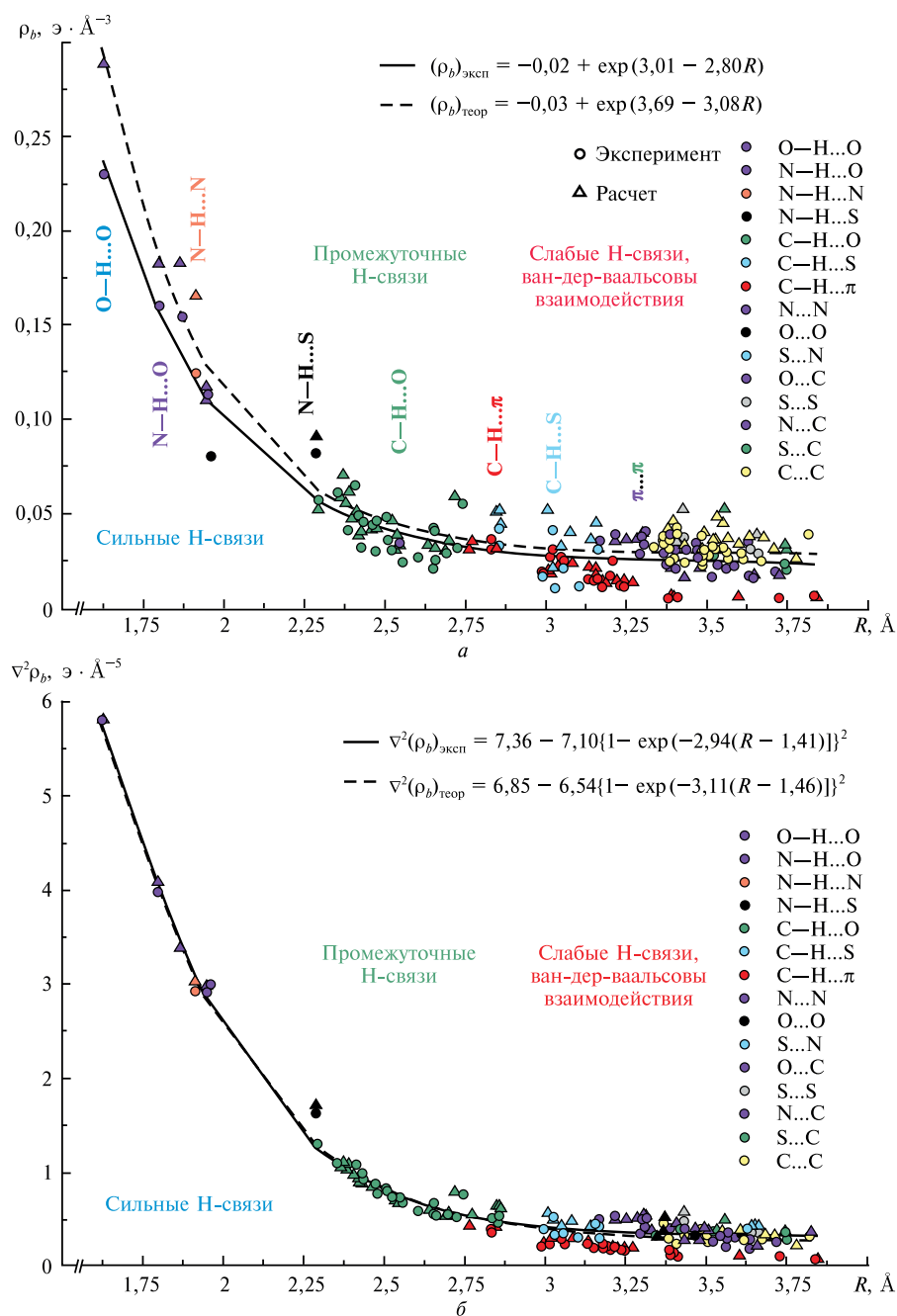


Рис. 5.22. Зависимости электронной плотности (а) и лапласиана электронной плотности (б) в критической точке связи Н...Y ρ_b от длин водородной связи и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, установленные по теоретической и экспериментальной ЭП для молекулярных кристаллов, построенных из ароматических молекул. Воспроизводится с разрешения The Royal Society of Chemistry из [5.62]

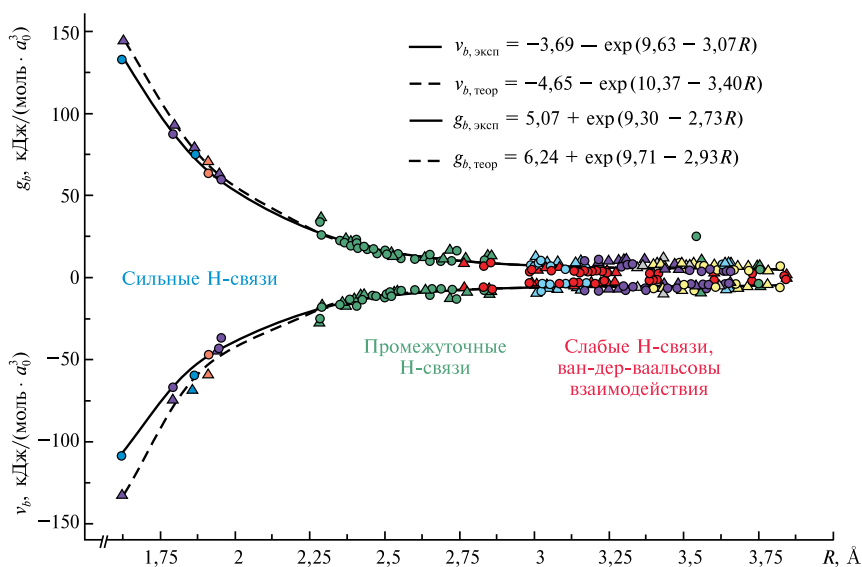


Рис. 5.23. Корреляции между плотностью кинетической энергии g_b и плотностью потенциальной энергии v_b в критических точках водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий и их длинами, установленные по теоретической и экспериментальной ЭП для молекулярных кристаллов, построенных из ароматических молекул; a_0 — радиус Бора. Воспроизводится с разрешения The Royal Society of Chemistry из [5.62]

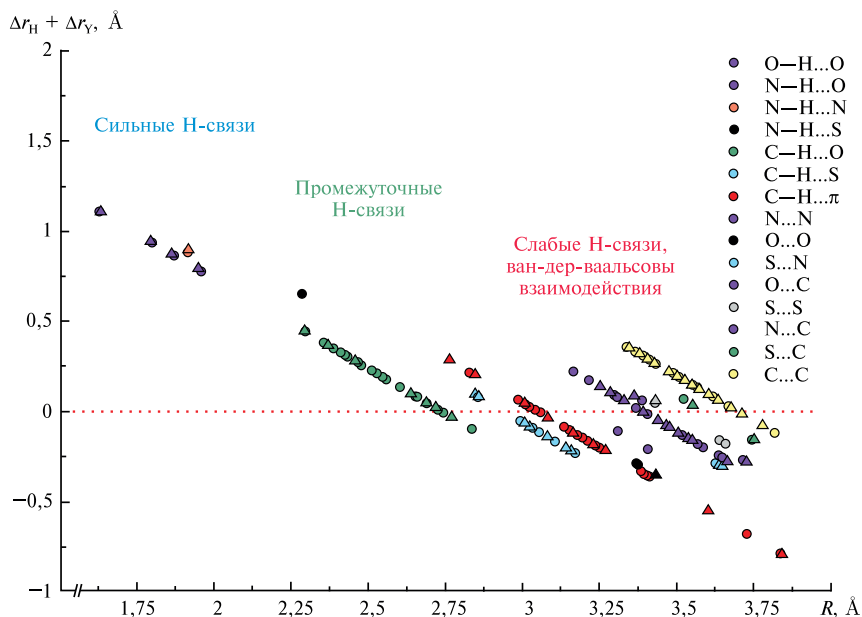


Рис. 5.24. Зависимость индекса $(\Delta r_N + \Delta r_Y)$ от расстояния для водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Воспроизводится с разрешения The Royal Society of Chemistry из [5.62]

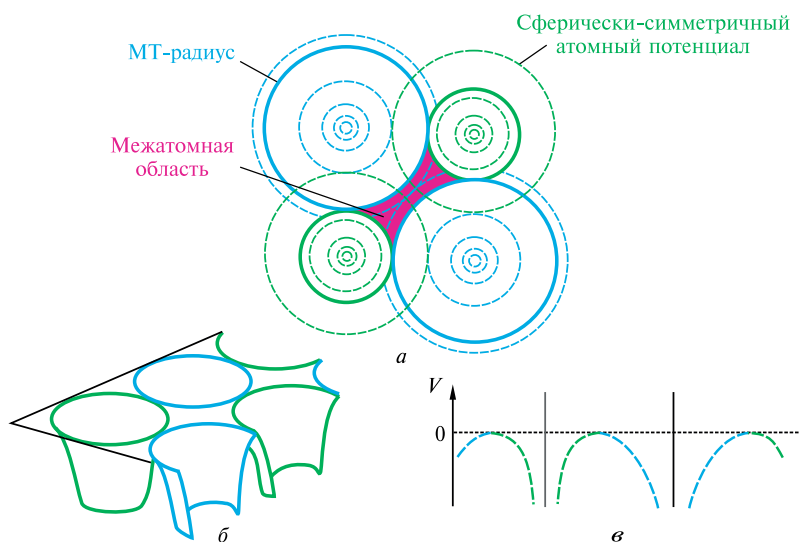


Рис. 6.15. Иллюстрация к построению МТ-потенциала в кристалле:

a — разбиение кристаллического пространства на сферические области, охватывающие атомные остовы, и интерстициальные области между ними; *б* — трехмерное изображение МТ-потенциала; *в* — вид МТ-потенциала вдоль касающихся атомных сфер

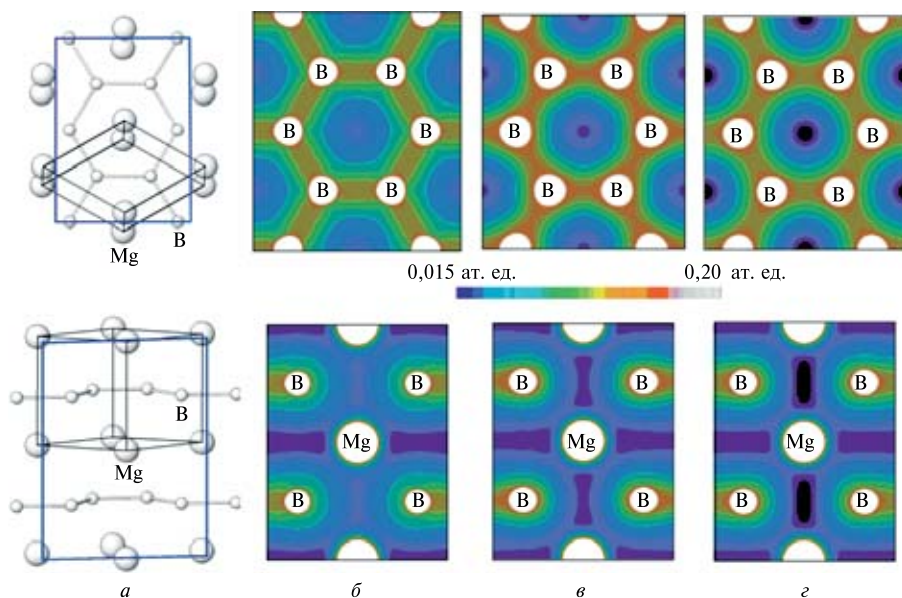


Рис. 6.22. Структура кристалла MgB_2 (*a*) с указанными на ней плоскостями сечений и распределение электронной плотности в этих сечениях, измеренное экспериментально (*б*) и вычисленное теоретически методами TB-LMTO (*в*) и FPLO (*г*) [6.54]

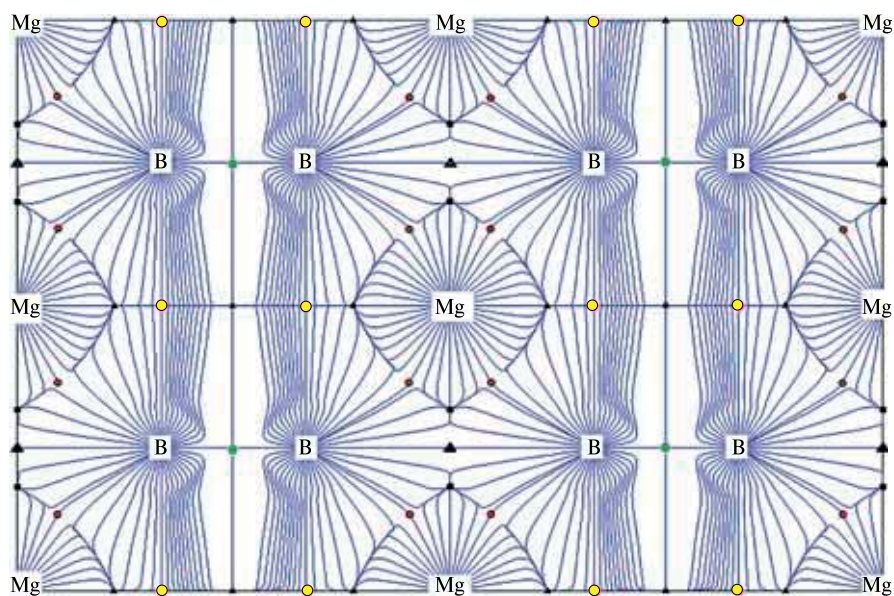


Рис. 6.24. Поле вектора градиента электронной плотности в MgB_2 . Зеленые точки отвечают критическим точкам связей В—В в слоях, желтые — связям В—В между слоями, красные — связям Mg—В. Кольцевые критические точки показаны треугольниками, клеточные — квадратами

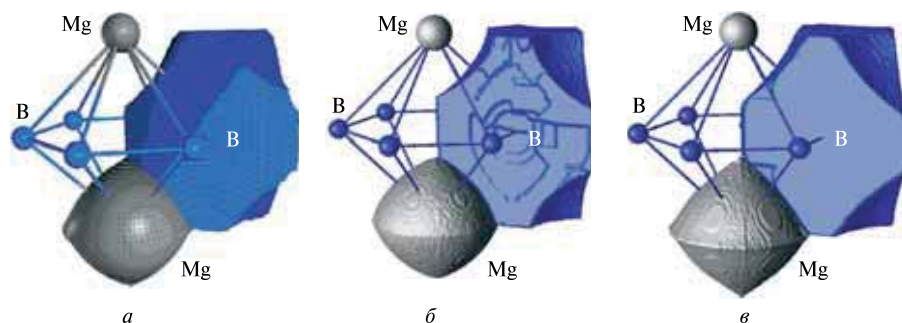


Рис. 6.25. Атомные бассейны в кристалле MgB_2 , ограниченные поверхностями нулевого потока вектора градиента электронной плотности:
a — рентгенодифракционный эксперимент, *б* — расчет ТВ-LMTO, *в* — расчет FPLO [6.54]

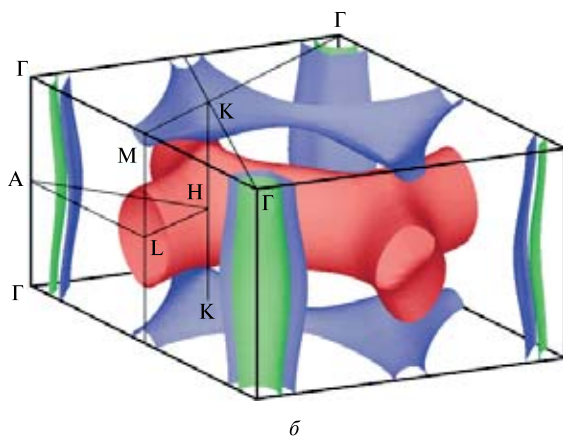
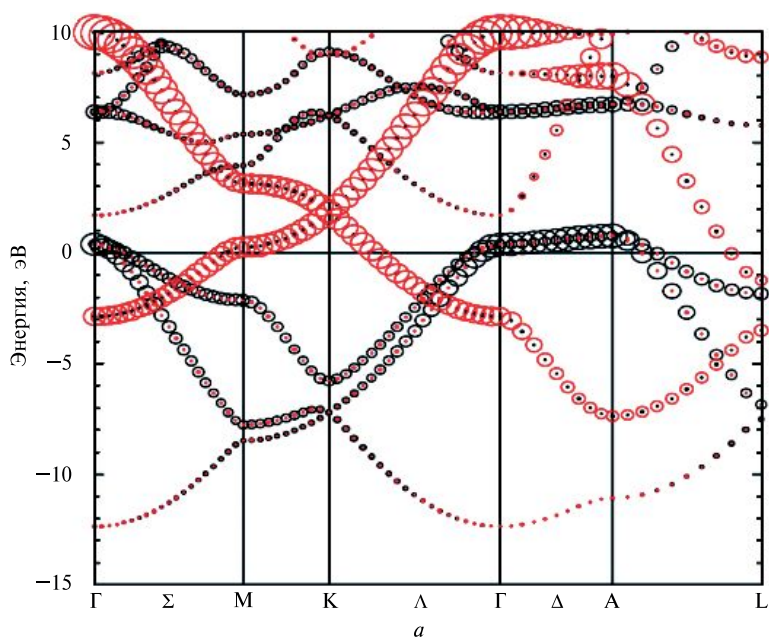


Рис. 6.26. Расчет MgB_2 методом LAPW:

a — зонная структура (показаны лишь вклады p -орбиталей атомов В, так как остальные составляющие вблизи поверхности Ферми очень малы; размеры красных кружков пропорциональны вкладам p_z -орбиталей, а черных — p_x и p_y -орбиталей атомов В); *б* — поверхности Ферми: зеленые и синие цилиндры образованы σ -полосами, трубчатые голубые и красные — π -полосами. Воспроизводится с разрешения из [6.48]. Copyright 2001 American Physical Society

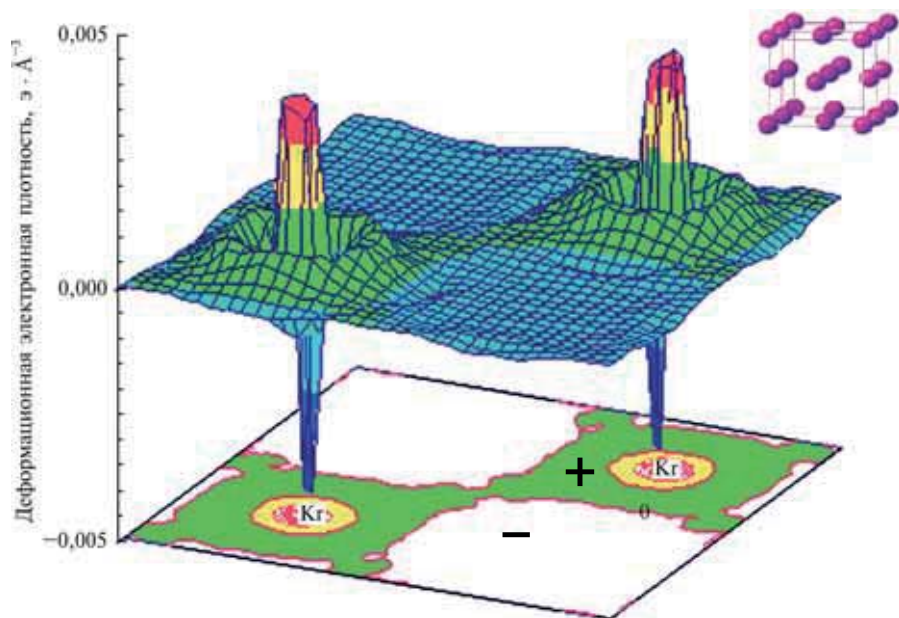


Рис. 6.29. Деформационная электронная плотность в кристалле криптона. Зеленым цветом выделен мостик ЭП между двумя атомами Kr, лежащими в базисной плоскости ГЦК-ячейки, которая показана в верхней части рисунка. Воспроизводится с разрешения из [6.64]. Copyright 1999 American Chemical Society

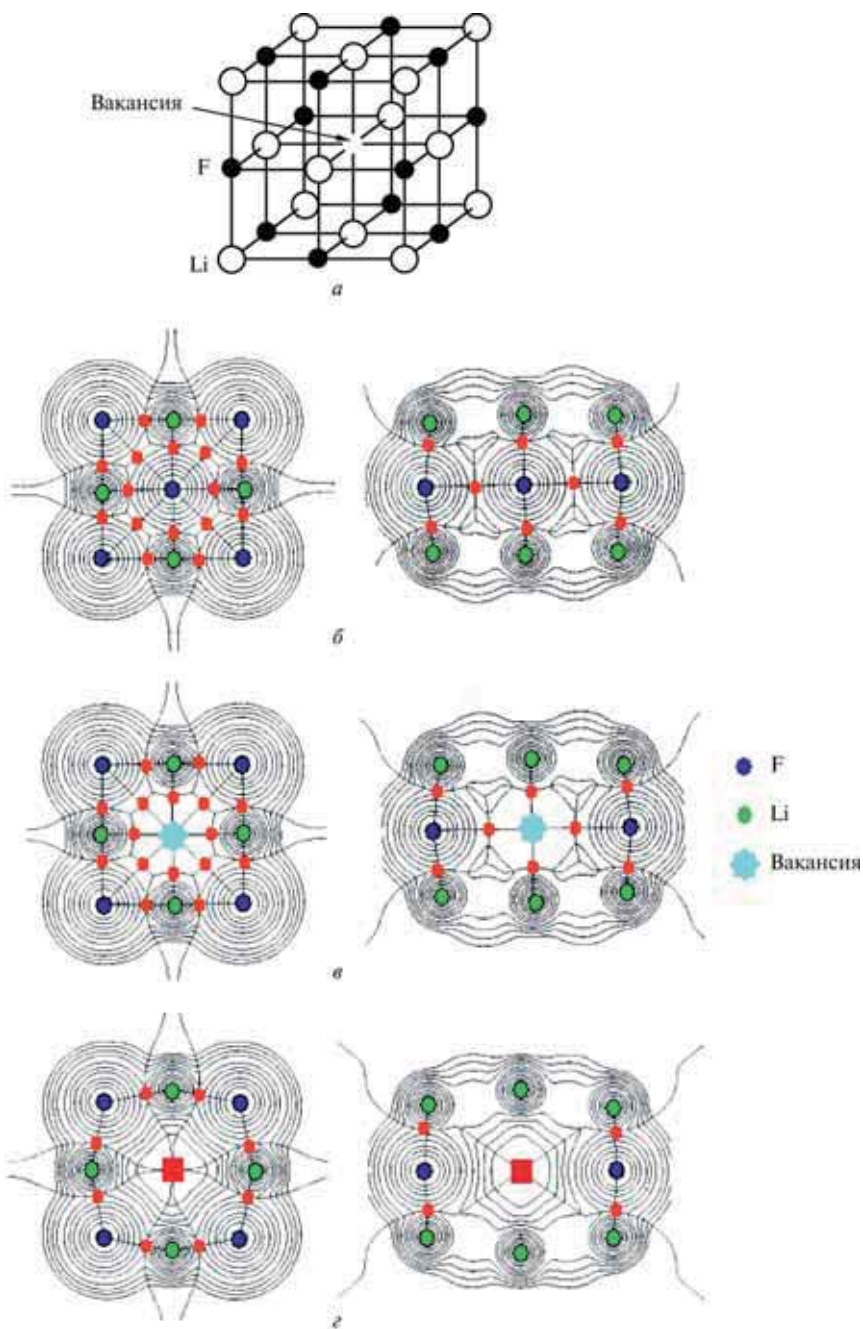


Рис. 6.30. Геометрия кластера фтористого лития с вакансией (а) и распределение электронной плотности в кластерах $\text{Li}_{14}\text{F}_{13}$ (б) $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^+$ (в) и $\text{Li}_{14}\text{F}_{12}^{2+}$ (г). Слева показаны сечения в центральной плоскости, справа — в диагональной. Изолиниями проведены через значения плотности $(2, 4, 8) \cdot 10^n$, где n начинается с -3 и последовательно увеличивается. Воспроизводится с разрешения из [6.66]. Copyright 1997 American Institute of Physics

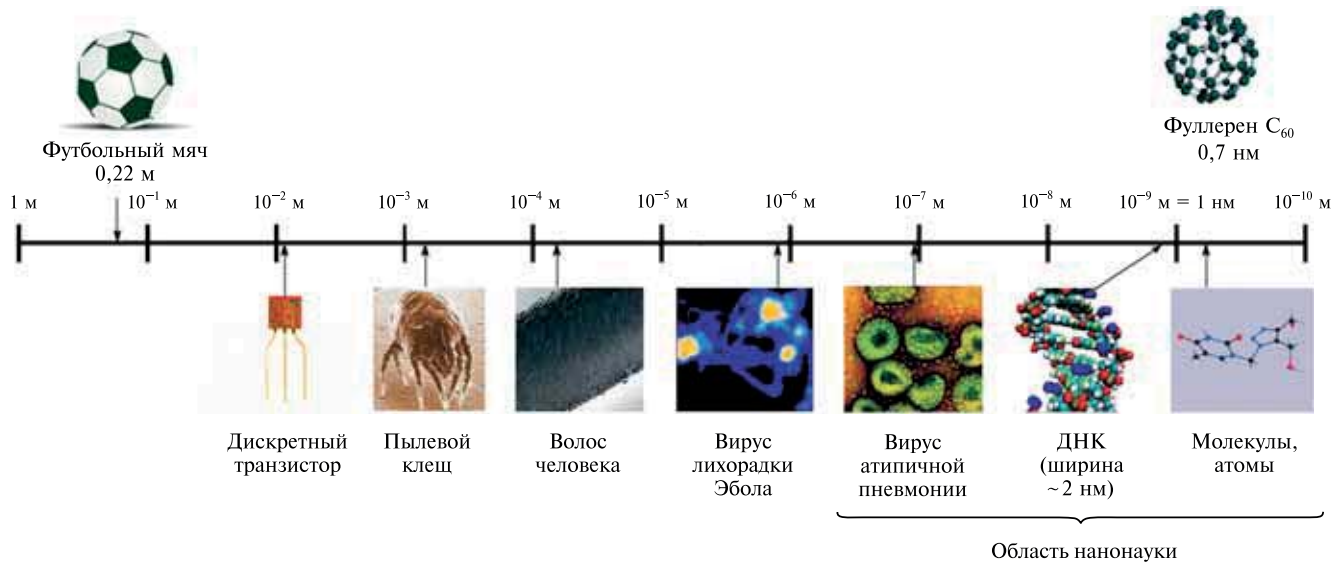


Рис. 7.1. Соотношение размеров в микро-, нано- и макромирах

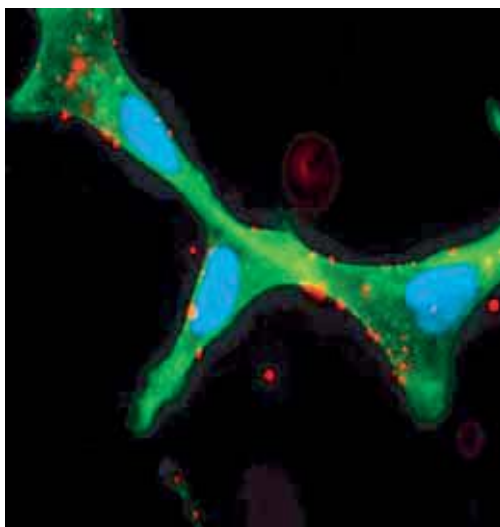


Рис. 7.2. Микрофотография трех раковых клеток предстательной железы мыши, полученная с помощью флуоресцентно-помеченных наночастиц (показаны красным цветом). Ядра и цитоплазма клеток показаны синим и зеленым цветами соответственно. Видно, что часть наночастиц проникла внутрь пораженных клеток; там они постепенно высвобождают химиотерапевтическое лекарство, убивающее больную клетку и разрушающее опухоль. Источник — <http://www.nanotechweb.org>; copyright 2006 Institute of Physics and IOP Publishing Limited

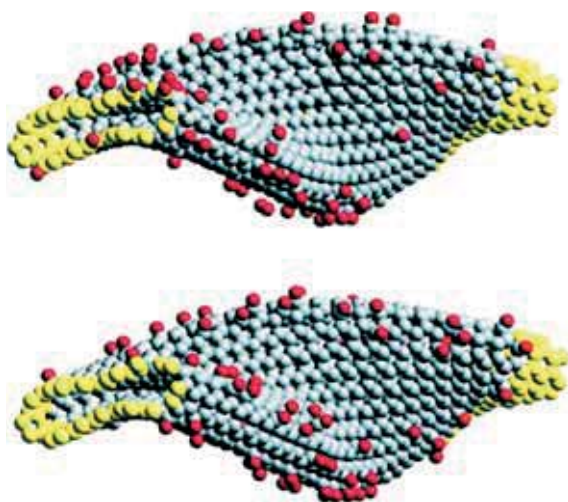


Рис. 7.13. Два варианта моделирования хемосорбции атомов водорода (изображены красным цветом) на скрученной нанотрубке. Не вступившие в реакцию атомы водорода не показаны. Воспроизводится с разрешения из [7.13]. Copyright 1999 American Chemical Society

Рис. 7.14. Распределение валентной электронной плотности в квантовой точке GaAs из 465 атомов (а) и ее отклики на единичный точечный заряд в массивном кристалле GaAs (кластер из 933 атомов) (б) и на единичный точечный заряд в центре квантовой точки GaAs из 465 атомов (в). Электронная плотность и плотность отклика показаны изоповерхностями зеленого цвета. Источник — <http://www.lbl.gov>. Copyright 2005 LBNL

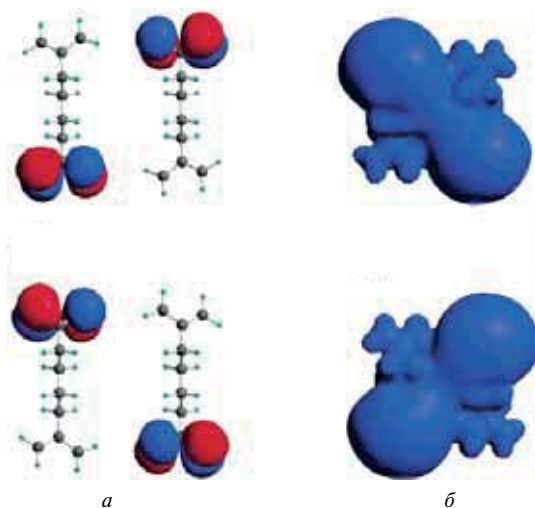
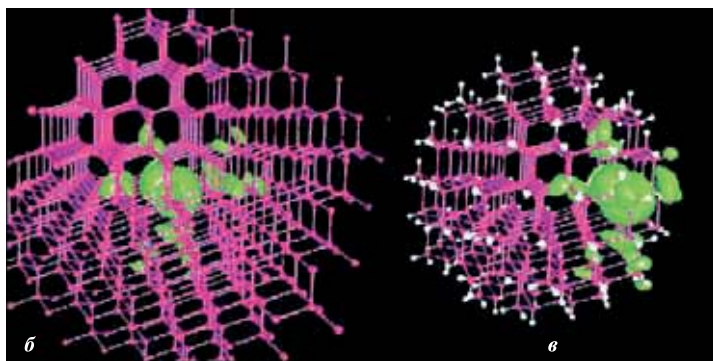
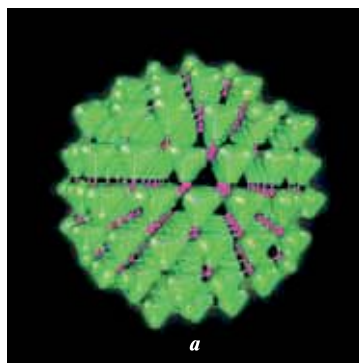


Рис. 7.18. ВЗМО димера радикала 1,4-диаллилбутана для двух устойчивых электронных конфигураций системы (а) и изопотенциальные поверхности $\varphi = 5$ ат. ед., соответствующие распределению заряда в каждой из этих конфигураций (б). Воспроизводится с разрешения из [7.16]. Copyright 2003 American Chemical Society

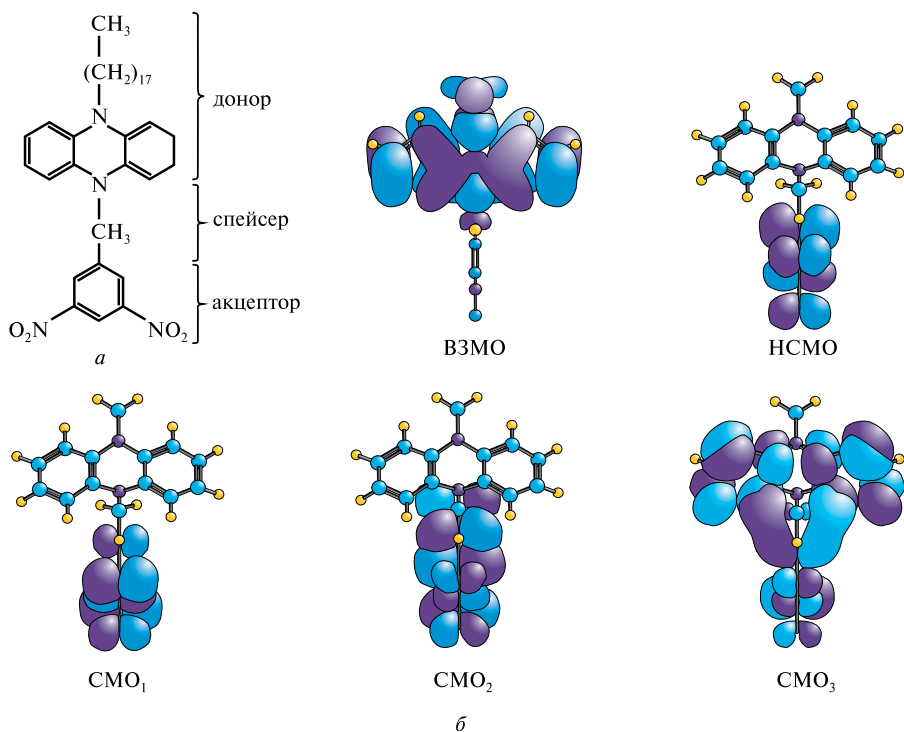


Рис. 7.19. Структура молекулы $C_{37}H_{50}N_4O_4$ (а) и пространственные распределения ВЗМО, НСМО и следующих по энергии свободных (СМО₁, СМО₂ и СМО₃) молекулярных орбиталей, рассчитанные методом ВЗЛР/6-311++G(d, р) для модельной системы [7.19]

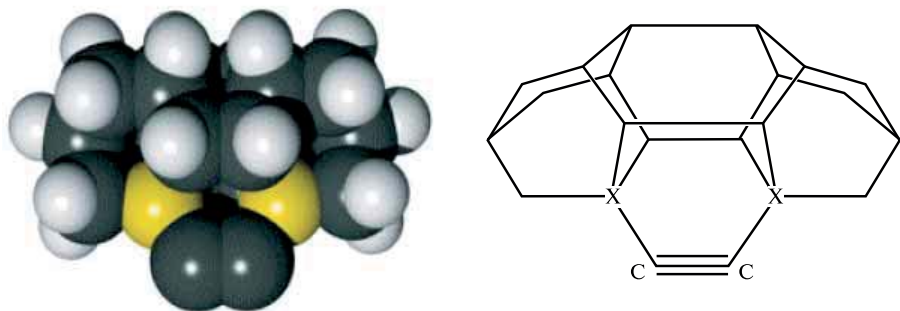


Рис. 7.20. Зонд инструмента на основе производных адамантана для перемещения углеродного димера. Опорными атомами, к которым крепится димер, могут служить атомы С, Si, Ge, Sn и Pb, обозначенные как X [7.24]

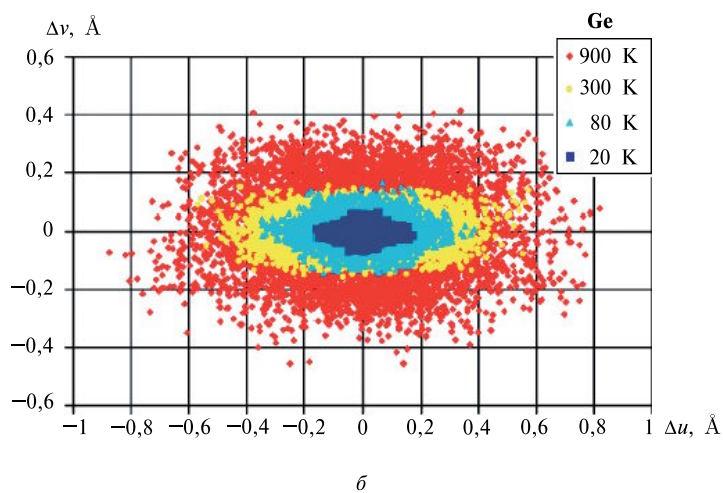
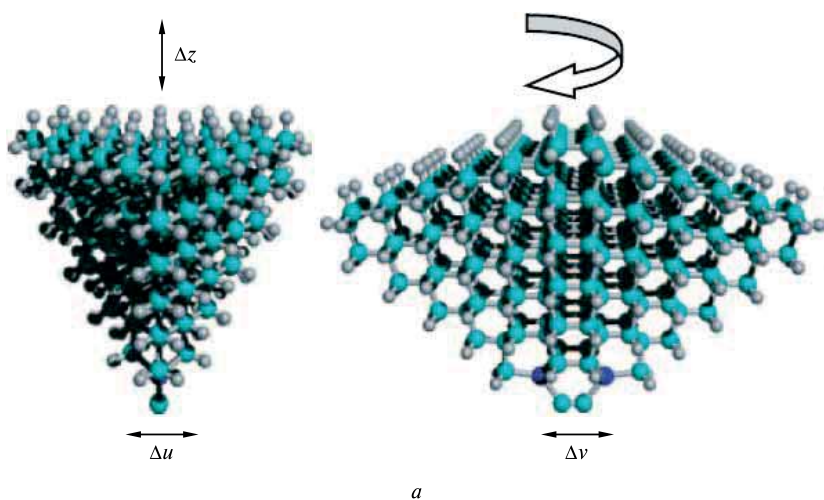


Рис. 7.22. Две проекции адамантано-подобного зонда с атомами Ge в качестве опорных (*a*) и пространственное распределение температурно-зависимой неопределенности в позиционировании с помощью этого зонда димера $\text{C}\equiv\text{C}$ на поверхности алмаза (*б*) [7.24]

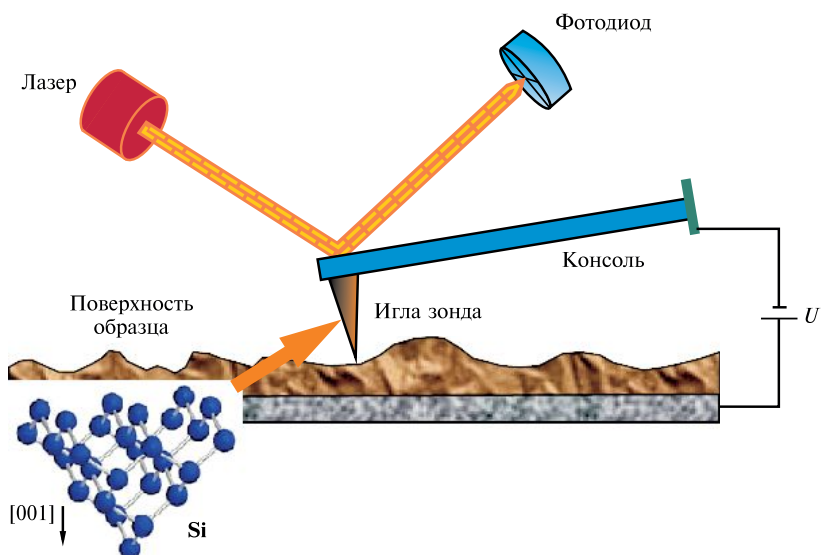


Рис. 7.23. Обобщенная схема сканирующего зондового микроскопа. Также показано, как ориентируют кристалл кремния, из которого чаще всего изготавливают иглу зонда, чтобы уменьшить площадь контакта зонда с поверхностью образца

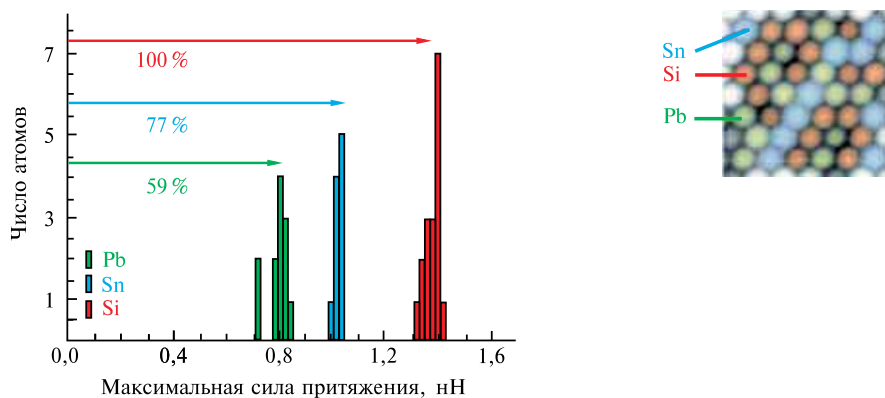


Рис. 7.26. Идентификация атомов с помощью атомного силового микроскопа для «поверхностного сплава» Si/Sn/Pb. Воспроизводится с разрешения из [7.32]. Copyright 2007 Nature Publishing Group

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для операционных систем Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное 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 к использованию 05.11.14.

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: binom@Lbz.ru, <http://www.Lbz.ru>



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».