

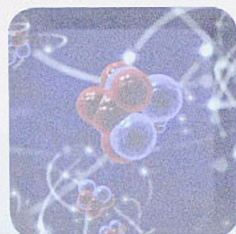
БАКАЛАВР. АКАДЕМИЧЕСКИЙ КУРС

А. И. Ермаков

# КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

## Часть 2

УЧЕБНИК и ПРАКТИКУМ



СООТВЕТСТВУЕТ  
ПРОГРАММАМ  
ВЕДУЩИХ НАУЧНО-  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ  
ШКОЛ

УМО ВО рекомендует  
УМО рекомендует

 **Юрайт**  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
biblio-online.ru

**А. И. Ермаков**

# **КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ЧАСТЬ 2 КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным направлениям*

*Допущено УМО по классическому университетскому образованию  
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности «Химия»*

**Книга доступна  
на образовательной платформе «Юрайт» [urait.ru](http://urait.ru),  
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

**Москва ■ Юрайт ■ 2021**

УДК 530.145+541.1(075.8)  
ББК 22.314/24.5я73  
Е69

**Автор:**

**Ермаков Алексей Иванович** — профессор, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии химико-технологического факультета Новомосковского института Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

**Рецензенты:**

*Степанов Н. Ф.* — доктор физико-математических наук, профессор;  
*Кизим Н. Ф.* — доктор химических наук, профессор;  
*Поленов Е. А.* — доктор химических наук, профессор.

**Ермаков, А. И.**

Е69 Квантовая механика и квантовая химия. В 2 ч. Часть 2. Квантовая химия : учебник и практикум для вузов / А. И. Ермаков. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 402 с. — (Высшее образование). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-534-00128-0 (ч. 2)  
ISBN 978-5-534-00183-9

В пособие включены разделы: квантовая механика, квантовая химия и практикум по прикладной квантовой химии. Изложены основные понятия и методы квантовой механики, современные расчетные методы квантовой химии. Приведены теоретические положения и необходимые справочные данные для выполнения практических заданий.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования

*Для студентов химических и химико-технологических специальностей высших учебных заведений, а также аспирантов и лиц, самостоятельно изучающих основы квантовой теории и приступающих к квантово-химическим расчетам свойств атомно-молекулярных систем в специальном курсе или учебном курсе по выбору.*

УДК 530.145+541.1(075.8)  
ББК 22.314/24.5я73

ISBN 978-5-534-00128-0 (ч. 2)  
ISBN 978-5-534-00183-9

© Ермаков А. И., 2017  
© ООО «Издательство Юрайт», 2021

## Оглавление

### Раздел II КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

<b>Глава 8. Состояния молекул и уравнение Шрёдингера для атомов и молекул .....</b>	<b>10</b>
8.1. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул .....	10
8.2. Уравнение Шрёдингера для атомов и молекул .....	12
8.3. Разделение электронного и ядерного движений .....	14
<i>Контрольные вопросы и задачи</i> .....	16
<b>Глава 9. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока .....</b>	<b>17</b>
9.1. Электронная энергия системы электронов .....	17
9.2. Орбитальные энергии .....	25
9.3. Электронная и орбитальные энергии молекул с закрытыми оболочками .....	25
9.4. Орбитали Хартри — Фока .....	27
9.5. Молекулярные орбитали как линейные комбинации базисных функций (атомных орбиталей) .....	29
9.6. Закрытые оболочки .....	30
9.7. Открытые оболочки .....	32
9.7.1. Ограниченный метод Хартри — Фока .....	32
9.7.2. Неограниченный метод Хартри — Фока .....	33
9.8. Теорема Купманса .....	35
9.9. Метод Дирака — Фока .....	37
<i>Контрольные вопросы и задачи</i> .....	39
<b>Глава 10. Классификация квантово-химических методов и базисных наборов .....</b>	<b>41</b>
10.1. Атомные орбитали .....	43
10.1.1. Одноэкспоненциальная орбиталь слэтеровского типа .....	43
10.1.2. Эффективный заряд ядра и экранирование электронов .....	47
10.1.3. Релаксация орбиталей .....	53
10.2. Базисные функции .....	57
10.2.1. Функции слэтеровского типа .....	60
10.2.2. Функции гауссова типа .....	61
10.2.3. Способы применения гауссовых функций .....	63



---

10.3. Классификация базисных наборов.....	65
10.3.1. Минимальные базисные наборы.....	65
10.3.2. Двухэкспоненциальные базисные наборы .....	67
10.3.3. Расширенные базисные наборы .....	69
10.3.4. Поляризационные и диффузные функции .....	69
10.3.5. Корреляционно-согласованные базисные наборы .....	71
10.3.6. Сбалансированность базисных наборов и обеспеченность электронов базисными функциями .....	72
<b>Глава 11. Электронная корреляция .....</b>	<b>77</b>
11.1. Значение корреляционных эффектов.....	78
11.2. Типы корреляционных эффектов .....	80
11.3. Методы учета электронной корреляции.....	82
11.4. Коррелированные методы.....	83
11.4.1. Конфигурационное взаимодействие .....	84
11.4.2. Метод теории возмущений .....	89
11.4.3. Метод теории связанных кластеров.....	91
11.4.4. Многоконфигурационное взаимодействие .....	92
11.4.5. Метод конфигурационного взаимодействия нескольких исходных конфигураций.....	93
11.5. Метод функционала электронной плотности.....	94
11.5.1. Основные положения метода.....	94
11.5.2. Метод Кона — Шэма .....	95
11.6. Квантовые методы Монте-Карло .....	98
<i>Контрольные вопросы и задачи</i> .....	100
<b>Глава 12. Многоуровневые методы .....</b>	<b>102</b>
<b>Глава 13. Полуэмпирические методы .....</b>	<b>104</b>
13.1. Основные черты полуэмпирических методов .....	105
13.2. Нулевое дифференциальное перекрывание.....	106
13.2.1. Ограничения в выборе квантово-химических интегралов .....	107
13.2.2. Методы CNDO .....	109
13.2.3. Методы INDO .....	112
13.2.4. Методы MNDO .....	112
13.3. Расширенный метод Хюккеля.....	116
13.4. Простой метод Хюккеля.....	117
13.4.1. Этилен, аллил и бутadiен.....	119
13.4.2. Аннулены .....	125
13.5. Иерархия полуэмпирических методов.....	128
<i>Контрольные вопросы и задачи</i> .....	130

<b>Глава 14. Эмпирические и гибридные методы .....</b>	<b>132</b>
14.1. Молекулярная механика .....	132
14.2. Методы QM/MM.....	137
<b>Глава 15. Учет релятивизма .....</b>	<b>139</b>
15.1. Эффективные потенциалы остова .....	139
15.2. Релятивистские эффекты.....	142
<b>Глава 16. Симметрия и свойства молекул .....</b>	<b>145</b>
16.1. Точечные операции симметрии .....	147
16.1.1. Вращения вокруг оси .....	147
16.1.2. Отражения в плоскостях симметрии.....	149
16.1.3. Зеркально-поворотное преобразование .....	149
16.1.4. Операция инверсии .....	150
16.2. Точечные группы симметрии и их представления.....	151
16.3. Классификация молекулярных орбиталей по симметрии и их изображение .....	157
16.4. Классификация электронных состояний по симметрии .....	167
16.5. Правила отбора для дипольных электронных переходов.....	170
<i>Контрольные вопросы и задачи .....</i>	<i>171</i>

### Раздел III

## ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИКЛАДНОЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

<b>Глава 17. Квантово-химическое моделирование как метод исследования .....</b>	<b>175</b>
17.1. Проблемы осуществления квантово-химических расчетов.....	184
17.2. Квантово-химические программы .....	185
17.2.1. GAUSSIAN .....	187
17.2.2. GAMESS .....	189
17.2.3. HYPERCHEM.....	192
17.2.4. PRIRODA.....	206
17.3. Схема и номенклатура квантово-химического расчета .....	212
<b>Глава 18. Расчеты электронного строения и свойств атомов, молекул и их объединений .....</b>	<b>213</b>
18.1. Атомы и ионы .....	213
18.1.1. Типы связи электронов в атомах .....	213
18.1.2. Термы атомов.....	216
18.1.3. Электронные энергии .....	221
18.1.4. Орбитальные энергии .....	223
18.1.5. Упражнения.....	227

18.2. Двухатомные молекулы и ионы.....	229
18.2.1. Молекулярный ион водорода.....	229
18.2.2. Гомоядерные молекулы.....	231
18.2.3. Молекула азота.....	237
18.2.4. Гетероядерные молекулы .....	238
18.2.5. Упражнения.....	243
18.3. Характеристики состояния атома в молекуле .....	245
18.3.1. Анализ заселенностей .....	246
18.3.2. Порядок связи.....	252
18.3.3. Валентность и ее виды .....	253
18.3.4. Ионность и полярность связи .....	259
18.3.5. Упражнения.....	260
18.4. Колебательные спектры.....	261
18.4.1. Колебательные спектры некоторых молекул.....	265
18.4.2. Упражнения.....	272
18.5. Электронные спектры поглощения .....	273
18.5.1. Приближение виртуальных орбиталей .....	274
18.5.2. Приближение конфигурационного взаимодействия.....	275
18.5.3. Прямой метод SCF.....	277
18.5.4. Интенсивность электронного перехода.....	277
18.5.5. Электронные спектры поглощения некоторых молекул.....	280
18.5.6. Упражнения.....	285
18.6. Рентгено-, фото- и трансмиссионные электронные спектры ....	286
18.6.1. Фотоэлектронные спектры соединений.....	289
18.6.2. Интерпретация спектра дисилоксана.....	296
18.6.3. Спектры органисилоксанов.....	299
18.6.4. Минимальная расчетно-экспериментальная модель.....	306
18.6.5. Упражнения.....	307
18.7. Термодинамические свойства.....	309
18.7.1. Энергии образования молекул из атомов .....	309
18.7.2. Виды энергии молекулы .....	310
18.7.3. Расчет термодинамических функций состояния .....	313
18.7.4. Упражнения.....	317
18.8. Межмолекулярное взаимодействие .....	319
18.8.1. Составляющие межмолекулярного взаимодействия .....	319
18.8.2. Суперпозиционная ошибка .....	321
18.8.3. Расчеты межмолекулярных взаимодействий.....	322
18.8.4. Донорно-акцепторные комплексы .....	322
18.8.5. Влияние растворителя.....	324
18.8.6. Упражнения.....	331

---

18.9. Реакционная способность .....	332
18.9.1. Метод поверхностей потенциальных энергий .....	332
18.9.2. Метод индексов реакционной способности.....	339
18.9.3. Туннельный эффект .....	344
18.9.4. Параболическая модель переходного состояния и реакции радикального отрыва водорода .....	345
18.9.5. Упражнения.....	349
<b>Заключение .....</b>	<b>353</b>
Тенденции и перспективы развития квантовой химии.....	354
<b>Литература .....</b>	<b>356</b>
<b>Приложение. Операции, характеры неприводимых представлений и примеры молекул отдельных точечных групп симметрии .....</b>	<b>365</b>
<b>Основные обозначения .....</b>	<b>376</b>
<b>Сокращения .....</b>	<b>383</b>
<b>Предметный указатель.....</b>	<b>388</b>





## **РАЗДЕЛ II**

# **КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**



## Глава 8

# СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛ И УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА ДЛЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

### 8.1. Электронные, колебательные и вращательные состояния молекул

Экспериментальные спектры молекул значительно сложнее линейчатых спектров атомов и имеют характерный вид. Так, в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектры состоят из отдельных полос, которые в свою очередь представляют совокупности близко расположенных линий. В далекой инфракрасной и микроволновой областях спектры молекул состоят из отдельных линий.

Такой вид спектров обусловлен тем, что в отличие от атома в молекуле имеется три вида движений: электронное (движение электронов в области нахождения ядер), колебательное (колебание ядер около их положений равновесия) и вращательное (вращение отдельных групп атомов и молекулы как целого в пространстве).

В адиабатическом приближении суммарная энергия молекулы  $E$  представляет собой сумму *электронной* энергии  $E_{el} < 0$ , энергии *отталкивания* ядер между собой  $E_{rep} > 0$ , энергии колебаний  $E_{vib} > 0$  (*колебательной* энергии) ядер относительно равновесных положений, *вращательной* энергии ядер  $E_{rot} > 0$  и энергии *поступательного движения* молекулы  $E_{trans} > 0$  как целого

$$E = E_{el} + E_{rep} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}. \quad (8.1)$$

Обычно вначале при квантово-химических расчетах молекул находится сумма только электронной энергии и энергии отталкивания ядер, а остальные виды энергии в уравнении (8.1) рассчитываются отдельно. Поэтому практически

часто *полной* энергией  $E_{tot}$  называют только сумму первых двух слагаемых

$$E_{tot} = E_{el} + E_{rep}.$$

При этом все виды энергии обычно вычисляются для пространственной структуры молекулы, отвечающей низшему значению ее *полной* энергии  $E_{tot}$ .

Электронная, полная, колебательная и вращательная энергии обычно имеют различный порядок величин:

$$|E_{el}| > |E_{tot}| \gg E_{vib} \gg E_{rot}. \quad (8.2)$$

Согласно квантовым представлениям молекула может находиться лишь в определенных энергетических состояниях. С хорошей степенью приближения можно рассчитывать сначала электронную и полную энергии, затем колебательную энергию при заданной электронной энергии и, наконец, вращательную энергию при заданных значениях  $E_{el}$  и  $E_{vib}$ . В формуле (8.1) каждый член принимает определенные значения. Общая энергия  $E$  молекулы также имеет определенные значения, соответствующие различным электронно-колебательно-вращательным состояниям. Поэтому существует совокупность далеко расположенных электронных уровней (различные значения  $E_{el}$ ), более близко расположенных колебательных уровней (различные значения  $E_{vib}$ ), примыкающих к каждому электронному уровню, и еще более близко расположенных вращательных уровней (различные значения  $E_{rot}$ ), примыкающих к каждому колебательному уровню.

Переход молекулы из одного квантового энергетического состояния в другое сопровождается поглощением или излучением определенного количества энергии. При переходе молекулы из одного состояния в другое могут изменяться все три части общей энергии, причем в соответствии с (8.2)

$$\Delta E_{el} \sim \Delta E_{tot} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot},$$

что приводит к тому, что электронные, колебательные и вращательные переходы лежат в различных областях спектра.

Энергия кванта поглощаемого или испускаемого света определяется простым соотношением

$$\Delta E = \Delta E_{tot} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}.$$

Возникают *электронно-колебательно-вращательные* спектры (сокращенно — электронные), расположенные в ультрафиолетовой и видимой областях. Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют различным  $\Delta E_{vib}$  при заданных

$\Delta E_{tot}$ , а отдельные линии в полосах — различным  $\Delta E_{rot}$  при заданных  $\Delta E_{tot}$  и  $\Delta E_{vib}$ .

Если молекула находится в основном электронном состоянии и электронное состояние не изменяется, т.е.  $\Delta E_{tot} = 0$ , то возникают колебательно-вращательные спектры (сокращенно — колебательные), лежащие в инфракрасной области. Отдельные полосы в этих спектрах соответствуют различным  $\Delta E_{rot}$  при заданном  $\Delta E_{vib}$ .

Если  $\Delta E_{tot} = 0$  и  $\Delta E_{vib} = 0$ , то изменяется только вращательная энергия и возникают чисто вращательные спектры, лежащие в далекой инфракрасной и микроволновой областях и состоящие из отдельных линий, соответствующих различным  $\Delta E_{rot}$ .

Электронная энергия молекулы является функцией от носительных координат ядер. Для равновесной конфигурации ядер электронная энергия имеет минимальное значение и определяет положение электронного уровня энергии. Разность электронных энергий смещенной и равновесной конфигураций молекулы является функцией расстояний между ядрами и определяет потенциальную энергию для колебательного движения ядер. С ее помощью можно найти колебательные уровни энергии путем решения задачи о движении ядер.

Значения полной энергии при различных координатах ядер дают *поверхность потенциальной энергии (ППЭ)*. Число независимых переменных, характеризующих возможные колебания многоатомной нелинейной молекулярной системы, включающей  $N_n$  ядер, равно  $3N_n - 6$ . Для линейной молекулы их число равно  $3N_n - 5$ . Если, например, для построения ППЭ нелинейной многоатомной молекулы предполагается получить по  $k$  точек для каждой переменной, то общее количество таких точек будет равно  $k^{3N_n-6}$ . Наличие степенной зависимости общего числа точек с увеличением  $N_n$  приводит к тому, что построение ППЭ связано с трудоемкими вычислениями.

Таким образом, чтобы найти полную энергию молекулярной системы, нужно решить соответствующее электронное уравнение Шрёдингера для стационарных состояний.

## 8.2. Уравнение Шрёдингера для атомов и молекул

Оператор Гамильтона любой атомной или молекулярной системы, состоящей из  $N_n$ -ядер и  $N_e$ -электронов, в отсутствие внешних полей содержит члены кинетической энер-

гии электронов и ядер, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам, потенциальной энергии отталкивания друг от друга как электронов, так и ядер:

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{N_n-1} \sum_{b=a+1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}, \quad (8.3)$$

где индексы  $a$  и  $b$  принадлежат атомным ядрам, а индексы  $i$  и  $j$  относятся к электронам. Так, для 3-атомной и 10-электронной молекулы воды, состоящей из изотопов  $^1_1\text{H}$  и  $^{16}_8\text{O}$ , гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{10} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^3 \frac{\nabla_a^2}{M_a} - \sum_{a=1}^3 \sum_{i=1}^{10} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^9 \sum_{j=2}^{10} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\substack{a=1 \\ a < b}}^2 \sum_{b=2}^3 \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} = \\ = & -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + \nabla_4^2 + \nabla_5^2 + \nabla_6^2 + \nabla_7^2 + \nabla_8^2 + \nabla_9^2 + \nabla_{10}^2) - \\ & -\frac{1}{2} \left( \frac{\nabla_{\text{H}}^2}{1 \times 1836,15} + \frac{\nabla_{\text{H}}^2}{1 \times 1836,15} + \frac{\nabla_{\text{O}}^2}{8 \times 1836,15 + 8 \times 1838,69} \right) - \\ & - \left( \frac{1}{R_{1\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{2\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{3\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{4\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{5\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{6\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{7\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{8\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{9\text{H}_1}} + \frac{1}{R_{10\text{H}_1}} \right) - \\ & - \left( \frac{1}{R_{1\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{2\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{3\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{4\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{5\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{6\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{7\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{8\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{9\text{H}_2}} + \frac{1}{R_{10\text{H}_2}} \right) - \\ & - \left( \frac{8}{R_{1\text{O}}} + \frac{8}{R_{2\text{O}}} + \frac{8}{R_{3\text{O}}} + \frac{8}{R_{4\text{O}}} + \frac{8}{R_{5\text{O}}} + \frac{8}{R_{6\text{O}}} + \frac{8}{R_{7\text{O}}} + \frac{8}{R_{8\text{O}}} + \frac{8}{R_{9\text{O}}} + \frac{8}{R_{10\text{O}}} \right) + \frac{1}{r_{12}} + \\ & + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{17}} + \frac{1}{r_{18}} + \frac{1}{r_{19}} + \frac{1}{r_{10}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{27}} + \frac{1}{r_{28}} + \\ & + \frac{1}{r_{29}} + \frac{1}{r_{210}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} + \frac{1}{r_{37}} + \frac{1}{r_{38}} + \frac{1}{r_{39}} + \frac{1}{r_{310}} + \frac{1}{r_{45}} + \frac{1}{r_{46}} + \frac{1}{r_{47}} + \frac{1}{r_{48}} + \frac{1}{r_{49}} + \\ & + \frac{1}{r_{410}} + \frac{1}{r_{56}} + \frac{1}{r_{57}} + \frac{1}{r_{58}} + \frac{1}{r_{59}} + \frac{1}{r_{510}} + \frac{1}{r_{67}} + \frac{1}{r_{68}} + \frac{1}{r_{69}} + \frac{1}{r_{610}} + \frac{1}{r_{78}} + \frac{1}{r_{79}} + \frac{1}{r_{710}} + \\ & + \frac{1}{r_{89}} + \frac{1}{r_{810}} + \frac{1}{r_{910}} + \frac{8}{R_{\text{H}_1\text{O}}} + \frac{8}{R_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{R_{\text{H}_1\text{H}_2}}. \end{aligned}$$

В общем такой оператор включает большое количество переменных. Он содержит члены, зависящие только от координат электронов, только от координат ядер и одновременно от координат ядер и электронов. Из-за наличия пере-

крестного члена  $-\sum_a \sum_i \frac{Z_a}{R_{ia}}$ , координаты ядер и электронов



не разделяются. Поэтому получить точное решение уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (8.3) невозможно. Однако приближенное решение можно найти, если рассматривать движение электронов независимо от движения ядер.

### 8.3. Разделение электронного и ядерного движений

Для отдельного рассмотрения движения ядер и электронов учитывают, что масса ядра значительно превышает массу электрона (например, масса легчайшего ядра — протона ~ в 1836 раз больше массы электрона). Борн и Оппенгеймер показали, что величины электронной, колебательной и вращательной энергий двухатомной молекулы с приведенной массой  $\mu$  находятся в следующем соотношении:

$$E_{el} / E_{vib} / E_{rot} = 1 / \sqrt{\frac{1}{\mu}} / \frac{1}{\mu}.$$

Для молекулы водорода это дает соответственно

$$1 / \frac{1}{30,3} / \frac{1}{918}.$$

В квантовой химии большое значение для проверки качества осуществленных квантово-механических расчетов имеет *теорема вириала*. Она устанавливает соотношения между полной, кинетической  $T$  и потенциальной  $U$  энергиями, которые должны выполняться при точных решениях для любых квантово-механических систем. Так, при равновесной геометрии справедливы соотношения

$$U = 2E_{tot}; \quad T = -E_{tot}; \quad U = -2T.$$

Поэтому в вышеприведенном соотношении находятся и кинетические энергии различных форм движения, а это значит, что скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электрона. В результате движение электронов можно рассматривать независимо от медленного движения ядер.

Поскольку гамильтониан взаимодействия электронов с ядрами нельзя разделить на составляющие, зависящие только от координат электронов и только от координат ядер, ищут частное решение, получающееся при фиксированных положениях ядер. В этом случае полная волновая функция молекулы  $\Psi(r, R)$  может быть выражена в виде произведения электронной  $\psi(r, R)$  и ядерной  $\psi_n(R)$  функций:

$$\Psi(r, R) = \psi(r, R) \psi_n(R). \quad (8.4)$$

Причем координаты ядер  $R$  входят в  $\psi(r, R)$  в качестве параметров.

Поскольку некоторые квантово-механические операторы (импульса, кинетической энергии) содержат первую или вторую производные волновой функции по координатам, то предположение о разделении ядерного и электронного движения (8.4) справедливо тогда, когда этими производными по ядерным координатам можно пренебречь. Борн и Оппенгеймер показали, что электронные волновые функции обычно меняются в зависимости от ядерных координат достаточно медленно и можно пренебречь ее упомянутыми производными по ядерным координатам. Такое пренебрежение позволяет гамильтониан (8.3) заменить приближенным выражением, называемым *электронным гамильтонианом*

$$\mathbf{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a=1}^{N_n-1} \sum_{b=a+1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}. \quad (8.5)$$

Тогда электронное уравнение Шрёдингера можно решить при фиксированных («замороженных»  $R_0$ ) координатах ядер и не учитывать движения ядер

$$\mathbf{H}_{el}\psi(r, R_0) = E(R_0)\psi(r, R_0).$$

Используемые при этом допущения называются *грубым приближением Борна — Оппенгеймера*.

Для описания движения ядер требуется решить соответствующее ядерное уравнение с ядерным гамильтонианом

$$\mathbf{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\nabla_a^2}{M_a} + \sum_{a=1}^{N_n-1} \sum_{b=a+1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + E(R_a, R_b, \dots, R_{N_n}).$$

Однако для этого нужно знать потенциал  $E(R_a, R_b, \dots, R_{N_n})$ , создаваемый для ядер всеми электронами, т.е. иметь решения электронного уравнения при всех положениях ядер. Величина  $E(R_a, R_b, \dots, R_{N_n})$  определяется набором собственных значений гамильтониана при различных координатах ядер. Обычно она вычисляется в координатах, характеризующих относительное расположение ядер. Она является многомерной потенциальной функцией и выше была определена как поверхность потенциальной энергии. Ее также называют *термом* (энергетическим уровнем) молекулы. Такой учет движения ядер называется *приближением Борна — Оппенгеймера*.

Электронный гамильтониан можно дополнить поправкой первого порядка по теории возмущений, если в каче-

стве возмущения выбрать отсутствующий в нем оператор кинетической энергии ядер

$$-\frac{1}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\nabla_a^2}{M_a}.$$

Возникающее при этом более точное приближение называется *адиабатическим приближением (первого порядка)*.

Разделение электронного и ядерного движений позволяет многие задачи квантовой химии свести к решению только электронного уравнения Шрёдингера и обычно выполняется для основных состояний молекул. Однако следует учитывать, что оно тем более справедливо, чем больше отличаются массы ядра и электрона. Приближение успешно работает при изучении свойств систем тяжелых ядер и может оказаться не совсем подходящим для легких ядер, в частности протонов. Последнее замечание важно для теории кислотно-основных реакций. Это приближение часто нарушается, когда возможно пересечение поверхностей потенциальной энергии различных электронных состояний. Энергия колебания ядер при этом становится соизмеримой с разностью энергий электронных состояний, что и является условием взаимодействия электронного и ядерного движений. Оно не справедливо для вырожденных электронных состояний любых молекулярных систем с нелинейным и симметричным пространственным строением.

### Контрольные вопросы и задачи

1. Самый легкий атом на Земле — позитроний состоит из электронно-позитронной оболочки (одного электрона и одного позитрона) и не имеет ядра. Запишите оператор Гамильтона для позитрония, а также для атома водорода и антиатома водорода.

2. Запишите электронный гамильтониан в грубом приближении Борна — Оппенгеймера для молекулы циановодорода.

3. В каких случаях разделение электронного и ядерного движений неприемлемо?

4. Дайте определение и оцените алгебраически относительные значения всех видов энергии многоатомной молекулы.

5. Определите число независимых переменных, характеризующих возможные колебания  $N$  ядер многоатомной нелинейной молекулярной системы, находящейся в переходном состоянии химической реакции.

## Глава 9

# МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ХАРТРИ — ФОКА

Данный вариационный метод объединяет в себе понятие об одноэлектронных функциях-орбиталях, идею квазинезависимого движения каждого электрона в усредненном поле ядер и остальных электронов молекулы, вид волновой функции многоэлектронной системы, удовлетворяющей принципу Паули и представляемой слэтеровским детерминантом. Он является общим приближенным методом решения уравнения Шрёдингера для многоэлектронных систем.

### 9.1. Электронная энергия системы электронов

В методе Хартри — Фока многоэлектронная волновая функция записывается в виде слэтеровского детерминанта для набора из  $N = N_e$  спин-орбиталей

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N\}.$$

Здесь каждая  $i$ -я *спин-орбиталь*  $k$ -го электрона представляется в виде произведения одноэлектронной пространственной волновой функции (орбитали  $\varphi_i$ ) на спиновую функцию ( $s_i$ ):

$$\varphi_i(k) = \phi_i(k) s_i(k).$$

Задача сводится к тому, чтобы определить пространственные части  $\phi_i(k)$  этих спин-орбиталей из условия минимума энергии системы. Первоначально нужно получить само выражение для энергии. Рассмотрим наглядный и простой вывод его.

Пусть одноэлектронные пространственные функции  $\phi_i(k)$  — *орбитали* — являются ортонормированными.

Для полной энергии системы  $E$  можно написать выражение

$$E = \int \int \psi^* \mathbf{H} \psi d\tau ds, \quad (9.1)$$

где интегрирование осуществляется по пространственным ( $\tau$ ) и по спиновым ( $s$ ) координатам.

Оператор Гамильтона  $\mathbf{H}$  запишем как сумму одноэлектронных  $\mathbf{H}_i$  и двухэлектронных членов  $\frac{1}{r_{ij}}$ :

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \mathbf{H}_i + \sum_{i < j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}}, \quad (9.2)$$

где  $\mathbf{H}_i$  зависит только от координат электрона  $i$

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{R_{ia}}.$$

Поэтому и интеграл энергии (9.1) можно разбить на две части, соответствующие одно- и двухэлектронным членам в  $\mathbf{H}$ . Рассмотрим одноэлектронный вклад в энергию, соответствующий оператору  $\mathbf{H}_i$ . Имеем

$$\begin{aligned} & \int \int \psi^* \mathbf{H}_i \psi d\tau ds = \frac{1}{N!} \int \int \dots \int \det\{\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^*\} \mathbf{H}_i \det\{\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\} \times \\ & \quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N = \\ & = \frac{1}{N!} \int \int \dots \int \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1^* s_1^*(a)][\phi_2^* s_2^*(b)] \dots [\phi_N^* s_N^*(v)] \times \\ & \quad \times \mathbf{H}_i \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1 s_1(f)][\phi_2 s_2(g)] \dots [\phi_N s_N(u)] d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Выпишем первый (входит со знаком «+») из членов разложения определителя в левой части от гамильтониана с полным набором членов справа от него:

$$\begin{aligned} & \int \int \dots \int [\phi_1^* s_1^*(a)][\phi_2^* s_2^*(b)] \dots [\phi_N^* s_N^*(v)] \times \\ & \quad \times \mathbf{H}_i \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1 s_1(f)][\phi_2 s_2(g)] \dots [\phi_N s_N(u)] \times \\ & \quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Поскольку  $\mathbf{H}_i$  зависит только от пространственных координат одного электрона  $i$ , представим кратный интеграл в виде суммы произведений одноэлектронных интегралов:



$$\sum_p (-1)^p \mathbf{P} \int \phi_1^*(a) \phi_1(f) d\tau_1 \int s_1^*(a) s_1(f) ds_1 \dots (\pm) \int \phi_m^*(i) \mathbf{H}_i \phi_n(i) d\tau_i \times \quad (9.5)$$

$$\times \int s_m^*(i) s_n(i) ds_i \dots \int \phi_N^*(v) \phi_N(u) d\tau_N \int s_N^*(v) s_N(u) ds_N.$$

Поскольку спинорные функции ортонормированы, все интегралы с их участием равны либо нулю, либо единице. Поэтому после интегрирования в (9.5) остается только один интеграл, являющийся диагональным матричным элементом гамильтониана:

$$\int \phi_m^*(i) \mathbf{H}_i \phi_m(i) d\tau_i = E_m, \quad (9.6)$$

где  $E_m$  — сумма кинетической и потенциальной энергии, обусловленной притяжением электрона, описываемым орбиталью  $\phi_m$ , к ядрам.

Аналогично полученному выражению для  $i$ -го электрона (9.6) выглядят и матричные элементы одноэлектронного гамильтониана для каждого из оставшихся электронов системы. Поэтому сумма всех таких интегралов равна  $\sum_m E_m$ .

Мы рассмотрели только первое слагаемое в разложении слэтеровского детерминанта в левой части от гамильтониана в выражении (9.3). Перебирая остальные его слагаемые из общего количества, равного  $N!$ , получаем

$$\iint \Psi^* \left( \sum_i \mathbf{H}_i \right) \Psi d\tau ds = \frac{1}{N!} N! \sum_m E_m = \sum_m E_m. \quad (9.7)$$

Рассмотрим теперь типичный двухэлектронный член из интеграла в выражении (9.1), например интеграл  $G_{ij}$ , который соответствует отталкиванию между электронами  $i$  и  $j$ . Оператор

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_{ij}}$$

отвечает отталкиванию каждой пары электронов друг от друга. Но величина такого взаимодействия зависит не только от положений каждого электрона пары, но и от всех остальных электронов. Поэтому всякое изменение положения какого-либо электрона приведет к тому, что изменится положение и остальных электронов, а значит, и величина выбранного парного отталкивания. Из-за этого переменные в уравнении Шрёдингера не разделяются, и решить его не удастся.

Чтобы все же получить решение, Хартри предположил, что для каждого электрона может существовать некоторое усредненное кулоновское поле, определяемое ядрами и всеми оставшимися электронами. В этом случае гамильтониан (8.5) заменяется на более упрощенное выражение — гамильтониан метода Хартри — Фока

$$H^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{a=1}^{N_e-1} \sum_{b=a+1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}},$$

в котором предполагается, что каждый электрон описывается своей одноэлектронной функцией-орбиталью независимо от орбитали другого электрона. Это позволяет заменить

потенциал  $\frac{1}{r_{ij}}$ , зависящий от конкретных координат двух электронов, выражением  $\overline{\frac{1}{r_{ij}}}$ , описывающим межэлектрон-

ное взаимодействие как усредненную функцию по координатам каждого отдельного электрона. В результате этого переменные в уравнении Шрёдингера разделяются, и оказывается возможным получить его приближенное решение.

Итак, имеем

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \iint \Psi^* \frac{1}{r_{ij}} \Psi d\tau ds = \frac{1}{N!} \iint \dots \int \det\{\phi_1^* \phi_2^* \dots \phi_N^*\} \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \det\{\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\} \times \\ &\quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N = \\ &= \frac{1}{N!} \iint \dots \int \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1^* s_1^*(a)] [\phi_2^* s_2^*(b)] \dots [\phi_N^* s_N^*(v)] \times \quad (9.8) \\ &\quad \times \frac{1}{r_{ij}} \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1 s_1(f)] [\phi_2 s_2(g)] \dots [\phi_N s_N(u)] \times \\ &\quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N. \end{aligned}$$

Рассмотрим опять интегралы с учетом только первого слагаемого волновой функции слева от оператора межэлектронного взаимодействия:

$$\begin{aligned} &\iint \dots \int [\phi_1^* s_1^*(a)] \dots [\phi_m^* s_m^*(i)] [\phi_n^* s_n^*(j)] \dots [\phi_N^* s_N^*(v)] \times \\ &\times \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \sum_p (-1)^p \mathbf{P}[\phi_1 s_1(f)] \dots [\phi_g s_g(i)] [\phi_h s_h(j)] \dots [\phi_N s_N(u)] \times \\ &\quad \times d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N ds_1 ds_2 \dots ds_N. \end{aligned}$$

Снова, в силу ортонормированности спиновых функций, остаются ненулевыми только интегралы по пространственным и спиновым координатам электронов  $i$  и  $j$ . Эти электроны описываются спин-орбиталями  $\phi_m s_m$  и  $\phi_n s_n$ . Таких интегралов только два, поскольку волновая функция справа от оператора межэлектронного отталкивания в выражении (9.8) включает две перестановки координат электронов  $i$  и  $j$  между спин-орбиталями  $\phi_m s_m$  и  $\phi_n s_n$ . Тогда последнее выражение для интеграла межэлектронного взаимодействия приобретает вид разности двух двухэлектронных интегралов. Эти интегралы являются четырехкратными, так как осуществляется интегрирование по пространственным и спиновым координатам каждого электрона:

$$\begin{aligned} & \iiint \iiint [\phi_m^* s_m^*(i)] [\phi_n^* s_n^*(j)] \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) [\phi_m s_m(i)] [\phi_n s_n(j)] d\tau_i d\tau_j ds_i ds_j - \\ & - \iiint \iiint [\phi_m^* s_m^*(i)] [\phi_n^* s_n^*(j)] \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) [\phi_n s_n(i)] [\phi_m s_m(j)] d\tau_i d\tau_j ds_i ds_j. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Отрицательный знак перед вторым интегралом является следствием нечетной перестановки электронов между спин-орбиталями в детерминантной форме волновой функции.

В выражении (9.9) присутствуют переменные, зависящие от координат только двух рассматриваемых электронов. Поэтому знак усреднения межэлектронного взаимодействия можно опустить. Тогда, интегрируя первое слагаемое выражения (9.9) по спиновым функциям, получаем

$$\iint \phi_m^*(i) \phi_m(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_n^*(j) \phi_n(j) d\tau_i d\tau_j \equiv J_{mn}. \quad (9.10)$$

Этот интеграл называется *кулоновским интегралом*. По физическому смыслу он представляет собой среднее кулоновское отталкивание между двумя электронами, один из которых описывается орбиталью  $\phi_m$ , а другой — орбиталью  $\phi_n$ . Данный интеграл отражает усредненное отталкивание между электронными облаками, центрированными в точках  $m$  и  $n$ .

Второе слагаемое в выражении (9.9) в силу ортонормированности спиновых функций не равняется нулю только тогда, когда спиновые функции электронов совпадают. При  $s_m = s_n$  он сводится к

$$\iint \phi_m^*(i) \phi_n(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_n^*(j) \phi_m(j) d\tau_i d\tau_j \equiv K_{mn}. \quad (9.11)$$

Интеграл  $K_{mn}$  называется *обменным*, потому что он появляется только при использовании детерминантного вида волновой функции, происхождение которого связано с требованием антисимметричности функции к обмену электронов местами.

Аналогично рассматривая взаимодействия всех возможных пар электронов и проводя суммирование энергий, получаем

$$\sum_{m(m<n)} \sum_n J_{mn} - \sum_{m(m<n)} \sum_n \delta(s_m, s_n) K_{mn}, \quad (9.12)$$

где  $\delta(s_m, s_n)$  — символ Кронекера для спин-овых функций  $s_m$  и  $s_n$ . Он указывает на то, что суммирование обменных интегралов осуществляется только по спин-орбиталям с одинаковыми спин-овыми функциями (т.е.  $s_m = s_n$ ).

Мы рассмотрели только первое слагаемое в разложении слетеровского детерминанта в левой части от гамильтониана в выражении (9.8). Перебирая остальные его слагаемые из общего количества, равного  $N!$ , находим, что их полный вклад в энергию с учетом (9.12) равен

$$\begin{aligned} \iint \Psi^* \left( \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi d\tau ds = \\ = \frac{1}{N!} N! \left( \sum_{m(m<n)} \sum_n J_{mn} - \sum_{m(m<n)} \sum_n \delta(s_m, s_n) K_{mn} \right) = \\ = \sum_{m(m<n)} \sum_n J_{mn} - \sum_{m(m<n)} \sum_n \delta(s_m, s_n) K_{mn}. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Суммарная по уравнениям (9.7) и (9.13) энергия равна

$$E = \sum_m E_m + \sum_{m(m<n)} \sum_n J_{mn} - \sum_{m(m<n)} \sum_n \delta(s_m, s_n) K_{mn}.$$

После группировки членов окончательно получаем

$$E = \sum_m E_m + \sum_{m(m<n)} \left( \sum_n J_{mn} - \sum_n \delta(s_m, s_n) K_{mn} \right). \quad (9.14)$$

Поэтому электронная энергия в методе Хартри — Фока равна сумме кинетической энергии электронов, потенциальной энергии, обусловленной притяжением электронов к ядрам, и энергии усредненного отталкивания электронов друг от друга.

Рассмотрим физический смысл интеграла  $K_{mn}$ , с которым связано понятие так называемой *обменной энергии*. Например, в двухэлектронной системе волновая функция зависит от восьми координат (шести пространственных и двух спиновых координат) двух электронов  $\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; x_2, y_2, z_2, s_2)$ . Эта функция должна быть антисимметричной относительно перестановки двух электронов, так что

$$\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; x_2, y_2, z_2, s_2) = -\psi(x_2, y_2, z_2, s_2; x_1, y_1, z_1, s_1). \quad (9.15)$$

При  $s_1 \neq s_2$ , т.е. если спины электронов противоположны, равенство (9.15) не налагает никаких ограничений на форму пространственной части волновой функции. Однако, например, при

$$s_1 = s_2 = \alpha$$

необходимо, чтобы

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_2, y_2, z_2, \alpha) = -\psi(x_2, y_2, z_2, \alpha; x_1, y_1, z_1, \alpha).$$

Отсюда следует, что если

$$x_1 = x_2, y_1 = y_2, z_1 = z_2,$$

то

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_1, y_1, z_1, \alpha) = -\psi(x_1, y_1, z_1, \alpha; x_1, y_1, z_1, \alpha) = 0.$$

Таким образом, *два электрона, спины которых параллельны, не могут занимать одинаковое положение в пространстве.*

Рассмотрим функцию  $\psi$  при фиксированных значениях пространственных координат первого электрона  $x_1, y_1, z_1$ . Исследуем, например, изменение  $\psi$  при изменении координаты  $x$  второго электрона ( $x_2$ ). При  $x_1 = x_2$   $\psi = 0$ ; следовательно, волновая функция имеет узел. Поскольку волновая функция  $\psi$  должна быть непрерывной функцией координаты  $x$ , график этой зависимости имеет вид, изображенный на рис. 9.1. Соответствующая функция распределения вероятности  $|\psi|^2$  должна в таком случае иметь точку возврата при  $x_2 = x_1$  (см. рис. 9.1). Из рисунка очевидно, что оба электрона не только не могут одновременно оказаться в одной и той же точке пространства, но даже вероятность того, что они окажутся на небольшом расстоянии друг от друга, очень мала по сравнению с аналогичной системой, в которой электроны имеют противоположные спины.

Рисунок 9.1 справа иллюстрирует это положение: горизонтальная линия обозначает функцию вероятности для

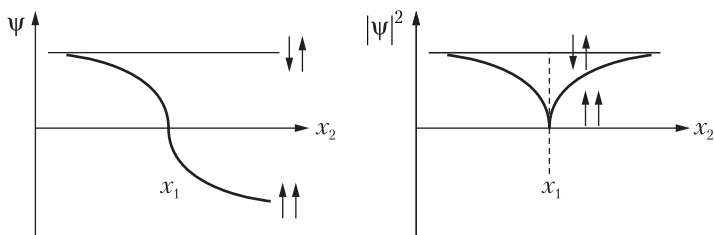


Рис. 9.1. Изменение волновой функции и ее квадрата при изменении  $x$ -координаты второго электрона

электронов с антипараллельными спинами, а кривая — соответствующую функцию для электронов с параллельными спинами. Распределение вероятности для второго электрона с параллельным спином характеризуется резким уменьшением ее значения (*дыркой Ферми*) вблизи точки нахождения первого электрона. Вероятность пребывания таких электронов на небольшом расстоянии друг от друга оказывается меньше, чем в случае электронов с противоположными спинами.

Отталкивание между двумя электронами (9.10), описываемыми орбиталями  $\phi_m$  и  $\phi_n$ , запишем в форме, отвечающей отталкиванию зарядов:

$$J_{mn} \equiv \iint |\phi_m(1)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\phi_n(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2.$$

Однако, если электроны имеют одинаковые спины, необходимо учесть их стремление находиться дальше друг от друга в силу наличия дырки Ферми. Дырка Ферми тем больше, чем сильнее перекрываются в пространстве орбитали  $\phi_m$  и  $\phi_n$ . Поэтому отталкивание между двумя электронами с параллельными спинами меньше, чем между электронами с антипараллельными спинами. Разность между двумя этими энергиями отталкивания стабилизирует многоэлектронную систему на величину  $(-K_{mn})$  и является обменной энергией.

Аналогично при прочих равных и необходимых условиях и наличии вырожденных пространственных орбиталей состояния многоэлектронных систем с максимальным количеством электронов с параллельными спинами энергетически стабильнее, чем состояния электронов с антипараллельными спинами. При этом для каждой пары электронов с параллельными спинами отталкивание уменьшается на величину, равную обменной энергии. Такое взаимодействие электронов с параллельными спинами является теоретиче-

ским обоснованием первого положения известного в теории строения атомов правила Хунда о стабильности состояний атомов (см. подпараграф 18.1.2).

Таким образом, вводится поправка на *корреляцию* движения электронов с одинаковыми спинами. Этот тип корреляции обусловлен принципом Паули и называется *обменной корреляцией*. Второй тип корреляции определяется взаимным кулоновским отталкиванием в любых парах электронов и не зависит от их спинов. Он называется *кулоновской корреляцией*, или просто *корреляцией*. Этот второй тип корреляции в методе Хартри — Фока не учитывается. Для этого существуют специально разработанные методы (см. гл. 11).

## 9.2. Орбитальные энергии

Из предыдущего параграфа следует, что энергия электрона, описываемого спин-орбиталью  $\phi_m s_m$ , включает его кинетическую энергию, потенциальную энергию притяжения электрона ко всем ядрам системы, потенциальную энергию кулоновского отталкивания от всех электронов, описываемых другими спин-орбиталями  $\phi_n s_n$ , обменную энергию взаимодействия электронов с параллельными спинами. Поэтому

$$\epsilon_m = E_m + \sum_{n \neq m} J_{mn} - \sum_{n \neq m} \delta(s_m, s_n) K_{mn}. \quad (9.16)$$

Поскольку из равенств (9.10) и (9.11) следует, что

$$J_{mm} = K_{mm},$$

то можно прибавить  $J_{mm} - K_{mm}$  к правой части равенства (9.16) и привести его к более простой форме

$$\epsilon_m = E_m + \sum_n (J_{mn} - \delta(s_m, s_n) K_{mn}).$$

Величина  $\epsilon_m$  называется *орбитальной энергией*.

## 9.3. Электронная и орбитальные энергии молекул с закрытыми оболочками

Большинство известных и устойчивых молекул имеет закрытые оболочки. Они содержат одинаковое количество электронов со спиновыми функциями  $\alpha$  и  $\beta$ , а состояния

являются синглетными. Для описания таких состояний применяют *орбитальное приближение*, в котором движение двух спаренных электронов описывается одной пространственной функцией — орбиталью. Говорят, что орбиталь занята двумя электронами.

Найдем выражение для электронной энергии молекулы с закрытой оболочкой. Согласно выражению (9.14) расположение парами электронов на орбиталях  $\phi_m$  приводит к удвоенному значению суммы одноэлектронных вкладов в энергию. Для нахождения двухэлектронных вкладов в энергию учтем, что, например, межэлектронные взаимодействия двух занятых орбиталей  $\phi_m$  и  $\phi_m$  будут включать шесть парных комбинаций спин-орбиталей:  $\phi_m \alpha - \phi_m \beta$ ,  $\phi_m \alpha - \phi_n \alpha$ ,  $\phi_m \alpha - \phi_n \beta$ ,  $\phi_m \beta - \phi_n \alpha$ ,  $\phi_m \beta - \phi_n \beta$  и  $\phi_n \alpha - \phi_n \beta$ . Им соответственно отвечают интегралы:  $J_{mm}$ ,  $J_{mn} - K_{mn}$ ,  $J_{mn}$ ,  $J_{mn}$ ,  $J_{mn} - K_{mn}$  и  $J_{nn}$ . Очевидно, что количество обменных интегралов в два раза меньше числа недиагональных матричных элементов кулоновского взаимодействия. С учетом найденных соотношений между количествами интегралов разного вида выражение (9.14) для систем с закрытой оболочкой примет вид

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_m E_m + \sum_m J_{mm} + 4 \sum_{m(m < n)} \sum_n J_{mn} - 2 \sum_{m(m < n)} \sum_n K_{mn} = \\ &= 2 \sum_m E_m + \sum_m J_{mm} + \sum_{m(m \neq n)} \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}). \end{aligned}$$

Так как по определению интегралов  $J_{mn} = J_{nm}$ ,  $K_{mn} = K_{nm}$ , то последнее уравнение может быть переписано в более компактной форме, если прибавить к нему член  $\sum_m (J_{mm} - K_{mm}) = 0$ ,

$$E = 2 \sum_m E_m + \sum_m \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}).$$

Аналогично получается соотношение для орбитальных энергий

$$\epsilon_m = E_m + \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}).$$

Тогда на основании последних двух выражений электронная энергия через орбитальные энергии выразится так:

$$E = 2 \sum_m \epsilon_m - \sum_m \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}). \quad (9.17)$$



## 9.4. Орбитали Хартри — Фока

Для удобства сравнения последующих формул перепишем выражение (9.14) для среднего значения энергии многоэлектронной системы

$$E = \sum_m E_m + \sum_{m(m < n)} \left( \sum_n J_{mn} - \delta(s_m, s_n) \sum_n K_{mn} \right).$$

Значение энергии зависит от выбранных функций  $\phi_m$  и  $\phi_n$ . Таким образом, возникает задача поиска минимума функционала энергии. Эту задачу можно решить методом неопределенных множителей Лагранжа при условии ортонормированности спин-орбиталей  $\phi_m$  и  $\phi_n$ . Тогда в вариации функционала

$$\delta \left( E - \sum_m \sum_n \epsilon_{nm} \int \phi_m^* \phi_n d\tau \right) = 0$$

после подстановки подробных выражений для средней энергии и определяющих ее квантово-химических интегралов можно провести варьирование отдельных орбиталей. В итоге после дополнительных преобразований получается система *уравнений Хартри — Фока* для нахождения спин-орбиталей

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_a \frac{Z_a}{R_{ma}} + \sum_n J_n - \sum_n \delta(s_m, s_n) K_n \right) \phi_m = \epsilon_m \phi_m,$$

где  $\epsilon_m \equiv \epsilon_{mm}$  и появились интегральные операторы, определяемые уравнениями

$$J_n(i) \phi_m(i) = \int \phi_n^*(j) \phi_n(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \phi_m(i) \text{ и}$$

$$K_n(i) \phi_m(i) = \int \phi_n^*(j) \phi_m(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \phi_n(i).$$

Сумму операторов в уравнениях Хартри — Фока обычно называют *оператором Фока*, или *фокианом*:

$$F = -\frac{1}{2} \nabla_m^2 - \sum_a \frac{Z_a}{R_{ma}} + \sum_n J_n - \delta(s_m, s_n) \sum_n K_n.$$

Таким образом, система уравнений Хартри — Фока

$$F \phi_m = \epsilon_m \phi_m$$

полностью определяет спин-орбитали при выборе многоэлектронной волновой функции в виде слэтеровского детерминанта.

Решение этих уравнений представляет собой сложный и громоздкий математический процесс, основанный на итерационной процедуре. Кроме того, чтобы решить одноэлектронное уравнение Шрёдингера, необходимо построить набор соответствующих операторов  $\mathbf{F}$ , а для этого надо рассчитать величины всех необходимых интегралов. Их в свою очередь можно вычислить при условии, что известны одноэлектронные волновые функции. Получается, что нужно знать решения уравнений Шрёдингера, прежде чем можно приступить к их решению.

Для нахождения решения поступают следующим образом. Сначала задаются какими-то значениями искомых волновых функций. Такие функции называют функциями нулевого приближения. Используя эти функции, вычисляют необходимые интегралы и матричные элементы фокиана нулевого приближения. Решают возникающий при этом набор одноэлектронных уравнений, в результате чего получают набор новых волновых функций. Эти функции снова используют, чтобы получить новые значения матричных элементов фокиана. Процесс повторяется до тех пор, пока функции, полученные в последнем цикле, не будут совпадать (с заданной точностью) с функциями из предпоследнего цикла. Найденные таким образом функции образуют самосогласованный набор решений задачи. Описанная процедура нахождения решения называется *процедурой самосогласования*, а сам метод Хартри — Фока, использующий данную процедуру, — *методом самосогласованного поля* (ССП, *SCF* — *Self Consistent Field*) Хартри — Фока.

Однако методом *SCF* решить систему уравнений Шрёдингера в приближении Хартри — Фока можно лишь для атомов и только в численной форме. Это связано с тем, что свести уравнения Хартри — Фока к дифференциальным уравнениям второго порядка для радиальной части собственной функции можно только в случае атомов и их ионов. Поэтому для молекул метод Хартри — Фока в изложенном виде неприменим и необходимо ввести другие допущения. Кроме того, хартри-фоковские орбитали получаются не как аналитические функции координат, а в виде таблиц. Это является существенным недостатком метода, так как получение и дальнейшее использование его волновых функций связано с большой вычислительной работой.

Поэтому следующее приближение предназначено для того, чтобы получить орбитали в аналитической форме.

## 9.5. Молекулярные орбитали как линейные комбинации базисных функций (атомных орбиталей)

Конкретизируем вид молекулярных орбиталей. Для этого рассмотрим нейтральную систему двух одинаковых атомов, находящихся на таком большом расстоянии друг от друга, что их можно считать изолированными. В этом случае *МО* двухатомной системы совпадают по виду с *АО* изолированных атомов

$$\phi_i = \psi_\mu,$$

где  $\phi_i$  — молекулярная орбиталь (*МО*), т.е. функция, описывающая движение одного электрона в молекуле;  $\psi_\mu$  — атомная орбиталь (*АО*), выраженная в аналитической форме.

Будем сближать атомы при условии, что зарядовое распределение на атомах остается настолько неизменным, что их эффективные заряды, как и прежде, нулевые. Тогда электрон  $i$ , находясь вблизи одного ядра, испытывает главным образом только притяжение к данному ядру, поскольку притяжение к другому ядру компенсируется отталкиванием электрона от остальных электронов, находящихся вблизи ядра соседнего атома. Поэтому вблизи конкретного ядра *МО* будет похожа на *АО* соответствующего атома, вблизи другого — на *АО* другого атома. Тогда для многоатомной молекулярной системы *МО* можно выбрать в виде *линейной комбинации атомных орбиталей* — *ЛКАО* (*LCAO* — *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Такой подход получил название приближения *МО LCAO*

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \psi_{\mu}, \quad (9.18)$$

где  $c_{i\mu}$  — численный коэффициент, подлежащий нахождению и обозначающий вклад атомной орбитали  $\mu$  в молекулярную орбиталь  $i$ . Впервые приближение *МО LCAO* в рамках метода Хартри — Фока применил Роотхан. Соответствующий метод расчета называют методом Хартри — Фока — Роотхана или чаще при расчетах молекул просто методом Хартри — Фока (*Hartree — Fock — HF*), негласно подразумевая и приближение *МО LCAO*.

В реальных молекулах атомы приобретают эффективные заряды, происходит электронное перераспределение между атомными орбиталями бывших атомов, появляются внешние, по сравнению с собственным ядром атома, элек-

тростатические поля, действующие на электрон. Поэтому в составе молекулы АО модифицируются. Данную модификацию орбиталей учитывают различным образом, некоторые ее способы описаны в параграфе 10.2. Кроме того, точный вид атомных орбиталей обычно неизвестен, поэтому их аппроксимируют некоторыми функциями. В результате МО представляются в виде линейной комбинации некоторых базисных функций ( $B\Phi$ ), центрированных на ядрах бывших атомов. При этом разложение МО по АО заменяется разложением МО по независимым  $B\Phi$ , количество которых может быть больше, чем число АО.

## 9.6. Закрытые оболочки

Рассмотрим систему с закрытой электронной оболочкой. Пусть все МО являются нормированными и ортогональными. Тогда с использованием вариационного метода Ритца в приближении МО LCAO, выводя уравнения Хартри — Фока, получают следующие уравнения Роот-хана:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\nu=1}^N c_{i\mu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) &= 0 \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \\ \text{Здесь} \quad F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{j\lambda} c_{j\sigma} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)], \\ S_{\mu\nu} &= \int \psi_{\mu}^*(1) \psi_{\nu}(1) d\tau_1, \\ H_{\mu\nu} &= \int \psi_{\mu}^*(1) \mathbf{H}_1^{\text{core}} \psi_{\nu}(1) d\tau_1, \\ \mathbf{H}_1^{\text{core}} &= -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{r_{1a}}, \\ (\mu\nu|\lambda\sigma) &= \int \int \psi_{\mu}^*(1) \psi_{\nu}^*(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(2) \psi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \right\} \quad (9.19)$$

В этих уравнениях матрица элементов  $F_{\mu\nu}$  называется *матрицей Фока*; матрица  $S_{\mu\nu}$  — *матрицей интегралов перекрывания*, так как ее соответствующие элементы говорят о степени пространственного перекрывания АО  $\psi_{\mu}$  и  $\psi_{\nu}$ . Матричный элемент  $H_{\mu\nu}$  называется *основным интегралом* и

вычисляется через остовный гамильтониан  $\mathbf{H}_1^{\text{core}}$ . Величина  $(\mu\nu|\lambda\sigma)$  — *интеграл взаимодействия*.

Уравнения Роотхана являются нелинейными относительно неизвестных величин  $c_{j\lambda}$  однородными уравнениями.

Введем в случае закрытой оболочки обозначение

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{j=1}^{\text{occ.}} c_{j\lambda} c_{j\sigma}, \quad (9.20)$$

где суммирование ведется по всем занятым (*occupied*) электронами МО. Величины  $P_{\lambda\sigma}$  называются матричными элементами *матрицы плотности* (*матрицы порядков связей*) между АО  $\psi_\mu$  и  $\psi_\nu$ . Теперь матрицу Фока перепишем в ином виде

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right].$$

Систему нелинейных однородных уравнений (9.19) можно свести к системе линейных однородных уравнений с помощью процедуры самосогласования.

Общая схема самосогласования состоит в следующем.

Сначала задаются значениями коэффициентов нулевого приближения  $c_{i\mu}^{(0)}$ , с помощью которых вычисляют  $F_{\mu\nu}^{(0)}$ . Считая, что на новом этапе  $F_{\mu\nu}^{(0)}$  не зависит от  $c_{i\mu}$ , получают систему линейных и однородных уравнений

$$\sum_{\nu=1}^N c_{i\nu} (F_{\mu\nu}^{(0)} - \epsilon S_{\mu\nu}) = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N. \quad (9.21)$$

Она имеет нетривиальные решения при условии равенства ее детерминанта нулю:

$$|F_{\mu\nu}^{(0)} - \epsilon S_{\mu\nu}| = 0. \quad (9.22)$$

Из этого уравнения находятся корни нулевого приближения  $\epsilon_i^{(0)}$ .

Подставляя  $\epsilon_i^{(0)}$  в (9.21), вычисляют коэффициенты  $c_{i\mu}^{(1)}$  следующего, первого, приближения. Затем найденные  $c_{i\mu}^{(1)}$  снова подставляют в  $F_{\mu\nu}$ , вычисляют  $\epsilon_i^{(1)}$  и  $c_{i\mu}^{(2)}$  и т.д. Эта процедура повторяется до тех пор, пока полная энергия молекулы

$$E_{\text{tot}} = 2 \sum_m \epsilon_m - \sum_m \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}) + \sum_a \sum_{b \atop a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}}$$

или матрица плотности (9.20) для двух последовательных вычислений (итераций  $\eta$ ) не будет совпадать с заданной точностью  $\Delta$ , т.е.

$$E^{(\eta)} - E^{(\eta-1)} \leq \Delta_1$$

или

$$P_{\mu\nu}^{(\eta)} - P_{\mu\nu}^{(\eta-1)} \leq \Delta_2$$

для всех  $\mu$  и  $\nu$ .

Количество собственных значений  $\epsilon_i$  и соответствующих им собственных функций  $\phi_i$  равно порядку определителя (9.22), т.е. числу базисных функций  $N$  в разложении *МО LCAO* (9.18).

Слэтеровский детерминант, определяющий полную волновую функцию системы, строится из  $N_{\text{occ}} = N/2$  занятых электронами *МО*. В минимизации полной энергии молекулы участвуют только занятые *МО* и, так как матричные элементы  $F_{\mu\nu}$  зависят только от  $P_{\mu\nu}$ , а порядок связи рассчитывается из волновых функций только заселенных электронами орбиталей, только они могут рассматриваться как физически определенные. Метод, назначающий электронам с противоположно направленными спинами одинаковые пространственные волновые функции, называется ограниченным методом *HF (Restricted HF — RHF)*.

Незанятые *МО*, получаемые из уравнений Роотхана, не участвуют в минимизации полной энергии системы, поэтому их энергии и составы являются ожидаемыми, а не действительными. Такие уровни называются *виртуальными*.

## 9.7. Открытые оболочки

Для многоэлектронных систем с открытыми оболочками вышеприведенные уравнения Роотхана не могут быть применимы, так как они получены для однодетерминантной полной волновой функции, включающей одинаковое число  $\alpha$ - и  $\beta$ -спин-орбиталей. Поэтому необходимо выбрать иной вид полной волновой функции. Возможно несколько подходов.

### 9.7.1. Ограниченный метод Хартри — Фока

Пусть некоторая система с открытой оболочкой имеет  $N = m + n$  молекулярных орбиталей. Из них  $m$  орбиталей заселены парами электронов с противоположными направлениями спинов, а остальные  $n$  орбиталей заняты одним

электроном каждая. Тогда волновую функцию можно записать в виде следующего слэтеровского определителя:

$${}^{n+1}\Psi_{RHF} = \frac{1}{\sqrt{(2m+n)!}} \times \\ \times \det \{ \varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \dots \varphi_m \alpha \varphi_m \beta \varphi_{m+1} \alpha \varphi_{m+2} \alpha \dots \varphi_{m+n} \alpha \}.$$

Слева сверху у символа волновой функции системы указана ее *мультиплетность*, рассчитываемая по формуле

$$M = 2S + 1,$$

где  $S$  — значение полного спина системы.

Так как число электронов со спиновой функцией  $\alpha$  на  $n$  больше числа электронов со спиновой функцией  $\beta$ , имеем

$$2S + 1 = 2n \frac{1}{2} + 1 = n + 1.$$

Нижний индекс у символа волновой функции подчеркивает ее *ограниченность*. Последнее заключается в том, что она не полно отвечает спиновым свойствам системы. Действительно, так как число  $\alpha$ -электронов больше числа  $\beta$ -электронов, то в дважды заполненных *МО* электроны со спиновой функцией  $\alpha$  будут испытывать меньшее отталкивание, чем электроны со спиновой функцией  $\beta$ , от неспаренных  $\alpha$ -электронов. Причиной этого является наличие обменного взаимодействия между электронами с параллельными спинами. Этот эффект должен быть отражен определенными различиями в пространственных функциях  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов в заполненных *МО*. Задавать одну и ту же пространственную часть для  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов, как это делается в  ${}^{n+1}\Psi_{RHF}$ , значит налагать ограничение на волновую функцию и соответственно на пространственное распределение электронов.

Метод рассмотрения открытых оболочек, основанный на использовании  ${}^{n+1}\Psi_{RHF}$ , называется *ограниченным методом Хартри — Фока для открытых оболочек* (*Restricted Open-Shell HF — ROHF*).

### 9.7.2. Неограниченный метод Хартри — Фока

Чтобы снять отмеченное ограничение, необходимо задать для  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов различные формы пространственных функций

$$\varphi_1^\alpha, \varphi_2^\alpha, \dots, \varphi_{m+n}^\alpha \text{ и } \varphi_1^\beta, \varphi_2^\beta, \dots, \varphi_m^\beta,$$

где  $\varphi_1^\alpha \neq \varphi_1^\beta$ ,  $\varphi_2^\alpha \neq \varphi_2^\beta$  и т.д.

Впервые эта идея была высказана Слэтером и Фоком. Тогда полная волновая функция рассматриваемой системы примет вид

$${}^{n+1}\Psi_{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1^\alpha \alpha \varphi_2^\alpha \alpha \dots \varphi_m^\alpha \alpha \varphi_{m+1}^\alpha \alpha \varphi_{m+2}^\alpha \alpha \dots \varphi_{m+n}^\alpha \alpha \varphi_1^\beta \beta \varphi_2^\beta \beta \dots \varphi_m^\beta \beta\}.$$

Здесь для аппроксимации  $MO$   $\varphi_i^\alpha$  и  $\varphi_i^\beta$  используется приближение  $MO$   $LCAO$

$$\varphi_i^\alpha = \sum_{\mu} c_{i\mu}^\alpha \psi_{\mu} \text{ и } \varphi_i^\beta = \sum_{\mu} c_{i\mu}^\beta \psi_{\mu}.$$

Процедура минимизации энергии с неограниченной волновой функцией подобна минимизации с ограниченной функцией. Метод, основанный на использовании  ${}^{n+1}\Psi_{UHF}$ , называется *неограниченным методом Хартри — Фока* (*Unrestricted HF — UHF*). Окончательные уравнения Роотхана неограниченного метода Хартри — Фока представляют собой систему уравнений:

$$\sum_{v=1}^N c_{iv}^\alpha (F_{\mu v}^\alpha - \varepsilon^\alpha S_{\mu v}) = 0 \text{ и } \sum_{v=1}^N c_{iv}^\beta (F_{\mu v}^\beta - \varepsilon^\beta S_{\mu v}) = 0.$$

В этих уравнениях матричные элементы имеют вид

$$F_{\mu v}^\alpha = H_{\mu v} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda \sigma} (\mu v | \lambda \sigma) - P_{\lambda \sigma}^\alpha (\mu \sigma | \lambda v);$$

$$F_{\mu v}^\beta = H_{\mu v} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda \sigma} (\mu v | \lambda \sigma) - P_{\lambda \sigma}^\beta (\mu \sigma | \lambda v),$$

где

$$P_{\lambda \sigma}^\alpha = \sum_{i=1}^{m+n} c_{i\lambda}^\alpha c_{i\sigma}^\alpha \text{ и } P_{\lambda \sigma}^\beta = \sum_{i=1}^m c_{i\lambda}^\beta c_{i\sigma}^\beta,$$

а матричные элементы полной матрицы плотности

$$P_{\lambda \sigma} = P_{\lambda \sigma}^\alpha + P_{\lambda \sigma}^\beta.$$

Таким образом, видно, что для системы с открытой оболочкой имеется в два раза больше уравнений, чем для системы с закрытой оболочкой.

Электронная энергия для системы с открытой оболочкой в неограниченном методе Хартри — Фока — Роотхана вычисляется по формуле



$$E = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} (P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^{\alpha} P_{\nu\sigma}^{\alpha} - P_{\mu\lambda}^{\beta} P_{\nu\sigma}^{\beta})(\mu\nu|\lambda\sigma).$$

Следует отметить, что неограниченная волновая функция является собственной функцией спинового оператора  $\mathbf{S}_z$  с собственным значением, равным  $n$ , но она не является собственной функцией оператора полного спина  $\mathbf{S}^2$ . Это вытекает из того, что она содержит «примесь» функции с более высокой мультиплетностью. В соответствии с выражением (2.5) для синглетного состояния с собственным значением оператора проекции на ось  $z$ , равным 0, точное собственное значение оператора  $\mathbf{S}^2$  равно 0; для  $s_z = 1/2$  значение  $S^2 = 0,75$ ; для  $s_z = 1$  значение  $S^2 = 2,00$  и т.д. Отклонение рассчитанного собственного значения оператора  $\mathbf{S}^2$  от ожидаемого (точного) значения является мерой точности выбранной волновой функции и называется *спиновой примесью*.

Для устранения спиновой примеси Лёвдин разработал способ удаления примесных компонент из неограниченной волновой функции с помощью *операторов проектирования*. Действием такого оператора на функцию получают «спроектированную» UHF-функцию в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов. Операция проектирования слабо влияет на свойства молекул, зависящие от распределения зарядов, и сильно — на свойства, обусловленные спином молекулярной системы.

## 9.8. Теорема Купманса

До сих пор основное внимание обращалось на вычисление электронной энергии. Рассмотрим теперь физический смысл хартри-фоковских орбитальных энергий  $\epsilon_i$ .

Для атома или молекулы с закрытой оболочкой электронная энергия  $E$  в орбитальном приближении равна

$$E = 2 \sum_m E_m + \sum_m \sum_n (2J_{mn} - K_{mn}). \quad (9.23)$$

Пусть удален электрон, описываемый орбиталью  $\phi_m$ . Физически этот процесс состоит в ионизации атома или молекулы, поэтому изменение энергии должно соответствовать одной из экспериментально определяемых энергий ионизации системы. Найдем изменение энергии при этом. Предположим, что при отрыве электрона от системы волновые

функции остальных электронов не изменяются. Это означает, что все орбитали молекулы при переходе к иону остаются как бы «замороженными». Если один (с индексом  $k$ ) из электронов удаляется, то в выражении (9.23) обращаются в нуль следующие члены:  $E_k$  — сумма кинетической энергии электрона и его потенциальной энергии, обусловленной притяжением к ядрам;  $J_{ki}$  и  $K_{ki}$  — члены, представляющие взаимодействия между рассматриваемым электроном и электронами на орбитали  $\phi_i$ . Перечисленные интегралы не войдут в выражение для электронной энергии ионизированной системы. Тогда изменение энергии системы при ее ионизации как раз и составит сумма перечисленных интегралов

$$\Delta E(k) = - \left[ E_k + \sum_n (2J_{kn} - K_{kn}) \right],$$

но получившееся выражение в квадратных скобках есть орбитальная энергия Хартри — Фока  $\epsilon_k$  (см. параграф 9.3). Аналогичное выражение можно получить и для сродства к электрону, только там фигурирует энергия незанятой орбитали. Поэтому энергия ионизации, обусловленная удалением электрона с занятой орбитали, или сродство к электрону, обусловленное присоединением электрона на незанятую орбиталь, равна орбитальной энергии (Хартри — Фока) с противоположным знаком:

$$\Delta E(k) = -\epsilon_k. \quad (9.24)$$

Этот результат известен как *теорема Купманса*.

Теорема Купманса широко используется при интерпретации фотоэлектронных спектров молекул, для объяснения свойств комплексов с переносом заряда и других данных. При этом не следует забывать, что ее применение ограничено системами, описываемыми однодетерминантной волновой функцией, и приближением «замороженных» молекулярных орбиталей. На самом деле при переходе от молекулы к иону следует учитывать орбитальную и структурную релаксацию. Поэтому более строгие расчеты используют для этой цели приближение  $\Delta E_{SCF}$  (см. параграф 18.6).

## 9.9. Метод Дирака — Фока

Релятивистским аналогом нерелятивистского метода решения многоэлектронной задачи с помощью одноэлектронных волновых функций метода Хартри — Фока является *метод Дирака — Фока* (*Dirac — Fock — DF*).

Электронный гамильтониан Дирака ( $H_D$ ) молекулярной системы при этом имеет вид, сходный с нерелятивистским гамильтонианом (см. (9.2)), который запишем так

$$H_D = \sum_{i=1}^{N_e} H_D(i) + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} g(i, j). \quad (9.25)$$

Первая сумма, как и прежде, включает одноэлектронные слагаемые, но уже гамильтонианы Дирака, определяемые релятивистскими кинетической и потенциальной (взаимодействия электронов с ядрами) энергиями, а вторая сумма определяется двухэлектронными вкладами межэлектронных взаимодействий.

Одноэлектронный гамильтониан Дирака с учетом выражения (7.8) запишется так:

$$H_D(i) = c(\alpha p)_i - \sum_a \frac{Z_a}{R_{ia}}.$$

Следует отметить, что гамильтониан Дирака часто представляют несколько в ином виде. А именно, как очевидно из параграфа 7.5, среди операторов  $\alpha \equiv \alpha_\mu$ ,  $\mu=1, 2, 3, 4$  можно выделить только операторы для составляющих импульса по декартовым осям координат:  $\alpha_2 \equiv \alpha_x$ ,  $\alpha_3 \equiv \alpha_y$ ,  $\alpha_4 \equiv \alpha_z$ . В свою очередь импульсу  $p_1 = m_0 c$  в выражении (7.6) отвечает свой оператор  $\alpha_1 \equiv \beta$ . Для того чтобы результаты релятивистских расчетов можно было сравнивать с результатами нерелятивистских расчетов, к гамильтониану добавляют слагаемое  $(-Ic^2)$  для вычитания энергии покоя электрона. В результате гамильтониан Дирака с точностью до членов порядка малости постоянной тонкой структуры имеет вид

$$H_D(i) = c(\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z)_i + (\beta_i - I_4)c^2 - \sum_a \frac{Z_a}{R_{ia}},$$

где  $I$  — единичная матрица четвертого порядка.

В релятивистской квантовой механике нет замкнутой формулы для межэлектронного взаимодействия, а существуют последовательные приближенные выражения с точностью до заданного порядка по  $c^{-1}$ . Поэтому обычно для двухэлектронной части гамильтониана в выражении (9.25) либо используют нерелятивистское электростатическое кулоновское взаимодействие

$$g(i, j) = \frac{1}{r_{ij}},$$

с гамильтонианом Дирака — Кулона (DC), либо учитывают поправку Гонта на магнитное взаимодействие

$$g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}}$$

с гамильтонианом Дирака — Кулона — Гонта (DCG); либо с дополнительным учетом замедления взаимодействия из-за конечной скорости света

$$g(i,j) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2r_{ij}} \left[ \alpha_i \alpha_j + \frac{(\alpha_i r_{ij})(\alpha_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right]$$

с гамильтонианом Дирака — Кулона — Брейта (DCB).

Принципиальное отличие релятивистских расчетов от нерелятивистских заключается в том, что гамильтониан Дирака не имеет нижней границы собственных значений. Поэтому вариационный принцип приводит к коллапсу: замене электронных состояний позитронными. Этого можно избежать с помощью преобразования гамильтониана, называемого *проектированием на электронные состояния*. Это осуществляется с помощью специального оператора  $\mathbf{P}_+$ :

$$\mathbf{H}_D^* = \mathbf{P}_+ \mathbf{H}_D \mathbf{P}_+.$$

Волновые функции электронов атомов в методе Дирака — Фока так же, как и в методе Хартри — Фока, представляются в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций. Однако в методе *DF* одноэлектронные функции являются четырехкомпонентными спинорами. В случае предположения о том, что каждый электрон находится в центральном поле, одноэлектронная функция, как было показано в параграфах 3.5 и 7.6, может быть разбита на радиальную и угловую составляющие. Они представляются в виде по аналогии с собственными функциями электрона в атоме водорода.

В молекулярных системах разделение радиальной и угловой частей волновой функции становится невозможным. Поэтому, как и в методе Хартри — Фока, осуществляют либо численное интегрирование уравнений Дирака — Фока, либо, далее упрощая задачу, используют ограниченные разложения молекулярных волновых функций по атомным функциям.

Молекулярная электронная волновая функция

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix}$$

содержит молекулярные одночастичные четырехкомпонентные спиноры  $\phi_i$ .

Энергия многоэлектронной системы в методе Дирака — Фока определяется выражением

$$E = \sum_i^{N_e} \int \phi_i^* \mathbf{H}_D^{(i)} \phi_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N_e} \left( \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right).$$

Четырехкомпонентные волновые функции метода Дирака — Фока вызывают большие трудности при практическом применении. Уравнение Дирака для них допускает точное решение лишь в нескольких простых случаях, одним из которых является рассмотренное выше движение свободной частицы. Оказывается, что во всех таких случаях всегда имеются четыре решения. Для двух из них полная энергия, включающая энергию покоя, положительна, а для двух других отрицательна. Первые два решения, как и в рассмотренном случае свободной частицы, относятся к электронам, а вторые два — к позитронам. Поскольку позитронные состояния в современной химии, как правило, не исследуются, то естественно рассматривать релятивистское уравнение Дирака только для электронов. Для этого существуют методы, которые разделяют решения для электронных и позитронных состояний и используют двухкомпонентные спиноры, что, несомненно, проще. В свою очередь применение получаемых электронных волновых функций для расчета энергии электронной корреляции также становится гораздо менее сложным и трудоемким, чем при использовании четырехкомпонентных спиноров. Методы, позволяющие с определенной точностью перейти к релятивистским электронным состояниям, обычно и используются при практических расчетах атомных и молекулярных систем и относятся к *квазирелятивистским* квантово-химическим методам.

## Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключается суть приближения Хартри для расчета межэлектронного взаимодействия?
2. Чем отличается подход Фока от подхода Хартри при выборе вида волновой функции многоэлектронной системы?
3. Какой физический смысл имеет кулоновский интеграл в уравнениях Хартри — Фока?
4. Что такое дырка Ферми, какой квантово-химический интеграл ответствен за ее появление?

5. Что такое корреляция электронов и какие ее виды выделяют?
6. Корреляция электронов — это явление или теоретическое понятие?
7. В чем заключается физический смысл орбитальных хартри-фоковских энергий?
8. В чем отличие гамильтониана от фокиана в многоэлектронной системе? В одноэлектронной?
9. Запишите общие выражения квантово-химических интегралов, появляющихся в приближении *HF MO LCAO*: перекрывания, гамильтониана остова, межэлектронного взаимодействия. Между каким числом ядерных центров и для какого числа электронов вычисляется каждый из них?
10. В чем заключается отличие ограниченного от неограниченного метода Хартри — Фока?
11. Как реализуется процедура самосогласования в методе *HF*?
12. Что такое спиновая примесь волновой функции, в каком случае она появляется?
13. Докажите теорему Купмана для сродства к электрону системы с закрытой оболочкой.
14. Для расчета электронного строения каких систем принципиально наиболее обоснован метод Дирака — Фока?
15. Чем отличается интеграл межэлектронного взаимодействия в методе Дирака — Фока от соответствующего интеграла в методе Хартри — Фока?
16. Что такое квазирелятивистские квантово-химические методы?

## Глава 10

# КЛАССИФИКАЦИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ И БАЗИСНЫХ НАБОРОВ

В настоящее время объектами квантово-химических расчетов электронной структуры и свойств являются самые разнообразные по составу и размерам молекулярные системы. Поэтому актуальной задачей является достижение приемлемой точности расчета их моделей при разумных затратах компьютерного времени. Это требует использования различных квантово-химических методов в зависимости от условий решаемых задач. Важнейшим этапом осуществления квантово-химических расчетов, решающим образом определяющим результаты, является выбор конкретного метода расчета.

Выделяют три типа наиболее широко используемых квантово-химических методов: неэмпирические, полуэмпирические и эмпирические.

*Неэмпирические* квантово-химические методы основаны на последовательном решении уравнения Шрёдингера для многоэлектронной задачи. Возникающие квантово-химические интегралы рассчитываются по математическим формулам с использованием только значений фундаментальных постоянных. Обычно применяется грубое приближение Борна — Оппенгеймера, и ядра молекулы рассматриваются как точечные заряды. Данные методы часто называют методами *ab initio* (лат. — от начала). Они применяются для следующих целей: проверки известных и новых теоретических положений квантовой химии; интерпретации экспериментальных данных о свойствах небольших молекул; расчета свойств и прогнозирования новых соединений; моделирования отдельных этапов физико-химических и химических процессов. Широко применяемым неэмпи-

рическим квантово-химическим методом является метод Хартри — Фока в приближении  $MO LCAO$ .

К данной группе методов можно отнести метод теории функционала плотности (см. параграф 11.5). В нем используются специально подобранные функционалы для правильного описания теорией экспериментальных данных. Этот метод в принципе менее строг, чем метод *ab initio*. Он менее надежен и точен для расчета свойств малых молекул и молекулярных систем с небольшим числом электронов. Однако при расчетах электронного строения и свойств крупных молекулярных систем обычно метод теории функционала плотности более производителен и за соизмеримое время расчета дает более точные результаты, чем метод *HF*. Подбор, хотя и исключительно теоретический, вида функционалов метода для описания экспериментальных данных относит его ближе к границе с полуэмпирическими методами.

Неэмпирические методы удовлетворяют вариационному принципу и полученные с их помощью решения считаются тем точнее, чем ниже рассчитанная полная энергия молекулярной системы.

*Полуэмпирические* квантово-химические методы расчета основываются в основном на упрощенных теоретических схемах, вытекающих из уравнений метода *ab initio*. При этом прямым образом учитываются не все электроны, а только валентные и не все квантово-химические интегралы, определяемые уравнениями Роотхана для рассматриваемых электронов, а только наиболее значимые и легко рассчитываемые. Часть интегралов выбирается в виде численных значений исходя из экспериментальных данных, другая часть аппроксимируется удобными аналитическими выражениями, а третья часть вовсе не рассчитывается — они принимаются равными нулю. Появляющиеся при этом погрешности метода стараются компенсировать введением специальных параметров, которые находятся из условия оптимальной передачи выбранного свойства заданного класса соединений. К числу таких методов относятся, например, методы нулевого дифференциального перекрывания (см. параграф 13.2). Методы данной группы не удовлетворяют вариационному принципу, так что более подходящий метод не оценивается по значению рассчитанной полной энергии. Критерием является минимум погрешности рассчитанного свойства.

*Эмпирические* методы квантовой химии базируются на экспериментально определяемых свойствах атомов и мо-



лекул и связанных с ними понятиях. К таким свойствам и понятиям относятся: геометрические параметры молекул, ковалентный и ионный радиусы атомов, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, ионность связи, разнообразные электронные (индуктивный, сопряжения, гиперконъюгации, 1—3-взаимодействия и т.п.) и пространственные эффекты заместителей у атомов в составе молекулы и др. Большое значение здесь имеют эмпирически определяемые потенциалы межатомного взаимодействия и рассчитываемые на основании представлений электростатики энергии межмолекулярных взаимодействий. Эмпирические методы квантовой химии нередко дают весьма хорошие результаты. Например, при воспроизведении геометрических параметров классических молекулярных структур, расчетах конформационных изомеров неполярных органических молекул, сопоставлении относительных данных по реакционной способности структурно-подобных соединений и др. Квинтэссенцией эмпирических подходов для описания геометрической структуры, эффективных зарядов атомов, дипольных моментов, ряда энергетических характеристик и некоторых других свойств молекулярных систем является метод молекулярной механики (см. гл. 14).

Для практического осуществления расчетов электронной структуры и обсуждения свойств атомных и молекулярных систем с помощью квантово-химических методов используют конкретные математические выражения для орбитали. Подчеркнем еще раз, что *орбиталь* — *точная* функция, описывающая состояние *одного* электрона в атомно-молекулярной системе. Однако вид орбитали известен в редких случаях (см. гл. 3). Поэтому практически используют приближенные выражения для орбиталей.

## 10.1. Атомные орбитали

### 10.1.1. Одноэкспоненциальная орбиталь слэтеровского типа

Для описания состояния электрона в многоэлектронных атомах часто, особенно в полуэмпирических методах, используется орбиталь слэтеровского типа (*Slater Type Orbital* — *STO*). *STO* отличается от водородоподобной орбитали выбором радиальной зависимости волновой функции в более простой форме, а именно

[illegible]

Правила Слэтера предназначены для корректного описания с помощью *STO* энергетической структуры атомов, определяемой методом рентгеновской спектроскопии. Энергии электронов могут быть при этом рассчитаны по формуле

для водородоподобного атома  $E_{\mu} = -\frac{1}{2} \left( \frac{z_{\mu}^*}{n_{\mu}} \right)^2$ , К недостаткам

правил относятся одинаковая радиальная зависимость *s*- и *p*-электронов одной электронной оболочки; нецелочисленное в некоторых случаях значение эффективного главного квантового числа, что усложняет расчет квантово-химических интегралов; низкая точность для *d*- и *f*-электронов.

От некоторых из этих недостатков свободны *правила* расчета  $z_{\mu}^*$  по Бёрнсу (табл. 10.2), предназначенные для описания с помощью *STO* радиальной зависимости одноэлектронных атомных волновых функций Хартри — Фока.

Таблица 10.2

Константы экранирования Бёрнса для расчета значений  $z_{\mu}^*$ , а.е.

Электрон $\mu$	Экранирующий электрон $\nu$											
	(n-1)				(n)				(n+1)			
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
<i>ns</i>	0,90	0,75	0,50	0,40	0,40	0,35	0,35	0,20	0,10	0,10	0,10	0
<i>np</i>	1	0,90	0,70	0,30	0,50	0,35	0,35	0,20	0	0	0	0
<i>nd</i>	1	1	0,90	1	0,75	0,50	0,35	0,20	0,15	0,05	0,05	0
<i>nf</i>	1	1	0,85	1	1	0,75	0,50	0,35	0,50	0,15	0	0

*Примечание.* Электроны (*n*-2) и более глубоко расположенных оболочек характеризуются константой экранирования, равной единице; электроны (*n*+2) и более высоко расположенных оболочек характеризуются константой экранирования, равной нулю.

При пользовании приведенными правилами расчета эффективных зарядов ядер орбиталей следует учитывать, что при  $\mu = \nu$  экранирующая электронная плотность равна заселенности орбитали, уменьшенной на электронную плотность экранируемого электрона, т.е. на единицу.

Значения  $z_{\mu}^*$ , полученные различными авторами для атомов отдельных химических элементов, существенно различаются. Например, даже для атомов элементов второго периода периодической системы: O, F, Ne величины  $z_{\mu}^*$  по данным Бёрнса и Фитцпатрика и Мёрфи различаются не только количественно, но и качественно (выделено полужирным шрифтом в табл. 10.3). Особенно сильные различия имеют

место для атомов тяжелых элементов. При таких противоречивых оценках  $z_{\mu}^*$  для атомов появляются сомнения при выборе того или иного пути их расчета и для ионов.

Таблица 10.3

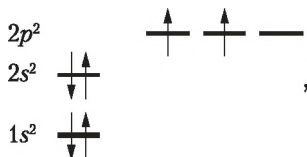
**Эффективные заряды ядер орбиталей атомов элементов второго периода ПС, рассчитанные по правилам Бёрнса и найденные по таблицам Фитцпатрика и Мёрфи, а.е.**

Атом	По Бёрнсу			По Фитцпатрику и Мёрфи		
	1s	2s	2p	1s	2s	2p
Li	2,50	1,20	—	2,66	1,26	—
Be	3,40	1,80	—	3,65	1,76	—
B	4,30	2,45	2,00	4,64	2,47	1,07
C	5,20	3,10	2,65	5,62	3,11	2,90
N	6,10	3,75	3,30	6,61	3,72	3,63
O	7,00	<b>4,40</b>	<b>3,95</b>	7,59	<b>4,33</b>	<b>4,35</b>
F	7,90	<b>5,05</b>	<b>4,60</b>	8,57	<b>4,93</b>	<b>5,03</b>
Ne	8,80	<b>5,70</b>	<b>5,25</b>	9,56	<b>5,53</b>	<b>5,70</b>

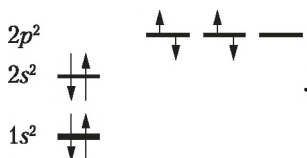
Проблема эффективных зарядов имеет много физических и химических аспектов, с их помощью рассчитываются многие свойства атомов, их ионов, молекул и кристаллов. Оказалось, что для описания различных свойств приходится использовать разные шкалы эффективных зарядов. Однако эмпирический подход при получении таких шкал затушевывает роль каждого электрона в экранировании ядра, а наблюдающаяся противоречивость значений придает им неопределенность для использования в других ситуациях. В связи с этим желательно рассчитывать константы экранирования без их статистического усреднения по различным орбиталям и независимо от конкретных физических свойств атома.

Другое важное обстоятельство, заставляющее обратиться к рассмотрению способов расчета  $z_{\mu}^*$ , заключается в том, что их значения даже для атомов не всегда однозначны. Например, при квантово-химических расчетах молекул с закрытой оболочкой предполагается, что на каждой занятой МО и АО локализуется электронная плотность, определяемая сразу парой электронов с противоположно направленными спинами. Это предполагается всегда, несмотря на то что заселенность АО может быть и меньше единицы. Например, для атома углерода требуется использовать показатели

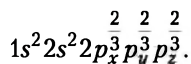
экспонент  $AO$  не для конфигурации основного состояния с открытой оболочкой



а для конфигурации, построенной из «половинок»  $2p$ -электронов,



В полуэмпирических квантово-химических методах, использующих приближение нулевого дифференциального перекрывания (см. параграф 13.2), условие инвариантности к вращению системы координат требует равномерного распределения электронной плотности между  $AO$  электронной подоболочки. Тогда для атома углерода в качестве базовой получается электронная конфигурация



Существующие правила расчета эффективных зарядов ядер орбиталей или наборы показателей экспонент не учитывают данного обстоятельства, которое может приводить к ощутимому изменению искомых величин. Физически обоснованная схема определения эффективных зарядов ядер орбиталей позволяет избежать упомянутых трудностей.

### 10.1.2. Эффективный заряд ядра и экранирование электронов

Вероятность нахождения экранируемого электрона  $\mu$  в элементе пространства есть

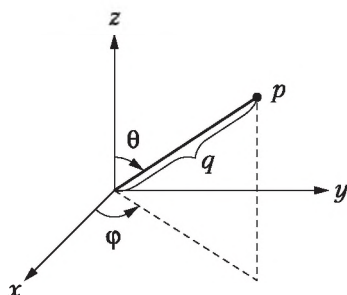
$$p_\mu = R_\mu^2 Y_\mu^2 r_\mu^2 \sin \theta_\mu dr_\mu d\theta_\mu d\phi_\mu,$$

где  $R$  и  $Y$  — радиальный и угловой сомножители волновой функции соответственно;  $r$ ,  $\theta$  и  $\phi$  — сферические координаты (все расчеты будем осуществлять с помощью действительных волновых функций).

Данный элемент пространства экранируется другим электроном  $v$ , находящимся на расстояниях, более близких к ядру на той же или другой АО. Электронная плотность, распределенная между экранируемым участком и ядром, определяется следующим выражением:

$$q_v = Y_v^2 \sin \theta_v d\theta_v d\varphi_v \int_0^{r_\mu} R_v^2 r_v^2 dr_v.$$

Таким образом, элементарный объем экранируется электронной плотностью  $q_v$  с вероятностью  $p_\mu$  (рис. 10.1).



Определяя вклад в экранирование по всем точкам пространства, интегрируем произведение  $p_\mu q_v$  при условии  $\theta_\mu = \theta_v = \theta$  и  $\varphi_\mu = \varphi_v = \varphi$ . После усреднения по всем угловым переменным одного из электронов окончательное выражение для параметра экранирования принимает вид

Рис. 10.1. К определению величин  $p_\mu$  и  $q_v$  в сферических координатах

$$\sigma_{\mu v} = \sigma_{\mu v}^Y \sigma_{\mu v}^R,$$

где  $\sigma_{\mu v}$  — величина экранирования  $\mu$ -го электрона электроном  $v$ ;  $\sigma_{\mu v}^Y$  и  $\sigma_{\mu v}^R$  — угловой и радиальный сомножители величины экранирования соответственно.

Угловые сомножители экранирования

$$\sigma_{\mu v}^Y = 4\pi \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_\mu^2 Y_v^2 \sin \theta d\theta d\varphi$$

для кубических гармоник АО представлены в табл. 10.4.

Значения данных угловых множителей могут служить одним из обоснований известного правила Хунда, определяющего повышенную устойчивость состояний атомов с максимальной мультиплетностью. Действительно, как следует из табл. 10.4, два электрона, находящиеся, к примеру, на одной  $p$ -АО, экранируют друг друга в три раза сильнее, чем в случае их размещения на  $p$ -АО разной ориентации. Поэтому электроны «стремятся» разместиться на различных пространственных орбиталях, что и создает необходимые условия для появления высокоспиновых состояний.

Таблица 10.4

Значения угловых множителей экранирования  $\sigma_{\mu\nu}^Y$ , а.е.

$\mu, \nu$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{xy}$
$s$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$p_x$		9/5	3/5	3/5	5/7	9/7	9/7	3/7	9/7
$p_y$			9/5	3/5	5/7	9/7	3/7	9/7	9/7
$p_z$				9/5	11/7	3/7	9/7	9/7	3/7
$d_{z^2}$					15/7	5/7	5/7	5/7	5/7
$d_{x^2-y^2}$						15/7	5/7	5/7	5/7
$d_{xz}$							15/7	5/7	5/7
$d_{yz}$								15/7	5/7
$d_{xy}$									15/7
$\mu, \nu$	$f_x$	$f_y$	$f_z$	$f_{x'}$	$f_{y'}$	$f_{z'}$	$f_{xyz}$		
$s$	1	1	1	1	1	1	1		
$p_x$	23/15	11/15	11/15	1	1	1	1		
$p_y$	11/15	23/15	11/15	1	1	1	1		
$p_z$	11/15	11/15	23/15	1	1	1	1		
$d_{z^2}$	65/66	65/66	61/33	25/22	25/22	5/11	5/11		
$d_{x^2-y^2}$	103/66	103/66	23/33	15/22	15/22	15/11	5/11		
$d_{xz}$	29/33	23/33	29/33	15/11	5/11	15/11	15/11		
$d_{yz}$	23/33	29/33	29/33	5/11	15/11	15/11	15/11		
$d_{xy}$	29/33	29/33	23/33	15/11	15/11	5/11	15/11		
$f_x$	1687/ 715	3059/ 4290	3059/ 4290	371/ 429	637/ 858	637/ 858	371/ 429		
$f_y$		1687/ 715	3059/ 4290	637/ 858	371/ 429	637/ 858	371/ 429		
$f_z$			1687/ 715	637/ 858	637/ 858	371/ 429	371/ 429		
$f_{x'}$				315/ 143	245/ 286	245/ 286	105/ 143		
$f_{y'}$					315/ 143	245/ 286	105/ 143		
$f_{z'}$						315/ 143	105/ 143		
$f_{xyz}$							315/ 143		

Радиальный сомножитель экранирования

$$\sigma_{\mu\nu}^R = \int_0^\infty R_\mu^2 r_\mu^2 \int_0^{r_\mu} R_\nu^2 r_\nu^2 dr_\nu$$

в базисе одноэкспоненциальных *STO* может быть получен в аналитическом виде

$$\sigma_{\mu\nu}^R = 1 - \frac{1}{(1+a)^{2n_\mu+1}} \sum_{k=0}^{2n_\mu} \frac{1}{(1+\frac{1}{a})^k} \prod_{t=1}^{2n_\mu} \left( \frac{k}{t} + 1 \right), \quad \text{где } a = \frac{z_\nu^*}{z_\mu^*} \frac{n_\mu}{n_\nu}$$

В сравнении с водородоподобными орбиталями *STO* имеют лишь один максимум радиального распределения плотности вероятности. Аппроксимация орбиталей Хартри — Фока или оптимизация энергии атома при помощи *STO* косвенным образом должны учитывать наличие проникающих участков орбиталей, которые «испытывают» действие большего эффективного заряда ядра, чем эффективный заряд ядра основного максимума электронной плотности  $z_{m\mu}^*$ . Поскольку количество дополнительных максимумов распределения электронной плотности водородоподобной орбитали равно  $n-l-1$ , то действующий заряд ядра *STO* запишем в виде

$$z_\mu^* = (1 - \Delta P_\mu) z_{m\mu}^* + \frac{1}{2} \Delta P_\mu (z_{m\mu}^* + Z),$$

$$\text{где } \Delta P_\mu = \frac{(n_\mu - l_\mu - 1)}{n_\mu^2} \cdot \Delta P.$$

Подбираемая величина  $\Delta P$  по физическому смыслу является максимально возможной долей электронной плотности *АО*, «испытывающей» действие усредненного между зарядом ядра (*Z*) и эффективным зарядом ядра главного максимума ( $z_{m\mu}^*$ )  $\mu$ -й *АО*. Последнее выражение следует из двухэкспоненциального представления радиальной части волновой функции. Действительно, пусть вещественная функция имеет вид

$$R_\mu = c_1 R_{\mu 1} + c_2 R_{\mu 2},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — коэффициенты разложения *АО* по составляющим;  $R_{\mu 1}$  и  $R_{\mu 2}$  — радиальные части с отличающимися значениями эффективных зарядов ядер орбиталей ( $z_{\mu 1}^*$ ,  $z_{\mu 2}^*$ ).

Среднее значение эффективного заряда ядра орбитали находим с использованием оператора эффективного заряда ядра ( $Z_i^*$ ) как интеграл

$$z_\mu^* = \int R_\mu Z_i^* R_\mu d\tau,$$



который после подстановки разложения для  $\mu$ -АО сводится к выражению

$$z_{\mu}^* = (c_1^2 + c_1 c_2 S_{12}) z_{\mu 1}^* + (c_2^2 + c_1 c_2 S_{12}) z_{\mu 2}^*.$$

Здесь  $S_{12}$  — одноцентровый интеграл перекрывания функций  $R_{\mu 1}$  и  $R_{\mu 2}$ . Если ввести обозначение

$$\Delta P = c_2^2 + c_1 c_2 S_{12},$$

то получим формулу, совпадающую с приведенной выше.

Эффективные заряды в данной схеме находятся последовательным уточнением по формуле

$$(z_{\mu}^*)_i = Z - \sum_{v=1}^N (\sigma_{\mu v})_{i-1} P_{vv},$$

где  $(\sigma_{\mu v})_{i-1}$  — величина экранирования, рассчитанная через эффективные заряды ядра АО из предыдущего итерационного цикла  $i-1$ ;  $i$  — номер итерации;  $N$  — количество АО атома А.

Рассчитанные значения  $z_{\mu}^*$  некоторых атомов с закрытыми электронными подболочками представлены в табл. 10.5. Из таблицы следует, например, что эффективные заряды ядер внешних АО тяжелых атомов правилами Бёрнса явно недооцениваются. Имеет место довольно большой разброс значений  $z_{\mu}^*$ , полученных разными авторами для одних и тех же орбиталей. Усредненные же величины хорошо согласуются с теоретически оцениваемыми значениями  $z_{\mu}^*$ , что указывает на возможность использования физической модели экранирования для практических целей.

Таблица 10.5

**Рассчитанные по различным правилам значения  $z_{\mu}^*$  некоторых атомов с закрытыми электронными подболочками, а.е.**

Атом	АО	По Гомбашу и Зонди	По Бёрнсу	По Фитцпатрику и Мёрфи	Физическая модель $\Delta P = 1,65$
He $1s^2$	$1s$	1,42	1,60	1,56	1,50
Be $1s^2 2s^2$	$1s$	3,73	3,40	3,65	3,48
	$2s$	2,39	1,80	1,76	2,03
Ne $1s^2 2s^2 p^6$	$1s$	9,87	8,80	9,56	9,44
	$2s$	4,01	5,70	5,53	6,86
	$2p$	4,01	5,25	5,70	4,40

Окончание табл. 10.5

Атом	АО	По Гомбашу и Зонди	По Бёрнсу	По Фитцпатрику и Мёрфи	Физическая модель $\Delta P = 1,65$
Mg ... $2s^2p^63s^2$	2s	7,31	7,50	6,98	8,72
	2p	7,31	7,25	7,77	6,61
	3s	3,34	3,30	3,12	3,48
Ar ... $2s^2p^63s^2p^6$	2s	12,86	12,90	11,35	13,84
	2p	12,86	13,25	13,74	12,72
	3s	6,63	7,20	7,29	8,45
	3p	6,63	5,85	6,40	5,64
Ca ... $3s^2p^64s^2$	3s	9,73	8,80	8,70	9,75
	3p	9,73	7,85	8,16	7,73
	4s	3,63	3,30	4,11	4,45
Zn ... $3s^2p^6d^{10}4s^2$	3s	11,54	15,50	—	18,58
	3p	11,54	14,35	—	16,85
	3d	11,54	12,05	13,77	8,92
	4s	4,26	8,30	6,53	6,24
Kr ... $3s^2p^6d^{10}4s^2p^6$	3s	15,86	20,90	—	23,13
	3p	15,86	20,35	—	20,94
	3d	15,86	17,75	—	16,49
	4s	7,26	12,20	11,08	11,16
	4p	7,26	8,85	9,36	7,65

Рассмотрим, например, влияние заселенности орбитали и заряда иона на значения эффективных зарядов ядер  $STO$  внешних и предвнешних электронных оболочек, представленные в табл. 10.6. Как и ожидалось, имеется линейная зависимость значения  $z_{\mu}^*$  от заряда иона. Однако линейность соблюдается, если изменяется заселенность только одной электронной подоболочки.

Эффективные заряды ядер АО внешних электронных подоболочек при увеличении заряда ионов увеличиваются, однако более глубоко лежащие подоболочки могут испытывать противоположные изменения. Так, эффективные заряды  $2s$ -АО и  $2p$ -АО кислорода,  $3s$ -,  $3p$ -АО и  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -АО меди изменяются противоположным образом при переходе от атомов к ионам. Это связано с тем, что изменяется вклад в экранирование орбиталей разного типа. Например, в случае кислорода увеличение диффузности  $2p$ -АО в анионе уменьшает ее вклад в экранирование  $2s$ -АО, что и приводит к некоторому увеличению  $z_{\mu}^*$  последней по сравнению со значением в атоме.

Таблица 10.6

Рассчитанные с помощью физической модели экранирования значения эффективных зарядов ядер *STO* атомов и ионов кислорода и меди, а.е.

Атом или ион	Электронная конфигурация	Орбитали				
		$(n-1)s$	$(n-1)p$	$(n-1)d$	$ns$	$np$
O	$1s^2 2s^2 p^4$	7,46	—	—	5,51	2,94
O <sup>-</sup>	$1s^2 2s^2 p^5$	7,46	—	—	5,64	2,46
O <sup>2-</sup>	$1s^2 2s^2 p^6$	7,46	—	—	5,78	2,01
Cu	$\dots 3s^2 p^6 d^{10} 4s^1$	18,10	16,43	7,65	5,48	3,12
Cu <sup>•</sup>	$\dots 3s^2 p^6 d^9 4s^2$	18,05	16,33	8,13	6,16	3,15
Cu <sup>+</sup>	$\dots 3s^2 p^6 d^{10}$	18,09	16,40	7,71	5,76	3,97
Cu <sup>+</sup>	$\dots 3s^2 p^6 d^9 4s^1$	18,03	16,30	8,20	6,44	4,11
Cu <sup>2+</sup>	$\dots 3s^2 p^6 d^9$	18,01	16,26	8,30	6,71	4,94
Cu <sup>3+</sup>	$\dots 3s^2 p^6 d^8$	17,95	16,14	8,91	7,62	5,91

*Примечание.* Электронная плотность в пределах электронной подоболочки усреднена между орбиталями и на каждой орбитали предполагается наличие равных количеств  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов.

### 10.1.3. Релаксация орбиталей

Интерпретация эмпирических данных, полуэмпирические и неэмпирические квантово-химические расчеты указывают на важность релаксации орбиталей, особенно для анионов и систем с полярными химическими связями.

*Релаксация орбиталей* — это изменение пространственного распределения или энергии электрона, описываемого данной орбиталью, при переходе от изолированного атома к его состоянию в молекуле или от одной молекулы к другой.

В полярных соединениях различие между орбиталями изолированных атомов и атомов в составе молекул может быть весьма значительным, причем относительный порядок энергий взаимодействующих орбиталей нейтральных атомов и соответствующих ионов может оказаться противоположным (рис. 10.2).

Заливкой отмечена область расположения орбитальных энергий кислорода и меди с эффективными зарядами атомов в составе молекулы CuO.

Эмпирические эффективные заряды атомов кислорода и меди в молекуле CuO равны  $-0,72$  и  $+0,72$ . Поэтому фор-

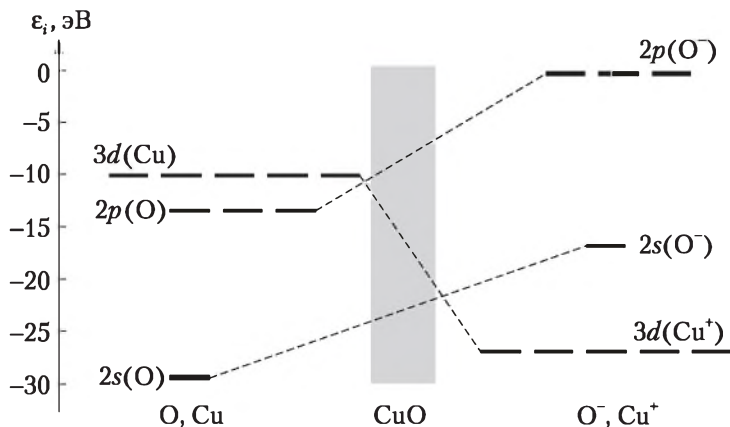


Рис. 10.2. Орбитальные энергии меди и кислорода в изолированных атомах и ионах

мально более корректным базисным набором для расчета молекулы оксида меди(II) должны быть не атомные орбитали и не орбитали их однозарядных ионов ( $O^-$  и  $Cu^+$ ), а некоторые промежуточные между атомами и соответствующими ионами одноэлектронные функции.

Релаксация орбиталей привлекает к себе внимание по следующим причинам. Показано, что орбитальный показатель экспоненты сильно зависит от электронной конфигурации, мультиплетности электронного состояния и полного орбитального момента электронов атома, а в молекуле — от заселенностей АО атома. Показатели экспонент орбиталей в молекулах отличаются от их значений в изолированных атомах. Однако практически для расчетов выбираются либо некоторые «усредненные» молекулярные показатели экспонент АО, наиболее подходящие для расчетов большинства типичных (стандартных) молекул, либо оптимизированные для изолированных атомов. Ясно, что такой подход страдает ограниченностью из-за использования «замороженных» орбитальных показателей экспонент. Поэтому знание количественных аспектов влияния состава, геометрии, распределения электронной плотности и других характеристик электронного строения атомов, ионов, молекул и переходных состояний химических реакций на требуемые свойства базисных функций предоставляет возможность более точного описания или предсказания свойств молекулярных систем и их превращений.

К настоящему времени накоплено много данных по влиянию полярности химической связи на ее свойства в различных подходах квантовой химии: эмпирическом, полуэмпирическом и неэмпирическом. Однако их интерпретации, достаточной для регулярного использования при изучении строения любых молекул, еще не осуществлено. Отчасти это связано с трудоемкостью поставленной задачи, так как варьирование параметров базисных функций в ходе молекулярного расчета, несмотря на бурный прогресс вычислительной техники, все еще остается весьма трудоемкой задачей.

Эмпирическим отражением релаксации орбиталей является идея Полинга о зависимости электроотрицательности атома от его эффективного заряда. При эффективном заряде атома  $Q$  электроотрицательность его  $\chi$  изменяется по сравнению с электроотрицательностью нейтрального атома  $\chi_0$  по выражению (в шкале Полинга)

$$\chi = \chi_0 + 0,4Q.$$

На этом уравнении и *выражении Полинга* для ионности связи

$$i = 1 - \exp(-a \cdot \Delta\chi^2)$$

(где  $a$  — постоянная (по Бацанову,  $a = 0,20$ );  $\Delta\chi$  — разность электроотрицательностей взаимодействующих атомов) основан метод определения электроотрицательностей и ионностей связей атомов в многоатомных молекулах, а также функциональных групп и радикалов.

Из последних двух уравнений очевидно, что при образовании полярной связи электроотрицательность менее электроотрицательного атома будет расти, а более электроотрицательного — уменьшаться, в результате чего электроотрицательности атомов сближаются. Продолжая этот процесс до самосогласования зарядов, можно найти и *самосогласованные электроотрицательности*.

Хорошо известно, что длина химической связи с увеличением ее ионного характера уменьшается. Это описывается эмпирическим *выражением Шомакера — Стивенсона*, определяющим длину связи как сумму ковалентных радиусов взаимодействующих атомов за вычетом поправки на разность их электроотрицательностей

$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09 \cdot (\chi_A - \chi_B) \text{ при } \chi_A > \chi_B.$$

Показано, что механизм такого сокращения связи может быть описан учетом *РО*.

Эмпирическая модель учета влияния  $PO$  на энергию и длину химической связи может быть основана на элементах простого метода молекулярных орбиталей Хюккеля (см. параграф 13.4), понятиях электроотрицательности атома и ионности связи по Полингу, расчете эффективных электроотрицательностей и эффективных зарядов атомов и использовании таблиц орбитальных энергий ионизации атомов и их ионов. При этом энергия  $MO$  двухцентровой двухэлектронной связи пропорциональна величине

$$\epsilon_{AB} \sim -\sqrt{(1+S_{AB}^2)(\epsilon_A^2 + \epsilon_B^2) - 2\epsilon_A\epsilon_B},$$

где  $\epsilon_A$  и  $\epsilon_B$  — энергии взаимодействующих орбиталей атомов  $A$  и  $B$ ;  $S_{AB}$  — интеграл перекрывания. При образовании полярной химической связи величины  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  и  $S_{AB}$  в силу  $PO$  принимают иные значения:  $\epsilon_A^*$ ,  $\epsilon_B^*$  и  $S_{AB}^*$ . Зная электроотрицательности атомов  $A$  и  $B$  ( $\chi_A$ ,  $\chi_B$ ), образующих связь, на основании выражения Полинга можно рассчитать ионность связи  $i$ . Эффективные заряды атомов находятся в зависимости от кратности химической связи ( $k$ ):  $Q = \pm k \cdot i$ . В качестве величин  $\epsilon_A^*$  и  $\epsilon_B^*$  берутся значения орбитальных энергий ионизации. Интегралы перекрывания рассчитываются с учетом эффективных зарядов ядер орбиталей, найденных, например, исходя из физических представлений об экранировании электронов в атоме (см. подпараграф 10.1.2).

Рассчитываемый из экспериментальных данных несвязывающий радиус атома углерода в молекулах простых эфиров изменяется от 113 пм для молекулы  $(\text{HC}\equiv\text{C})_2\text{O}$  до 131 пм в молекуле  $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{O}$ . Показано, что аналогично изменяется и радиус атома углерода, оцениваемый с помощью  $PO$ . Среди других примеров влияния  $PO$  на длины связей и валентные углы молекул показательна интерпретация геометрических данных для молекул силанов и органосилоксанов. В свое время для объяснения закономерностей изменения геометрии силанов предлагались различные модели, включая электронные эффекты:  $p_\pi$ - $d_\pi$ -взаимодействие,  $p$ - $\sigma$ -,  $\pi$ - $\sigma^*$ - и  $\sigma$ - $\sigma^*$ -сопряжения. Однако экспериментальные данные об изменении длины связи в галогенсодержащих кремнийорганических соединениях более наглядно и просто интерпретируются с помощью эмпирической модели  $PO$ . Так, изменения длин связей  $\text{Si}-\text{H}$  и  $\text{Si}-\text{F}$  линейно зависят от энергий релаксированных двухцентровых орбиталей.

Среди полуэмпирических подходов к учету  $PO$  можно выделить две группы методов: с неявным и явным учетом  $PO$ . Неявный учет  $PO$  достигается параметризацией метода по узкому классу соединений с однотипными химическими связями и несильно различающихся между собой свойствами заместителей. При этом метод рекомендуется оптимизировать по энергиям занятых  $MO$ , определяемых в соответствии с теоремой Купманса из фотоэлектронных спектров. Ясно, что неявный учет  $PO$  тесно связан с одновременным учетом корреляционных и других эффектов.

Более сложен явный учет  $PO$ . В этом случае большинство квантово-химических интегралов вычисляются по теоретическим выражениям с поправками на их полуэмпирические значения. При этом важно сохранение функциональной зависимости одноцентровых интегралов кинетической энергии, энергии притяжения к остовам атомов и интегралов межэлектронного взаимодействия от показателей экспонент  $STO$ . Значения же данных показателей зависят от заселенностей орбиталей конкретного атома.

Релаксация орбиталей в неэмпирических методах может быть учтена оптимизацией параметров базисных функций (см. параграфы 10.2, 10.3) либо увеличением числа функций.

## 10.2. Базисные функции

Итак, точный вид орбитали неизвестен уже в многоэлектронном атоме. Поэтому при рассмотрении многоэлектронных или многоядерных атомно-молекулярных систем ее аппроксимируют отдельными приближенными функциями или целыми наборами их в виде линейных комбинаций. Такие функции в частном случае изолированных атомов или атомов в составе молекул называются *базисными функциями*. Несколько базисных функций, используемых для описания движения электронов в области конкретного ядерного центра или точки пространства, называются *базисным набором (БН)*. Наиболее строгие — неэмпирические квантово-химические методы нуждаются в подходящих базисных наборах, в свою очередь сильно влияющих на получаемые при расчете результаты. Поэтому при использовании методов Хартри — Фока — Роотхана и теории функционала плотности *важной дальнейшей характери-*



*стикой расчетной модели является выбор базисного набора.* Набор базисных функций, использующихся для аппроксимации орбитали, характеризуется их видом и числом. Вид базисных функций определяет *гибкость* базисного набора, т.е. способность каждой из функций описывать состояние электрона. *Количество* базисных функций характеризует *широту (размер)* набора. Гибкость и широта базисного набора определяют его полноту, уровень *качества*. Чем *полнее* базис, тем точнее описываются орбитали и рассчитывается полная энергия молекулы. Однако точность расчета других молекулярных свойств, кроме полной энергии, не всегда монотонно увеличивается с расширением и увеличением гибкости базисного набора, а также и с учетом корреляционных и других эффектов. Поэтому важно знать, какие базисные наборы следует использовать для расчета того или иного свойства молекулярной системы.

Обычно для *БН* выбирают такие функции, которые хорошо описывают движение электронов в изолированных атомах, — атомные орбитали. Однако при переходе от атома к молекуле или от одной молекулы к другой изменяются заселенности орбиталей, возникает эффективный заряд атома, изменяется внутримолекулярное электростатическое поле, действующее на электрон. В результате совокупного действия перечисленных и других факторов исходная орбиталь изменяется. В большинстве современных расчетов такую модификацию орбиталей прямым образом не учитывают. Базисные орбитали считаются как бы «замороженными», или усредненными, функциями, подходящими для всех молекул. Важнейшими (а во многих базисных наборах единственными) параметрами базисных орбиталей являются параметры представляющих их функций. К ним относятся орбитальные показатели экспонент, коэффициенты разложения базисных функций по наиболее подходящим для расчетов гауссовым функциям, показатели экспонент этих функций. «Идеальный» квантово-химический расчет должен состоять в том, чтобы в рамках процедуры самосогласованного поля осуществлялся поиск не только оптимальных коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по атомным орбиталям или в общем случае функциям *БН*, но и оптимальных для каждой молекулярной системы базисных функций. Однако сегодня такие задачи решаются эпизодически и для небольших молекул. Для систематических расчетов практически важных для химика молекуляр-



ных систем подобная процедура не используется в связи с колоссальными потребностями в компьютерном времени. Поэтому очевидна необходимость использования фиксированных базисных наборов, сводящихся в конечном счете к включению в их состав все новых и новых математических функций, оптимизированных для описания тех или иных свойств атома, молекулы или их ионов. Многие из этих *БН* настолько громоздки, что могут быть применены только к небольшим молекулам, но зато дают энергетические характеристики, наиболее близкие к экспериментальным данным. Для практически важных молекулярных систем сегодня имеются *БН* для корректного расчета многих свойств молекул с разумными затратами компьютерного времени. К сожалению, в ряде случаев, особенно для анионов, молекул с гипервалентными атомами и высокополярных химических связей, встречаются непредсказуемые и плохие результаты. В определенной мере это связано с учетом происходящей модификации орбиталей *БН* в молекуле.

*Модификация* орбиталей условно может быть разбита на четыре составляющие: релаксацию, поляризацию, корреляционное изменение и релятивистское изменение. Во многих атомно-молекулярных системах, включающих атомы первого — четвертого периодов периодической системы (до меди), и их химических реакциях изменением релятивистской составляющей модификации орбиталей можно пренебречь. *Поляризация* орбиталей, согласно Малликену, включает две составляющие: кулоновскую и валентную. *Кулоновская поляризация* может быть трактована как стягивание максимума плотности вероятности орбитали выбранного атома по направлению к ядру соседнего атома. *Валентная поляризация* связана со смешением орбиталей при образовании химической связи, например гибридизация орбиталей. Поляризация орбиталей обычно учитывается добавлением других функций с более высокими по отношению к функциям валентной оболочки атома значениями орбитального квантового числа и нахождением некоторых значений орбитальных показателей экспонент. Вопросам учета электронной корреляции посвящено много работ, поскольку эффективный учет ее является главной задачей современной квантовой химии. Имеется много различных по точности и быстродействию методов расчета электронной корреляции, часть из которых описана ниже (см. гл. 11). При этом простое увеличение числа и типов составляющих функций *БН*, приводящее к понижению

полной энергии молекулярной системы, не гарантирует, что другие ее свойства также будут описываться точнее. В целом, чтобы этого добиться, нужно учитывать электронную корреляцию. Однако точность результатов при этом все же зависит от качества *БН*: малые *БН* при более тщательном учете электронной корреляции дают менее точные результаты, чем большие *БН* при менее тщательном. Это еще более осложняет проблему расчета свойств больших молекулярных систем и делает актуальной проблему улучшения качества малых *БН*. Одним из возможных направлений улучшения качества *БН* является повышение его сбалансированности и учет релаксации орбиталей.

Наиболее распространены в настоящее время базисные функции, оптимизированные для описания электронов в многоэлектронных изолированных атомах.

### 10.2.1. Функции слэтеровского типа

Атомные орбитали Хартри — Фока, вычисленные для большинства атомов и малозарядных ионов, нельзя использовать при квантово-химических расчетах, так как они представлены в виде числовых таблиц. В связи с этим используют аналитические выражения для *АО*, аппроксимирующие функции Хартри — Фока или хорошо описывающие некоторые свойства атомов. Различия существующих аппроксимаций заключаются в основном в выборе радиальной составляющей орбитали.

Для аппроксимации атомных орбиталей широко используются функции *слэтеровского* типа, которые с учетом радиальной и угловой составляющей имеют вид

$$\psi_{\mu}^{STF} = A_{\mu} r^{n_{\mu}-1} \exp(-\zeta_{\mu} r) Y_{\mu}(\theta, \varphi),$$

где многие величины определены ранее (см. подпараграф 10.1.1). Множитель  $Y_{\mu}$  выбирается в виде угловых составляющих атомных орбиталей водорода  $Y_m$ , описанных в параграфе 3.5. Нормирующий множитель равен

$$A_{\mu} = \frac{(2\zeta_{\mu})^{n_{\mu}+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n_{\mu})!}}.$$

Вначале *АО* описывали с помощью одной такой функции, поэтому данная функция часто называется орбиталью слэтеровского типа (*STO*, см. подпараграф 10.1.1). Однако при этом не следует путать понятие орбитали как одноэ-

лектронной функции и *STO*. Атомная орбиталь обычно может быть достаточно хорошо описана только несколькими слэтеровскими или функциями другого типа. Поэтому единственную слэтеровскую функцию точнее сокращенно обозначать как функцию слэтеровского типа (*Slater Type Function* — *STF*).

Преимуществом *STF* перед некоторыми другими аппроксимациями является более близкое к хартри-фоковскому описание радиальной зависимости орбитали. К недостаткам использования функции слэтеровского типа следует отнести затрудненные расчеты точных значений некоторых квантово-химических интегралов. В настоящее время *STF* широко используются в полуэмпирических квантово-химических методах и относительно реже — в неэмпирических.

### 10.2.2. Функции гауссова типа

В настоящее время при расчетах молекул неэмпирическими квантово-химическими методами широко используются функции *гауссова* типа. Впервые для квантово-химических расчетов их использовали Мак-Вини и Бойс. Существуют два вида функции гауссова типа — декартовые и сферические функции.

Большинство популярных базисных наборов используют декартовы гауссовы функции, которые имеют вид

$$\psi_{\mu}^{GTF} = A_{\mu} \cdot x_{\mu}^a y_{\mu}^b z_{\mu}^c \exp(-\alpha_{\mu} r^2),$$

где  $x, y, z$  — декартовы координаты;  $a, b$  и  $c$  — целые числа;  $\alpha_{\mu}$  — показатель экспоненты.

Нормировочный множитель равен

$$A_{\mu} = \left[ \left( \frac{\pi}{2\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(2a-1)!!(2b-1)!!(2c-1)!!}{2^{2(a+b+c)} \alpha^{(a+b+c)}} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Здесь, например,  $(2a-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2a-1)$  — факториал числа  $(2a-1)$  как произведение только нечетных чисел.

Отсутствие в выражении декартовой гауссовой функции множителя  $r^{n-1}$  делает ее радиальную зависимость качественно похожей на радиальную зависимость *STF* *1s*, *2p*, *3d*, *4f*, *5g* и т.д. типа. Угловая зависимость декартовых гауссовых функций задается множителем  $x^a y^b z^c$ , принимающим конкретные выражения для *s*- и *p*-функций, как в табл. 3.2. Сумма степеней  $L = a+b+c$  углового множителя имеет такое же значение,

как орбитальное квантовое число электрона в атоме, и относится к  $s$ - ( $L = 0$ ),  $p$ - ( $L = 1$ ) и т.д. электронам. Для декартовых гауссовых  $d$ -функций ( $L = 2$ ), таким образом, возможны шесть комбинаций координатных множителей, определяющих их угловую зависимость:  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$  и  $yz$ . Поэтому используются шесть  $d$ -функций вместо истинных пяти. Это удобно для программирования вычислительного процесса, однако при комбинации  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ , где  $r$  — радиус-вектор положения электрона, угловая зависимость становится сферически симметричной, что отвечает  $s$ -функции. Отмечено, что наличие дополнительной  $s$ -функции в базисе при молекулярных расчетах и ее отсутствие при атомных расчетах ведет к завышению энергии связи. Подобная проблема возникает и при использовании 10 декартовых  $f$ -функций вместо истинных семи.

Сферические гауссовы функции свободны от упомянутой проблемы числа  $d$ - и  $f$ - функций. По форме они близки к  $STF$ , за исключением наличия квадрата расстояния в показателе экспоненты

$$\psi_{\mu}^{GTF} = A_{\mu} r^{\mu-1} \exp(-\alpha_{\mu} r^2) Y_{\mu}(\theta, \varphi)$$

при

$$A_{\mu} = \sqrt{\frac{2^{2\mu+3}}{(2\mu-1)!!\sqrt{\pi}}} \alpha^{\frac{(2\mu+1)}{4}}.$$

Одиночную гауссову функцию неточно называют орбиталью гауссова типа (*Gaussian Type Orbital* — *GTO*). Однако *GTO* плохо описывает радиальную зависимость хартри-фоковской и даже слэтеровской орбитали. Поэтому для описания орбитали обычно пользуются линейной комбинацией нескольких гауссовых функций. Такие одиночные гауссовы функции (*Gaussian Type Function* — *GTF*), являющиеся наиболее простой математической составляющей орбитали, называют *первичными*, или *простейшими*, или просто гауссовыми, или *примитивными* (что не рекомендуется) функциями. Описание орбитали линейной комбинацией *GTF* приводит к тому, что расчет квантово-химического интеграла по орбиталям сводится к расчету многократно возрастающего числа интегралов по гауссовым функциям. Однако этот недостаток компенсируется тем, что интегралы с использованием гауссовых функций вычисляются значительно проще и быстрее. Это обусловлено тем, что произведение любых двух гауссовых функций, центрированных в

точках  $\mu$  и  $\nu$ , может быть записано как новая гауссова функция с центром в точке  $\eta$ . Поэтому, например, вычисление четырехцентрового интеграла  $(\psi_{\mu}^{GTF} \psi_{\nu}^{GTF} | \psi_{\rho}^{GTF} \psi_{\sigma}^{GTF})$  сводится к вычислению более простого двухцентрового интеграла  $(\psi_{\eta}^{GTF} | \psi_{\lambda}^{GTF})$ .

### 10.2.3. Способы применения гауссовых функций

При квантово-химическом расчете задаются числом используемых гауссовых функций в линейной комбинации, а также типом и показателем экспоненты каждой из этих функций. Для атома показатели экспоненты могут быть найдены поиском таких их значений, которые минимизируют энергию атома. При этом получаются атомные орбитали в виде линейной комбинации всех *GTF*, входящих с разными весами в разные *АО*. Модификацию таких *АО* при переходе к молекулам учитывают при молекулярных расчетах введением дополнительных гауссовых функций.

В то же время оказалось, что получающиеся при молекулярных расчетах линейные комбинации гауссовых функций содержат некоторые группы *GTF*, коэффициенты вхождения которых в различные *МО* изменяются почти в равной мере. Это можно связать с тем, что такая группа гауссовых функций приближенно отвечает некоторой базисной функции. Тогда в целях уменьшения вычислительной работы целесообразно относительные вклады *GTF* в таких группах функций оставить постоянными, а вариационный принцип применять только к поиску коэффициентов, являющихся общими для каждой группы. Объединение нескольких *GTF* с фиксированными значениями показателей экспонент и коэффициентов их вхождения в группу так, что получаемая группа становится базисной функцией, называется *группировкой*, или *контракцией*, базисного набора.

*Несгруппированные* базисные наборы гауссовых функций записываются указанием в круглых скобках числа *GTF* *s*-, *p*- и т.д. типа, например (6s, 4p). *Сгруппированные* записываются в квадратных скобках, например [2s, 2p]. Переход от несгруппированного к сгруппированному базисному набору записывают в виде двух типов наборов, разделенных стрелкой или косой чертой, например, (6s, 4p)  $\rightarrow$  [2s, 2p] или (6s, 4p) / [2s, 2p]. Встречаются и такие обозначения: (6,4)  $\rightarrow$  [2,2] или (6,4) / [2,2], где на первом месте после левой скобки подразумевается число *s*-функций, на втором — количество *p*-функций и т.д.

Более детальное описание базисного набора включает указание не только количества оболочек функций, но и числа  $GTF$ , содержащихся в каждой группе. Например, базисный набор водорода (8888, 444, 333) содержит четыре функции  $s$ -типа, включающих по восемь  $GTF$ , три функции  $p$ -типа, являющихся линейными комбинациями из четырех  $GTF$  каждая, и три функции  $d$ -типа, включающих по три  $GTF$ .

Существуют различные группировки  $GTF$ , предназначенные для расчета различных свойств и различных объектов. Так, имеются сгруппированные наборы, предназначенные в отдельности для расчета нейтральных, положительно заряженных, отрицательно заряженных молекулярных систем, для нахождения геометрических характеристик и полной энергии, энергии электронной кулоновской корреляции, поляризуемости и др.

Есть два основных способа группировки гауссовых функций: сегментный и общий. *Сегментно-группированный* базисный набор встречается наиболее часто и обрабатывается большинством пакетов квантово-химических программ. Он включает любую  $GTF$  в своем составе только один раз. Иногда, в виде редкого исключения, одна или две  $GTF$  могут быть включены в некоторые группировки одновременно. *Общая* группировка, напротив, как правило, каждую  $GTF$  включает во все группы. Такие базисные наборы более эффективны. Однако программирование расчетов с такими базисными наборами намного сложнее, чем с сегментированными наборами, и многие пакеты программ учитывают это.

Сегментно-группированные базисные наборы состоят из оболочек функций, которые не следует путать с электронными оболочками. Оболочками функций или просто *оболочками* называют совокупность гауссовых функций с одним и тем же значением  $L$ . Поэтому различают  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и т.д. оболочки. Гауссовы функции из разных оболочек ортогональны между собой, поэтому нет необходимости включать их в одну группу функций. В некоторых базисных наборах имеются объединенные  $sp$ -оболочки.

При использовании сгруппированных базисных наборов гауссовых функций следует учитывать, что *четкой границы между внутренними и внешними (валентными) атомными орбиталями не существует*. Базисные функции не являются обычными атомными орбиталями и в ряде случаев даже не похожи на орбитали изолированных атомов. Однако базисные функции, имеющие большие значения показателей



экспонент, обычно связывают с внутренними орбиталями, хотя это не совсем корректно. Бывают случаи, когда такие внутренние орбитали входят с весомыми вкладами в высокую занятую *МО*. Это является следствием того, что внутренние базисные функции одного центра иногда ощутимо перекрываются с базисными функциями других центров.

Группы гауссовых функций могут быть получены и из условия описания такой группой радиальной зависимости функций слэтеровского типа. При этом для описания атомной орбитали может использоваться одна или несколько функций слэтеровского типа.

### 10.3. Классификация базисных наборов

Базисные наборы для неэмпирических квантово-химических расчетов классифицируют по различным признакам. Наиболее распространенной является классификация по числу независимых *БФ*, используемых для описания движения электрона, т.е. для построения орбитали.

#### 10.3.1. Минимальные базисные наборы

К *минимальным* относятся такие базисные наборы, в которых каждый электрон в изолированном атоме, т.е. его одноэлектронная функция-орбиталь, описывается только одной независимой базисной функцией. Такой функцией может быть слэтеровская функция, выступающая в данном случае как *STO*. В свою очередь *STO* может быть описана линейной комбинацией *GTF*.

Например, для атома элемента второго периода минимальный базисный набор содержит пять *БФ*. В данном случае независимая базисная функция является атомной орбиталью.

Минимальный базисный набор атома элемента  
второго периода

Орбиталь:	$\Psi_1$	$\Psi_2$	$\Psi_3$	$\Psi_4$	$\Psi_5$
<i>БФ</i> :	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>

Минимальный базисный набор в данном примере содержит две *БФ* *s*-типа (1s и 2s) и один набор (2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>) функций *p*-типа. Каждая *БФ* аппроксимируется своей группой гауссовых функций. Поэтому его обозначают как [2s1p] базисный набор. Для молекулы воды описание такого базис-

ного набора включает перечисление сначала  $B\Phi$  атома кислорода, а затем после косой черты — водорода:  $[2s1p/1s]$ .

Другой вид минимального базисного набора использует  $N$  функций гауссова типа для описания одной  $STO$  и обозначается как  $STO-NG$ . Получаемый при этом набор коэффициентов разложения  $STO$  по  $GTF$  и показателей экспоненты  $GTF$  нормирован на единичное значение показателя экспоненты  $STO$ . Поэтому в данном наборе также указывается и значение показателя экспоненты  $STO$ . Например, базисный набор  $STO-3G$  для углерода выглядит следующим образом:

```
C:
Shells = 2
Shell1 = [ S 3 5.67 ]
1 0.2227660584E+01 0.1543289673E+00
2 0.4057711562E+00 0.5353281423E+00
3 0.1098175104E+00 0.4446345422E+00
Shell2 = [ SP 3 1.72 ]
1 0.9942027296E+00 -0.9996722919E-01 0.1559162750E+00
2 0.2310313333E+00 0.3995128261E+00 0.6076837186E+00
3 0.7513856000E-01 0.7001154689E+00 0.3919573931E+00
```

В первой строке приводится символ элемента; во второй указывается число оболочек; в следующей приводятся тип первой оболочки функций ( $s$ ), количество аппроксимирующих гауссовых функций (3) и слэтеровское значение показателя экспоненты  $1s-AO$  (5,67). Затем в каждой из трех строк указываются: порядковый номер каждой (из трех) гауссовых функций, ее показатель экспоненты и коэффициент вклада в  $STO$ , называемый *коэффициентом контракции*, или *группировки*; наконец, в четырех строках описываются орбитали второй оболочки функций углерода: эта оболочка  $sp$ -типа, так как относится к  $2s$ - и  $2p$ -электронам, каждая из  $2s$ -,  $2p_x$ -,  $2p_y$ -  $2p_z$ -орбиталей со слэтеровским значением показателя экспоненты 1,72 описывается линейной комбинацией из трех гауссовых функций. В последних трех строках последовательно приводятся: порядковый номер, показатель экспоненты гауссовой функции, коэффициент вклада ее в  $2s-STO$  и коэффициент ее вклада в  $2p-STO$ . Данный минимальный базисный набор можно записать как  $[2s,1p]$ , или (33, 3), набор. Последняя запись указывает, что для построения первой и второй  $s$ -оболочек используется по 3 гауссовые функции (цифры 3 и 3 до запятой), для каждой функции единственной  $p$ -оболочки — также по 3 гауссовые функции (цифра 3 после запятой).



В целом минимальные базисные наборы грубо описывают строение многоэлектронных систем и обычно хорошо передают геометрические параметры молекул. Они удобны для расчета крупных молекулярных систем и систем, содержащих атомы тяжелых элементов, так как наименее требовательны к компьютерным ресурсам. Однако такие наборы плохо описывают энергетические характеристики. Это связано с тем, что минимальные базисные наборы не подстраиваются под изменяющееся окружение атома в составе молекулы, остаются неизменными. Такие базисные наборы являются жесткими (нечувствительными) в отношении поляризации и релаксации орбиталей.

Минимальные базисные наборы называют также одноэкспоненциальными (*Single Zeta* — *SZ*), что подчеркивает использование единственной базисной функции для описания орбитали.

### 10.3.2. Двухэкспоненциальные базисные наборы

Двухэкспоненциальные (*Double Zeta* — *DZ*), или *расщепленные*, базисные наборы описывают каждый тип электронов двумя независимыми функциями. Одна из функций, для которой плотность вероятности нахождения электрона данного типа располагается ближе к ядру атома, называется *внутренней* (или *сжатой*), другая, плотность вероятности для которой располагается дальше от ядра, — *внешней* (диффузной). Для атома элемента второго периода, например, такой набор содержит 10 независимых функций или пять расщепленных орбиталей.

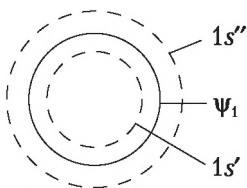
DZ-базисный набор атома элемента второго периода

Орби- таль:	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\psi_5$
БФ:	$1s', 1s''$	$2s', 2s''$	$2p'_x, 2p''_x$	$2p'_y, 2p''_y$	$2p'_z, 2p''_z$

Каждая орбиталь представлена линейной комбинацией двух БФ. Для первого электрона, например, она является линейной комбинацией внутренней ( $1s'$ ) и внешней ( $1s''$ ) базисных функций

$$\psi_1 = c_1(1s') + c_2(1s'').$$

Коэффициенты  $c_1$  и  $c_2$  определяются из условия минимизации электронной энергии атома. Поэтому орбиталь



**Рис. 10.3. Контуры нахождения максимума плотности вероятности базисных функций (штриховые окружности) и орбитали (сплошная окружность)  $s$ -типа в  $DZ$ -базисном наборе**

имеет некоторое промежуточное положение между базисными функциями, что наглядно показано на рис. 10.3.

$DZ$ -базисный набор проявляет некоторую гибкость в отношении размера орбитали. Это достигается при использовании вариационного принципа изменением относительного вклада в орбиталь внутренней и внешней БФ.

Данные наборы лучше, чем минимальные базисные наборы, описывают геометрическую структуру, электронное распределение и другие

свойства молекул. Однако энергетические характеристики описываются все же неудовлетворительно даже при учете электронной корреляции. Это связано с тем, что релаксация орбиталей учитывается не в полной мере, а поляризация вовсе не учитывается. В целом двухэкспонентные базисные наборы уже достаточны для качественного описания многоэлектронных систем.

Широко используются базисные наборы, в которых по две независимые функции используются для описания движения только валентных электронов. Для электронов же внутренних электронных оболочек сохраняется минимальный базисный набор, что ведет к экономии компьютерных ресурсов. Такие базисные наборы называются *валентно-расщепленными* (*Split-Valence* —  $SV$ , или *Double Zeta Valence* —  $DZV$ ). К их числу относится набор типа  $M$ - $NPG$ . При этом для элементов второго периода каждая внутренняя орбиталь описывается одной функцией — линейной комбинацией  $M$  гауссовых функций, валентные  $2s$ - и  $2p$ -орбитали представляются двумя наборами независимых функций, состоящих из  $N$  и  $P$  гауссовых функций, но с разными значениями орбитальных показателей экспонент и коэффициентов контракции. Например, базис  $6-31G$  описывает каждую внутреннюю ( $1s$ ) орбиталь шестью  $GTF$ , валентную  $2s$  — тремя различными и сгруппированными  $GTF$  с одним набором коэффициентов группировки и одной  $GTF$  — с другим значением показателя экспоненты, каждую валентную  $2p$ -орбиталь — теми же тремя  $GTF$ , что и для  $2s$ -электрона, но с другим набором коэффициентов группи-

ровки, и одной  $GTF$ , как для  $2s$ -электрона. Данный базисный набор для углерода можно обозначить иначе:  $[3s, 2p]$ , или  $(631,31)$ .

### 10.3.3. Расширенные базисные наборы

В расширенных базисных наборах каждый тип электронов описывается тремя или более базисными функциями. К расширенным базисным наборам можно отнести наборы, содержащие по три независимых функции для каждого типа электрона — трехэкспоненциальные (*Triple Zeta* —  $TZ$ ), четырехэкспоненциальные (*Quadruple Zeta* —  $QZ$ ) и т.д.

Так же, как и в случае расщепленных базисных наборов, существуют валентно-расширенные базисные наборы, в которых только валентные электроны описываются тремя и более независимыми функциями. К таким наборам относится базисный набор  $6-311G$ , в котором каждый валентный электрон описывается тремя функциями, аппроксимируемыми с помощью трех, одной и одной гауссовых функций.

Использование расширенных базисных наборов позволяет учесть релаксацию орбиталей без оптимизации параметров базисных функций и сделать это тем полнее, чем шире набор. Такие базисные наборы могут использоваться для получения количественно подходящих результатов об электронном строении многоэлектронных систем.

### 10.3.4. Поляризационные и диффузные функции

Для учета изменения формы базисной орбитали при образовании химической связи используют базисные наборы, включающие для валентных электронов дополнительные — поляризационные — функции. *Поляризационными* функциями называются такие, которые по сравнению с функциями валентных электронов имеют более высокое значение орбитального квантового числа. Так, для  $s$ -электронов в качестве поляризационной используется функция  $p$ -типа, для  $p$ -электронов —  $d$ -функция и т.д. Так, для атомов H, B, S и Fe поляризационными функциями являются:  $1p$ ,  $2d$ ,  $3d$  и  $3f$  соответственно. Наличие поляризационной функции в базисном наборе указывают либо символом «•», либо записью в скобках типа поляризационной функции. К широко распространенным базисам такого типа относятся, напри-

мер, базисные наборы  $6-31G^{**}$  и  $6-311G^{**}$ . Одна звездочка, например, означает добавление поляризационной  $d$ - $GTF$  к базисным функциям  $s$ - или  $p$ -элемента второго или третьего периода, а две звездочки — добавление, кроме того,  $p$ - $GTF$  к  $B\Phi$  водорода и гелия. Данные наборы можно обозначить иначе:  $6-31(p, d)$  и  $6-311(p, d)$  либо  $(631, 31, 1)$  и  $(6311, 311, 1)$  для элемента второго периода, либо  $(31, 1)$  и  $(311, 1)$  для водорода.

Поляризационные функции не могут быть получены расчетами изолированных атомов методом Хартри — Фока, так как они не заселены электронами и поэтому являются виртуальными. Они не влияют на хартри-фоковскую энергию, но влияют на корреляционную энергию многоэлектронных атомов. Однако на энергию молекул поляризационные функции влияют и в значительной мере позволяют корректно описывать химическую связь. Базисные наборы с поляризационными функциями являются наименьшими по величине базисными наборами, приемлемыми для учета энергии электронной корреляции и расчета энергетических эффектов химических реакций.

Для описания движения электрона в областях, удаленных от ядра, что становится важным, например, при рассмотрении анионов, возбужденных состояний атомов и дальнедействующих сил межмолекулярного взаимодействия, необходимо скорректировать поведение валентных орбиталей на больших расстояниях от ядра. Это достигается введением *диффузных* функций — тех же самых по симметрии функций, что и функции валентных электронов, но с гораздо меньшим значением показателя экспоненты. Благодаря этому на больших расстояниях диффузная функция имеет большее значение, чем валентная функция, и точнее описывает поведение электрона. Добавление диффузных функций ощутимо влияет на рассчитываемые значения сродства к электрону, энергию межмолекулярных взаимодействий и другие характеристики молекул, определяемые взаимодействиями атомов на больших расстояниях. Наличие диффузных функций в базисном наборе указывают символом «+». Так, базисный набор  $6-31++G$  включает, например, диффузные функции элемента второго периода и водорода. Базисный набор  $6-31++G^{**}$  или в другой записи  $6-31++G(d, p)$  включает диффузные и поляризационные функции на всех атомах химических элементов обоих периодов одновременно. Последний базисный набор для эле-

мента второго периода можно обозначить как (6311,311,1) набор.

Примеры обозначения некоторых базисных наборов: *TZDP (Triple Zeta plus Double Polarization)* — трехэкспоненциальный с двухэкспоненциальными поляризационными функциями, *SVP (Split-Valence plus Polarization)* — валентно-расщепленный с поляризационной функцией.

### 10.3.5. Корреляционно-согласованные базисные наборы

*Корреляционно-согласованные* базисные наборы привлекательны для особо точных расчетов и для расчетов слабо связанных состояний. По своему составу наборы являются расширенными, включая описание каждой орбитали двумя (*DZ*), тремя (*TZ*), четырьмя (*QZ*), пятью (5) и шестью (6) независимыми функциями. Кроме этого они содержат по несколько поляризационных и диффузных функций.

Точный расчет сродства к электрону атомных и молекулярных систем представляет одну из наиболее трудных задач квантовой химии. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока с последующим конфигурационным взаимодействием (см. подпараграф 11.4.1) при малом числе учитываемых конфигураций оказался неспособным для этой цели. Это обусловлено тем, что корреляционная энергия аниона существенно больше корреляционной энергии атома. Поэтому для точного описания сродства к электрону необходимо как можно полнее рассчитывать электронную корреляцию и, следовательно, учитывать больше конфигураций. Помимо этого важен выбор используемого типа базисного набора. В ряде работ в качестве базисного набора для расчета анионов за основу берется базис, оптимизированный для нейтрального состояния атома. Подходящими для этой цели являются корреляционно-согласованные (*cc — correlation-consistent*) с поляризационными функциями (*p — polarization*) на всех атомах валентные двух- (*cc-pVDZ*), трех- (*cc-pVTZ*), четырехэкспоненциальные (*cc-pVQZ*) базисные наборы. Затем с помощью дополнительных диффузных функций с оптимизированными для атомных анионов показателями экспонент основной базис несколько увеличивается (*aug — augmented*). Оптимизация проводится методом Хартри — Фока с учетом конфигурационного взаимодействия одно- и двукратно возбужденных конфигураций аниона. Такие базисные наборы называются дополненными корреляционно-согласованными поляризованными валентными мульти-зета базисными наборами и обозначаются как *aug-cc-pVDZ*, *aug-cc-pVTZ*, *aug-cc-pVQZ*. Приведенные базисные наборы являются довольно громоздкими и содержат по 9, 14, 20 оболочек для элементов второго периода.

### 10.3.6. Сбалансированность базисных наборов и обеспеченность электронов базисными функциями

Базисные наборы, как правило, получают минимизацией полной энергии атомно-молекулярной системы. Однако, когда какой либо базисный набор дает более низкое значение полной энергии, это еще не означает, что и другие свойства системы будут рассчитаны более точно. Возникающая проблема тесно связана с понятием сбалансированности *БН*. Малликен выделял физическую и формальную сбалансированность базисного набора. *Физическая сбалансированность* проявляется в точности описания физически наблюдаемых молекулярных свойств, таких, как геометрические параметры, дипольный момент, энергия связи, поляризуемость и др. *Формальная сбалансированность* характеризует способность базисного набора рассчитывать значения величин, нахождение которых в некоторой степени произвольно. К числу таких величин относятся: электронная плотность атомов в молекуле, значения эффективных зарядов атомов. Если свойства молекулы воспроизводятся расчетом при выбранном базисном наборе с достаточным уровнем точности, то такой *БН* называется сбалансированным, если нет, то — несбалансированным.

При получении сбалансированного базисного набора появляется ряд трудностей. Гиперповерхность энергии имеет множество минимумов и максимумов, поэтому оптимизация параметров базисных функций приводит к ближайшей стационарной точке, в существенной степени определяемой выбором начальных значений параметров. Такие свойства, как электронная плотность, диамагнитная восприимчивость, весьма чувствительны к степени оптимальности всех функций базиса. В то же время, например, минимум гиперповерхности энергии в координатном пространстве показателей экспонент *GTF* локализуется в протяженной области с малой кривизной. Так, было показано, что стандартные параметры известных базисных наборов 3-21G и 4-31G не соответствуют глобальным минимумам электронных энергий атомов в методе *HF*. В свою очередь проведение дополнительной оптимизации *БН* позволяет более успешно описать некоторые атомные и молекулярные свойства.

Поэтому использование в качестве критерия оптимальности базисного набора минимума полной энергии еще не является залогом получения сбалансированной молекулярной волновой функции. Для оценки качества базисного набора предлагались различные критерии, такие как, разность орбитальных амплитуд, касповое условие (или условие заострения) многоэлектронной волновой функции при расстоянии между электронами, близком к нулю, величина приведенного градиента энергии по показателям экспонент *GTF* и др. Так, на основании последнего критерия



разработаны четыре группы «однородно-сбалансированных» *БН*, содержащих от  $(4s2p)$  до  $(10s5p)$  функций для элементов второго периода.

К сожалению, единой и общепринятой меры сбалансированности *БН* к настоящему времени нет. Поэтому важным этапом неэмпирического расчета, впрочем, как и полумэмпирического (см. гл. 13), является предварительное тестирование набора сходных молекулярных систем с известными свойствами.

Квантово-химические расчеты показывают, что для описания молекулярных свойств важно соблюдение некоторого хорошего баланса между базисными наборами, входящих в состав молекулы атомов, нежели наинизшей энергии каждого изолированного атома. Рассмотренные выше наиболее популярные базисные наборы в общем построены по одному принципу. Для химических элементов одного и того же периода периодической системы используется одинаковое количество базисных функций, отвечающих одному и тому же количеству внутренних и внешних (валентных) орбиталей. В различных *БН* изменяется только число этих функций, всегда остающееся постоянным для всех элементов одного и того же периода. Однако уже расчеты электронной энергии атомов различных элементов в таких базисных наборах используют различное количество варьируемых в вариационном методе параметров, приходящихся на один электрон. Количество степеней свободы каждого электрона различных атомов обычно разное, что ведет к неэквивалентному понижению энергии и влияет на оптимизацию параметров базисных функций. При этом для различных атомов используется различное количество базисных функций, приходящихся на один электрон.

Сказанное наглядно иллюстрируют данные табл. 10.7, где приведены значения *параметра обеспеченности* электрона функциями изолированных атомов элементов первых трех периодов периодической системы. Расчет осуществлялся по формуле

$$f_e = \frac{N}{N_e},$$

где  $N$  — количество базисных функций;  $N_e$  — количество электронов изолированных атомов элементов первых трех периодов для базисных наборов: минимального (*MIN*), валентно-расщепленного (*SV*), валентно-расщепленного с поляризационной функцией (*SVP*), валентно-расширенного (*TV*), валентно-расширенного с поляризационной функцией (*TVP*), двухэкспоненциального (*DZ*) и двухэкспоненциального с поляризационной функцией (*DZP*).

Таблица 10.7

Значения параметра обеспеченности различных базисных наборов в атомах элементов первых трех периодов периодической системы

Элемент	<i>MIN</i>	<i>SV</i>	<i>SVP</i>	<i>TV</i>	<i>TVP</i>	<i>DZ</i>	<i>DZP</i>
H	1,000	2,000	5,000	3,000	6,000	2,000	5,000
He	0,500	1,000	2,500	1,500	3,000	1,000	2,500
Li	1,667	3,000	4,667	4,333	6,000	3,333	5,000
Be	1,250	2,250	3,500	3,250	4,500	2,500	3,750
B	1,000	1,800	2,800	2,600	3,600	2,000	3,000
C	0,833	1,500	2,333	2,167	3,000	1,667	2,500
N	0,714	1,286	2,000	1,857	2,571	1,429	2,143
O	0,625	1,125	1,750	1,625	2,250	1,250	1,875
F	0,556	1,000	1,556	1,444	2,000	1,111	1,667
Ne	0,500	0,900	1,400	1,300	1,800	1,000	1,500
Na	0,818	1,182	1,636	1,545	2,000	1,636	2,091
Mg	0,750	1,083	1,500	1,417	1,833	1,500	1,917
Al	0,692	1,000	1,385	1,308	1,692	1,385	1,769
Si	0,643	0,929	1,286	1,214	1,571	1,286	1,643
P	0,600	0,867	1,200	1,133	1,467	1,200	1,533
S	0,563	0,813	1,125	1,063	1,375	1,125	1,438
Cl	0,529	0,765	1,059	1,000	1,294	1,059	1,353
Ar	0,500	0,722	1,000	0,944	1,222	1,000	1,278

Очевидно, что для гомоядерных молекул параметр обеспеченности атомов имеет одно и то же значение. Поэтому для простых веществ любой базисный набор может считаться равномерно обеспеченным функциями. Для гетероядерных молекул соотношение параметров обеспеченности разных атомов может претерпевать не только количественные, но и качественные изменения, так как обеспеченность базисными функциями электронов разных элементов неодинакова.

Рассмотрим зависимость значений параметра обеспеченности, взятых для каждого базисного набора относительно его наименьшего значения, наблюдаемого для атома аргона, от порядкового номера элемента (рис. 10.4). Эта зависимость показывает, например, что более равномерно обеспеченным для бинарных водородсодержащих соединений элементов третьего периода является минимальный набор (*MIN*). Максимально неравномерно обеспеченным является валентно-расщепленный с поляризационной функцией (*SVP*) набор (к которому относится широко распространенный 6-31G\*\* базис) и валентно-расширенный с поляризационной функцией (*TVP*) набор (6-311G\*\* базис).



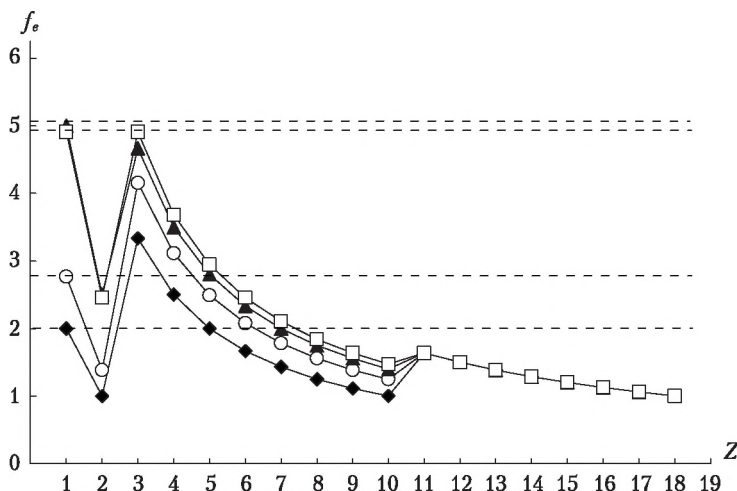


Рис. 10.4. Изменение относительного параметра обеспеченности электрона атомов в зависимости от порядкового номера элемента **MIN** (♦), **SV** (○), **SVP** (▲) и **TVP** (□) базисными наборами.

Штриховыми линиями показано положение параметра обеспеченности атома водорода

Избыточная обеспеченность приводит к искусственному завышению акцепторных свойств атома элемента, сильно влияет на формальную сбалансированность базисного набора. С другой стороны, наличие дополнительных функций сказывается на рассчитываемой энергии электронной корреляции. При этом для каждой пары атомов XY можно ввести критерий парной сбалансированности базисных наборов по параметру обеспеченности электрона разных атомов базисными наборами как отношение меньшего параметра обеспеченности одного из пары элементов к большему параметру другого элемента:

$$\theta_f = \frac{f_e(X)}{f_e(Y)}, \text{ где } f_e(X) < f_e(Y).$$

Чем больше и ближе данный критерий к единице, тем выше сбалансированность выбранных базисных наборов для данных двух атомов. Вычисления показывают, что по мере увеличения параметра обеспеченности электрона базисными функциями в атомах и молекулах ошибки расчета ряда молекулярных свойств водородсодержащих молекул элементов второго периода уменьшаются.

Из вышесказанного следует, что необходимы базисные наборы, которые бы имели одинаковые значения параметра обеспеченности, а это значит, что их количественный и, возможно,

качественный состав должен изменяться от атома к атому даже в пределах одного периода и от иона к иону для одинаковых атомов или молекул. Сбалансированные в этом смысле базисные наборы для атомов можно получить, если отказаться от фиксированного состава функций и подбирать их так, чтобы в результате иметь одинаковое по возможности значение параметра обеспеченности. Например, базисные наборы всех атомов могут быть дополнительно снабжены таким количеством функций, чтобы по параметру обеспеченности они были равны атому водорода. Простейший такой базисный набор приведен в табл. 10.8. Он назван как 1/1-обеспеченный базисный набор, так как в нем на каждый электрон в атоме приходится по одной базисной функции.

Таблица 10.8

**1/1-обеспеченный базисный набор атомов химических элементов  
первых трех периодов периодической системы**

Элемент	$N_e$	Базисные функции	БН
H	1	1s	(1s)
He	2	1ss'	(2s)
Li	3	1ss'2s	(3s)
Be	4	1ss'2ss'	(4s)
B	5	1s2sp	(2s1p)
C	6	1ss'2sp	(3s1p)
N	7	1ss'2ss'p	(4s1p)
O	8	1ss'2pp'	(2s2p)
F	9	1ss'2spp'	(3s2p)
Ne	10	1ss'2ss'pp'	(4s2p)
Na	11	1ss'2ss'pp'3s	(5s2p)
Mg	12	1ss'2ss'pp'3ss'	(6s2p)
Al	13	1ss'2ss'pp'3p	(4s3p)
Si	14	1ss'2ss'pp'3sp	(5s3p)
P	15	1ss'2ss'pp'3ss'p	(6s3p)
S	16	1ss'2ss'pp'3pp'	(4s4p)
Cl	17	1ss'2ss'pp'3spp'	(5s4p)
Ar	18	1ss'2ss'pp'3ss'pp'	(6s4p)

## Глава 11

### ЭЛЕКТРОННАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ

Ранее (см. параграф 9.1) мы видели, что решения уравнения Шрёдингера в методе Хартри — Фока удалось получить при замене истинного взаимодействия электронов взаимодействием каждого электрона с усредненным электронным облаком остальных электронов. Однако оказалось, что данное предположение приводит к ощутимой для химических целей ошибке расчета энергии многоэлектронной системы. Эта ошибка составляет около 1% полной энергии, или около 80—100 кДж/моль на каждую связывающую или неподеленную электронную пару в атоме или молекуле. Мерой данной ошибки является энергия электронной корреляции или просто корреляционная энергия.

Корреляционная энергия представляет собой теоретическое понятие, ее нельзя определить экспериментально и по существу она является поправкой к энергии, учитывающей погрешность, вносимую использованной моделью одноэлектронного приближения. Поэтому существует множество определений понятия корреляционной энергии. При использовании в качестве модели одноэлектронного приближения метода Хартри — Фока также применяются разные определения данной величины. В большинстве случаев выбирают ограниченный метод Хартри — Фока (*RHF*, *ROHF*), хотя иногда удобно рассчитывать корреляционную энергию относительно его неограниченного варианта (*UHF*).

*Разность между точной нерелятивистской энергией ( $E$ ) и энергией, полученной ограниченным методом Хартри — Фока ( $E_{HF}$ ), называется энергией электронной корреляции ( $E_{cor}$ ):*

$$E_{cor} = E - E_{HF}.$$

В данном определении энергии корреляции предполагается использование результатов расчетов в неограни-

ченном по широте и гибкости базисном наборе. Однако на практике приходится использовать ограниченные базисные наборы, построенные таким образом, чтобы полученные результаты можно было экстраполировать на неограниченный набор. Найденное при этом решение называют как *хартри-фоковский предел*. В большинстве практически наблюдаемых случаев сходимость результатов к хартри-фоковскому пределу, особенно при увеличении гибкости базисного набора, определяемой увеличением орбитального момента базисных функций, оказывается слишком медленной. Это вызывает определенные трудности при нахождении точного значения энергии электронной корреляции. Поэтому часто энергию корреляции рассчитывают в некотором достаточно широком базисном наборе.

Качественно электронную корреляцию определяют как стремление электронов избегать друг друга в силу кулоновского взаимодействия между ними.

### 11.1. Значение корреляционных эффектов

При рассмотрении многоэлектронных систем установлена необходимость учета корреляционной энергии в случаях, когда изучают:

1) *основное и возбужденные состояния атомов*. Для атома углерода, например, в основном состоянии корреляционная энергия составляет около  $-407$  кДж/моль. Абсолютное значение ее резко увеличивается при переходе к атомам более тяжелых элементов периодической системы. Важно то, что оно возрастает и при увеличении количества электронов в ионах атома. Поэтому без учета электронной корреляции практически невозможно достаточно точно количественно, а подчас и даже качественно правильно описать сродство к электрону атомов. Например, метод *HF* не способен предсказать стабильность ионов  $\text{B}^-$  и  $\text{O}^-$ . В целом электронная корреляция наиболее важна для расчета свойств анионов и в меньшей степени — для катионов и нейтральных атомов. Неучет электронной корреляции приводит к ошибке расчета энергий возбуждения атомов более 40%, энергий ионизации — около 10%. Электронная корреляция необходима при расчетах энергий и вероятностей электронных переходов и поляризуемостей атомов;

2) *природу и энергию химической связи*. В молекулах корреляционная энергия обычно имеет такой же порядок величины, как и энергия связывания (определение энергии связывания см. в подпараграфе 18.7.2). Так, при образовании молекулы азота из атомов корреляционная энергия изменяется на  $-436$  кДж/моль, достигая  $-1413$  кДж/моль. Экспериментально определяемая энергия связывания молекулы составляет около  $-942$  кДж/моль. Вообще, энергия связывания молекулы не может быть рассчитана достаточно корректно без учета электронной корреляции. Так, молекула фтора  $F_2$  методом Хартри — Фока предсказывается неустойчивой.

Во многих случаях метод Хартри — Фока не обеспечивает даже качественно правильного описания диссоциации молекул. Так, согласно методу  $HF$  многие молекулы, например  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $LiF$ , диссоциируют с образованием не атомов, а ионов. При этом суммарная энергия образующихся ионов оказывается значительно выше суммарной энергии изолированных атомов.

Квантово-химический расчет называется *размерно-согласованным* (*size-consistent*), если энергия сложной системы  $XY$  при удалении ее фрагментов  $X$  и  $Y$  друг от друга на бесконечное расстояние равна сумме энергий изолированных фрагментов, т.е. справедливо соотношение

$$\lim_{R_{XY} \rightarrow \infty} (E_{XY}) = E_X + E_Y.$$

Поэтому вышеотмеченные расчеты молекул, приводящие к гетеролитическому разрыву химических связей, являются *размерно-несогласованными*. Учет же электронной корреляции позволяет добиться размерной согласованности расчета и гомолитического разрыва связей.

Особенно важна электронная корреляция, когда несколько электронных состояний имеют близкие значения энергии, например при реакциях с участием или образованием радикалов и бирадикалов, изменении (в терминах классической теории химического строения) количества электронных пар химических связей. О других примерах важности учета электронной корреляции для расчета молекулярных свойств см. в гл. 17;

3) *межмолекулярное взаимодействие*. О важности учета корреляционной энергии при расчетах межмолекулярных взаимодействий говорит, например, тот факт, что

она полностью отвечает за межмолекулярное притяжение нейтральных атомов благородных газов, а также молекулярных систем с закрытыми электронными оболочками.

## 11.2. Типы корреляционных эффектов

Наиболее важным типом корреляционного эффекта является так называемая *угловая* или «*слева-справа*» корреляция. Для отдельного атома это означает угловую корреляцию движения электронов, проявляющуюся в том, что электроны стремятся располагаться на противоположных участках сферы, описанной вокруг ядра атома. Так, в основном электронном состоянии атома гелия волновая

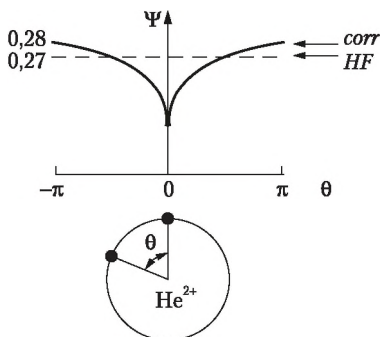


Рис. 11.1. Угловая корреляция электронов в атоме гелия

функция метода *HF* не зависит от угла  $\theta$  между радиус-векторами двух электронов и принимает постоянное значение, показанное на рис. 11.1 штриховой линией. Однако точная волновая функция (значения показаны сплошной линией) показывает, что вероятность нахождения электронов при минимальном значении  $\theta$  меньше, чем при максимальном значении угла.

В молекулах такая корреляция для пары химически связанных атомов проявляется в том, что, когда один электрон находится в окрестности ядра одного атома, другой электрон более вероятно находится в окрестности ядра другого атома. Такой тип корреляции принципиально можно учесть рассмотрением помимо электронной конфигурации основного состояния конфигураций возбужденных состояний, среди которых всегда можно найти такие, которые отвечают большему уменьшению вероятности нахождения электронов в одной и той же области пространства.

Другой тип корреляционного эффекта называют корреляцией *радиальной* или «*внутри-наружу*». При этом два

электрона более вероятно находятся в областях пространства, отстоящих на различных расстояниях от выделенного ядра. Данный тип корреляции можно учесть рассмотрением конфигураций, построенных с использованием базисных функций различной радиальной протяженности. Это достигается, например, дополнительным включением в базисный набор *ридберговских* орбиталей:  $2s$ -орбиталей для водорода,  $3s$ - и  $3p$ -орбиталей для элементов второго периода и т.п.

В общем электронная корреляция включает оба вышеуказанных типа, одновременно проявляющихся в более сложном движении электронов. Для обеспечения ее учета в расчетах необходимо включение в базисный набор функций как с большей пространственной протяженностью, так и с большими значениями орбитального момента. В молекулах эти типы корреляции называют *угловой* и *продольной* корреляцией, причем продольная более важна.

Также различают динамическую и нединамическую корреляцию. *Динамическая электронная корреляция* (или так называемая *кулоновская дырка*) обусловлена самим динамическим характером «избегания» электронами друг друга в силу их кулоновского отталкивания. Она присутствует во всех многоэлектронных системах и определяется характером движения электронов. Вышеупомянутые угловая и радиальная корреляции являются динамическими. Однодетерминантная волновая функция основного состояния в главных чертах правильно описывает электронную структуру молекул с закрытой электронной оболочкой. Учет динамической корреляции при этом нуждается в дополнительном включении в волновую функцию и других детерминантов, отвечающих различным возбужденным состояниям. С динамической электронной корреляцией связывают количественные аспекты расчета полной энергии. Чем в большей мере учитывается эта корреляция, тем ниже значение полной энергии.

*Статическая (нединамическая, структурная) электронная корреляция* учитывается в тех случаях, когда электронная структура молекулы такова, что ее волновая функция принципиально не может быть описана одним слэтеровским детерминантом. Такая ситуация возникает, например, если имеются две вырожденные *МО*, на которых следует разместить пару электронов. Для молекулы с закрытой электронной оболочкой при использовании



приближения  $RHF$  можно «разместить» электронную пару либо на одной из вырожденных  $MO$ , либо на другой. Соответственно этим двум способам размещения отвечают два различных слэтеровских детерминанта. Поэтому общая многоэлектронная волновая функция изначально должна включать, по крайней мере, эти два слэтеровских детерминанта с равными коэффициентами. При статической корреляции всегда несколько слэтеровских детерминантов являются доминирующими с близкими по значению вкладами. Другая необходимость учета статической корреляции возникает при описании гомолитического разрыва химической связи. Например, для волновой функции молекулы водорода в этом случае необходимо использовать два слэтеровских детерминанта при любых межъядерных расстояниях. Это обусловлено тем, что при постепенном удалении ядер молекулы друг от друга *связывающая  $MO$* , энергия электронов которой ниже, и *разрыхляющая  $MO$* , энергия электронов которой выше энергий электронов  $AO$ , участвующих в образовании  $MO$ , должны сближаться по энергии. В предельном случае удаления ядер получающиеся вырожденные орбитали в равной мере могут быть заселены электронами. Поэтому они равноправно должны участвовать в построении волновой функции молекулярной системы. Разность энергий, рассчитанных с двухдетерминантной и однодетерминантной волновыми функциями, и есть энергия статической корреляции. Статическая корреляция обусловлена определенными качественными аспектами строения многоэлектронной системы. В рассмотренных случаях она вытекает из наличия вырожденных  $MO$ .

### 11.3. Методы учета электронной корреляции

Методы учета электронной корреляции разрабатывались на протяжении всего времени со дня возникновения квантовой химии. К настоящему времени они весьма многообразны и основные из них упомянуты в табл. 11.1.



Таблица 11.1

**Основные способы и методы учета электронной корреляции  
в атомах и молекулах**

Способ	Метод
Вариационный	Конфигурационного взаимодействия ( <i>CI</i> )
	Многоконфигурационного взаимодействия ( <i>MC SCF</i> )
	Функционала плотности ( <i>DFT</i> )
Невариационный	Теории возмущений ( <i>PT</i> )
	Моментов ( <i>CMX</i> )
	Теории связанных кластеров ( <i>CC</i> )
	Локальной энергии, функций Грина, уравнения движения, матрицы плотности
Модельный	Псевдопотенциалов, статистические, Синаноглу
Параметризированный	<i>CNDO, INDO, MNDO, ...</i>
Аддитивный	Парных корреляций, аддитивности Кристиансена

Рассмотрим наиболее распространенные методы учета электронной корреляции в молекулярных системах.

## 11.4. Коррелированные методы

При рассмотрении электронной корреляции в молекулах главным образом применяют следующие методы: вариационный принцип, теорию возмущений, метод функционала плотности и др. Вариационный принцип и теория возмущений используются при этом в качестве дополнения к основному методу Хартри — Фока. Эти методы, опираясь на волновые функции метода Хартри — Фока, получают более точные волновые функции и более низкую энергию многоэлектронной системы. Данные методы выходят за рамки метода Хартри — Фока и их называют *коррелированными* методами или методами *post HF*. В коррелированных методах важно использовать достаточно широкие и гибкие базисные наборы. В противном случае проведенная работа оказывается бессмысленной.

### 11.4.1. Конфигурационное взаимодействие

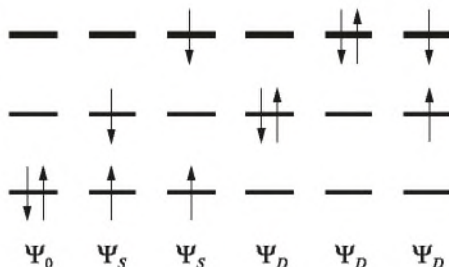
Универсальный и строгий метод учета энергии корреляции заключается в использовании вариационного принципа для улучшения вида волновой функции. Он получил название *метода конфигурационного взаимодействия* (*Configuration Interaction* – *CI*). Дополнительные варьируемые параметры появляются за счет того, что полная волновая функция многоэлектронной системы строится в виде линейной комбинации волновых функций, отвечающих различным конфигурациям распределения электронов по найденным заселенным и виртуальным орбиталям основного состояния. Это значит, что полная волновая функция  $\Psi$  записывается в виде линейной комбинации  $M$  слэтеровских детерминантов

$$\Psi = \sum_{k=0}^{M-1} A_k \Psi_k, \quad (11.1)$$

где  $M$  – количество учитываемых конфигураций.

В данном выражении волновая функция  $\Psi_k$  представляет собой слэтеровский детерминант, отвечающий одному из способов размещения электронов по всем орбиталям молекулярной системы, заданного спинового состояния. Волновая функция  $\Psi_0$  отвечает конфигурации основного состояния, а остальные (при  $k = 1, 2, \dots, M-1$ ) – возбужденным состояниям. В зависимости от количества электронов, возбуждаемых в основном состоянии, различают *одно-*, *двух-* и т.д. *многократно возбужденные* состояния. Принято условно обозначать кратность возбуждения (от 1 до 4) буквами латинского алфавита: *S*, *D*, *T*, *Q*.

Например, для двухэлектронной трехорбитальной системы с закрытой оболочкой, находящейся в синглетном состоянии, можно построить две одно- ( $\Psi_S$ ) и три двукратно ( $\Psi_D$ ) возбужденные конфигурации



Коэффициенты разложения  $A_k$  находят вариационным методом. При этом сначала осуществляют варьирование энергии по коэффициентам  $c_{i\mu}$  в уравнениях (9.19). Затем полученные коэффициенты  $c_{\mu i}$  и энергии  $\epsilon_i$  используют для вычисления матричных элементов  $H_{kl}$  гамильтониана

$$H_{kl} = \int \Psi_k^* \mathbf{H} \Psi_l d\tau.$$

Матричные элементы  $H_{kl}$  между двумя слэтеровскими детерминантами, один из которых получается заменой одной спин-орбитали (т.е. строки в детерминанте) произвольной и ортогональной ко всем занятым спин-орбиталям другой, т.е. незанятой, спин-орбиталью (другой строкой), равны нулю. Это находится в соответствии с *теоремой Бриллюэна*, гласящей, что матричные элементы  $H_{0l}$  между волновой функцией конфигурации основного состояния и волновой функцией любой однократно возбужденной конфигурации равны нулю. Поэтому волновые функции однократно возбужденных конфигураций не смешиваются с волновой функцией основного состояния. Матричные элементы гамильтониана между слэтеровскими детерминантами основной конфигурации и двукратно возбужденных конфигураций, вообще говоря, не равны нулю. Поэтому волновая функция основной конфигурации невырожденных электронных состояний  $\Psi_0$  вносит основной вклад в волновую функцию конфигурационного взаимодействия, отвечающую низшей энергии системы электронов. Следующий по величине вклад вносят двукратно возбужденные конфигурации. Однократно возбужденные конфигурации вообще смешиваются с двукратно возбужденными конфигурациями. Поэтому они все-таки участвуют в соответствующем разложении (11.1).

Рабочие уравнения для нахождения энергий с учетом конфигурационного взаимодействия  $E_l$  и коэффициентов  $A_{kl}$  имеют вид

$$|H_{kl} - E\delta_{kl}| = 0;$$

$$\sum_k A_{kl} (H_{kl} - E_l \delta_{kl}) = 0,$$

где  $\delta_{kl}$  — символ Кронекера, заменяющий интегралы перекрытия в уравнениях вариационного метода Ритца благодаря ортонормированности волновых функций конфигураций.

Смешивание конфигураций в среднем увеличивает расстояние между электронами, так как в возбужденной элек-

тронной конфигурации один из электронов описывается уже другой орбиталью.

Если методом *CI* рассматриваются все возможные возбужденные конфигурации, то такие расчеты называются расчетами с *полным конфигурационным взаимодействием (Full CI — FCI) в рамках выбранного базисного набора*. При неограниченном расширении базисного набора результаты *FCI* будут стремиться к точному решению нерелятивистского уравнения Шрёдингера в рамках адиабатического приближения. При ограниченном количестве базисных функций  $N$  и количестве электронов  $N_e$  число возможных перестановок (электронных конфигураций)  $K$  электронов между орбиталями можно рассчитать по формуле

$$K = \frac{N!(N+1)!}{\left(\frac{1}{2}N_e\right)!\left(\frac{1}{2}N_e+1\right)!\left(N-\frac{1}{2}N_e\right)!\left(N-\frac{1}{2}N_e+1\right)!}.$$

Поскольку возбужденных конфигураций может быть очень много, то расчеты типа *FCI* применимы только к небольшим молекулам. Рассмотрение практически важных молекулярных систем оказывается возможным, если использовать не полное, а *ограниченное* конфигурационное пространство. При этом ограничиваются рассмотрением состояний определенной симметрии ( $\pi$ -*CI*), использованием только вкладов валентных орбиталей атомов (*CI* в валентном приближении), учетом возбуждений определенной кратности (*CI* только однократно возбужденных конфигураций, одно- и двукратно возбужденных,...) и др.

При расчетах *CI* наиболее часто учитывают только одно- и двукратно возбужденные конфигурации, когда количество рассматриваемых детерминантов еще относительно невелико. Конфигурационное взаимодействие однократно возбужденных состояний, обозначаемое *CIS*, как уже говорилось, в силу теоремы Бриллюэна не может повлиять на энергию основного состояния молекулы. Поэтому его используют обычно при расчетах возбужденных состояний молекул, необходимых, например, для описания их электронных спектров. Конфигурационное взаимодействие одно- и двукратно возбужденных состояний обозначают аббревиатурой *CISD*. При этом основной вклад в электронную корреляцию дают двукратно возбужденные состояния. Однократно возбужденные конфигурации также дают вклад, так как они взаимодействуют с двукратно возбужденными конфигурациями. Затраты ком-

пьютерного времени при *CISD*-расчетах прямо пропорциональны размеру базисного набора в шестой степени  $N^6$ .

Приближение *CISD* используется для расчета геометрических характеристик, частот колебаний, дипольных моментов и других характеристик молекул. Однако данное приближение дает энергии корреляции  $\Delta E_{CISD}$ , не всегда прямо пропорциональную количеству электронов молекулярной системы. Отсутствие размерной согласованности является серьезным недостатком данного приближения. Например, оно не позволяет корректно оценить взаимодействие двух молекул воды при расстоянии  $\sim 30$  а.е. Сходная проблема возникает при рассмотрении межмолекулярных химических реакций.

Для устранения размерной несогласованности *CISD*-приближения используют различные поправки. К их числу относится поправка Дэвидсона (*Davidson Correction — DC*), учитывающая квадруплетные возбуждения по формуле

$$\Delta E_{DC} = \Delta E_{CISD} \cdot (1 - A_0^2),$$

где  $A_0$  — коэффициент вклада основной конфигурации метода Хартри — Фока в нормированную многоконфигурационную волновую функцию *CISD*-приближения. Такой метод получил аббревиатуру *CISD(Q)*.

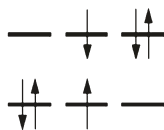
Для придания точной размерной согласованности приближению *CISD* Поплом была введена методика квадратичного конфигурационного взаимодействия (*Quadratic CI — QCI*). Метод *CISD* содержит набор уравнений линейного разложения по одно- и двукратно возбужденным конфигурациям, которые решаются итерационным методом. В методе *QCISD* эти уравнения дополняются членами (квадратичными по коэффициентам разложения), служащими для обеспечения размерной согласованности. В добавление к этому был введен метод учета тройных возбуждений по теории возмущений, не использующий итерации и получивший обозначение как *QCISD(T)*.

Включение в конфигурационное взаимодействие одно-, двух- и трехкратно возбужденных конфигураций (приближение *CISDT*) увеличивает объем вычислительной работы прямо пропорционально  $N^8$ . Однако по сравнению с приближением *CISD* результаты расчета улучшаются незначительно. Рассмотрение в большей мере возбужденных конфигураций (*CISDTQ* и т.п.) еще более резко увеличивает необходимое для осуществления *CI* компьютерное время, хотя результаты улучшаются в небольшой мере.

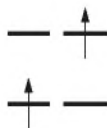
В принципе при увеличении широты и гибкости базисного набора и количества учитываемых конфигураций метод *CI* способен давать сколь угодно точные результаты.

К трудностям использования метода *CI* относятся высокая трудоемкость, когда затраты вычислительного времени несоразмерно высоки, и слабая сходимость метода. Свойство метода *CI*, когда с изменением размера базисного набора вклад в электронную корреляцию определенного типа конфигураций, например *CISD*, относительно всей энергии электронной корреляции изменяется, а не остается постоянным, называется *отсутствием размерной экстенсивности* (*not size extensive*). При этом с увеличением размеров молекул приближение *CISD* позволяет определить все меньшую и меньшую долю всей электронной корреляции. В силу размерной несогласованности и отсутствия размерной экстенсивности при расчетах больших молекул метод *CI* становится неподходящим средством учета электронной корреляции.

Иногда бывает удобным рассмотреть небольшое количество конфигураций, для того чтобы оценить поведение молекулярной системы при учете электронной корреляции, обсудить качественные аспекты протекания химических реакций, структуру электронных спектров, изменение геометрических параметров молекулы. Минимальное количество конфигураций для молекул с закрытыми оболочками включает наряду с основным два возбужденных (синглетных) состояния, которые возникают при переносе одного и двух электронов с высшей занятой *MO* (*Highest Occupied Molecular Orbital* — *HOMO*) на низшую незанятую *MO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* — *LUMO*):



Минимальное количество конфигураций для радикалов включает только две конфигурации — основное и низшее возбужденное состояние, возникающее при переносе электрона с *HOMO* на *LUMO* (с однократно занятой на низшую незанятую *MO*):



### 11.4.2. Метод теории возмущений

Теория возмущений (см. параграф 4.1) в применении к описанию электронной корреляции как следствие возмущения гамильтониана в методе Хартри — Фока получила название теории Мёллера — Плессе (*Møller — Plesset — MP*). Главным преимуществом данного метода учета электронной корреляции является то, что он не использует итерации для нахождения решений. Кроме того, метод *MP* является размерно-согласованным. В теории *MP* волновая функция и энергия представляются рядами, включающими поправки разного порядка.

В методе Хартри — Фока используется эффективный гамильтониан, называемый *фокианом*, имеющий вид для *i*-го электрона (см. параграф 9.4):

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - \delta(s_i, s_j) K_{ij}).$$

Однако истинный гамильтониан (как следует из уравнения 9.2) несколько отличается от фокиана

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{R_{ia}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}.$$

Возмущением в теории *MP* считается разность истинного и эффективного гамильтонианов:

$$\mathbf{h} = \mathbf{H} - \mathbf{F} = \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=1}^{N_e} (J_{ij} - \delta(s_i, s_j) K_{ij}).$$

В теории *MP* возмущенная волновая функция представляется линейной комбинацией слэтеровских детерминантов основной и возбужденных конфигураций. Последние конфигурации отвечают одно-, двух-, трехкратным и т.д. возбуждениям.

За невозмущенную энергию, т.е. в приближении *MP* нулевого порядка *MP*0, принимается сумма хартри-фоковских энергий орбиталей электронов

$$E_{MP}^0 = \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i,$$

которая, как известно (см. уравнение (9.17)), не совпадает с электронной энергией. Использование в рамках теории возмущений поправки первого порядка *MP*1 приводит к электронной хартри-фоковской энергии



$$E_{HF} = E_{MP}^0 + E_{MP}^1.$$

Начиная с поправки второго порядка  $MP2$  появляются вклады корреляционной энергии

$$E_{MP}^2 = - \sum_{ij \rightarrow mn} \frac{|V_{ij \rightarrow mn}|^2}{E_{MP}^0 - E_{ij \rightarrow mn}},$$

обусловленные наличием двойных возбуждений электронов молекулярных орбиталей  $ij \rightarrow mn$ . При этом интеграл межэлектронного взаимодействия имеет вид

$$V_{ij \rightarrow mn} = \iint \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} [\phi_m(1) \phi_n(2) - \phi_n(1) \phi_m(2)] d\tau_1 d\tau_2.$$

В итоге поправка второго порядка теории возмущений равна

$$E_{MP}^2 = - \sum_i^{occ} \sum_j^{occ} \sum_m^{virt} \sum_n^{virt} \frac{V_{ij \rightarrow mn}^2}{\epsilon_m + \epsilon_n - \epsilon_i - \epsilon_j} \text{ при } i < j \text{ и } m < n,$$

где *occ* — занятые, а *virt* — не занятые электронами орбитали.

Эта поправка позволяет учесть 80–90% корреляционной энергии и наиболее широко применяется. Это связано с тем, что в данном приближении ее расчет не сильно трудоемок, так как требует затрат вычислительного времени  $\sim N^5$ . Кроме самой энергии, приближение  $MP2$  позволяет с достаточной степенью точности рассчитать другие молекулярные свойства, такие, как геометрическая структура, частоты колебаний, химические сдвиги спектров ЯМР и др.

Достигаемое в приближении  $MP3$  (трудоемкость  $\sim N^6$ ) улучшение рассчитанных молекулярных свойств обычно не оправдывает возрастающее при расчете компьютерное время. Таких расчетов сравнительно немного. Напротив, приближение  $MP4$  ( $\sim N^7$ ) используется весьма широко и учитывает 95–98% корреляционной энергии.

Расчеты, основанные на теории возмущений, как видно из представленных выражений для расчета поправки  $MP2$ , требуют хорошего описания занятых и незанятых орбиталей. Поэтому их результаты существенно зависят от качества базисного набора.

Расчеты, выполненные методом Хартри — Фока с последующим учетом электронной корреляции в рамках теории возмущений Мёллера — Плессе, обычно обозначают сокращенно. При этом способ выбора неограниченной волновой функции в методе Хартри — Фока указывают буквой *U* (от



UHF), записывают уровень теории возмущений ( $MP2, MP4, \dots$ ) и тип базисного набора. Например, расчеты неограниченным методом Хартри — Фока во втором порядке теории возмущений и базисном наборе 6-31G\*\* обозначают как  $UMP2/6-31G^{**}$ .

### 11.4.3. Метод теории связанных кластеров

В теории связанных кластеров (*Coupled Cluster* — *CC*) волновая функция  $\Psi$  так же, как и в методе *CI*, представляется линейной комбинацией детерминантов, построенных из исходного слэтеровского детерминанта волновой функции основного состояния метода Хартри — Фока. Однако она выбирается в ином виде

$$\Psi = \exp(\Omega)\Psi_0,$$

где  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \dots$  — *кластерные операторы*, которые генерируют линейные комбинации слэтеровских детерминантов, отвечающих всем одно-, двукратно- и т.д. возбуждениям конфигурации основного состояния  $\Psi_0$ . В настоящее время широко используется теория *CC*, учитывающая только одно- и двукратные возбуждения (*CCSD*), т.е. предполагается  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$ . Подставим данное выражение оператора  $\Omega$  в выражение для волновой функции метода *CC*, тогда получим

$$\Psi = \exp(\Omega_1 + \Omega_2)\Psi_0.$$

Разложим экспоненциальный множитель данного выражения в ряд Тэйлора и получим после умножения сомножителей

$$\Psi = \Psi_0 + (\Omega_1 + \Omega_2)\Psi_0 + \left[ \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)^2}{2} + \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)^3}{6} + \dots \right] \Psi_0.$$

Первые два слагаемых в правой части получившегося выражения представляют собой не что иное, как волновую функцию *CI*, учитывающую одно- и двукратные возбуждения, т.е. относится к методу *CISD*, являющемуся размерно-несогласованным и страдающим отсутствием размерной экстенсивности. Однако учет остальной части волновой функции в правой части последнего выражения устраняет эти недостатки. Поэтому метод *CCSD* является размерно-согласованным и размерно-экстенсивным.

Поскольку при любом точном учете электронной корреляции необходимо учитывать трехкратные возбуждения, то был сформулирован метод *CCSDT*, в котором используется  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3$ . Однако этот метод практически трудно использовать, так как требует расчетное время  $\sim N^8$ . Поэтому были предложены другие, менее затратные схемы включения трехкратных возбуждений и, в частности, метод *CCSD(T)*, аналогичный их включению в методе *QCISD(T)*.

Метод *CCSD(T)* является оптимальным среди методов учета электронной корреляции для молекул малых и средних размеров. Он дает хорошие результаты даже в тех случаях, когда однодетерминантное приближение для волновой хартри-фоковской функции основного состояния является недостаточным из-за наличия статической корреляции. Затраты вычислительного времени по этому методу ( $\sim N^6$ ) всего лишь на два порядка выше, чем для нахождения хартри-фоковской волновой функции. В расширенных базисных наборах *spdfg*-типа он используется для изучения с высокой точностью геометрической структуры, частот колебаний, теплот образования, энергий связывания, дипольных моментов, поляризуемостей и других свойств молекул. Двух- и трехэкспоненциальные базисные наборы позволяют хорошо описывать геометрическую структуру, частоты колебаний и относительные энергии молекул, содержащих десятки атомов.

Для метода Хартри — Фока и упомянутых коррелированных методов справедлив следующий ряд по мере увеличения точности учитываемой электронной корреляции затрат компьютерного времени ( $\sim N^n$ ):

$$HF < MP2 < MP3 \sim CISD \sim CCSD < MP4 \sim CCSD(T) < MP5 \sim CISDT \sim CCSDT$$

$$N^4 \quad N^5 \quad N^6 \quad N^6 \quad N^7 \quad N^7 \quad N^8 \quad N^8 \quad N^8$$

#### 11.4.4. Многоконфигурационное взаимодействие

В выше рассмотренных коррелированных методах исходной волновой функцией, служившей для построения возбужденных конфигураций, являлась волновая функция метода Хартри — Фока, представленная единственным слэтеровским детерминантом. Все возбужденные конфигурации получались из конфигурации основного состояния, являвшейся единственной ссылкой при построении возбужденных конфигураций. Поэтому такие методы называются *односсылочными* коррелированными методами. Для построения возбужденных конфигураций могут выбираться конфигурации, полученные методами *RHF*, *UHF* или *ROHF*. В за-

висимости от выбранного метода результаты конфигурационного взаимодействия могут слегка различаться. При увеличении числа конфигураций данное различие уменьшается.

Более гибким односсылочным коррелированным методом является метод *многоконfigurационного самосогласованного поля* — *MC SCF (Multi-Configurational SCF)*. Так же, как и метод *CI*, метод *MC SCF* представляет искомую волновую функцию многоэлектронной системы в виде линейной комбинации детерминантов, отвечающих исходной электронной конфигурации и различным возбуждениям. Однако, в отличие от метода *CI*, детерминанты строятся на основе хартри-фоковских орбиталей только в самый первый момент, когда используется детерминант основного состояния, состоящий из орбиталей Хартри — Фока. Затем проводится оптимизация как коэффициентов перед детерминантами в многоконfigurационной волновой функции, так и коэффициентов перед базисными функциями в полученных молекулярных орбиталях. На их основе вновь вычисляются матрица Фока и матрица гамильтониана взаимодействия конфигураций. В итоге процедура сходится к самосогласованному результату по обоим типам переменных. О необходимости проведения *MC SCF*-расчетов судят исходя из эмпирического правила: если при расчетах *CI* вклад конфигурации основного состояния в многоконfigurационную волновую функцию оказывается меньше, чем 0,9, то необходимо осуществление расчетов *MC SCF* либо учитывать тройные и квадратные возбуждения в методе *CI*.

#### 11.4.5. Метод конфигурационного взаимодействия нескольких исходных конфигураций

Ранее отмечалось, что при статической электронной корреляции основное состояние не может быть описано достаточно корректно одним слэтеровским детерминантом, их необходимо два или более (см. параграф 11.2). Так же и при динамической корреляции можно увеличить число используемых детерминантов для построения многодетерминантной функции, если за исходную функцию взять многоконfigurационную функцию, получаемую методом *MC SCF*. Тогда из каждого детерминанта многоконfigurационной волновой функции можно построить множество новых возбужденных состояний и, объединив все их вместе, получить новую многоконfigurационную функцию. Данный метод *конfigurационного взаимодействия нескольких исходных конфигураций (Multi-Reference Configuration Interaction — MRCI)* с учетом однократно- и двукратно возбужденных состояний может быть обозначен как *MC SCF + 1 + 2*. Метод *MRCI* требует громадных вычислительных ресурсов, но позволяет учесть электронную корреляцию в наиболее полной мере.

## 11.5. Метод функционала электронной плотности

*Теория функционала плотности (Density Functional Theory — DFT)* для расчета энергии и других молекулярных свойств опирается не на волновую функцию, как это делается при решении уравнения Шрёдингера, а на электронное распределение.

### 11.5.1. Основные положения метода

В отличие от метода Хартри — Фока, где основным элементом теории является многоэлектронная волновая функция, в методе *DFT* такими элементами являются электронная плотность и одноэлектронные орбитали — так называемые орбитали Кона — Шэма.

Современный метод функционала плотности основывается на следующей *теореме Хоэнберга — Кона*.

1. Энергия, волновая функция и другие молекулярные электронные свойства молекул, находящихся в невырожденном основном состоянии, однозначно определяются распределением электронной плотности. Это означает, что каждое свойство может быть записано как функционал электронной плотности, например энергия

$$E = E[\rho].$$

2. Для некоторой пробной ( $\rho$ ) и точной ( $\rho_0$ ) электронной плотности имеет место соотношение

$$E[\rho] \geq E_0[\rho_0],$$

где  $E_0$  — точная энергия основного состояния.

Условие нормировки электронной плотности вытекает из того, что вся электронная плотность, интегрированная по всем пространственным координатам, должна равняться суммарному количеству электронов системы

$$\int \rho d\tau = N_e.$$

Система взаимодействующих электронов характеризуется гамильтонианом

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{G},$$

где  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{V}$  и  $\mathbf{G}$  — операторы кинетической энергии, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам и потенциальной энергии отталкивания электронов соответственно.

Если электронную плотность в конкретной точке пространства обозначить через  $\rho$ , то электронная энергия равна сумме соответствующих данным операторам функционалов

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + G[\rho].$$

### 11.5.2. Метод Кона — Шэма

В связи с тем что функционал кинетической энергии от плотности неизвестен, а через волновую функцию кинетическая энергия вычисляется легко, существует оригинальный *метод Кона — Шэма*, совмещающий подходы на основе волновой функции и электронной плотности. В данном методе функционал электронной энергии содержит несколько частей

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (11.2)$$

В приведенном выражении  $T_0[\rho]$  — функционал кинетической энергии электронов в совпадающей с рассматриваемой по строению и распределению электронной плотности  $\rho$  молекулярной системе, но в которой пренебрегаются электрон-электронные взаимодействия. Это предположение часто называется *приближением невзаимодействующих электронов*. Функционал  $V[\rho]$  характеризует энергию притяжения электронов к ядрам;  $U[\rho]$  отвечает за кулоновское взаимодействие электронов, которое одновременно включает и искусственное взаимодействие электрона с самим собой;  $E_{xc}[\rho]$  — *функционал обменно-корреляционной энергии*, включающий все остальные вклады в энергию, которые не учитываются предыдущими слагаемыми. В частности, он включает: энергию обменного взаимодействия электронов; электронную корреляцию; часть кинетической энергии, на которую необходимо скорректировать  $T_0[\rho]$ , чтобы получить кинетическую энергию реальной системы; поправку на самовзаимодействие электрона в выражении для кулоновского потенциала. На самом деле функционал  $E_{xc}[\rho]$  включает все скрытые дефекты данного метода.

Вводя вспомогательные одноэлектронные функции (*орбитали Кона — Шэма* —  $\varphi_i^{KS}$ ) и применяя вариационный принцип, получают одноэлектронные уравнения, по форме совпадающие с уравнениями метода Хартри — Фока

$$[T_{0i} + V + U + V_{xc}] \varphi_i^{KS} = \epsilon_i \varphi_i^{KS}, \quad \text{где } V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho}.$$

Однако данные уравнения гораздо проще, чем соответствующие уравнения метода Хартри — Фока, в котором оператор Фока содержит члены потенциальной энергии  $V_i$  и  $G_i$ , зависящие от индексов электронов, и является *нелокальным*. В данном же выражении суммарный функционал потенциальной энергии  $V_{eff}$  зависит только от места расположения в пространстве выбранной точки и является одним и тем же для всех электронов. Орбитали Кона — Шэма, получающиеся решением последнего уравнения, могут быть непосредственно использованы для нахождения общей электронной плотности

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{KS}|^2,$$

которую можно использовать для расчета улучшенного значения  $V_{eff}$ , приводящего к новому циклу самосогласованного поля. Орбитальные энергии определяются соотношением

$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i},$$

где  $n_i$  — заселенность орбитали, которая может изменяться в интервале 0—1.

Полученное значение электронной плотности используется для расчета общей энергии по уравнению (11.2), в котором кинетическая энергия рассчитывается с помощью соответствующих орбиталей Кона — Шэма, а не через плотность

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^{KS} \nabla_i^2 \varphi_i^{KS} d\tau_i.$$

Следует подчеркнуть, что все орбитали Кона — Шэма и их энергии не имеют строгого физического смысла. Главная их роль заключается в установлении связи между кинетической энергией и электронной плотностью. Следует отметить, что отрицательное значение энергии высшей занятой орбитали соответствует первой энергии ионизации системы. В то же время и остальные орбитали и их энергии имеют большое полуколичественное значение. Появляются все новые сведения о возможности физической интерпретации подобно орбиталям Хартри — Фока и более глубоко расположенных занятых, а также незанятых орбиталей Кона — Шэма. В отличие от МО Хартри — Фока молекулярные орбитали Кона — Шэма учитывают корреляционные эффекты.

Практически электронная энергия рассчитывается через орбитальные энергии

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho' \rho}{r} d\tau' d\tau - \int V_{xc} \rho d\tau + E_{xc}[\rho].$$

Для практического использования метода *DFT* необходимо иметь представление о величине  $E_{xc}[\rho]$ . Простейшее описание данной величины осуществляется с помощью приближения локальной плотности (*Local Density Approximation* — *LDA*). В данном подходе обменно-корреляционная энергия определяется простым выражением

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho) \rho d\tau,$$

где  $\epsilon_{xc}$  — обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон, в однородно взаимодействующем электронном газе с плотностью  $\rho$ . Аналитический вид данной функции неизвестен, но она последовательно улучшается на основе имитации методом Монте-Карло и описывается аналитическим выражением. Локальные функционалы, полученные для электронного газа, приводят к недооценке обменной энергии (~15%) и переоценке корреляционной энергии (иногда на 100%). Однако по абсолютной величине ошибка расчета обменной энергии больше, чем корреляционной энергии. Приближение *LDA* переоценивает прочность обычных химических связей и недооценивает прочность водородных связей. Орбитали Кона — Шэма в приближении *LDA* обычно не сильно отличаются от орбиталей Хартри — Фока.

Для удобства обменно-корреляционную энергию разбивают на две части — обменную  $E_x[\rho]$  и корреляционную  $E_c[\rho]$  энергии

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho].$$

Предшественником современного метода *DFT* является  $\chi\alpha$ -метод, разработанный Слэтером. В этом методе обменная энергия аппроксимировалась выражением

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{9}{4} \alpha \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left[ \rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}} \right] d\tau.$$

Здесь обменная энергия является функционалом электронной плотности со спином  $+1/2(\rho_\alpha)$  и  $-1/2(\rho_\beta)$  и содержит подгоночный параметр  $\alpha$ . Эмпирически оптимальные значения этого параметра для большинства атомов элементов



периодической системы находятся в пределах от 0,7 до 0,8. Для специального случая — однородного электронного газа

$$\alpha = \frac{2}{3}.$$

Были малоуспешные попытки улучшить функционалы с помощью *градиентного приближения* (*Gradient Expansion Approximation — GEA*), в котором  $E_{xc}[\rho]$  представляется в виде ряда Тейлора относительно  $\rho$  и который обрывается на его линейном члене.

Существенного улучшения результатов удалось добиться при другом подходе, использующем *приближение обобщенных градиентов* (*General Gradient Approximation — GGA*). Разложение  $E_{xc}[\rho]$  в этом случае является нелинейным и учитывает его асимптотический характер. Такие расширенные функционалы часто называются *нелокальными* или *градиентными* поправками, так как они зависят не только от плотности, но и также от величины градиента (т.е. первой производной  $\nabla$ ) плотности в данной точке.

Таким образом, имеем

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, |\nabla\rho|) \cdot d\tau,$$

где  $f$  — функция двух переменных. Современные нелокальные функционалы имеют весьма сложный вид, в котором значение плотности и ее градиент являются неотъемлемыми частями формулы.

## 11.6. Квантовые методы Монте-Карло

Для решения уравнения Шрёдингера многоэлектронной системы могут быть применены методы Монте-Карло, которые в этом случае получили название *квантовых методов Монте-Карло* (*Quantum Monte-Carlo — QMC*). Эти методы дают совершенно другой способ трактовки эффектов электронной корреляции. В большинстве своих форм методы *QMC* описывают электронную корреляцию подробно, а в некоторых случаях — точно.

Волновая функция метода *QMC* выбирается в виде произведения двух слэтеровских детерминантов  $D_\alpha$  и  $D_\beta$  (для  $\alpha$ - и  $\beta$ -электронов) на корреляционную функцию, зависящую от расстояний между электронами ( $r_{ij}$ ) и между электронами и ядрами ( $r_{ij}, r_j$ ),

$$\Psi = D_\alpha D_\beta \prod_{i < j} f(r_{ij}, r_i, r_j).$$

Проблемой является отсутствие достаточно точных конкретных корреляционных функций.



При расчетах методом *QMC* используют ряд различных методик. Среди них выделяют вариационный (*VQMC*), диффузионный (*DQMC*), с использованием функций Грина (*GFQMC*) подходы и др.

Методика *VQMC* близка к известному вариационному методу, только необходимые интегралы, впрочем как и в остальных методиках Монте-Карло, рассчитываются численно.

Методика *DQMC* использует формальное сходство временного уравнения Шрёдингера и уравнения диффузии. Временное уравнение Шрёдингера имеет вид

$$i \frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi(\tau, t) + U \Psi(\tau, t),$$

или

$$\frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = i \frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi(\tau, t) - i U \Psi(\tau, t).$$

Получившееся выражение можно записать иначе:

$$\frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi(\tau, it) - U \Psi(\tau, it).$$

Поскольку

$$\frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = \frac{\partial \Psi(\tau, it)}{\partial(it)},$$

то, переходя к мнимому времени как к параметру, временное уравнение Шрёдингера может быть записано в виде

$$\frac{\partial \Psi(\tau, t)}{\partial t} = \frac{1}{2m} \nabla^2 \Psi(\tau, t) - U \Psi(\tau, t).$$

Данное уравнение совпадает по форме с *уравнением диффузии Фика*, к которому добавлен член скорости реакции первого порядка:

$$\frac{\partial C(\tau, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\tau, t) - k C(\tau, t).$$

Для моделирования дифференциального уравнения используется процедура случайного выбора. Начальное распределение частиц описывается диффузией и затем уточняется в серии шагов. С увеличением времени и числа итераций нормализованное распределение частиц приближается к распределению устойчивого состояния, флуктуируя около него. Это состояние соответствует волновой функции низшей энергии и отвечающей уравнению Шрёдингера для стационарных состояний.

Методика *GFQMC* сходна с методикой *DQMC*, но использует свойство функций Грина устранять ошибки, связанные с конечным числом шагов. Обе методики используют волновые функции в численном виде.

Затраты компьютерного времени в данном методе  $\sim N^3$ .

Методы *QMC* дают исключительно точное описание энергетических и геометрических характеристик молекул, содержащих небольшое число электронов.

## Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключается отличие неэмпирических, полуэмпирических и эмпирических квантово-химических методов расчета электронной структуры и свойств атомно-молекулярных систем? Дайте краткую характеристику методов на примере молекулы воды.

2. Что понимают под модификацией орбиталей?

3. Расскажите о различии между атомной орбиталью и базисной функцией.

4. Чем математически различаются слэтеровские и гауссовы базисные функции?

5. Рассчитайте по правилам Слэтера и по правилам Бёрнса значения эффективного заряда ядра *3p*-АО атома кремния.

6. Как физическая модель экранирования электронов в атоме объясняет стабильность многоэлектронных систем в соответствии с правилом Хунда?

7. Почему при увеличении (уменьшении) эффективного заряда атома эффективный заряд ядра слэтеровской орбитали иногда может уменьшаться (увеличиваться)?

8. Что такое релаксация орбиталей?

9. Релаксация орбиталей — физическое явление или математический прием?

10. Даны базисные наборы для расчета молекулы сероводорода  $H_2S$ : *STO-6G\**, *3-21G*, *6-31G\*\**, *6-31G\**, *(3s2p/1s)*, *[3s2p/1s]*, *[6s4p1d/2s1p]*. Дайте их классификацию по количеству независимых базисных функций.

11. Укажите неконтрактированный (несжатый) базисный набор для расчета молекулы аммиака: *6-31G\*\**, *[6s3p2d/4s2p]*, *STO-3G*, *(5s3p1d/2s1p)*.

12. Укажите минимальный базисный набор для атома фтора: *(2s1p)*, *(1s1p)*, *(1s2p)*, *[1s2p]*.

13. Какая функция может быть поляризационной для фтора?

14. Какие функции выбираются в качестве диффузных для кислорода?

15. Сколько гауссовых функций содержится в базисном наборе *(6s3p1d/3s2p)*, предназначенном для расчета молекулы воды? Учтите, что может быть два ответа, так как могут использоваться наборы, содержащие по пять или по шесть базисных функций *d*-типа.

16. Что такое сбалансированность базисного набора, чем она характеризуется?

17. Какой метод расчета следует применить для нахождения энергии адсорбции монооксида азота на поверхности катализатора: MP4/3-21+ $G^*$ , MP2/6-31 $G^{**}$ , UHF/STO-6G, UB3LYP/6-31 $G^{**}$ ?

18. Какие типы корреляции выделяют?

19. Что такое кулоновская дырка и что вызывает ее «появление»?

20. Какие квантово-химические методы относятся к корреляционным методам (методам *post HF*): MP4/3-21+ $G^*$ , MP2/6-31 $G^{**}$ , UHF/STO-6G, UB3LYP/6-31G(2d2p), CIS HF/6-31++ $G^{**}$ ?

21. Какое максимальное число конфигураций придется учесть при расчете методом Хартри — Фока с конфигурационным взаимодействием молекулы воды в DZ-базисном наборе?

22. Запишите низшие по энергии шесть электронных конфигураций, которые следует учесть при осуществлении конфигурационного взаимодействия  $^1S$ -состояния атома бериллия.

23. Поясните смысл, заключающийся в методах учета электронной корреляции, обозначаемых аббревиатурами: CI, CIS, CISD, CISD(Q), QCISD, QCISD(T), CISDT, MP2, MP4, CCSD, CCSD(T), MC SCF, MRCI, DFT.

## Глава 12

### МНОГОУРОВНЕВЫЕ МЕТОДЫ

Комбинированная схема квантово-химических расчетов с использованием методов *ab initio* различного уровня и некоторых эмпирических параметров получила название теории *Gaussian-M*. Она разработана с целью описания энергетических характеристик (энергий связей, теплот образования, энергий ионизации, сродства к электрону) атомов и органических молекул средней величины с химической точностью, т.е. с погрешностью менее 8–10 кДж/моль. Данные многоуровневые методы учитывают решающую роль для расчета энергетических характеристик типа базисного набора и способа учета электронной корреляции. Например, в схеме, названной *Gaussian-2 (G2)*, вначале осуществляется поиск оптимальной геометрии молекулярной системы методом *MP2/6-31G(d)*. Затем поэтапно рассчитываются следующие энергетические величины (в скобках указаны методы расчета):

$$E_2 = E[\text{MP4/6-311+G}(d, p)] - E[\text{MP4/6-311G}(d, p)];$$

$$E_3 = E[\text{MP4/6-311G}(2df, p)] - E[\text{MP4/6-311G}(d, p)];$$

$$E_4 = E[\text{QCISD}(T)/6-311+G(d)] - E[\text{MP4/6-311G}(d)];$$

$$E_5 = E[\text{MP2/6-311+G}(3df, 2p)] - E[\text{MP2/6-311G}(2df, p)] - \\ - E[\text{MP2/6-311+G}(d, p)] + E[\text{MP2/6-311G}(d, p)].$$

Как очевидно, учет электронной корреляции осуществляется в приближении *QCISD(T)* в валентно-трехэкспоненциальном с поляризационной функцией базисном наборе *6-311G(d, p)*. Влияние диффузных *sp*-функций и кратности учета поляризационных функций (*2df*) оценивается в рамках *MP4*-приближения. Влияние расширения базисного набора поляризационными функциями (*3df*) для неводородных атомов и (*2p*) функциями для атомов водорода рассматривается в рамках *MP2*-приближения. Кроме этого результаты корректируются различными добавками:

$$E_6 = -0,00481 \cdot (\text{количество валентных электронных пар}) - \\ - 0,00019 \cdot (\text{количество неспаренных валентных электронов});$$

$E_7$  — энергии нулевых колебательных состояний при геометрии, полученной методом *HF/6-31G(d)* через рассчитанные частоты колебаний.

Окончательное значение энергии находится по формуле

$$E_0 = E[MP4/6-311G(d,p)] + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 + E_6 + 0,8929E_7.$$

Похожая схема расчетов используется в схеме *Gaussian-3* (*G3*).

Для стандартного ряда, состоящего из 148 органических молекул, схема *G2* дает среднюю ошибку расчета энтальпии образования ~ 6,7 кДж/моль, а схема *G3* — 3,8 кДж/моль.

Существуют различные модификации данных схем, в том числе включающие использование метода *DFT*.

Следует учитывать, что данные методы предназначены для расчета полной электронной энергии и сопутствующих ей других видов энергии, однако они не ориентированы на расчеты волновой функции и других молекулярных свойств.

## Глава 13

### ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Как было показано выше, неэмпирическим квантово-химическим расчетам молекул свойственны следующие главные недостатки: большая трудоемкость из-за расчета большого количества многоцентровых интегралов, проблема выбора подходящего базисного набора и сложность учета электронной корреляции. При рассмотрении молекул, содержащих тяжелые элементы, становится также важной задача учета релятивистских эффектов (см. гл. 15). Эти недостатки ограничивают применение неэмпирических методов для рассмотрения свойств практически важных молекулярных систем, содержащих десятки и более атомов, и делают их практически неприменимыми при изучении поверхности потенциальной энергии многих реакционных систем. Метод функционала плотности с определенными функционалами успешно решает проблему учета электронной корреляции во многих (но не всех) молекулярных системах и также несколько уменьшает затраты компьютерного времени при расчетах крупных молекулярных систем. Однако отмеченные его свойства все еще не являются достаточными для решения многих практически важных задач. В настоящее время выход из создавшегося положения заключается в использовании полуэмпирических квантово-химических методов.

Полуэмпирический подход основан не только на отбрасывании некоторых интегралов, но и на замене большей части оставшихся интегралов параметрами, взятыми из эксперимента, использовании различных приближенных выражений для оценки других интегралов и введении специально оптимизируемых (подгоночных) параметров, призванных частично компенсировать введенные приближения. За счет упомянутых параметров полуэмпирические методы в целом предназначены для устранения всех недостатков, свойственных неэмпирическим методам. Следует отметить, что для оценки важнейших интегралов могут ис-

пользоваться и базисные волновые функции. Эти функции могут быть параметрически зависимыми от релаксации орбиталей, кулоновской корреляции электронов и др.

### 13.1. Основные черты полуэмпирических методов

Полуэмпирические методы являются методами *валентного приближения*, т.е. учитывают только валентные электроны. Используется минимальный базисный набор — каждая атомная орбиталь внешних (для *s*- и *p*-элементов) и внешних и предвнешних (для *d*-элементов) электронных оболочек обычно представляется единственной слэтеровской функцией *STF*. Влияние невалентных электронов, включаемых вместе с ядром в неполяризуемый остов элемента, неявно учитывается в эмпирических параметрах. Учитываемые квантово-химические интегралы рассчитываются по соответствующим аналитическим выражениям либо по подобранным параметрическим зависимостям или выбираются непосредственно из экспериментальных данных.

Полуэмпирические методы оптимизируются изменением ряда их параметров так, чтобы удовлетворительно описывать выбранные и экспериментально известные свойства (одно, два или, что менее надежно, несколько) молекул. Поэтому существуют различные *параметризации* полуэмпирических методов, и важно знать, какой из них и при какой параметризации пригоден для расчета рассматриваемых характеристик свойств молекул.

Нужно подчеркнуть, что изучение молекул с использованием полуэмпирических методов должно быть таким, при котором экспериментальные и теоретические данные образуют взаимосвязанный комплекс подтверждающих друг друга результатов, относящихся к самым разнообразным свойствам молекул: спектрам, распределению заряда, химической реакционной способности в основном и возбужденном состоянии и т.д. В таком комплексе степень достоверности результатов расчета свойств молекул полуэмпирическими методами может быть высокой. Некритическое же использование не носящих систематического характера результатов расчета отдельных молекул полуэмпирическими методами может привести к артефактам. Получаемые при этом результаты представляют собой не что иное, как *информационный шум*.

Ошибки расчета молекулярных свойств полуэмпирическими методами обычно неоднородны и могут представлять как очень малые, так и очень большие отклонения расчета и эксперимента. Точность расчета сильно зависит от типа включаемого в расчет химического элемента. Так, щелочные элементы относятся к «трудным» элементам для полуэмпирического метода *PM3* (см. подпараграф 13.2.4).

Простое отбрасывание квантово-химических интегралов при переходе от неэмпирических к полуэмпирическим методам приводит к тому, что результаты расчета становятся зависимыми от выбора системы координат. Чтобы избежать этого, следует не учитывать только такие интегралы, пренебрежение которыми не устраняет инвариантность метода Хартри — Фока по отношению к ортогональным преобразованиям атомных орбиталей.

## 13.2. Нулевое дифференциальное перекрывание

Важное место при формулировке основных приближений, используемых в полуэмпирических методах, занимает *приближение нулевого дифференциального перекрывания* (*Zero Differential Overlap — ZDO*). Это приближение основано на упрощающем предположении, что дифференциальное перекрывание двух различных атомных орбиталей равно нулю

$$\psi_{\mu}(1)\psi_{\nu}(1)d\tau = 0. \quad (13.1)$$

В результате такого предположения многоцентровые интегралы межэлектронного взаимодействия сводятся к двухцентровым кулоновским интегралам

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}.$$

Интегралы перекрывания принимают значения

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}.$$

Недиagonальные матричные элементы  $H_{\mu\nu}$ , согласно выражению (13.1), также должны равняться нулю. Однако хорошо известно, что именно взаимодействия, учитываемые интегралами  $H_{\mu\nu}$ , отвечают за образование ковалентных связей в молекулах. Действительно, пренебрежение ими приводит к неудовлетворительным результатам. В связи с этим приближение *ZDO* к интегралам  $H_{\mu\nu}$  не применяется, а сами интегралы включают выражения, содержащие ва-



руемые параметры, определяющие параметризацию. Приведенная непоследовательность применения приближения *ZDO* к различным квантово-химическим интегралам отражает его грубость.

В результате введенных приближений уравнения Роот-хана (см. параграф 9.6) принимают вид

$$\sum_v c_{iv}(F_{\mu v} - \epsilon_i \delta_{\mu v}) = 0, \quad (13.2)$$

где

$$\left. \begin{aligned} F_{\mu\mu} &= H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu|\mu\mu) + \sum_v P_{\nu\nu}(\mu\mu|v\nu); \\ F_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu|v\nu), \quad \mu \neq \nu. \end{aligned} \right\} \quad (13.3)$$

Приближение *ZDO* резко сокращает вычислительную работу при расчетах молекул, так как в базисе из *N*-атомных орбиталей необходимо вычислить всего  $N(N+1)/2$  несложных кулоновских интегралов  $(\mu\mu|v\nu)$ .

### 13.2.1. Ограничения в выборе квантово-химических интегралов

Чтобы соблюдалась инвариантность метода, рассчитываемые квантово-химические интегралы должны удовлетворять определенным требованиям. Проиллюстрируем это на примере двухцентрового интеграла межэлектронного взаимодействия вида  $(ss|p_x p_y)$  в системе АВ, где *s* ∈ А и *p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>* ∈ В. Рассмотрим важный тип ортогонального преобразования, заключающийся в повороте декартовой системы координат. Пусть ее начало находится в центре В. Вычисляемые интегралы содержат произведение *p<sub>x</sub>p<sub>y</sub>* двух разных орбиталей, поэтому в приближении *ZDO* они равны нулю. Проверим, какие условия следует выполнить, чтобы эти интегралы остались нулевыми и после поворота системы координат, например, на некоторый угол φ вокруг оси *z*. На рис. 13.1 показано положение рассматриваемых орбиталей двухцентрового интеграла  $(ss|p_x p_x)$  в исходной системе координат.

В силу функциональной зависимости угловых составляющих орбиталей от декартовых координат (см. табл. 3.2) атомную орбиталь *p<sub>x</sub>* можно представить как вектор, ориентированный вдоль оси *x*, а *AO p<sub>y</sub>* — вдоль оси *y*. Тогда после поворота системы координат вокруг оси *z* на некоторый угол

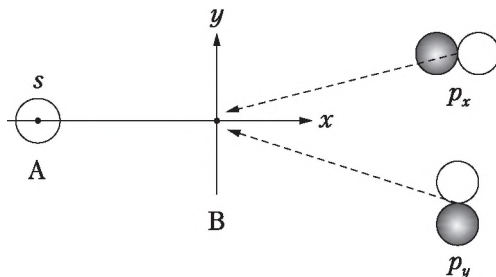


Рис. 13.1. Базисные функции (орбитали) для расчета двухцентрового интеграла  $(ss|p_x p_y)$  в исходной  $(xy)$  системе координат

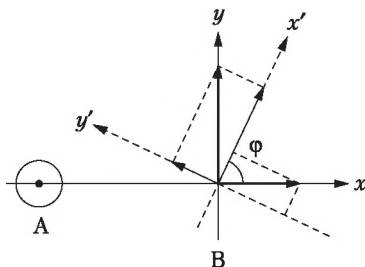


Рис. 13.2. Базисные функции для расчета двухцентрового интеграла  $(ss|p'_x p'_y)$  в повернутой  $(x'y')$  на угол  $\varphi$  системе координат

$\varphi$  получим новую систему координат  $x'y'$ , в которой векторы, ориентированные вдоль осей  $x'$  и  $y'$  (т.е.  $p'_x$ - и  $p'_y$ -АО), определяются как суммы проекций  $p_x$  и  $p_y$  на оси  $x'$  и  $y'$  (рис. 13.2).

Из рис. 13.2 следует, что

$$p'_x = p_x \cos \varphi + p_y \sin \varphi$$

$$\text{и } p'_y = -p_x \sin \varphi + p_y \cos \varphi.$$

В новой системе координат интеграл  $(ss|p'_x p'_y)$  имеет вид

$$\begin{aligned} (ss|p'_x p'_y) &= -\cos \varphi \sin \varphi (ss|p_x p_x) + \cos \varphi \sin \varphi (ss|p_y p_y) + \\ &+ (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) (ss|p_x p_y) = \cos \varphi \sin \varphi \left[ (ss|p_y p_y) - (ss|p_x p_x) \right] = \\ &= \cos \varphi \sin \varphi \left[ (s^2|p_y^2) - (s^2|p_x^2) \right]. \end{aligned}$$

Из полученного выражения и рис. 13.1 следует, что равенство обращается в нуль только при  $\varphi = \frac{\pi}{2}n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$ , т.е. оно несправедливо при других значениях  $\varphi$ . Чтобы интеграл равнялся нулю при любых значениях угла  $\varphi$ , нужно положить, чтобы все двухцентровые интегралы независимо от ориентации  $p$ -АО равнялись одной и той же величине — кулоновскому интегралу отталкивания  $s$ - и  $p$ -электронов ( $\gamma_{sp}$ ):

$$(ss|p_x p_x) = (ss|p_y p_y) = (ss|p_z p_z) = \gamma_{sp}. \quad (13.4)$$

Подобные условия для выбора интегралов получены при различных типах ортогональных преобразований и используются в конкретных полуэмпирических квантово-химических методах.

### 13.2.2. Методы CNDO

*Метод CNDO — Complete Neglect of Differential Overlap* (ППДП — полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием). Был особенно популярен в период 1970—1990 гг. и в своих многочисленных вариантах и при различных схемах параметризации широко применялся для изучения самых разнообразных химических проблем. В методе CNDO приближение ZDO принимается для любых пар атомных орбиталей. Варианты метода CNDO, инвариантные к гибридизации орбиталей, отталкивание электронов разных орбиталей разных атомов описывают как среднее отталкивание независимо от типа орбитали. Оно определяется типом атома

$$(\mu\mu|vv) \equiv \gamma_{\mu\nu} = \gamma_{AB} \begin{cases} \mu \in A, \\ \nu \in B. \end{cases} \quad (13.5)$$

*Ротационно-инвариантные* модификации метода CNDO используют для кулоновских интегралов выражения, подобные (13.4). Интегралы  $\gamma_{AB}$  или  $\gamma_{\mu\nu}$  вычисляются с использованием слэтеровских функций s-типа с орбитальными показателями экспонент, зависящими либо от типа атома, либо от типа орбитали.

В приближении (13.5) матричные элементы  $F_{\mu\nu}$  уравнений (13.3) записывают в виде

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A;$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AB}, \quad \mu \in A, \nu \in B,$$

где  $P_{BB}$  — плотность валентных электронов атома B, которая равна

$$P_{BB} = \sum_{\nu \in B} P_{\nu\nu}.$$

Диагональные матричные элементы гамильтониана остова  $H_{\mu\mu}$  записывают в виде суммы одно- и двухцентровых вкладов

$$H_{\mu\mu} = \left( \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_a^{nre}}{r_{\mu a}} \right| \mu \right) - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu) = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \mu).$$

Величина  $U_{\mu\mu}$  представляет собой кинетическую и потенциальную энергию притяжения электрона  $\mu$  к остову изолированного атома А. Сначала ее находили через орбитальную энергию ионизации  $Ei$

$$U_{\mu\mu} = -Ei_{\mu}.$$

Затем ее стали рассчитывать как полусумму орбитальных энергий ионизации и сродства к электрону  $Ee$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{Ei_{\mu} + Ee_{\mu}}{2}.$$

Искомые значения обычно получают из атомных спектров.

Интегралы, включающие оператор потенциальной энергии взаимодействия электрона с остовами других атомов  $V_B$

$$(\mu|V_B|\mu) = V_{AB},$$

обычно усредняют по всем валентным орбиталям атома А. Их рассчитывают, полагая, что притяжение электрона орбитали  $\mu$  атома А к остову атома В с зарядом  $Z_b^{core}$  по модулю равно средней энергии кулоновского отталкивания данного электрона от всех валентных электронов атома В:

$$V_{AB} = -Z_b^{core}\gamma_{AB}.$$

Интегралы  $H_{\mu\nu}$  при  $\mu, \nu \in A$  обращаются в нуль.

Интегралы  $H_{\mu\nu}$  при  $\mu \in A, \nu \in B$  в приближении ZDO также обращаются в нуль. Однако в этом случае получают совершенно неудовлетворительные результаты, так как исчезает основной вклад в ковалентную составляющую химической связи атомов. Поэтому для недиагонального матричного элемента гамильтониана остова  $H_{\mu\nu}$  приближение ZDO не применяют.

Поскольку рассматривается при этом взаимодействие электронов орбиталей, центрированных на атомах А и В, отделяют операторы потенциальной энергии данных атомов от операторов остальных атомов. Тогда имеем

$$H_{\mu\nu} = \left( \mu \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B \right| \nu \right) - \sum_{C \neq A, B} (\mu|V_C|\nu),$$

где вторым слагаемым, являющимся суммой трехцентровых интегралов, которые обычно малы, пренебрегают. Оставшийся двухцентровый член считают эмпирическим параметром и называют *резонансным интегралом*  $\beta_{\mu\nu}$ . Для

резонансного интеграла испытано много выражений. В *приближении Малликена* величины  $\beta_{\mu\nu}$  считались пропорциональными интегралу перекрывания  $S_{\mu\nu}$ :

$$H_{\mu\nu} \equiv \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B) S_{\mu\nu},$$

где  $\beta_{AB}$ ,  $\beta_A$ ,  $\beta_B$  — параметры, характеризующие атомы А и В и независящие от типа взаимодействующих орбиталей.

Изложенная схема расчета и выбора интегралов относится в основном к наиболее известному варианту методов полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием — методу *CNDO/2*, второй модификации метода, предложенной Поплом и его сотрудниками. Метод успешно применялся для расчета геометрических параметров, электронного распределения, дипольных моментов и даже поверхностей потенциальных энергий отдельных химических реакций. Метод переоценивает ковалентное связывание, плохо воспроизводит энтальпии образования и орбитальные энергии в молекулах, образованных с участием элементов второго периода. Параметризация *CNDO/2* значительно хуже работает при описании свойств соединений, образованных атомами элементов третьего и последующего периодов. Для устранения этого недостатка, связанного с неспособностью описывать высокополярные химические связи и более тяжелые элементы, разработаны варианты метода *CNDO*, включающие в базис также *d*-орбитали и учитывающие релаксацию орбиталей.

Существует много других схем метода *CNDO*, особенно инвариантных только к вращению и сохраняющих различную радиальную зависимость орбиталей с различным значением орбитального квантового числа электронов валентной оболочки. Существует еще целый ряд параметризаций метода *CNDO*, задачей которых являлось точное описание того или иного отдельного свойства молекулы. Так, имеются параметризации для изучения силовых констант, инверсионных барьеров, барьеров вращения, энтальпий образования углеводородов, электронных, фотоэлектронных спектров отдельных классов соединений и др.

Одним из главных недостатков метода *CNDO* является пренебрежение обменными интегралами, в результате чего метод не различает электронные состояния различной мультиплетности.

### 13.2.3. Методы INDO

Метод *INDO* — *Intermediate Neglect of Differential Overlap* (ЧПДП — *частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием*) в значительной мере устраняет один из главных недостатков метода *CNDO* тем, что учитывает (правда, только одноцентровые) обменные интегралы ( $\mu\nu|\mu\nu$ ). Поэтому метод *INDO* более предпочтителен при расчете электронной структуры молекул с открытыми оболочками. Во многом остальном данный метод похож на метод *CNDO*. Поэтому существуют не только классические схемы метода, разработанные Поплом с сотрудниками типа *INDO/2*, но и варианты, учитывающие пространственную направленность *p*-АО в виде ротационно-инвариантных методов, предназначенные для расчета радикалов и других молекулярных систем с высокой мультиплетностью. Методам *INDO* свойственны главным образом те же недостатки, что и методам *CNDO*, — они нуждаются в тщательной параметризации многих свойств для узких классов соединений.

На основе приближений метода *INDO* для расчета органических молекул и молекул, состоящих главным образом из атомов первого и второго периодов, Дьюаром и сотр. разработаны сильно параметризованные (до 175 параметров для 10 химических элементов первых трех периодов) методы группы *MINDO* — *Modified INDO* (МЧПДП — *модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием*). Эта группа методов ориентирована на передачу энтальпий образования соединений. Основная черта данных методов заключается в широком использовании эмпирических и полуэмпирических выражений для расчета различных квантово-химических интегралов. Известны методы *MINDO/1*, *MINDO/2*, *MINDO/3*.

Перечисленные методы в настоящее время так же, как и методы *CNDO* и *INDO*, вышли из употребления в связи с появлением метода *MNDO* и его параметризаций.

### 13.2.4. Методы MNDO

Метод *MNDO* — *Modified Neglect of Diatomic Overlap* (МПДП — *модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием*), предложенный М. Дьюаром и его сотрудниками, основан на более строгом приближении *NDDO* — *Neglect of Diatomic Differential Overlap* (ПДДП — *пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием*), в

котором учитываются интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания.

Операторное уравнение в данном приближении имеет уже знакомый нам вид (13.2). Матричные элементы Фока на при этом имеют вид

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in A} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\lambda\sigma) \right] + \\ + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \in B} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma); \quad \mu, \nu \in A; \\ F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda \in A} \sum_{\sigma \in B} P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma); \quad \mu \in A, \nu \in B.$$

В этом методе разнообразные интегралы, входящие в выражения для матричных элементов матрицы Фока, и отталкивание остовов атомов теоретически не рассчитываются. Они определяются либо из экспериментальных данных, либо из полуэмпирических выражений, которые содержат численные параметры, оцениваемые из экспериментальных данных. Введение таких параметров предназначено компенсировать погрешности, возникающие в результате выбора однодетерминантной волновой функции (т.е. пренебрежение электронной корреляцией), и дополнительные ошибки, возникающие при введении упрощающих предположений для интегралов. Характерной особенностью метода является то, что двухцентровые интегралы электронного отталкивания оценены через суммы классических мультиполь—мультипольных взаимодействий. Каждый мультиполь представляется соответствующей конфигурацией точечных зарядов. Взаимодействие мультиполей рассчитывается с помощью полуэмпирической формулы.

Резонансный интеграл рассчитывается с использованием соотношения, включающего помимо интеграла перекрывания орбитальные энергии ионизации и зависимость от расстояния между взаимодействующими центрами

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (E_i^{\mu} + E_i^{\nu}) f(R_{AB}).$$

К числу оптимизируемых параметров относятся, кроме того, показатели экспонент орбиталей и другие характеристики.

Электронная энергия рассчитывается по общей для методов, исходящих из приближения Хартри — Фока — Роотхана, формуле



$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}).$$

Полная энергия зависит еще и от энергии отталкивания остовов атомов

$$E_{tot} = E_{el} + \sum_{A < B} E_{AB}^{core}.$$

Играющие особенно важную роль для расчета энергетических характеристик молекул энергия притяжения электрона к остову другого атома молекулы и энергия отталкивания остовов атомов рассчитываются исходя из их аппроксимации энергиями электрон-электронного взаимодействия. Энергия отталкивания остовов к тому же еще дополнительно зависит от двух параметров атомов.

Число параметров в методе *MNDO* велико и составляет 41 для каждого элемента второго периода.

Результаты, получаемые методом *MNDO*, обычно соответствуют результатам *ab initio* расчетов, но требуют, по крайней мере, в 1000 раз меньше компьютерного времени. Метод хорошо описывает разнообразные свойства широкого ряда углеводородов.

Однако метод *MNDO* дает неудовлетворительные значения сродства к электрону атомов. Он неудовлетворительно описывает энтропий образования углеводородных анионов, а также  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ . Данный метод оказался непригодным для предсказания характера распределения спиновой плотности в радикалах. Расчеты физико-химических свойств фосфорорганических соединений дают неудовлетворительные результаты. Точность воспроизведения свойств неорганических молекул заметно меньше, чем органических и элементоорганических. Он плохо описывает водородные связи и энергии сильно разветвленных молекул. Рассчитываемые энергии активации химических реакций имеют тенденцию к сильному завышению.

Для расчетов свойств молекул, содержащих *d*-элементы, была разработана версия метода *MNDO/d*.

С целью устранения недостатков метода *MNDO* Дьюар и сотр. предложили вторую его параметризацию, названную как метод *AM1* — *Austin* (по названию места нахождения университета) *Model 1*. Метод *MNDO* имеет тенденцию переоценивать отталкивание атомов, находящихся на ван-дер-ваальсовых расстояниях друг от друга. Поэтому по



сравнению с методом *MNDO* в методе *AM1* была модифицирована функция, описывающая отталкивание остовов, и соответственно введены новые параметры. Метод *AM1* несколько лучше, чем метод *MNDO*, передает энтальпии образования, длины связи и валентные углы ряда органических соединений, воспроизводит водородную связь, энергии ионизации молекул (в рамках теоремы Купманса), дипольные моменты и энергии активации органических реакций.

Однако энтальпии образования и дипольные моменты гетероатомных молекул этот метод описывает не лучше, чем метод *MNDO*. Особенно наименее точно обоими методами описываются свойства двухатомных молекул, так как параметризацией в таких малых системах трудно устранить слабости метода.

Метод *PM3* — *Parametrized Method 3* представляет по существу третий вариант параметризации метода *MNDO*, выполненный в оригинальной версии метода Стюартом. Данный метод отличается от *AM1* более тщательной параметризацией и предназначен для расчетов геометрических и энергетических характеристик молекул, электронного распределения, энергий межмолекулярных взаимодействий, энергий комплексообразования и переходных состояний органических и других реакций. Первоначальная версия метода принимала во внимание только валентные *s*- и *p*-электроны. В настоящее время имеется система параметров, метод *PM3/tm*, учитывающая *d*-электроны и предназначенная для расчета геометрических параметров молекул, образованных с участием переходных металлов. Метод постепенно расширяется на все более тяжелые *s*-, *p*- и *d*-элементы. Однако при использовании метода *PM3/tm* из-за недостаточно выверенной существующей системы параметров обязательна предварительная проверка его на адекватность расчетов. Метод *PM3*, в отличие от метода *AM1*, не имеет системы параметров для щелочных металлов из-за трудности их определения. Версия метода, предназначенная для расчета молекул, образованных и щелочными металлами, получила название *PM5*.

Наиболее обширная параметризация метода *MNDO* для всех элементов периодической системы от водорода до висмута представлена Д. Стюартом в версии *PM6*. Параметризация основана на сопоставлении полуэмпирически рассчитанных свойств с экспериментальными и неэмпирическими данными примерно для 9000 соединений. По сравнению с

другими методами данного приближения *PM6* более точно описывает геометрические параметры молекул и водородной связи, теплоту образования и некоторые другие свойства. Так, средние ошибки расчета теплоты образования более 1000 соединений, состоящих из элементов: С, Н, О, N, F, Cl, S, Р и Вг, составили для методов *AM1*, *HF/6-31G\**, *PM3*, *B3LYP/6-31G\** и *PM6* соответственно 42, 31, 26, 22 и 20 кДж/моль.

Сегодня методы приближения *MNDO* относятся к наиболее приспособленным для расчета свойств органических молекул и в меньшей мере — элементоорганических и неорганических соединений.

### 13.3. Расширенный метод Хюккеля

В *расширенном методе Хюккеля (Extended Huckel method — EHT)* пренебрегают всеми интегралами межэлектронного взаимодействия. Введенные при этом сильные упрощения компенсируются параметризацией не отдельных слагаемых матричных элементов матрицы Фока, а самих матричных элементов — как недиагональных, так и диагональных. Поскольку все  $(\mu\nu/\lambda\sigma) = 0$ , то матричные элементы фокиана  $F_{\mu\nu}$  совпадают с матричными элементами гамильтониана остова  $H_{\mu\nu}$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}.$$

Уравнения Роотхана (9.19) принимают вид

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots N;$$

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}| = 0.$$

Поскольку вычисление остовных интегралов  $H_{\mu\nu}$  не нужно в знании волновой функции, обычно необходимой для расчета матрицы плотности, используемой в других методах для нахождения  $F_{\mu\nu}$ , то процедура самосогласования решений отсутствует. Это значительно ускоряет расчеты данным методом. Обычно диагональные матричные элементы  $H_{\mu\mu}$  приравнивают экспериментальным значениям орбитальных энергий ионизации валентных электронов, взятых с обратным знаком,

$$H_{\mu\mu} = -E_i^{\text{и}}.$$

Для вычисления недиагональных матричных элементов предложено несколько формул, среди которых первой была опробована *формула Вольфсберга — Гельмгольца*

$$H_{\mu\nu} = 0,5K(H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu})S_{\mu\nu} \text{ при } K = 1,75.$$

Полная энергия молекулы с закрытой электронной оболочкой вычисляется как удвоенная сумма энергий занятых *МО*

$$E = 2 \sum_{i=1}^{occ} \epsilon_i. \quad (13.6)$$

Показано, что для молекул, имеющих равномерное распределение зарядов по всем атомам, энергия электростатического отталкивания ядер примерно равна энергии межэлектронного взаимодействия и полная энергия молекулы хорошо аппроксимируется суммой орбитальных энергий всех электронов. Тогда полная энергия молекул изменяется симбатно удвоенной сумме орбитальных энергий, а относительные энергии удовлетворительно соответствуют значениям  $E$ , вычисляемым по формуле (13.6). Для молекул с высокополярными химическими связями данная формула становится малоприменимой.

Вследствие неучета в явном виде межэлектронного и межъядерного взаимодействия *ЕНТ* не применяется для оптимизации геометрии молекул. С его помощью рассматривают молекулярные системы с известными геометрическими параметрами и получают результаты преимущественно качественного характера, заключающихся в определении относительных энергий, последовательностей и формы *МО* в зависимости от состава или структурных параметров молекул. В настоящее время данный метод эпизодически встречается при качественных оценках электронной структуры особенно крупных молекулярных систем или молекул, содержащих атомы тяжелых элементов.

### 13.4. Простой метод Хюккеля

В *простом методе молекулярных орбиталей Хюккеля (Simple Huckel method — SHM)*, в отличие от расширенного метода *ЕНТ*, основные интегралы не вычисляются, а рассматриваются как параметры, обозначаемые

$$H_{\mu\mu} = \alpha_{\mu}; H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}.$$

Здесь  $\alpha_\mu$  приближенно характеризует энергию кулоновского притяжения электрона к остову атома и называется *кулоновским* интегралом. По физическому смыслу параметр  $\alpha_\mu$  является орбитальной энергией ионизации изолированного атома. Его не следует путать с понятием кулоновского интеграла  $J_{\mu\nu}$ , описывающего отталкивание электронов в методе Хартри – Фока. Параметр  $\beta_{\mu\nu}$  носит название *резонансного* интеграла. По физическому смыслу он описывает энергию двухцентрового взаимодействия орбиталей  $\mu$  и  $\nu$ . Принимается, что  $\beta_{\mu\nu} = \beta$ , если орбитали  $\mu$  и  $\nu$  перекрываются (что справедливо для соседних атомов в молекуле) и  $\beta_{\mu\nu} = 0$ , если орбитали  $\mu$  и  $\nu$  не перекрываются (для несоседних атомов).

Интегралы перекрывания не рассчитываются, а принимаются равными либо единице при  $\mu = \nu$ , либо нулю при  $\mu \neq \nu$ :

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}.$$

Уравнения (9.19), таким образом, сводятся к системе

$$\sum_{\mu} c_{i\mu} (H_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) = 0,$$

которая имеет нетривиальные решения при равенстве нулю детерминанта

$$|H_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}| = 0.$$

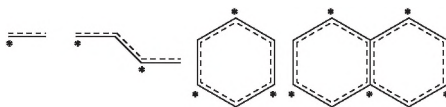
Полная энергия молекулы принимается равной сумме энергий орбиталей с учетом их заселенности

$$E = \sum_i w_i \epsilon_i.$$

В свое время данный метод широко применялся для качественных и полуквантовых относительных оценок электронной структуры и свойств многочисленных органических  $\pi$ -электронных систем. С его помощью установлено много корреляций между экспериментально наблюдаемыми свойствами соединений и рассчитанным электронным строением молекул. Он имеет важное методическое значение, так как с его помощью наглядно демонстрируют основные понятия и принципы расчетных методов квантовой химии на простейшем их уровне, нуждающемся разве только в калькуляторе.

Поэтому рассмотрим несколько простейших примеров использования простого метода молекулярных орбиталей

Хюккеля для объяснения электронного строения молекул с сопряженными связями. Большинство таких молекул относится к так называемым альтернантным углеводородам. Альтернантными углеводородами называются такие углеводороды с  $\pi$ -электронной системой, в которых все атомы углерода могут быть разделены на два набора поочередно связанных друг с другом атомов углерода. Так, если в одном таком наборе пометить атомы углерода звездочкой, то меченые атомы будут непосредственно связаны только с немечеными, и наоборот. Например, этилен, бутадиен, бензол, нафталин относятся к альтернантным углеводородам (АУ)

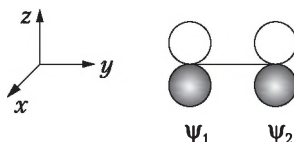


Такие углеводороды подразделяются на четные и нечетные АУ в зависимости от наличия в их составе соответственно четного или нечетного количества атомов углерода.

#### 13.4.1. Этилен, аллил и бутадиен

##### Этилен

Этилен ( $C_2H_4$ ) относится к четным АУ.  $\pi$ -электронная система базисных орбиталей его молекулы состоит из двух  $p_z$ -АО, ориентированных относительно плоскости молекулы:



Характеристическое уравнение для такой системы имеет вид

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — кулоновский и резонансный интегралы. Разделим каждую строку определителя на  $\beta$  и введем обозначение

$$x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}.$$

Теперь уравнение примет вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Раскрывая определитель, получаем характеристическое уравнение

$$x^2 - 1 = 0.$$

Его решения:  $x_1 = -1$ , или  $\epsilon_1 = \alpha + \beta$ ;  $x_2 = 1$ , или  $\epsilon_2 = \alpha - \beta$ .

Значения энергий *МО* используют для построения энергетической диаграммы молекулы (рис. 13.3). Система уравнений для определения коэффициентов *МО* запишется для первого решения

$$c_{11}x_1 + c_{12} = 0;$$

$$c_{11} + c_{12}x_1 = 0.$$

Подставим значение  $x_1 = -1$  и решим данную систему. В результате получим, что  $c_{11} = c_{12}$ .

Из условия нормировки *МО* следует, что  $c_{11}^2 + c_{12}^2 = 1$ .

Совместное решение двух последних уравнений дает

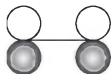
$$c_{11} = c_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Таким образом, связывающая *МО* с энергией  $\epsilon_1 = \alpha + \beta$  имеет вид

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_2),$$

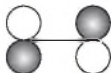
где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  —  $2p_z$ -АО атомов углерода.

Наглядно ее можно представить, если размеры контуров базисных орбиталей сократить в  $\sqrt{2}$  раз и взять орбитали с одинаковыми знаками:



Для второго решения  $x_2 = 1$  аналогичным образом получаем, что разрыхляющая *МО* с энергией  $\epsilon_2 = \alpha - \beta$  имеет вид

$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_2)$ . В разрыхляющей *МО* базисные орбитали находятся в противофазе:



Для наглядного представления о распределении  $\pi$ -электронной плотности используют понятия *электронной плотности*  $q_m$  атома (остова атома или центра)  $m$  и *порядка связи*  $p_{mn}$  между двумя атомами  $m$  и  $n$

$$q_m = \sum_i w_i c_{im}^2; \quad p_{mn} = \sum_i w_i c_{im} c_{in}.$$

Суммирование проводят по всем занятым *МО*. Коэффициент  $w_i$  равен числу электронов каждой занятой *МО*.

В соответствии с данными определениями электронная плотность атомов углерода этилена и порядок  $\pi$ -связи между ними равны

$$q_1 = q_2 = 2 \sum_1 c_{11}^2 = 2 \sum_1 c_{12}^2 = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 = 1,00;$$

$$p_{12} = 2 \sum_1 c_{11} c_{12} = 2 \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 1,00.$$

Часто используют другой квантово-химический индекс — *ковалентность атома*, которая находится как сумма всех порядков  $\pi$ -связей, образованных конкретным атомом углерода  $m$  со всеми другими атомами углерода  $n$  в молекуле

$$v_c = \sum_n p_{mn}.$$

По этой формуле получаем, что ковалентность углерода при образовании  $\pi$ -связей в молекуле этилена равна 1,00.

*Свободная ковалентность* определяется как разность между максимально возможной для данного атома ковалентностью и ковалентностью, проявляемой им в конкретном положении в молекуле,

$$v_c^0 = v_c^{\max} - v_c.$$

В  $\pi$ -электронной теории простым методом *МО* Хюккеля показано, что максимально возможная ковалентность углерода при образовании  $\pi$ -связей равна 1,73. Поэтому свободная ковалентность каждого атома углерода в этилене равна 0,73.

Имеются и другие квантово-химические индексы, характеризующие реакционную способность молекулы.

С учетом вышесказанного результаты расчетов молекулы этилена методом Хюккеля можно представить в виде энергетической и молекулярной диаграмм, приведенных на рис. 13.3.

На молекулярной диаграмме вдоль связи указывается ее порядок, около атома приводится электронная плотность, а у вершины стрелки, проведенной от выбранного атома, указывается его свободная ковалентность.

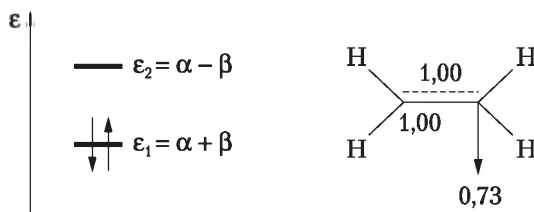
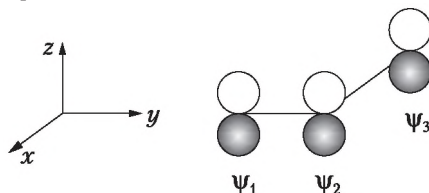


Рис. 13.3. Энергетическая (слева) и молекулярная (справа) диаграммы молекулы этилена

### Аллил

Нечетный АУ – аллил  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\cdot$  включает три базисные орбитали  $p_z$ -типа:



Его характеристическое уравнение имеет вид

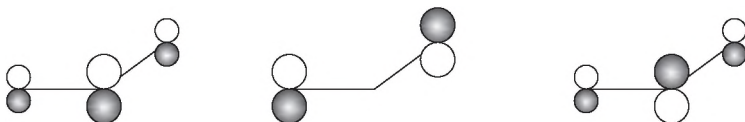
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Решениями являются  $x_1 = -\sqrt{2}$ ;  $x_2 = 0$ ;  $x_3 = \sqrt{2}$ . МО аллила имеют следующий состав:

$$\phi_1 = \frac{1}{2}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_3; \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_3;$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2 + \frac{1}{2}\psi_3.$$

Вид данных МО определяется знаком и количественным вкладом конкретной АО в МО:



Энергетическая и молекулярная диаграммы аллила показаны на рис. 13.4.



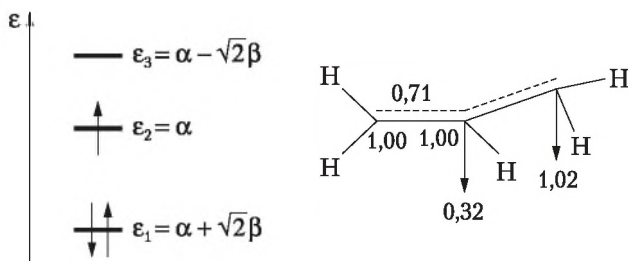
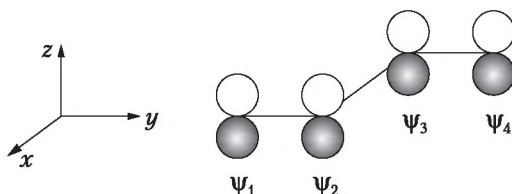


Рис. 13.4. Энергетическая и молекулярная диаграммы аллила

### Бутадиен

Бутадиен состоит из четырех атомов углерода, которые условно расположим в одной плоскости. При этом  $p_z$ -АО ориентированы перпендикулярно ей:



Характеристическое уравнение принимает вид

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Оно имеет четыре корня:  $x_1 = -1,618$ ;  $x_2 = -0,618$ ;  $x_3 = 0,618$ ;  $x_4 = 1,618$ .

Самому низшему значению энергии орбитали  $\epsilon_1 = \alpha + 1,618\beta$  отвечает МО, не имеющая узлов,

$$\phi_1 = 0,372\psi_1 + 0,602\psi_2 + 0,602\psi_3 + 0,372\psi_4.$$

Следующая по энергии МО  $\epsilon_2 = \alpha + 0,618\beta$  имеет один узел между вторым и третьим атомами углерода

$$\phi_2 = 0,602\psi_1 + 0,372\psi_2 - 0,372\psi_3 - 0,602\psi_4.$$

Еще более высокую энергию  $\epsilon_3 = \alpha - 0,618\beta$  имеет МО с двумя узлами, располагающимися между первым и вторым и между третьим и четвертым атомами углерода:

$$\phi_3 = 0,602\psi_1 - 0,372\psi_2 - 0,372\psi_3 + 0,602\psi_4.$$

Наконец самая высоко лежащая по энергии МО с  $\epsilon_4 = \alpha - 1,618\beta$  имеет три узловые поверхности, располагающиеся между каждой парой химически связанных атомов:

$$\phi_4 = 0,372\psi_1 - 0,602\psi_2 + 0,602\psi_3 - 0,372\psi_4.$$

Энергетическая и молекулярная диаграммы бутадиена представлены на рис. 13.5. Для упрощения атомы водорода не показаны.

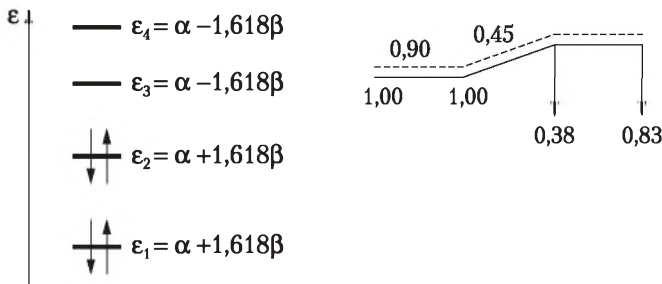


Рис. 13.5. Энергетическая и молекулярная диаграммы бутадиена

В этилене, как было очевидно, порядок  $\pi$ -электронной связи равен единице, а в целом ( $\sigma + \pi$ ) связь двойная. В бутадиене центральная связь имеет в два раза меньшую степень двоевязанности, чем крайние связи.

Электронная энергия молекулярной системы в методе Хюккеля рассчитывается как сумма энергий электронов на занятых МО. Поэтому для этилена, аллила и бутадиена  $\pi$ -электронные энергии будут равны

$$E(C_2H_4) = 2(\alpha + \beta);$$

$$E(C_3H_5) = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta;$$

$$E(C_4H_6) = 2(\alpha + 1,618\beta) + 2(\alpha + 0,618\beta) = 4\alpha + 4,472\beta.$$

Энергия связывания, абсолютное значение которой определяет меру прочности химических  $\pi$ -связей в молекуле, находится как разность между электронной энергией и энергией  $p_z$ -электронов в изолированных атомах углерода

да. Последняя для каждого электрона равна кулоновскому интегралу  $\alpha$ . Таким образом, энергии связывания этилена, аллила и бутадиена соответственно равны

$$E_b(C_2H_4) = 2(\alpha + \beta) - 2\alpha = 2\beta;$$

$$E_b(C_3H_5) = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta - 3\alpha = 2\sqrt{2}\beta;$$

$$E_b(C_4H_6) = 4\alpha + 4,472\beta - 4\alpha = 4,472\beta.$$

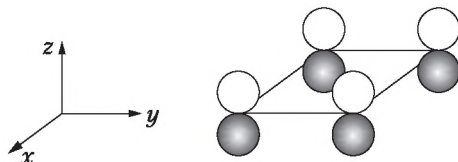
Рассматривая энергетические диаграммы этилена, аллила и бутадиена, можно заметить, что энергетические уровни четных АУ располагаются попарно с энергиями  $+\epsilon$  и  $-\epsilon$ . У нечетных АУ, например аллила, кроме парных уровней имеется также уровень с нулевой энергией. К тому же составы МО данных молекул также характеризуются замечательным свойством. Составы каждой пары МО, отвечающей энергетическим уровням с энергиями  $\pm\epsilon$ , отличаются между собой только переменной знака у базисных функций атомов одного из наборов (меченого или немеченого). Отмеченные свойства АУ получили свое отражение в так называемых *теоремах парности*.

Графически орбитальные энергии линейных АУ могут быть получены делением вертикальной половины окружности радиусом  $2\beta$  на равные дуги, число которых равно количеству атомов углерода плюс один. Тогда орбитальные энергии могут быть найдены как кулоновский интеграл  $\alpha$  плюс ординаты точек деления в единицах резонансного интеграла  $\beta$ . Ординаты точек вертикального диаметра окружности  $-2\beta$  и  $+2\beta$  при этом не учитываются.

### 13.4.2. Аннулены

Карбоциклические углеводороды, содержащие сопряженные  $\pi$ -связи, называют циклическими полиенами, или *аннуленами*.

#### Циклобутадиен



Циклобутадиен, или [4]-аннулен, в отличие от бутадиена, имеет детерминант характеристического уравнения,

учитывающий наличие взаимодействия первого и четвертого атомов между собой

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0.$$

Его корнями являются  $x_1 = -2$ ;  $x_2 = x_3 = 0$ ;  $x_4 = 2$ . Из энергетической диаграммы (рис. 13.6) следует, что циклобутadiен является бирадикалом.

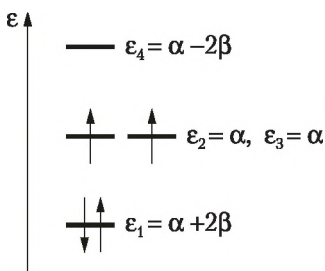


Рис. 13.6. Энергетическая диаграмма циклобутadiена

Однако экспериментальные данные и точные квантово-химические расчеты с учетом корреляционных эффектов показывают, что пространственная структура молекулы является не квадратной, а прямоугольной. В результате этого верхние вырожденные занятые МО квадратной структуры в прямоугольной структуре расщепляются, и вырождение снимается. Поэтому на самом деле основное состояние циклобутadiена является синглетным.

Энергия связывания  $E_b = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha - 4\alpha = 4\beta$  по модулю меньше, чем энергия связывания линейного бутadiена. К тому же число  $\pi$ -связей в циклическом соединении равно четырем, а в алифатическом — трем. Поэтому средняя энергия одной  $\pi$ -связи в молекуле циклобутadiена меньше, чем в бутadiене, и [4]-аннулен ожидается малоустойчивым и высокореакционноспособным.

Анализом энергий МО циклических полиенов, включающих  $N$  атомов углерода в цикле, показано, что корни характеристического уравнения для них подчиняются уравнению

$$x_k = -2 \cos\left(\frac{2\pi}{N} k\right), \text{ где } k = 1, 2, \dots, N.$$

Простой графический образ, получивший название схема Фроста, приведенного уравнения показан на рис. 13.7.

Правильный  $N$ -угольник, отвечающий молекуле или иону аннулена, вписывается в окружность, имеющую в

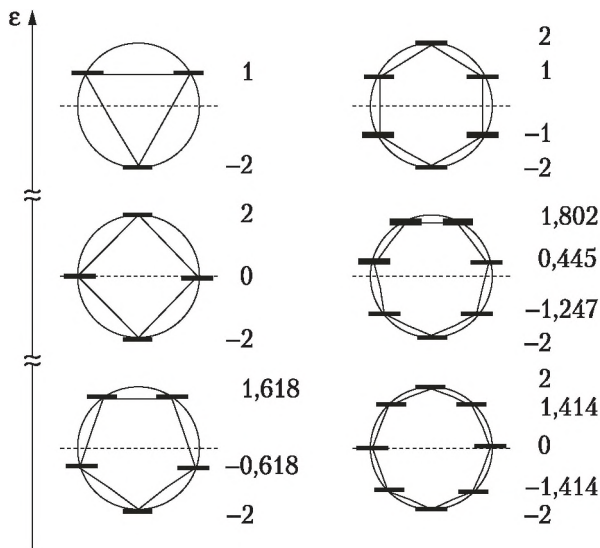


Рис. 13.7. Графическое определение энергетических уровней аннуленов, в единицах  $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$

единицах  $\frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$  радиус, равный 2, таким образом, что одна из вершин  $N$ -угольника лежит в нижней точке окружности на расстоянии радиуса от горизонтального диаметра. Положение горизонтального диаметра соответствует нулевому уровню с  $x = 0$  и  $\epsilon = \alpha$ . Расстояние от него до уровней пересечения окружности с вершинами  $N$ -угольника определяет значения корней характеристического уравнения.

### Бензол. Правило Хюккеля $4n + 2$

Известна особая термическая устойчивость бензола и его производных, стремление их молекул сохранять в различного рода химических превращениях неизменной свою главную структурную единицу — шестичленное сопряженное кольцо. Бензол и другие ароматические соединения склонны к реакциям замещения, а не присоединения или расщепления.

Указанные свойства бензола определяются строением его электронной оболочки. Шесть  $\pi$ -электронов бензола размещены на трех связывающих глубоко расположенных

МО (рис. 13.7). По Хюккелю высокая устойчивость циклических сопряженных соединений присуща лишь тем аннуленам, которые имеют замкнутую электронную оболочку, содержащую максимальное число электронов на связывающих МО и не содержащую электронов на МО других типов. Из рис. 13.7 и приведенной формулы для корней характеристического уравнения аннуленов вытекает, что общее число электронов, которое можно поместить на связывающие МО аннулена, есть  $4n + 2$ . Действительно, два электрона занимают нижнюю связывающую МО. Остальные связывающие уровни в аннулене встречаются попарно. На каждой такой паре уровней можно разместить четыре электрона, а на  $n$ -парных уровнях —  $4n$ , где  $n = 0, 1, 2, \dots$  Этот вывод получил название *правила Хюккеля*. Оно объясняет повышенную стабильность бензола ( $n = 1$ ), предсказывает устойчивость [10]-, [14]-, [18]-аннуленов, а также других аннуленов и ионов на их основе.

### 13.5. Иерархия полуэмпирических методов

В табл. 13.1 показана последовательность введения все более сильных упрощений в схему метода *МО LCAO SCF*, приводящих к появлению наиболее распространенных групп полуэмпирических квантово-химических методов.

Эти упрощения заключаются, как нам уже известно, главным образом в пренебрежении интегралами межэлектронного взаимодействия. Также показаны типы учитываемых интегралов межэлектронного взаимодействия основными полуэмпирическими квантово-химическими методами и аббревиатуры некоторых их вариантов.

Разработка полуэмпирических квантово-химических методов остается актуальным направлением развития современной квантовой химии. Эти методы предназначены для расчета крупных молекулярных систем и их превращений, корреляции больших массивов экспериментальных данных и электронного строения молекул, предварительной оценки электронного и геометрического строения молекул перед более строгими — неэмпирическими квантово-химическими расчетами. Однако гетероатомные молекулярные системы даже для наиболее совершенных методов пока еще являются «трудными» объектами для описания экспериментально наблюдаемых характеристик.

Таблица 13.1

**Иерархия основных полумпирических методов и типы  
рассчитываемых интегралов межэлектронного взаимодействия**

Метод	Некоторые варианты метода	Рассчитываемые интегралы
<i>SCF HF</i>	Неэмпирический метод	1-, 2-, 3-, 4-центровые: ( $\mu\nu/\lambda\sigma$ ) $\mu, \nu, \lambda, \sigma \in A, B, C, D$
<i>NDDO</i>	<i>NDDO-G</i>	1-, 2-центровые: ( $\mu\nu/\lambda\sigma$ ) $\mu, \nu \in A; \lambda, \sigma \in B$ либо $\mu, \nu, \lambda, \sigma \in A$
<i>MNDO</i>	<i>MNDOC</i> <i>AM1</i> <i>PM3</i> <i>SAM1</i> <i>MNDO/d</i> <i>PM3/tm</i> <i>PM6</i>	
<i>MINDO</i>	<i>MINDO1, MINDO2, MINDO3</i>	1-центровые: ( $\mu\nu/\mu\nu$ ) $\mu, \nu \in A$ 2-центровые: ( $\mu\mu/\lambda\lambda$ ) $\mu \in A, \lambda \in B$
<i>INDO</i>	<i>INDO/1, INDO/2, INDO/S, SINDO1, MSINDO</i>	
<i>CNDO</i>	<i>CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S, CNDO/BW</i>	1- и 2-центровые: ( $\mu\mu/\nu\nu$ ) $\mu \in A, \nu \in A, B$
<i>EHT</i>	—	Нет

Традиционное направление развития полумпирических методов, основанное на пренебрежении рядом квантово-химических интегралов и введении компенсирующих параметров, близко к насыщению и встречает трудности как экспериментального, так и теоретического плана при переходе к тяжелым элементам. Существующие рецепты по дальнейшему совершенствованию полумпирических квантово-химических методов заключаются в улучшении методики оптимизации, нахождении новых способов учета корреляционных эффектов и учета релаксации орбиталей в зависимости от электронного распределения в системе. Переход к расчету соединений элементов больших периодов требует предварительного анализа возможной роли релятивистских эффектов.

## Контрольные вопросы и задачи

1. В чем заключается суть приближения нулевого дифференциального перекрывания *ZDO*?

2. Инвариантен ли к повороту системы координат интеграл межэлектронного взаимодействия ( $sp_x|ss$ ) в приближении *ZDO*?

3. Расшифруйте аббревиатуры полуэмпирических методов: *CNDO/2*, *INDO/2*, *MINDO/3*, *MNDO*, *AM1*, *PM3*, *EHT*, *SHM*.

4. Приведите все интегралы межэлектронного взаимодействия, учитываемые в методе *PM3* для молекулы нитрида фосфора *PN*.

5. Какой из полуэмпирических методов наиболее приспособлен для оценки межмолекулярных взаимодействий органических молекул?

6. Какой физический смысл несут кулоновский и резонансный интегралы в методе *SHM*?

7. Поясните физический смысл рассчитываемых простым методом молекулярных орбиталей Хюккеля величин: эффективный заряд атома, порядок связи, ковалентность и свободная ковалентность, энергии *HOMO*, энергии *LUMO*?

8. Как рассчитать при известных *MO* электронную плотность *AO* в методе *SHM*?

9. Воспользовавшись схемами Фроста, определите, какой из нейтральных *[N]*-аннуленов ( $N = 3 + 8$ ) является наиболее сильным восстановителем, какой — наиболее слабым?

10. Чему равна ковалентность атома углерода в  $\pi$ -системе молекулы бензола, если по методу *SHM* порядки  $\pi$ -связей C—C равны 0,667?

11. Простым методом молекулярных орбиталей Хюккеля рассчитайте энергии и состав *MO*, заряды атомов, порядки связей, свободные ковалентности атомов и энергию связывания  $\pi$ -системы хлораллила. Примите, что  $\alpha_{C(Cl)} = 1,05 \cdot \alpha_C$ , а резонансный интеграл имеет постоянное значение.

12. Рассчитайте методом *SHM* в базе *2s*-атомных орбиталей атомов лития, какая конфигурация будет более устойчива для молекулы  $Li_3$  — линейная или в виде правильного треугольника?

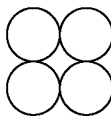
13. Составьте характеристические уравнения метода *SHM* и найдите их решения для следующих систем, состоящих из атомов водорода:



*a*



*б*



*в*



*г*

Найдите вид волновых функций, отвечающих низшему энергетическому уровню каждой системы.



14. Докажите методом *SHM*, что в прямоугольной структуре циклобутадиена отсутствует вырождение молекулярных орбиталей.

15. Составьте характеристические уравнения метода *SHM* и найдите их решения для систем, моделирующих полностью делокализованную и некоторые «резонансные»  $\pi$ -структуры бензола



Постройте энергетические диаграммы и приведите вид волновой функции, отвечающей низшему собственному значению. Сделайте вывод об относительной устойчивости данных структур.

## Глава 14

# ЭМПИРИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ

### 14.1. Молекулярная механика

Для вычисления оптимальной геометрической структуры, потенциальной энергии и других свойств молекулярных систем на основании уравнений классической механики наряду с другими применяются методы *молекулярной механики* (*Molecular Mechanics* — ММ). Иногда данные методы называют методами *силового поля*. Большой вклад в разработку данных методов внесли Хилл, Уэстгеймер, Эллинджер и другие исследователи.

Методы ММ применяются для нахождения оптимальной геометрии (равновесных длин связей, валентных углов, углов вращения) молекулы; пространственной упаковки молекул в кристалле, энтальпии образования вещества, расчетов барьеров вращения группировок атомов, вычисления энергий активации химических реакций, в которых не происходит резкого изменения полярности и цепи сопряжения химических связей в молекулах. Методы ММ мало требовательны к вычислительным ресурсам и поэтому применяются для рассмотрения очень больших молекулярных систем, содержащих многие тысячи атомов. Они широко применяются при изучении стереохимии углеводов, стероидов, углеводов, белков и подобных органических молекулярных систем, при моделировании жидкостей и жидких растворов.

В соответствии с приближением Борна — Оппенгеймера в квантовой химии рассматривают движение электронов в поле фиксированных в пространстве ядер, движение которых на первых порах не рассматривается. В методах ММ

поступают противоположным образом, изучая движение ядер, а движение электронов не рассматривают. При этом считают, что электроны неким оптимальным образом распределены в пространстве. Энергия молекулы представляет собой некоторую функцию, определенную в многомерном пространстве, — она зависит от координат ядер. Данная функция определяет поверхность потенциальной энергии. Для нахождения *ППЭ* используется система потенциальных функций, называемая *силовым полем*. Силовое поле содержит определенные варьируемые параметры, численные значения которых выбираются из условий наилучшего согласия рассчитанных и экспериментальных характеристик молекул: геометрических параметров, энтальпий образования и др. Считается, что эти параметры переносимы без изменения от одной молекулы к другой. Имеется много различных методов *ММ*, отличающихся друг от друга конкретными силовыми полями. Каждое силовое поле может быть применено только для определенных классов соединений, по которым получены его параметры.

*ППЭ* молекулы в методах *ММ* зависит от собственных геометрических параметров молекулы и от межмолекулярных взаимодействий с ее участием. Всякое отклонение геометрических параметров от их наиболее энергетически выгодных значений, называемых равновесными, ведет к повышению потенциальной энергии. Поэтому энергия искаженных от равновесной пространственной молекулярной структуры систем будет тем больше, чем сильнее такие искажения. В методах *ММ* учитываются и межмолекулярные взаимодействия. На больших расстояниях между атомами они обеспечивают их притяжение (энергия такого взаимодействия, следовательно, меньше нуля), а на малых — отталкивание (энергия взаимодействия положительна). Межмолекулярные взаимодействия рассчитываются с учетом вкладов дисперсионных и полярных взаимодействий. Последние включают энергии электростатических взаимодействий атомов или дипольных моментов групп атомов молекул и энергии образуемых ими водородных связей.

В соответствии со сказанным *энергию напряжения* молекулярной системы в методе *ММ* можно записать в виде суммы энергий деформации всех длин связей ( $\Delta E_R$ ), валентных углов ( $\Delta E_\phi$ ), углов кручения (двугранных углов, часто называемых *торсионными* углами,  $\Delta E_\omega$ ), энергии невалентных взаимодействий (взаимодействий между химически

несвязанными атомами в одной молекуле  $\Delta E_\gamma$ ) и межмолекулярных взаимодействий ( $\Delta E_{int}$ ):

$$E = \Delta E_R + \Delta E_\phi + \Delta E_\omega + \Delta E_\gamma + E_{int}.$$

Для расчета всех перечисленных вкладов энергии используют эмпирически подобранные константы атомов в эмпирических формулах. Потенциальную энергию молекулы, как любую гладкую и непрерывную функцию можно в окрестности одной из ее координат разложить в ряд Тейлора. Если система содержит  $N$  атомов, то она характеризуется  $3N$  координатами, а ряд Тейлора в многомерном пространстве примет вид

$$\begin{aligned} F(x_1, x_2, \dots) &= F(x_{i0}, x_{20}, \dots) + \sum_{i=1}^{3N} (x_i - x_{i0}) F'(x_{i0}) + \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} (x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0}) F''(x_{i0}, x_{j0}) + \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} (x_i - x_{i0})(x_j - x_{j0})(x_k - x_{k0}) F'''(x_{i0}, x_{j0}, x_{k0}) + \dots \end{aligned}$$

При равновесных значениях всех параметров молекулы  $x_{i0}$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) геометрия соответствует минимуму энергии, относительно которого рассчитываются все остальные энергии. Это минимальное значение энергии можно условно принять равным нулю. Тогда первый член в разложении энергии в ряд Тейлора  $F(x_{i0}, x_{20}, \dots)$  равен нулю. Первая производная от функции в точке ее экстремума также равна нулю,

поэтому и второй член в разложении  $\sum_{i=1}^{3N} (x_i - x_{i0}) F'(x_{i0})$  так-

же равен нулю. Таким образом, потенциальная энергия зависит от третьего и высших членов разложения функции в ряд Тейлора. Если ограничиться только третьим членом, то можно записать следующие приближенные выражения для функций, определяющих энергии деформации длин связей и валентных углов (рис. 14.1):

$$\Delta E_R = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_R} k_{iR} (R_i - R_{i0})^2;$$

$$\Delta E_\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\phi} k_{i\phi} (\phi_i - \phi_{i0})^2.$$

Энергия деформации торсионных углов может быть описана аналогичной зависимостью, однако на практике удобнее пользоваться ее косинусоидальной зависимостью от угла вращения, например

$$\Delta E_{\omega} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\omega}} k_{i\omega} (\cos 3\omega_i - \cos 3\omega_{i0}).$$

Торсионный потенциал обуславливает наличие конформационных изомеров у соединений. Параметром торсионного потенциала является *угол кручения*, представляющий собой угол между двумя плоскостями. Эти плоскости соответственно проходят через химическую связь двух соседних атомов и одну из других связей фронтального (ближлежащего) атома и тыльного (удаленного) атома. На рис. 14.1 показан такой угол кручения  $\omega$  для молекулы этана.

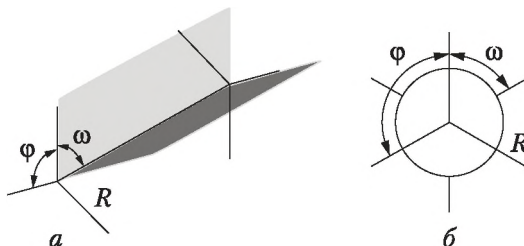


Рис. 14.1. Одна из длин связи ( $R$ ), один из валентных углов ( $\varphi$ ) и угол кручения ( $\omega$ ) в заторможенной конформации этана:

$a$  — перспективная проекция;  $b$  — проекция Ньюмена

В приведенных уравнениях величины  $k_{iR}$ ,  $k_{i\varphi}$ ,  $k_{i\omega}$ ,  $R_{i0}$ ,  $\varphi_{i0}$ ,  $\omega_{i0}$  — эмпирически подбираемые параметры;  $N_R$ ,  $N_{\varphi}$ ,  $N_{\omega}$  — количества анализируемых длин связей, валентных углов и углов вращения.

Аналогично эмпирически подбираемые параметры вводятся и для других видов взаимодействий. Невалентные взаимодействия рассчитываются как сумма энергии отталкивания и энергии притяжения атомов. Отталкивание проявляется на малых расстояниях, оно вытекает из принципа Паули, запрещающего электронам иметь совпадающие все пространственные и спиновые координаты. Часто данную составляющую энергии выражают членом в степенной зависимости от расстояния ( $\sim r^{-12}$ ) либо в экспоненциальной ( $\sim e^{-ar}$ ) форме. Притяжение нейтральных атомов между собой на больших расстояниях обусловлено дисперсионными

силами, главная составляющая энергии которых пропорциональна  $r^{-6}$ . Поэтому, например, можно записать

$$\Delta E_{\gamma} = \sum_{i=1}^{N_{\gamma}} k_{i\gamma} \left[ \left( \frac{r}{r_0} \right)^{-12} - 2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^{-6} \right],$$

где  $r$  — расстояние между валентно-несвязанными атомами;  $k_{i\gamma}$  — эмпирический параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия (глубину потенциальной ямы);  $N_{\gamma}$  — число невалентных взаимодействий. Множитель 2 перед вторым слагаемым в приведенном выражении является специально подобранной постоянной.

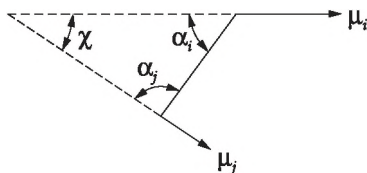
Для учета межмолекулярных (и внутримолекулярных в полярных системах) взаимодействий помимо невалентных вкладов необходимо учесть и взаимодействие между зарядами или альтернативно — между диполями систем. Необходимо рассматривать и специфические взаимодействия: водородные связи, комплексообразование. При взаимодействии между ионами доминирует вклад, определяемый их зарядами ( $q$ ),

$$E_{qq} = \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^{N_a} \frac{q_i q_j}{D r_{ij}},$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между парами атомов;  $D$  — эффективная диэлектрическая проницаемость среды, значение которой может отличаться от значения макроскопической диэлектрической постоянной. Взаимодействие между диполями с дипольными моментами  $\mu_i$  и  $\mu_j$  описывается *формулой Джинса*

$$E_{\mu\mu} = \sum_{i=1}^{N_a-1} \sum_{j=i+1}^{N_a} \frac{\mu_i \mu_j}{D r_{ij}^2} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j),$$

где все необходимые обозначения показаны на нижеследующей схеме:



Для учета межмолекулярных взаимодействий по приведенным формулам необходимо знать эффективные заряды атомов, дипольные моменты групп атомов и химических

связей. Их нахождение представляет собой самостоятельную задачу и, строго говоря, может быть осуществлено только квантово-химическими методами. Однако в методах *ММ* для этих целей используются свои упрощенные схемы, опирающиеся на понятия эмпирической квантовой химии (например, исходя из электроотрицательностей атомов находят эффективные заряды атомов) и предположение о переносимости свойств из одной молекулы в другую.

В наиболее распространенных методах *ММ* нулевой энергией считается энергия молекулярной системы, находящейся в некотором стандартном состоянии, для которого четко определены равновесные длины связей, валентные и торсионные углы, отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. Всякое отклонение молекулярной системы от стандартного состояния вызывает либо повышение энергии, что наблюдается при искажении системы, либо понижение, например, за счет межмолекулярных взаимодействий.

В связи с тем что молекулярная механика основана на эмпирических данных, ее можно отнести к *эмпирической* квантовой химии. Имеется много различных схем и параметризаций молекулярной механики. Наиболее распространенные из них: *ММ2*, *ММ+*, *ММ3*, *ММ4*, разработанные Эллингджером и другими исследователями для воспроизведения структуры и термодинамических свойств малых и слабополярных органических молекул; валентные силовые поля для органических молекул и биомолекул: *CHARMM* (*Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*) и *BIO+*, *AMBER* (*Assisted Model Building and Energy Refinement*), *OPLS* (*Optimized Potentials for LiQuid Simulations*) — силовые поля для моделирования жидких органических систем; *UFF* (*Universal Force Field*) — универсальное силовое поле для систем с любыми элементами периодической системы; согласованного силового поля *CFF* (*Consistent Force Field*); ионные силовые поля для неорганических систем.

## 14.2. Методы QM/MM

В настоящее время квантово-химический расчет электронной структуры многих практически важных молекул, молекулярных, кластерных систем и моделей участков макроскопических материалов не может быть осуществлен. Такие объекты, например относящиеся к молекулярной биологии, гетерогенному катализу, строению конденсированной фазы, обычно включают тысячи атомов и

требуют нереально больших затрат вычислительных ресурсов при расчетах неэмпирическими и даже полуэмпирическими методами квантовой механики (*QM*). Методы молекулярной механики (*MM*), как отмечалось выше, отличаются высокой скоростью расчета, однако они не могут дать сведения об электронной структуре системы, оценить энергию разрыва связи, учесть энергию специфического взаимодействия. Поэтому были разработаны *гибридные методы*, в которых для наиболее важных в понимании электронной структуры участков системы, называемых *внутренними* (*I* — *Inner*), применяется какой-либо из методов *QM*, а для остальных, *внешних* (*O* — *Outer*), — один из методов *MM*. Для перехода из внутренней области во внешнюю дополнительно вводятся либо специальные соединяющие атомы (*L*), либо целая переходная область (*B*).

Расчет энергии такой молекулярной системы может быть осуществлен по аддитивной схеме при наличии соединяющих атомов по формуле

$$E = E_{MM}^O + E_{QM}^{I,L} + E_{QM,MM}^{I,O} - E^{I,L}$$

и для случая переходной области

$$E = E_{MM}^{O,B} + E_{QM}^{I,B} + E_{QM,MM}^{I,O,B}.$$

В приведенных выражениях  $E_{MM}^O, E_{MM}^{O,B}$  — рассчитанные методом *MM* энергии внешней *O* и совместной области *O,B*;  $E_{QM}^{I,L}, E_{QM}^{I,B}$  — энергии области *I* и переходных атомов *L*, а также совместной области *I,B*, рассчитанные методом *QM*;  $E_{QM,MM}^{I,O}, E_{QM,MM}^{I,O,B}$  — энергетические вклады взаимодействия областей *I, O*, а также областей *I, O, B*, рассчитываемые методами *MM* и *QM*;  $E^{I,L}$  — часто пренебрегаемая поправка на зависимость полной энергии системы от выбора координат переходных атомов.

Энергия молекулярной системы может быть вычислена по другой, разностной, схеме

$$E = E_{MM} + E_{QM}^{I,L} - E_{MM}^{I,L},$$

где  $E_{MM}$  — энергия всей системы по методу *MM*,  $E_{QM}^{I,L}$  и  $E_{MM}^{I,L}$  — энергии внутренней области вместе с соединяющими атомами, рассчитанные соответственно методами *QM* и *MM*.

В качестве *QM* использовались следующие методы: полуэмпирические, *ab initio*, функционала плотности. Методы *MM* применялись в параметризациях *MM*, *AMBER* и др.



## Глава 15

### УЧЕТ РЕЛЯТИВИЗМА

Учет релятивизма при изучении свойств тяжелых атомов и молекулярных систем с их участием можно осуществить несколькими путями. Во-первых, наиболее просто и в общем наименее эффективно это достигается в полуэмпирических методах. Во-вторых, неэмпирические расчеты могут основываться на нерелятивистских методах, но дополнительно учитывающих релятивистские эффекты на последнем этапе расчета. Третий путь основывается на том, что релятивистские эффекты обусловлены движением внутренних, относимых к остову атома электронов. Поэтому влияние остовных электронов на валентные заменяют некоторым эффективным остовным потенциалом, находимым посредством сравнения таких приближенных расчетов с точными релятивистскими расчетами атомов. На финальной стадии расчетов учитываются некоторые релятивистские вклады в энергию. Так, спин-орбитальное расщепление вводится как возмущение. Однако такой подход дает результаты тем менее надежные, чем больше спин-орбитальное взаимодействие, в результате чего его нельзя рассматривать в виде возмущения. Четвертый путь заключается в прямом использовании метода Дирака — Фока. Так же, как и в нерелятивистском приближении, расчеты энергетических величин методом Дирака — Фока затем требуют учета электронной корреляции. Используя в качестве исходных волновые функции — спиноры, получаемые методом *DF*, методы учета корреляции *MC SCF*, *PT*, *CI* и *CC* позволяют рассчитывать корреляционные поправки. Однако расчеты становятся еще более трудоемкими, чем в нерелятивистском приближении. Менее затратные по времени расчеты с учетом электронной корреляции осуществляют релятивистским методом функционала плотности.

#### 15.1. Эффективные потенциалы остова

Для описания молекулярных систем, включающих элементы больших периодов, требуются базисные наборы, учитывающие поведение большого количества электронов. Внутренние, *1s*-типа, электроны таких элементов, начиная с меди, испытывают ощутимые релятивистские изменения, что вызывает серьезные трудности при решении соответствующих уравнений квантовой механи-

ки. Кроме этого базисные наборы становятся сильно громоздкими. В то же время для описания химической связи часто бывает достаточно валентное приближение, когда внутренние электроны относят к неполяризуемому остову. Такой подход нашел свое развитие в приближении эффективного потенциала остова (*Effective Core Potential* — *ECP*). Приближение *ECP* модифицирует гамильтониан таким образом, чтобы описать движение валентных электронов в поле остова, которое одновременно достаточно легко учитывает релятивистские эффекты при использовании стандартных «нерелятивистских» программ. Основная цель методов данного типа заключается в сокращении затрат вычислительного времени при расчетах молекулярных систем за счет рассмотрения движения только части электронов, обычно включающей валентные электроны и электроны предшествующей электронной оболочки составляющих атомов. При этом влияние остова, включающего ядро и остальные электроны, учитывается соответствующей параметризацией его эффективного потенциала. Эффективный потенциал при этом подбирается на основании релятивистских расчетов атомов.

Все рассматриваемые в приближении *ECP* электроны будем для краткости называть валентными. Тогда эффективный модельный гамильтониан в приближении *ECP* для валентных электронов имеет вид

$$H_D^{(v)} = \sum_{i=1}^{N_{ve}} H_D^{(v)}(i) + \sum_{i=1}^{N_{ve}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{ve}} g_v(i, j) + V_{cc} + V_{cpr},$$

где подстрочный и надстрочный в скобках индекс  $v$  указывает на валентные электроны, а индекс  $s$  относится к остову. Операторы  $H_D^{(v)}(i)$  и  $g_v(i, j)$  ранее определены и относятся только к валентным электронам;  $V_{cc}$  — оператор отталкивания между остовами;  $V_{cpr}$  — потенциал поляризации остова в молекулярной системе;  $N_{ve}$  — количество рассматриваемых электронов.

С целью сокращения вычислительного времени учет релятивизма обычно осуществляется частично использованием нерелятивистского оператора кинетической энергии и соответствующей параметризацией *ECP* с применением однокомпонентных (скалярно-квазирелятивистских) или двухкомпонентных (квазирелятивистских) волновых функций. Кроме того, радиальные узловые свойства атомных валентных орбиталей считаются неизменными — такое приближение называется *модельным потенциалом* (*Model Potential* — *MP*). Эти орбитали могут формально преобразовываться в псевдоорбитали, чтобы получить энергетически низшие (атомные) валентные орбитали каждой комбинации квантовых чисел  $j$  и  $l$  (см. параграф 7.6) при безузловой радиальной части (*приближение псевдопотенциала* (*PseudoPotentials* — *PP*)).

Скалярно-квазирелятивистское и квазирелятивистское приближения *ECP* используют формально нерелятивистский модельный гамильтониан

$$\mathbf{H}^{(v)}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + U_{cv}(i) \text{ и } g_v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}.$$

Релятивистская составляющая появляется только благодаря параметризации величины  $U_{cv}$ , описывающей взаимодействие валентного электрона со всеми остовами системы. Этот модельный псевдопотенциал выбирается в виде суммы атомных псевдопотенциалов, включающих в качестве главного слагаемого энергию кулоновского притяжения точечных зарядов

$$U_{cv}(i) = \sum_{a=1}^{N_a} \left[ \frac{Q_a}{R_{ai}} + \Delta U_{cv}^a(R_{ai}) \right] + \dots$$

Взаимодействие между остовами также рассматривается в приближении взаимодействия точечных зарядов с дополнительным членом

$$U_{cc} = \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{b=a+1}^{N_a} \left[ \frac{Q_a Q_b}{R_{ab}} + \Delta U_{cc}^{ab}(R_{ab}) \right] + \dots$$

В последних двух уравнениях величины  $Q_a$  и  $Q_b$  — заряды остовов, а дополнительные слагаемые  $\Delta U_{cv}^a(R_{ai})$  и  $\Delta U_{cc}^{ab}(R_{ab})$  параметризуются так, чтобы скомпенсировать возникающие при использованных приближениях ошибки.

Эффективный потенциал остова можно определить из равенства, включающего явное (в левой части) и неявное (справа) выражения потенциальной энергии электронов остова

$$-\sum_{a=1}^{N_a} \frac{Z_a}{R_{ai}} + \sum_{c=1}^{N_c} (2J_c - \delta(S_c, S_i) K_c(i)) = \sum_a^{N_a} \left[ -\frac{Q_a}{R_{ai}} + \Delta U_{cv}^a(R_{ai}) \right].$$

Первая сумма относится к взаимодействию электрона с ядрами системы. Вторая и третья суммы в выражении определяют кулоновское ( $J_c$ ) и обменное ( $K_c$ ) взаимодействия с остоновыми электронами, число которых равно  $N_c$ . В правой части уравнения к искомой величине  $\Delta U_{cv}^a(R_{ai})$  может быть добавлен специальный член  $U_{rel}$  для учета релятивистских поправок. Различные формы искомых величин находятся сопоставлением результатов всеэлектронных релятивистских расчетов атомов с расчетами в использованном приближении.

В данном приближении для валентных электронов элементов разработаны свои базисные наборы, которые оптимизированы для использования с соответствующими *ECP*. Значения *ECP* приводятся в виде параметров следующего выражения:

$$ECP(r) = \sum_{i=1}^M d_i r^{n_i} \exp(-\zeta_i r^2),$$

где  $M$  указывает количество слагаемых в разложении;  $d_i$  — коэффициент вклада данного слагаемого;  $n_i$  — показатель степени;  $\zeta_i$  — показатель экспоненты.

При описании *ЕСР* данного атомного центра обычно указывают число электронов остова, значение главного квантового числа, определяющего высшее значение орбитального момента (1 только для *s*-, 2 — для *s*- и *p*-, 3 — для *s*-, *p*- и *d*- и т.д.) и число слагаемых в разложении с указанием соответствующих значений коэффициента, показателя степени и показателя экспоненты. Так же описывают специфический базисный набор, соответствующий выбранному потенциалу.

Приближение *ЕСР* приводит к значительной экономии вычислительных ресурсов и широко используется при расчетах молекул многих химических элементов. Однако оно становится менее удовлетворительным при больших значениях спин-орбитального взаимодействия и других релятивистских эффектов, усиливающихся по мере увеличения заряда ядра атома элемента.

## 15.2. Релятивистские эффекты

Сравним некоторые свойства электрона, находящегося в 1*s*-состоянии в водородоподобных ионах элементов, начинающих периоды, и одного из известных последних элементов седьмого периода периодической системы. В табл. 15.1 приведены его энергии  $E_{1s}$ , рассчитанные по выражению (3.20) и взятые относительно энергии массы покоя электрона  $E_0 = m_0 c^2 = 1 \cdot (137,037)^2 = 18\,799$  а.е.

в виде фактора энергии  $f_E = \frac{E_{1s}}{E_0} \cdot 100\%$ . Средняя радиальная скорость электрона  $v$  легко находится на основании теоремы вириала

(см. параграф 8.3):  $E_n = -T$  или  $-\frac{1}{2} \left( \frac{Z}{n} \right)^2 = -\frac{v^2}{2}$ , что дает  $v = \frac{Z}{n}$ .

Фактор скорости рассчитан по отношению к скорости света:

$f_v = \frac{v_{1s}}{c} \cdot 100\%$ . Также приведен фактор массы электрона, двига-

ющегося со скоростью  $v$ , находимый по формулам  $m = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{v}{c} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$

и  $f_m = \frac{m}{m_0}$ , относительно массы покоя.

Таблица 15.1

**Значения факторов энергии, скорости и массы 1*s*-электрона, находящегося в центральном поле с зарядом *Z* ядер водорода, щелочных элементов и мейтнерия**

Элемент	<i>Z</i>	$f_E, \%$	$f_v, \%$	$f_m$
H	1	0,0027	0,73	1,00003
Li	3	0,024	2,19	1,00024
Na	11	0,32	8,03	1,0032
K	19	0,96	13,9	1,0098
Rb	37	3,64	27,0	1,0386
Cs	55	8,05	40,1	1,0918
Fr	87	20,1	63,5	1,2943
Mt	109	31,6	79,5	1,6500

Очевидно, что фактор энергии уже для элементов четвертого периода достигает 1%. Эта величина превышает долю энергии связывания молекул, обычно составляющую около 0,5% их полной энергии. Для элементов малых периодов скорость движения 1s-электрона составляет менее 10% скорости света, однако для более тяжелых элементов она линейно возрастает с ростом заряда ядра и достигает в конце концов почти 80% у мейтнерия. Фактор массы изменяется менее резко.

Рассмотренное ранее уравнение Шрёдингера не учитывает отмеченных и других, связанных со скоростями движения электронов, сравнимыми со скоростью света, эффектов, называемых *релятивистскими*. Поэтому его можно применять для описания движения частиц, скорость которых значительно меньше скорости света. В большинстве изучаемых в настоящее время молекулярных систем действительно скорость движения электронов, определяющих химические свойства молекул, гораздо меньше скорости света. *Релятивистским эффектом* называют разность рассчитанных атомных или молекулярных свойств с релятивистским и нерелятивистским гамильтонианами. Однако электронную корреляцию обычно рассматривают отдельно. Поэтому, не принимая во внимание поправки корреляционной энергии, релятивистский эффект относят к разности рассчитанных атомных или молекулярных свойств методом Дирака — Фока и методом Хартри — Фока.

Полная нерелятивистская хартри-фоковская энергия атомов благородных газов изменяется приблизительно  $\sim Z^{2,37}$ , корреляционные поправки  $\sim Z^{1,16}$ , а релятивистские поправки  $\sim Z^{4,34}$ . Поэтому с увеличением заряда ядра вклад релятивистских поправок постепенно начинает приближаться к корреляционным поправкам, а затем и превышает их и в конечном счете приближается к хартри-фоковской энергии (рис. 15.1).

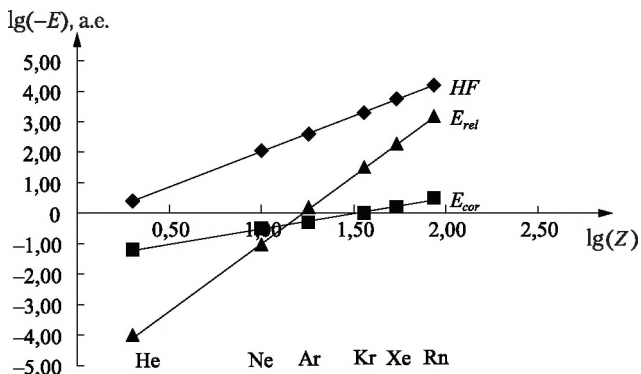


Рис. 15.1. Зависимость между десятичными логарифмами энергии и заряда ядра атомов благородных газов:

HF — электронная энергия Хартри — Фока;  $E_{rel}$  — релятивистская поправка к энергии;  $E_{cor}$  — корреляционная поправка к энергии

К *прямым* релятивистским эффектам относятся сжатие и стабилизация  $s$ -орбиталей и двукратное расщепление  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбиталей. Сжатие внутренних  $s$ -орбиталей приводит также к сжатию и внешних  $s$ -орбиталей из-за необходимости соблюдения условия ортогональности функций одинаковой угловой симметрии. Однако сжатие одних орбиталей приводит также к повышенному экранированию их электронами заряда ядра, в результате эффективный заряд ядра внешних орбиталей другой угловой симметрии уменьшается, орбитали становятся диффузнее и менее стабильными. Этот эффект получил название *непрямого* релятивистского эффекта. Прямой релятивистский эффект, вызывающий сжатие и стабилизацию орбиталей, доминирует для валентных  $s$ - и  $p$ -орбиталей. Непрямой релятивистский эффект, расширяющий и дестабилизирующий орбитали, доминирует для валентных  $d$ - и  $f$ -орбиталей. Такое изменение энергии и формы орбиталей ведет к изменению природы и свойств химических связей тяжелых элементов вследствие релятивизма.

## Глава 16

### СИММЕТРИЯ И СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ

Существенная роль симметрии при решении химических проблем заключается в возможности на ее основе проводить строгую классификацию получаемых решений и в том, что некоторые методические или вычислительные трудности, возникающие при квантово-химических расчетах сложных молекулярных систем, можно частично обойти с помощью простых приемов теории симметрии. Много наглядных примеров этого приведено Хохштрассером. Рассмотрим некоторые из них.

Уравнение Шрёдингера для системы частиц, описываемой волновой функцией  $\Psi$ ,

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (16.1)$$

в силу своей инвариантности будет давать одинаковые решения  $E$  как в системе декартовых координат  $(x, y, z)$ , так и в другой системе  $(x', y', z')$ , полученной ортогональным преобразованием первой. Обозначим действия по преобразованию координат оператором  $\mathbf{W}$ . Тогда

$$\mathbf{W}(\mathbf{H}\Psi) = \mathbf{W}(E\Psi). \quad (16.2)$$

Поскольку ортогональное преобразование координат не изменяет  $\mathbf{H}$ , то из формулы (16.2) получаем, что

$$\mathbf{H}(\mathbf{W}\Psi) = E(\mathbf{W}\Psi).$$

Следовательно,  $\mathbf{W}\Psi$  (т.е. новая функция) представляет собой собственную функцию  $\mathbf{H}$ , принадлежащую тому же собственному значению, что и  $\Psi$ . Два одинаковых невырожденных решения уравнения Шрёдингера могут отличаться между собой с точностью до постоянного множителя. Аналогично тому, как это было показано при определении симметричных и несимметричных к перестановке частиц функций (см. параграф 6.1), в данном случае имеет место соотношение

$$\mathbf{W}\Psi = \pm\Psi. \quad (16.3)$$



Поэтому можно качественно разделить такие решения уравнения (16.3) на два типа: симметричные (со знаком «+») и антисимметричные («-») относительно  $W$ . Преобразование  $W$ , следовательно, позволяет классифицировать собственные функции.

Рассмотрим ограничения, налагаемые на оператор  $W$ . Во-первых, должно существовать преобразование  $E$ , оставляющее функцию неизменной. Преобразование  $E$  аналогично умножению функции на единицу и называется *тождественным преобразованием*. Если ввести оператор  $W^{-1}$ , уничтожающий действие преобразования  $W$ , т.е. обратный оператор, то имеем

$$W W^{-1} = E.$$

Так как оператор кинетической энергии системы частиц в составе гамильтониана инвариантен по отношению ко всем поворотам системы вокруг любых осей, проходящих через начало координат, ко всем отражениям в плоскостях, содержащих эту точку, а также по отношению к инверсии в ней, то этот оператор обладает полной сферической симметрией. Второе слагаемое гамильтониана — оператор потенциальной энергии, как правило, имеет более низкую симметрию. Только в случае центрального поля, рассмотренного нами ранее на примере атома водорода, этот оператор имеет такую же полную сферическую симметрию. Если опустить оператор межэлектронного взаимодействия, то в остальных случаях потенциальная функция гамильтониана не изменяется только тогда, когда при операциях симметрии ядерный остов остается неизменным (идентичные ядра «переходят» друг в друга). Поэтому симметрия такого гамильтониана определяется симметрией ядерного остова молекулярной системы. Это же заключение относится и к волновым функциям, являющимся собственными функциями выбранного гамильтониана. К числу операций симметрии, которые могут оставить ядерный остов без изменения, относятся: *вращение* вокруг некоторой оси, *отражение* в плоскости, содержащей ось, *инверсия* относительно точки пересечения оси вращения с плоскостью. При этих операциях все оси, плоскости проходят через общую точку, не изменяющую своего положения и используемую в качестве начала координат. По этой причине подобные преобразования называются *точечными*.

В соответствии с формулой (16.3) невырожденные волновые функции, являющиеся решениями уравнения (16.1),



должны быть либо симметричными ( $S$ ), либо антисимметричными ( $A$ ) по отношению к некоторой точечной операции симметрии системы. Если же система обладает несколькими элементами симметрии, то решения уравнения (16.1) можно различать по их симметрии (четности) по отношению к заданному набору операций. Причем по отношению к одной операции волновая функция может быть симметричной, по отношению к другой — антисимметричной, по отношению к третьей вновь антисимметричной и т.п. Другая волновая функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера, будет, вообще говоря, иметь иной набор свойств по отношению к заданному набору операций.

## 16.1. Точечные операции симметрии

*Пространственной (геометрической) операцией симметрии* является такая операция, связанное с которой преобразование оставляет гамильтониан инвариантным. При этом преобразование симметрии не должно влиять на значение наблюдаемой величины или на распределение вероятности  $\Psi^* \Psi d\tau$ . Поэтому операциями симметрии являются: точечные операции, преобразующие систему саму в себя; операции перестановки с обменом идентичных частиц, операции трансляционной симметрии кристаллов.

Все точечные операции симметрии некоторого тела оставляют нетронутой по крайней мере одну точку. Это значит, что все оси и плоскости симметрии должны пересекаться в такой точке. Принято выбирать эту точку в качестве начала системы координат. *Точечной операцией симметрии* некоторой системы называют такое преобразование, которое переводит систему в положение, совпадающее с исходным. Все точечные операции симметрии можно вывести из двух основных типов преобразований: вращения на определенный угол вокруг некоторой оси и отражения в плоскостях, содержащих начало координат.

### 16.1.1. Вращения вокруг оси

Вращение молекулярной системы вокруг определенной оси на некоторый минимальный угол  $\frac{2\pi}{n}$  может привести к ее новому состоянию, неотличимому от исходного. В этом

случае система симметрична относительно операции вращения, обозначаемой символом  $C_n$ . Данную ось называют *осью симметрии*  $n$ -го порядка и также обозначают символом  $C_n$ .

Например, при вращении любого гомоядерного четырехатомного квадратного кластера  $X_4$  какого-либо химического элемента (рис. 16.1) вокруг оси  $C_4$  на углы:  $\varphi = \frac{2\pi}{4}, 2\varphi, 3\varphi, \dots, k\varphi$ , где  $k$  — целое число, получаются неотличимые друг от друга состояния системы.

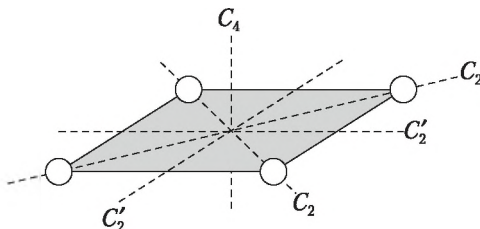


Рис. 16.1. Оси симметрии  $C_n$  квадратного кластера  $X_4$

Величина  $n$  называется *порядком оси симметрии*. В данном на рис. 16.1 случае имеется одна ось симметрии четвертого порядка  $C_4$  и четыре оси симметрии второго порядка  $C_2$  и  $C_2'$ . Если ось симметрии совпадает с одной из координатных осей, например осью  $z$ , то это может отражаться и при обозначении —  $C_n^{(z)}$ .

Если несколько последовательных поворотов молекулярной системы на угол  $\varphi = \frac{2\pi}{n}$  совмещают систему саму с собой, то появляются оси симметрии  $C_n^k$  более низкого порядка ( $k = 2, 3, \dots$ ), чем  $C_n$ . Эти оси:  $C_n^2, C_n^3, \dots$  совпадают с осью  $C_n$ . Вращение молекулярной системы в противоположном направлении записывается аналогично, только оно учитывается знаком «минус»:  $C_n^{-1}, C_n^{-2}, C_n^{-3}, \dots$ . Результирующую операцию симметрии тогда можно записать как произведение нескольких операторов, отвечающих операции симметрии. Например, для системы, изображенной на рис. 16.1, имеем

$$\begin{aligned} C_4 C_4 C_4 C_4 &= C_4 C_4 C_4^2 = C_4 C_4^2 C_4 = C_4^2 C_4 C_4 = \\ &= C_4 C_4^3 = C_4^2 C_4^2 = C_4^2 C_4^{-2} = C_2 C_2 = E. \end{aligned}$$

Видно, что результат нескольких последовательных поворотов вокруг одной оси не зависит от их очередности, это значит, что их операторы коммутируют друг с другом. В правой части получившегося выражения приведен оператор  $E$ , оставляющий молекулярную систему в исходном

положении. Он отвечает операции тождественного преобразования и выполняет *единичную операцию*, которую мы уже ввели ранее.

### 16.1.2. Отражения в плоскостях симметрии

Система обладает плоскостью симметрии, если путем зеркального отражения в этой плоскости, проходящей через рассматриваемую систему, все точки последней преобразуются друг в друга. Плоскости симметрии и операции (операторы) отражения в них обозначаются символами  $\sigma$  и  $\sigma$  соответственно. Если плоскости симметрии совпадают с координатными плоскостями  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ , то они обозначаются соответственно  $\sigma^{(xy)}$ ,  $\sigma^{(xz)}$ ,  $\sigma^{(yz)}$ . Плоскости симметрии, включающие главную ось симметрии, называют *вертикальными* и обозначают как  $\sigma_v$ . Плоскость симметрии называется *диагональной*, если она проходит через главную ось и биссектрису координатной плоскости  $xy$ , перпендикулярной главной оси. Обозначают такие плоскости как  $\sigma_d$ . *Горизонтальные* плоскости симметрии и перпендикулярные главной оси обозначаются как  $\sigma_h$ . На рис. 16.2 показаны все плоскости симметрии плоского квадратного кластера  $X_4$ .

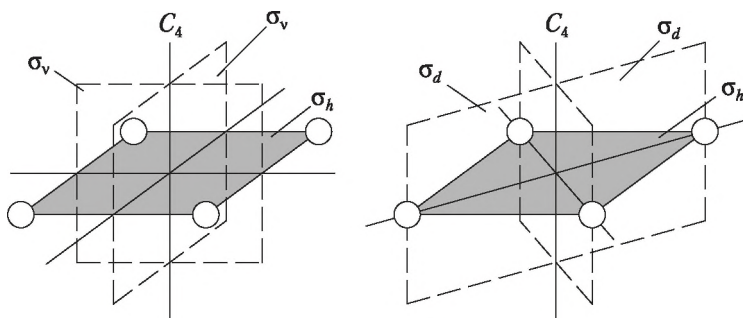


Рис. 16.2. Плоскости симметрии квадратного кластера  $X_4$

### 16.1.3. Зеркально-поворотное преобразование

Комбинация вращения и отражения представляет собой операцию *зеркально-поворотного* преобразования симметрии. Оно достигается вращением молекулярной системы на угол  $\frac{2\pi}{n}$  вокруг некоторой оси и последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси. Данное сочета-

ние операций симметрии отвечает оператору  $S_n$  и образует зеркально-поворотную ось, обозначаемую символом  $S_n$ .

На рис 16.3 слева изображена молекулярная модель этана в заторможенной конформации и имеющая зеркально-поворотную ось шестого порядка  $S_6$ . Справа показана проекция молекулярной системы на зеркально-поворотную плоскость  $\sigma(S_6)$ .

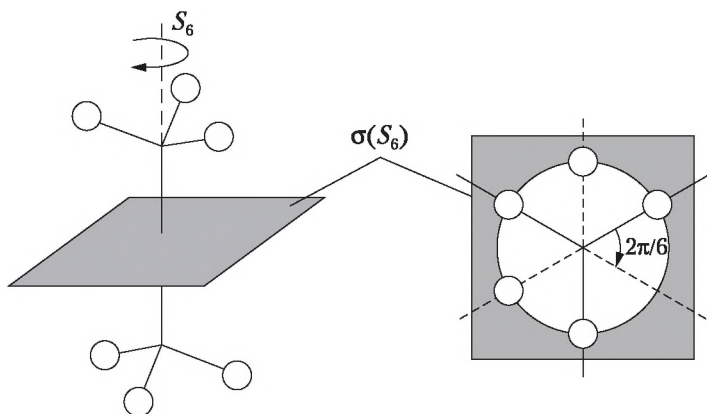


Рис. 16.3. Операция зеркально-поворотного преобразования  $S_6$  заторможенной конформации молекулы этана

#### 16.1.4. Операция инверсии

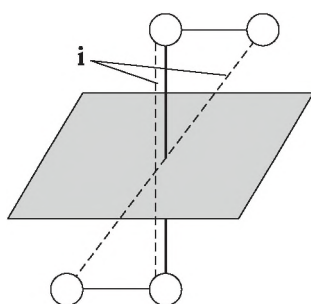


Рис. 16.4. Операция инверсии  $i$  плоской *транс*-конформации четырехатомной молекулярной системы

При наличии *центра симметрии* молекулярная система совмещается сама с собой при инверсии всех ее точек в начале координат, т.е. при замене  $(x, y, z)$  на  $(-x, -y, -z)$ . Эта *операция инверсии* обозначается символом  $i$ . Такая система обладает *инверсионной симметрией*. Например, некоторые из поворотных конформаций молекул пероксида водорода, дисульфана, цепочечных кластеров состава  $X_4$  обладают инверсионной симметрией (рис. 16.4). При этом операция  $S_2$  эквивалентна инверсии  $i$ .

## 16.2. Точечные группы симметрии и их представления

Совокупность элементов называется *абстрактной группой*, если выполнено следующее: произведение любых двух элементов этой совокупности является также ее элементом; имеется единичный элемент **E** такой, что для любого элемента **A** группы справедливо соотношение  $\mathbf{AE} = \mathbf{EA}$ ; каждому элементу **A** группы ставится в соответствие также обратный ему элемент, такой, что  $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{E}$ .

Операции точечных преобразований симметрии какого-либо тела всегда образуют вышеупомянутую группу. Поэтому группы точечных преобразований симметрии называются *точечными группами*.

Для обозначения точечных групп часто используется *номенклатура Шенфлиса*. Главной частью каждого обозначения группы является заглавная группа: **C** (циклическая), **D** (диэдрическая), **O** (октаэдрическая) и **T** (тетраэдрическая).

Наименования точечных групп симметрии и соответствующие им операции симметрии приведены в первых строках таблиц приложения. Там же даны примеры молекул, относящиеся к конкретным точечным группам симметрии.

Для того чтобы систематически пользоваться операциями симметрии для обсуждения свойств волновых функций и молекулярных систем, необходимо иметь некоторые численные характеристики таких операций. Этого можно добиться, если рассматривать линейные преобразования координат под действием операций симметрии. В качестве примера рассмотрим группу  $\mathbf{C}_{2v}$ . Такой группой симметрии обладает молекула воды (рис. 16.5).

Точечная группа симметрии  $\mathbf{C}_{2v}$ , как известно, содержит элементы **E**,  $\mathbf{C}_2^{(z)}$ ,  $\sigma_v^{(xz)}$ ,  $\sigma_v^{(yz)}$ . Воздействуя этими операциями симметрии на систему из трех атомов (см. рис. 16.5), получаем, что в одних случаях координаты не меняются, в других меняют свой знак. Действительно, операция симметрии **E** все координаты оставляет без изменения, следовательно, остаются неизменными и все функции от них, например  $x^2$ ,  $y^2$ ,

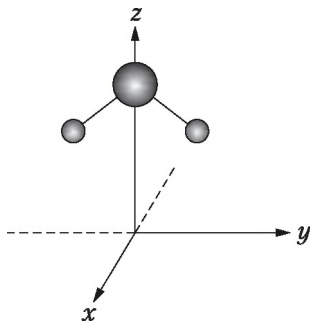


Рис. 16.5. Молекула воды, обладающая симметрией  $\mathbf{C}_{2v}$  и расположенная в плоскости  $yz$

$z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ . Полученный результат формально можно представить как умножение исходной функции на единицу. Условно эта операция представлена в первом столбце табл. 16.1 в виде множителей (+1).

Таблица 16.1

**Преобразование координат и их функций  
при операциях точечной группы симметрии  $C_{2v}$**

Операция симметрии				Координата или функция
E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	
+1	-1	+1	-1	$x$
+1	-1	-1	+1	$y$
+1	+1	+1	+1	$z$
+1	+1	+1	+1	$x^2$
+1	+1	+1	+1	$y^2$
+1	+1	+1	+1	$z^2$
+1	-1	+1	-1	$xz$
+1	-1	-1	+1	$yz$
+1	+1	-1	-1	$xy$

Операция симметрии  $C_2^{(z)}$  все  $z$ -координаты оставляет неизменными, но изменяет знак координат  $x$  и  $y$  на противоположный. Соответственно функции  $x^2$  и  $y^2$  знака не меняют, поскольку они являются четными функциями. Аналогично не меняется знак и произведения  $xz$ . Однако знаки произведений  $xy$  и  $yz$  меняются, так как знак  $z$  остается при данной операции неизменным, а знаки  $x$  и  $y$  изменяются.

Поэтому во втором столбце табл. 16.1 напротив аргументов и функций, не меняющих своего знака, поставлены множители (+1), а напротив меняющих знак — множители (-1). Аналогичным образом получаем множители для координат и их функций, помещенных в последнем столбце табл. 16.1, для операций симметрии  $\sigma_v^{(xz)}$ ,  $\sigma_v^{(yz)}$ .

Теперь проанализируем полученные множители в отдельных строках табл. 16.1. Очевидно, что для некоторых аргументов и функций они совпадают. Так, действие любой операции симметрии на  $z$ ,  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$  не приводит к изменению знака. Действие операций симметрии на аргумент  $x$  и функцию  $xz$  во всех случаях дает одинаковый результат. Поэтому можно объединить идентичные строки табл. 16.1 между собой.

В итоге после перегруппировки строк получаем более компактную табл. 16.2. Найденное преобразование координат и их функций уже не сводится к более простому. Поэтому наборы множителей в строках таблицы называются *неприводимыми представлениями* точечной группы симметрии  $C_{2v}$ . В последнем столбце приведены отдельные функции аргументов, однако можно было бы составить и другие функции. Среди таких новых функций могут быть, например,  $xuz$ ,  $x^2+y^2$ ,  $x^2-y^2$  и др. Оказывается, среди этих функций есть такие, которые преобразуются по одной из строк табл. 16.2, и такие, которые вообще не обладают свойством симметрии  $C_{2v}$ .

Так, функция  $xuz$  преобразуется по второй строке (так же как и функция  $xu$ ), функции  $x^2+y^2$  и  $x^2-y^2$  — по первой строке. Причем строка преобразования выбранной функции определяется через строки преобразования аргументов и других функций, входящих в состав более сложной функции. Например, функцию  $xuz$  можно представить как произведение функций  $xu$  (преобразуется по второй строке) и  $z$  (преобразуется по первой строке). Перемножая коэффициенты преобразования каждой операции симметрии второй и первой строк, получаем, что функция  $xuz$  в целом преобразуется по второй строке. Поэтому функции, на основе которых можно получить преобразования других функций, называются *базисными функциями неприводимого представления группы симметрии*. Для группы  $C_{2v}$  базисными функциями неприводимых представлений могут быть аргументы и функции:  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $xu$ . Причем для каждого неприводимого представления имеется свой набор из этих аргументов и функций.

Таблица 16.2

**Неприводимое представление точечной группы симметрии  $C_{2v}$**

Операция симметрии				Координата или функция
E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	
+1	+1	+1	+1	$z, x^2, y^2$
+1	+1	-1	-1	$xu, R_z$
+1	-1	+1	-1	$x, xz, R_y$
+1	-1	-1	+1	$y, yz, R_x$



С другой стороны, угловая зависимость атомных орбиталей, полученных для задачи о движении электрона в центральном поле, определяется как раз множителями, содержащими  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $xy$  и др. (см. табл. 3.2). Атомные орбитали в приближении *МО LCAO* являются базисом для построения молекулярных орбиталей. Поэтому и молекулярные орбитали должны классифицироваться по симметрии. Такие молекулярные орбитали называются *орбиталями симметрии*.

Если функция не преобразуется по какому-либо из неприводимых представлений группы симметрии, то она не может относиться к базису этого представления и не может входить в состав соответствующей точной молекулярной орбитали. Для точечной группы симметрии  $C_{2v}$  такой функцией является, например,  $\sqrt{x}$ .

В качестве функций, преобразующихся по строкам неприводимого представления  $C_{2v}$ , в табл. 16.2 приведены также *аксиальные векторы*  $R_x$ ,  $R_y$  и  $R_z$ . Данные векторы направлены вдоль координатных осей и обозначают повороты вокруг осей.

Из табл. 16.2 очевидно, что для любой молекулярной системы, относящейся к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ , волновые функции должны принадлежать к одной из четырех строк неприводимого представления. Таких функций может быть и больше четырех, но все они будут делиться на четыре группы в соответствии с четырьмя типами преобразования по симметрии.

С помощью теории групп методами матричного исчисления более строгим образом, нежели это было показано нами для точечной группы симметрии  $C_{2v}$ , получены правила для нахождения таблиц коэффициентов (*характеров*) неприводимых представлений точечных групп и пользования ими для конкретных молекулярных систем. Таблицы характеров неприводимых представлений являются часто используемым аппаратом для классификации молекулярных орбиталей. Поэтому рассмотрим некоторые из них несколько подробнее.

Таблицы характеров неприводимых представлений точечных групп похожи на табл. 16.2, но содержат еще в левой части условные обозначения орбиталей симметрии. Для удобства пользования они приведены в конце пособия в виде приложения. Поясним некоторые из них.

Неприводимое представление группы  $C_1$  имеет следующий вид.



Группа $C_1$	Операции симметрии	Функции
	$E$	
$A$	+1	Любые

В данной группе имеется только одно неприводимое представление, базисная функция которого ведет себя как постоянная. Это представление обозначается буквой  $A$ , которая используется также и во всех других группах для обозначения тех неприводимых представлений, которые симметричны относительно поворотов вокруг главной оси. Главная ось обычно выбирается в направлении оси  $z$ .

В группе  $C_2$  существует два неприводимых представления —  $A$  и  $B$ :

Группа $C_2$	Операции симметрии		Функции
	$E$	$C_2^{(z)}$	
$A$	+1	+1	$z, x^2, R_z$
$B$	+1	−1	$x, y, R_y$

Представление  $B$  является антисимметричным относительно операции  $C_2$ .

Группа  $C_3$  имеет три одномерных представления:

$C_3$	Операции симметрии			Функции
	$E$	$C_3^{(z)}$	$C_3^2$	
$A$	+1	+1	+1	$z, R_z$
$\epsilon$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	$x+iy, R_x+iR_y$
$\epsilon^*$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	$x-iy, R_x-iR_y$
$\epsilon, \epsilon^*, E$	2	−1	−1	$x, y, R_x, R_y$

Неприводимые представления типа  $\epsilon$  в циклических группах имеют комплексный характер. Сумма характеров представлений  $\epsilon$  и  $\epsilon^*$  (см. последнюю строку таблицы) для любой из операций дает вещественное число. Символ  $E$  обозначает двумерное представление.

Группа  $C_{2v}$  содержит четыре одномерных неприводимых представления. Осложнений, подобных тем, что возникали в группах  $C_n$ , здесь не наблюдается, поскольку квадрат

(двукратное применение) каждого из элементов дает тождественное преобразование, и поэтому все характеры должны быть равны  $\pm 1$ . Ось  $z$  всегда выбирается в качестве главной оси (второго порядка), но при выборе осей  $x$  и  $y$  возникает некоторая неоднозначность. Следует придерживаться общепринятого условия: *плоскость  $yz$  должна совпадать с плоскостью молекулы*. Индексы 1 и 2 у символов неприводимых представлений служат для обозначения различных представлений, симметричных ( $A$ ) или антисимметричных ( $B$ ) относительно поворотов вокруг оси второго порядка:

$C_{2v}$	Операции симметрии				Функции
	$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$z, x^2, y^2$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$xy, R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$x, xz, R_y$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$y, yz, R_x$

В группе  $C_{3v}$  имеется три неприводимых представления, два ( $A_1$  и  $A_2$ ) из которых одномерные, а третье ( $E$ ) двумерное:

$C_{3v}$	Операции симметрии			Функции
	$E$	$2C_3^{(z)}$	$3\sigma_v$	
$A_1$	+1	+1	+1	$z, x^2+y^2$
$A_2$	+1	+1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$x, y, x^2-y^2, xz, yz, xy, R_x, R_y$

В группе  $D_{2h}$  обычно принимается, что для плоских молекул ось  $x$  выбирается перпендикулярно плоскости молекулы, а ось  $z$  проходит через возможно большее число атомов молекулы.

Выбор осей для бензола, относящегося к группе  $D_{6h}$ , показан на приведенной ниже схеме:

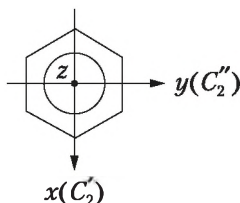


Таблица характеров неприводимых представлений группы  $D_{6h}$  приведена в приложении. Буквы  $A$  и  $B$  определяются осью высшего порядка ( $C_6$ ):  $A$  относится к функциям, симметричным относительно вращений вокруг всех осей, совпадающих с главной осью ( $C_6, C_3, C_2$ );  $B$  — к функциям, антисимметричным к двум из них ( $C_6, C_2$ ). Обозначения  $A_1$  и  $B_1$  употребляются для обозначения функций соответственно симметричных и антисимметричных к операциям вращения вокруг осей второго порядка  $C_2'$  и  $C_2''$ , перпендикулярных главной оси симметрии  $C_6$ . Буква  $g$  (от нем. gerade — четный) применяется для обозначения функций, симметричных к операции инверсии  $i$ , а символ  $u$  (ungerade — нечетный) — антисимметричных. Буква  $E$  употребляется для обозначения двукратно вырожденных функций.

### 16.3. Классификация молекулярных орбиталей по симметрии и их изображение

С помощью теории симметрии иногда можно определять точный состав молекулярных орбиталей в приближении  $MO$  LCAO, не проводя каких-либо квантово-химических расчетов энергии системы. Одновременно  $MO$  классифицируют по симметрии. Рассмотрим это на конкретном примере — молекуле воды. Найдем возможные  $MO$  воды, образованные базисными  $AO$  кислорода ( $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) и орбиталями двух атомов водорода ( $1s_1$  и  $1s_2$ ) (рис. 16.6).

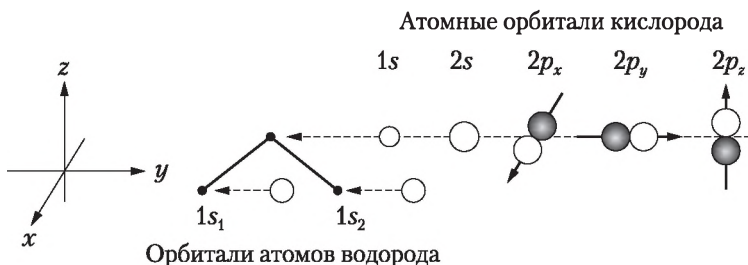


Рис. 16.6. Расположение атомов и базисных  $AO$  молекулы воды в декартовой системе координат

Для удобства пронумеруем эти орбитали индексами от 1 до 7:  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6, \psi_7$ . Соответствие индексов и типа орбитали дается в первом столбце табл. 16.3. Орбитали  $1s_1$  и  $1s_2$  атомов водорода обозначены соответственно символами  $s_1$  и  $s_2$ .

Таблица 16.3

Преобразование базисных орбиталей молекулы воды  
при операциях точечной группы  $C_{2v}$

Орбиталь	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
(1s) или $\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_1$	$\psi_1$
(2s) $\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_2$	$\psi_2$
(2p <sub>x</sub> ) $\psi_3$	$\psi_3$	$-\psi_3$	$\psi_3$	$-\psi_3$
(2p <sub>y</sub> ) $\psi_4$	$\psi_4$	$-\psi_4$	$-\psi_4$	$\psi_4$
(2p <sub>z</sub> ) $\psi_5$	$\psi_5$	$\psi_5$	$\psi_5$	$\psi_5$
(s <sub>1</sub> ) $\psi_6$	$\psi_6$	$\psi_7$	$\psi_7$	$\psi_6$
(s <sub>2</sub> ) $\psi_7$	$\psi_7$	$\psi_6$	$\psi_6$	$\psi_7$
$\Sigma$	7	1	3	5

Ядерный остов молекулы относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . В табл. 16.3 занесены результаты преобразования каждой из базисных орбиталей, получаемые под воздействием каждой из операций симметрии данной группы. При этом вращение системы вокруг оси второго порядка осуществляется по часовой стрелке. В последней строке табл. 16.3 приведены числа, показывающие, сколько раз (с учетом знака) базисная функция совпадает сама с собой при данной операции симметрии. Эти числа называются *характерами приводимого представления* данной системы в точечной группе симметрии  $C_{2v}$ .

Обозначим приводимое представление символом  $\Gamma$ . Оно состоит из неприводимых представлений группы  $C_{2v}$

$$\Gamma = C_1 A_1 + C_2 A_2 + C_3 B_1 + C_4 B_2 \quad (16.4)$$

или в общем виде

$$\Gamma = \sum_i C_i \Gamma_i,$$

где  $C_i$  — коэффициент разложения;  $\Gamma_i = A_1, A_2, B_1, B_2$  — неприводимые представления.

Чтобы разложить приводимое представление на неприводимые представления данной группы, существует *формула приведения*

$$C_i = \frac{1}{d} \sum_{\mathbf{w}} \chi_i(\mathbf{w}) \chi(\mathbf{w}), \quad (16.5)$$

где  $\chi_i(\mathbf{W})$  и  $\chi(\mathbf{W})$  — соответственно характеры  $i$ -го неприводимого и приводимого представлений операции симметрии  $\mathbf{W}$ ;  $d$  — число элементов группы, называемое *порядком группы*.

При пользовании формулой (16.5) и вычислении порядка группы не следует забывать учитывать кратность операции симметрии, указываемую перед символом операций в таблице характеров неприводимых представлений. В нашем случае кратность всех операций симметрии равна 1. Тогда для группы  $C_{2v}$   $d = 1+1+1+1 = 4$ .

Выясним с помощью формулы приведения, сколько раз встречаются неприводимые представления в приводимом представлении. Для этого рассчитаем коэффициенты  $C_i$  в уравнении (16.4) по формуле (16.5)

$$C_1 = \frac{1}{4}(7 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 + 5 \cdot 1) = 4,$$

$$C_2 = \frac{1}{4}(7 \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1) + 5 \cdot (-1)) = 0,$$

$$C_3 = \frac{1}{4}(7 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 + 5 \cdot (-1)) = 1,$$

$$C_4 = \frac{1}{4}(7 \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) + 5 \cdot 1) = 2.$$

Итак, неприводимое представление  $A_1$  встречается четыре раза в приводимом представлении,  $A_2$  — не встречается,  $B_1$  — встречается один раз, а  $B_2$  — два. В итоге выражение (16.4) принимает конкретный вид

$$\Gamma = 4A_1 + B_1 + 2B_2. \quad (16.6)$$

В тех случаях, когда составляющие неприводимые представления не совпадают (кратности их вхождения в разложение равны единице), составы молекулярных орбиталей системы в приближении МО LCAO могут быть полностью определены только из соображений симметрии. В нашем примере такое условие не выполняется.

Искомые линейные комбинации АО в составе МО можно получить, рассматривая преобразования базисных орбиталей молекулы под действием операций симметрии группы. Фактически такие преобразования уже приведены в строках табл. 16.3 каждого из неприводимых представлений. В приближении МО LCAO каждая МО запишется следующим образом:

$$\phi(\Gamma_i) = N(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 + c_5\psi_5 + c_6\psi_6 + c_7\psi_7),$$

где  $N$  — нормирующий множитель;  $c_1, c_2, \dots, c_7$  — коэффициенты разложения  $MO$  по  $AO$ , вытекающие из характера неприводимого представления и равные  $\pm 1$  либо вообще отсутствующие в разложении. При наличии  $k$  ненулевых значений  $C_i$  нормирующий множитель легко определяется из условия нормировки  $MO$

$$\int \phi^*(\Gamma_i)\phi(\Gamma_i)d\tau = 1.$$

Тогда, принимая во внимание ортонормированность базисных функций  $\psi_i$ , получаем

$$N^2 \sum_{i=1}^7 c_i^2 = 1.$$

Так как имеется  $k$  ненулевых значений,  $c_i = \pm 1$ , то из последнего выражения следует, что  $N = \frac{1}{\sqrt{k}}$ .

Рассмотрим  $MO$  симметрии  $A_1$ . Введем генерирующий  $MO$  симметрии оператор  $O$ , *проектор*, который действует на базисную функцию  $\psi_i$  каждой операцией симметрии группы  $C_{2v}$  и затем умножает каждую получившуюся при этом функцию (со знаком) на характер неприводимого представления (в данном случае  $A_1$ ) каждой операции. Действуя проектором на  $AO$   $\psi_1$ , первоначально получаем

$$O\psi_1 = \chi_{A_1}(W)W\psi_1 = \chi_{A_1}(W)(\psi_1 + \psi_1 + \psi_1 + \psi_1),$$

где сумма в скобках взята из 1-й строки табл. 16.3. После умножения на характеры неприводимого представления симметрии  $A_1$  получаем

$$O\psi_1 = \chi_{A_1}(W) (\psi_1 + \psi_1 + \psi_1 + \psi_1) = \psi_1 + \psi_1 + \psi_1 + \psi_1 = 4\psi_1.$$

Тогда нормированная  $MO$  симметрии  $A_1$  будет

$$\phi_1(A_1) = N_1\psi_1.$$

Аналогично находим, действуя проектором на функции  $\psi_2, \psi_3, \psi_4, \psi_5, \psi_6, \psi_7$ , что  $MO$  симметрии  $A_1$  будут иметь составы

$$O\psi_2 = \chi_{A_1}(W)W\psi_2 = \chi_{A_1}(W)(\psi_2 + \psi_2 + \psi_2 + \psi_2) = 4\psi_2, \phi_2(A_1) = N_2\psi_2;$$

$$O\psi_3 = \chi_{A_1}(W)W\psi_3 = \chi_{A_1}(W)(\psi_3 - \psi_3 + \psi_3 - \psi_3) = 0;$$

$$O\psi_4 = \chi_{A_1}(W)W\psi_4 = \chi_{A_1}(W)(\psi_4 - \psi_4 - \psi_4 + \psi_4) = 0;$$

$$O\psi_5 = \chi_{A_1}(W)W\psi_5 = \chi_{A_1}(W)(\psi_5 + \psi_5 + \psi_5 + \psi_5) = 4\psi_5, \phi_3(A_1) = N_3\psi_5;$$

$$O\psi_6 = \chi_{A_1}(W)W\psi_6 = \chi_{A_1}(W)(\psi_6 + \psi_7 + \psi_7 + \psi_6), \phi_4(A_1) = N_4(\psi_1 + \psi_2);$$

$$O\psi_7 = \chi_{A_1}(W)W\psi_7 = \chi_{A_1}(W)(\psi_7 + \psi_6 + \psi_6 + \psi_7) = \psi_7 + \psi_6 + \psi_6 + \psi_7,$$

совпадает с  $\phi_4(A_1)$ .

Таким образом, имеются четыре *МО* симметрии  $A_1$

$$\phi_1(A_1) = N_1\psi_1;$$

$$\phi_2(A_1) = N_2\psi_2;$$

$$\phi_3(A_1) = N_3\psi_5;$$

$$\phi_4(A_1) = N_4(\psi_1 + \psi_2).$$

*МО* симметрии  $A_2$  согласно разложению (16.6) отсутствуют.

Аналогичным образом получаем единственную *МО* симметрии  $B_1$

$$O\psi_1 = \chi_{B_1}(W)W\psi_1 = \chi_{B_1}(W)(\psi_1 + \psi_1 + \psi_1 + \psi_1) = \psi_1 - \psi_1 + \psi_1 - \psi_1 = 0;$$

$$O\psi_2 = \chi_{B_1}(W)W\psi_2 = \chi_{B_1}(W)(\psi_2 + \psi_2 + \psi_2 + \psi_2) = \psi_2 - \psi_2 + \psi_2 - \psi_2 = 0;$$

$$O\psi_3 = \chi_{B_1}(W)W\psi_3 = \chi_{B_1}(W)(\psi_3 - \psi_3 + \psi_3 - \psi_3) = \psi_3 + \psi_3 + \psi_3 + \psi_3;$$

$$\phi_5(B_1) = N_5\psi_3;$$

$$O\psi_4 = \chi_{B_1}(W)W\psi_4 = \chi_{B_1}(W)(\psi_4 - \psi_4 - \psi_4 + \psi_4) = \psi_4 + \psi_4 - \psi_4 - \psi_4 = 0;$$

$$O\psi_5 = \chi_{B_1}(W)W\psi_5 = \chi_{B_1}(W)(\psi_5 + \psi_5 + \psi_5 + \psi_5) = \psi_5 - \psi_5 + \psi_5 - \psi_5 = 0;$$

$$O\psi_6 = \chi_{B_1}(W)W\psi_6 = \chi_{B_1}(W)(\psi_6 + \psi_7 + \psi_7 + \psi_6) = \psi_6 - \psi_7 + \psi_7 - \psi_6 = 0;$$

$$O\psi_7 = \chi_{B_1}(W)W\psi_7 = \chi_{B_1}(W)(\psi_7 + \psi_6 + \psi_6 + \psi_7) = \psi_7 - \psi_6 + \psi_6 - \psi_7 = 0.$$

Находим оставшиеся 2 *МО* симметрии  $B_2$ .

$$O\psi_1 = \chi_{B_2}(W)W\psi_1 = \chi_{B_2}(W)(\psi_1 + \psi_1 + \psi_1 + \psi_1) = \psi_1 - \psi_1 - \psi_1 + \psi_1 = 0;$$

$$O\psi_2 = \chi_{B_2}(W)W\psi_2 = \chi_{B_2}(W)(\psi_2 + \psi_2 + \psi_2 + \psi_2) = \psi_2 - \psi_2 - \psi_2 + \psi_2 = 0;$$

$$O\psi_3 = \chi_{B_2}(W)W\psi_3 = \chi_{B_2}(W)(\psi_3 - \psi_3 + \psi_3 - \psi_3) = \psi_3 + \psi_3 - \psi_3 - \psi_3 = 0;$$

$$O\psi_4 = \chi_{B_2}(W)W\psi_4 = \chi_{B_2}(W)(\psi_4 - \psi_4 - \psi_4 + \psi_4) = \psi_4 + \psi_4 + \psi_4 + \psi_4;$$

$$\phi_6(B_2) = N_6\psi_4;$$

$$O\psi_5 = \chi_{B_2}(W)W\psi_5 = \chi_{B_2}(W)(\psi_5 + \psi_5 + \psi_5 + \psi_5) = \psi_5 - \psi_5 - \psi_5 + \psi_5 = 0;$$

$$O\psi_6 = \chi_{B_2}(\mathbf{W})\mathbf{W}\psi_6 = \chi_{B_2}(\mathbf{W})(\psi_6 + \psi_7 + \psi_7 + \psi_6) = \psi_6 - \psi_7 - \psi_7 + \psi_6;$$

$$\phi_7(B_2) = N_7(\psi_6 - \psi_7);$$

$$O\psi_7 = \chi_{B_2}(\mathbf{W})\mathbf{T}\psi_7 = \chi_{B_2}(\mathbf{W})(\psi_7 + \psi_6 + \psi_6 + \psi_7) = \psi_7 - \psi_6 - \psi_6 + \psi_7,$$

совпадает с  $\phi_7$ .

Все полученные *МО* могут быть нормированы стандартным расчетом нормирующего множителя. Проверим, соблюдается ли ортогональность *МО*. Рассмотрим *МО* симметрии  $A_1$

$$\phi_1(A_1) = N_1\psi_1; \phi_2(A_1) = N_2\psi_2; \phi_3(A_1) = N_3\psi_5; \phi_4(A_1) = N_4(\psi_1 + \psi_2).$$

Запишем их в более наглядном виде

$$\phi_1(A_1) = N_1(1s);$$

$$\phi_2(A_1) = N_2(2s);$$

$$\phi_3(A_1) = N_3(2p_z);$$

$$\phi_4(A_1) = N_4(s_1 + s_2).$$

Рассмотрим интегралы перекрывания

$$S_{12} = \int \phi_1 \phi_2 d\tau = N_1 N_2 \int (1s)(2s) d\tau = N_1 N_2 S_{1s2s} = 0.$$

В полученном выражении символ  $S_{1s2s}$  обозначает интеграл перекрывания между  $1s(O)$  и  $2s(O)$  атомными орбиталями. Поскольку базисные функции ортогональны, его значение равно нулю. В результате и интеграл  $S_{12}$  равен нулю, значит, *МО* ортогональны. Аналогично рассмотрим ортогональность других пар *МО*:

$$S_{13} = \int \phi_1 \phi_3 d\tau = N_1 N_3 \int (1s)(2p_z) d\tau = 0;$$

$$\begin{aligned} S_{14} &= \int \phi_1 \phi_4 d\tau = N_1 N_4 \int (1s)(s_1 + s_2) d\tau = \\ &= N_1 N_4 \left[ \int (1s)(s_1) d\tau + \int (1s)(s_2) d\tau \right] = 2N_1 N_4 S_{1ss}; \end{aligned}$$

$$S_{23} = \int \phi_2 \phi_3 d\tau = N_2 N_3 \int (2s)(2p_z) d\tau = 0;$$

$$\begin{aligned} S_{24} &= \int \phi_2 \phi_4 d\tau = N_2 N_4 \int (2s)(s_1 + s_2) d\tau = \\ &= N_2 N_4 \left[ \int (2s)(s_1) d\tau + \int (2s)(s_2) d\tau \right] = 2N_2 N_4 S_{2ss}; \end{aligned}$$



$$S_{34} = \int \phi_3 \phi_4 d\tau = N_3 N_4 \int (2p_z)(s_1 + s_2) d\tau = 2N_3 N_4 S_{2p_z s}.$$

Рассмотрим  $МО$  симметрии  $B_1$ . Имеется всего лишь одна  $МО$  такой симметрии:  $\phi_5(B_1) = N_5 \psi_5 = N_5(2p_x)$ . Вычислением интегралов перекрывания можно убедиться в том, что  $МО$  разной симметрии всегда ортогональны между собой. Поэтому  $МО$  симметрии  $A_1$  ортогональны  $МО$  симметрии  $B_1, B_2$ , а  $МО$  симметрии  $B_1$  ортогональна  $МО$  симметрии  $B_2$ .

Рассмотрим  $МО$  симметрии  $B_2$ . Интеграл перекрывания между двумя  $МО$  данной симметрии запишем также в явном виде

$$S_{67} = \int \phi_6 \phi_7 d\tau = N_6 N_7 \int (2p_y)(s_1 - s_2) d\tau = 2N_6 N_7 S_{2p_y s}.$$

Значит, функции неортогональны.

Для получения ортогональных функций их нужно ортогонализировать.

Для ортогонализации функций часто используют *процедуру ортогонализации Шмидта*. Для этого из любых двух неортогональных функций  $\phi_1$  и  $\phi_2$  строится третья, которая является их линейной комбинацией

$$\phi'_2 = \phi_2 + c\phi_1,$$

где  $c$  — коэффициент, определяемый из условия ортогональности функций  $\phi_1$  и  $\phi'_2$ :

$$\int \phi_1 \phi'_2 d\tau = \int \phi_1 \phi_2 d\tau + c \int \phi_1 \phi_1 d\tau = 0.$$

Это условие выполняется, если

$$c = -\int \phi_1 \phi_2 d\tau.$$

Проведем ортогонализацию орбиталей симметрии  $A_1$ . Необходимо ортогонализировать функцию  $\phi_4(A_1)$  по отношению к функциям  $\phi_1(A_1)$ ,  $\phi_2(A_1)$  и  $\phi_3(A_1)$ .

Для орбиталей  $\phi_1(A_1)$  и  $\phi_4(A_1)$  коэффициент  $c = -S_{14}$  (развернутое выражение для  $S_{14}$  см. выше), тогда ортогональной  $\phi_1(A_1)$  орбитали будет следующая функция:

$$\phi'_4(A_1) = \phi_4(A_1) - S_{14} \phi_1(A_1) = N_4(s_1 + s_2) - S_{14} N_1(1s).$$

Но функция  $\phi'_4(A_1)$  в свою очередь должна быть ортогональна и функциям  $\phi_2(A_1)$  и  $\phi_3(A_1)$ . Для этого ее необходимо еще дважды ортогонализировать по Шмидту

$$\phi_4''(A_1) = \phi_4'(A_1) - S_{24}'\phi_2(A_1) = N_4(s_1 + s_2) - S_{14}N_1(1s) - S_{24}'N_2(2s);$$

$$\phi_4'''(A_1) = \phi_4''(A_1) - S_{34}''\phi_3(A_1) = N_4(s_1 + s_2) - S_{14}N_1(1s) - S_{24}'N_2(2s) - S_{34}''N_3(2p_z).$$

Для орбиталей симметрии  $B_2$  имеем

$$\phi_7'(B_2) = \phi_7(B_2) - S_{67}\phi_6(B_2) = N_7(\psi_6 - \psi_7) - S_{67}N_6\psi_4 = N_7(s_1 - s_2) - S_{67}N_6(2p_y).$$

Таким образом, мы получили семь ортонормированных волновых функций симметрии.

Поскольку каждой  $МО$  соответствует орбитальная энергия, то энергетические уровни системы также классифицируются по симметрии.

В квантовой химии часто возникает необходимость проанализировать вид конкретной  $МО$ . Пользуясь разложением  $МО$  по  $АО$ , это можно сделать достаточно просто и быстро. Продемонстрируем это на примере полученных в предыдущем параграфе  $МО$ , которые для удобства приведем снова

$$\phi_1(A_1) = N_1(1s);$$

$$\phi_2(A_1) = N_2(2s);$$

$$\phi_3(A_1) = N_3(2p_z);$$

$$\phi_4'''(A_1) = N_4(s_1 + s_2) - S_{14}N_1(1s) - S_{24}'N_2(2s) - S_{34}''N_3(2p_z);$$

$$\phi_5(B_1) = N_5(2p_x);$$

$$\phi_6(B_2) = N_6(2p_y);$$

$$\phi_7'(B_2) = N_7(s_1 - s_2) - S_{67}'N_6(2p_y).$$

Итак, благодаря свойствам симметрии  $МО$  сгруппировались в орбитали  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$  симметрии. Как уже говорилось в параграфе 10.2, практически при квантово-химических расчетах в качестве базисных функций используются не точные атомные орбитали, а лишь их приближенные выражения. Поэтому получаемые в приближении  $МО$  LCAO молекулярные орбитали симметрии включают суперпозицию, в общем всех орбиталей конкретной симметрии. Учтем это

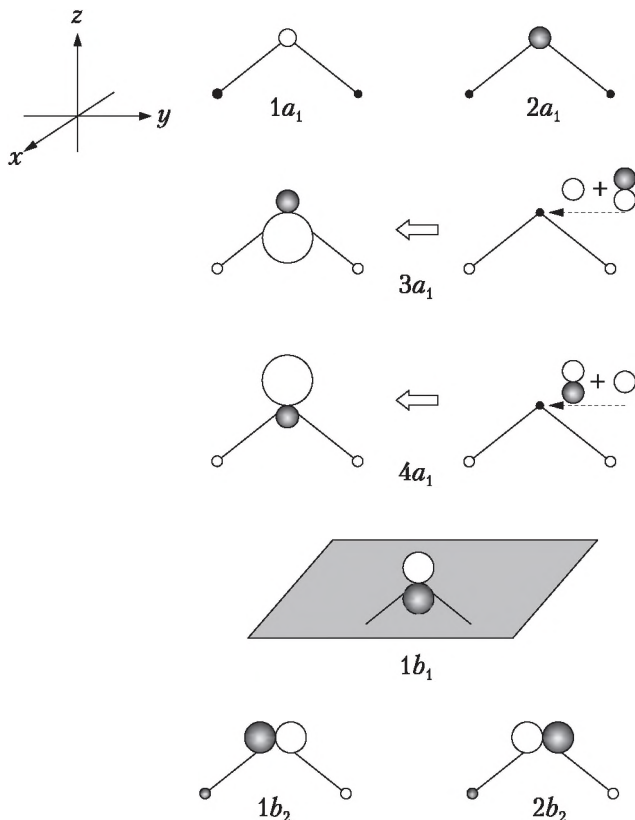


Рис. 16.7. Условное изображение *МО* симметрии молекулы воды

при обсуждении составов *МО* и поясним происхождение их наглядных изображений на рис. 16.7.

Энергетически низшая молекулярная орбиталь  $1a_1$  имеет состав

$$\phi(1a_1) = c_{11}(1s) + c_{12}(2s) + c_{15}(2p_z) + c_{16}(s_1 + s_2).$$

При  $c_{11} \gg c_{12}, c_{15}, c_{16}$  она соответствует главным образом  $\phi_1(A_1)$  и близка по энергии и форме к  $1s$ -АО кислорода. Обратите внимание, что первый подстрочный индекс  $i$  у каждого коэффициента  $c_{ij}$  является порядковым номером *МО*, а второй — относится к АО или их комбинации.

Составы остальных  $МО$  данной симметрии формально такие же, но отличаются они друг от друга лишь конкретными значениями коэффициентов разложения.

Молекулярная орбиталь  $\phi(2a_1) = c_{21}(1s) + c_{22}(2s) + c_{25}(2p_z) + c_{26}(s_1 + s_2)$  при  $c_{21} \ll c_{22}$  и  $c_{22} > c_{25} > c_{26}$  соответствует главным образом вкладу  $\phi_2(A_1)$ . Так происходит потому, что энергия  $2s$ -АО кислорода существенно ниже энергии его  $2p$ -АО и энергии  $1s$ -АО водорода (сравните орбитальные энергии ионизации атомов, эВ: 32,38 ( $2s_O$ ); 15,85 ( $2p_O$ ); 13,06 ( $1s_H$ )). В связи с тем что  $МО$   $1a_1$  и  $2a_1$  должны быть ортогональны друг другу, внешняя сферическая часть  $2a_1$   $МО$ , являющаяся в основном  $2s$ -АО кислорода, должна иметь иной знак, нежели его  $1s$ -АО. Это отражено на рис. 16.7 различной заливкой контуров орбиталей.

Другая  $МО$   $\phi(3a_1) = c_{31}(1s) + c_{32}(2s) + c_{35}(2p_z) + c_{36}(s_1 + s_2)$  при  $c_{31} \ll c_{32}$ ,  $c_{35}$ ,  $c_{36}$  соответствует положительному перекрытию валентных орбиталей кислорода и водорода. Для этого волновые функции в области перекрывания должны иметь одинаковый знак. При этом  $МО$  является комбинацией главным образом  $\phi_2(A_1)$ ,  $-\phi_3(A_1)$  и  $\phi_4(A_1)$ . Окончательный вид и происхождение данной  $МО$  показаны на рис. 16.7.

Последняя  $МО$  симметрии  $A_1$   $\phi(4a_1) = c_{41}(1s) + c_{42}(2s) + c_{45}(2p_z) + c_{46}(s_1 + s_2)$  является разрыхляющей и соответствует приблизительно тем же вкладам орбиталей, что и  $3a_1$ -орбиталь, но с другими знаками (см. рис. 16.7).

Орбиталь  $\phi(1b_1) = 2p_x$  и соответствует  $\phi_5(B_1)$ . Она относится к неподеленной электронной паре кислорода, ориентированной перпендикулярно плоскости молекулы.

Молекулярная орбиталь  $\phi(1b_2) = c_{64}(2p_y) + c_{67}(s_1 - s_2)$  отвечает связывающей для  $O-H$  взаимодействия комбинации составляющих функций.

Другая молекулярная орбиталь симметрии  $B_2$  отвечает комбинации функций симметрии  $\phi(2b_2) = c_{74}(2p_y) + c_{77}(s_1 - s_2)$ , разрыхляющей связь  $O-H$ .

Нумерация  $МО$  осуществляется последовательно для орбиталей одной симметрии начиная с  $МО$  наинизшей энергии и далее в порядке увеличения ее. Качественно об относительной энергии  $МО$  можно судить по количеству узловых поверхностей (см. рис. 16.7).

Энергетическая диаграмма  $МО$  воды с одновременным изображением энергетических уровней АО изолированных атомов водорода и кислорода показана на рис. 16.8.

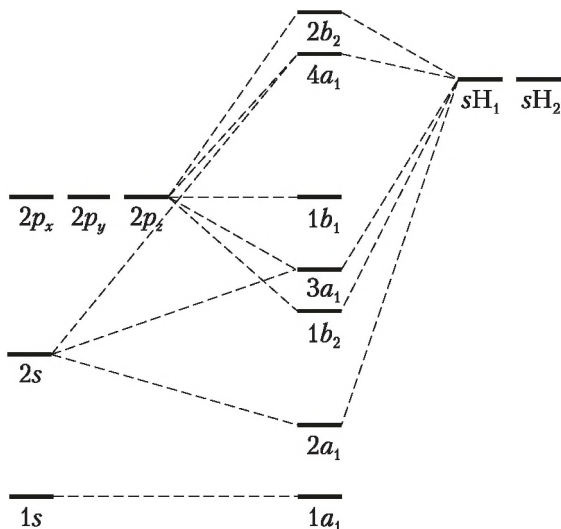
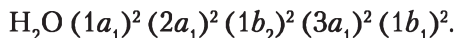


Рис. 16.8. Относительные энергии *МО* симметрии молекулы воды (в центральной части рисунка) и *АО* атомов водорода (справа) и кислорода (слева)

## 16.4. Классификация электронных состояний по симметрии

По аналогии с атомами для описания состояния молекулы необходимо указать ее электронную конфигурацию, которая дает сведения о распределении электронов по одноэлектронным *МО*. Электронная конфигурация молекулы воды в основном состоянии записывается следующим образом:



Здесь 10 электронов распределяются начиная с наинизшей и затем последовательно по мере повышения энергии *МО*.

Этой конфигурации основного состояния соответствует волновая функция всей системы, которая включает антисимметризованные произведения *МО*

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{10!}} \det \{ 1a_1\alpha(1) 1a_1\beta(2) 2a_1\alpha(3) 2a_1\beta(4) \times \\ \times 1b_2\alpha(5) 1b_2\beta(6) 3a_1\alpha(7) 3a_1\beta(8) 1b_1\alpha(9) 1b_1\beta(10) \}.$$

Функция  $\Psi$  описывает состояние молекулы с закрытой электронной оболочкой, для которого нельзя составить более ни одной линейной комбинации (кроме перестановочной симметрии). Эта функция принадлежит к полносимметричному представлению  $A_1$  группы  $C_{2v}$ . *Конфигурация закрытой электронной оболочки всегда относится к полносимметричному представлению группы симметрии молекулы.* То же самое справедливо и для заполненной электронной конфигурации одной молекулярной орбитали, например  $(3a_2)^2$  или  $(1b_1)^2$ . *Конфигурация закрытой молекулярной орбитали (электронной подоболочки) всегда относится к полносимметричному представлению группы симметрии молекулы.* Действительно, рассмотрим, например, подоболочку  $(b_2)^2$ . Орбитальной (т.е. пространственной, без спиновой) составляющей волновой функции такой подоболочки будет произведение волновых функций двух электронов  $b_2(1)b_2(2)$ . Эта составляющая преобразуется по неприводимому представлению, получаемому также произведением (называемым *прямым произведением*) характеров неприводимых представлений каждой из функций

$$\chi_i(\mathbf{W}_k) = \chi_i(\mathbf{W}_k) \times \chi_j(\mathbf{W}_k).$$

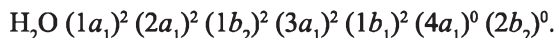
В этом выражении  $i$  и  $j$  обозначают две волновые функции, а  $k$  — текущий номер операции симметрии группы. Прямое произведение характеров осуществляется умножением характера операции  $\mathbf{W}_k$ , находящегося в строке неприводимого представления  $\Gamma_i$  функции  $i$ , на характер той же операции симметрии, находящийся в строке неприводимого представления  $\Gamma_j$  функции  $j$  таблицы характеров группы. Тогда получаем, что  $B_2 \times B_2 = A_1$ .

Поэтому при определении вида симметрии состояния молекулы можно сразу исключить из рассмотрения все функции закрытой оболочки или подоболочек, учитывая, что произведение всех таких функций преобразуется по полносимметричному представлению группы.

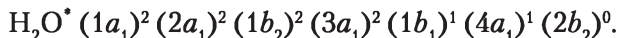
На основании сказанного можно заключить, что основное состояние молекулы воды обладает типом симметрии  $A_1$ .

Рассмотрим теперь симметрию некоторых возбужденных состояний воды. Сначала определим типы  $MO$ , относящиеся к возбужденным состояниям. В соответствии с основными положениями метода  $MO$  их количество равно числу базисных орбиталей. Поэтому основное состояние

молекулы воды более полно можно записать с указанием незаполненных  $MO$



Первое возбужденное состояние молекулы воды определяется электронной конфигурацией, образующейся при переносе электрона с высшей занятой ( $1b_1$ ) на низшую незанятую ( $4a_1$ )  $MO$



Таким образом, состояния, возникающие в первом возбужденном состоянии, определяются прямым произведением характеров неприводимых представлений, составляющих конфигурации  $(b_1)^1 (a_1)^1$ :

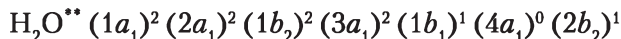
$$\Gamma = B_1 \times A_1.$$

Для получения характера в общем случае приводимого представления  $\Gamma$  для удобства составим таблицу из характеров перемножаемых неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ :

$C_{2v}$	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
$A_1$	+1	+1	+1	+1
$A_2$	+1	+1	-1	-1
$B_1$	+1	-1	+1	-1
$B_2$	+1	-1	-1	+1
$B_1 \times A_1$	+1	-1	+1	-1
$B_1 \times B_2$	+1	+1	-1	-1

Очевидно, что характеры строки  $B_1 \times A_1$  совпадают с характерами строки  $B_1$ . Таким образом, первое возбужденное состояние имеет симметрию  $B_1$ .

Аналогично получаем, что второе возбужденное состояние с конфигурацией



имеет симметрию  $A_2$ , так как из сравнения характеров в последней и третьей строках таблицы вытекает, что

$$\Gamma = B_1 \times B_2 = A_2.$$

## 16.5. Правила отбора для дипольных электронных переходов

Предположим, что осуществляется дипольный переход электрона из состояния симметрии  $\Gamma_1$  в состояние симметрии  $\Gamma_2$ . Будет ли данный переход запрещенным или разрешенным? В теории симметрии показано, что *если прямое произведение характеров неприводимых представлений  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ , относящихся к исходному и конечному состояниям, не содержит в себе характеров представления  $\Gamma_r$  — оператора электрического диполя, то переход  $1 \rightarrow 2$  запрещен*. В противном случае переход является разрешенным и должен наблюдаться в электронном спектре. Таким образом, *чтобы электронный переход был разрешенным, прямое произведение характеров неприводимых представлений симметрии основного, возбужденного состояний и вектора перехода должно быть полносимметричным*. Для ответа на поставленный вопрос по таблице характеров определяют неприводимые представления, к которым относятся компоненты вектора электрического диполя по осям  $x, y, z$ . Затем устанавливают, содержится ли одно или несколько из этих представлений в  $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ .

Прямые произведения характеров неприводимых представлений симметрии электронных состояний двух электронных переходов молекулы воды дают:

$$A_1 \rightarrow B_1 \quad A_1 \times B_1 = B_1;$$

$$A_1 \rightarrow A_2 \quad A_1 \times A_2 = A_2.$$

Как следует из данных таблицы характеров неприводимых представлений группы  $C_{2v}$ , компоненты  $x, y$  и  $z$  принадлежат к неприводимым представлениям  $B_1$  (для  $x$ -компоненты),  $B_2$  ( $y$ ) и  $A_1$  ( $z$ ). Вследствие этого первый электронный дипольный переход разрешен. Этот переход между основным  $A_1$  и первым возбужденным  $B_1$  состояниями разрешен вдоль оси  $x$ . Переход во второе возбужденное состояние запрещен, так как ни одна из декартовых координат вектора дипольного перехода не преобразуется по неприводимому представлению  $A_2$ .

Поэтому, например, четность и нечетность МО гомоядерных двухатомных молекул также лежат в основе правил отбора разрешенных электронных переходов. Возможны переходы  $u \leftrightarrow g$  и невозможны переходы  $u \leftrightarrow u$  и  $g \leftrightarrow g$ .



## Контрольные вопросы и задачи

1. Какая операция симметрии соответствует конечному результату применения двух операций:  $C_2$  и  $C_4$ ;  $i$  и  $\sigma_h$ ,  $C_6$  и  $\sigma_h$ ,  $S_6$  и  $C_6$ ?

2. Определите точечную группу симметрии молекулы дихлорметана, молекулы этилена, линейной молекулы диоксида углерода и молекулы октафторида, являющейся пятиугольной бипирамидой.

3. Получите таблицу характеров неприводимых представлений точечной группы симметрии  $C_{2h}$ .

4. Осуществите преобразование валентных базисных орбиталей молекулы  $H_2S$  при операциях ее точечной группы симметрии. Чему равно приводимое представление?

5. Каким пространственным типом симметрии обладает основное состояние пирамидальной молекулы аммиака  $NH_3 \dots (1e)^4(3a_1)^2$  и ее первое возбужденное состояние, имеющее плоскую структуру  $\dots (1e')^4(1a_2'')^1(3a_1')^1$ ?

6. На какие неприводимые представления разлагается представление точечной группы  $C_{2v}$ :

$E$	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$
6	0	2	4

?

7. Найдите в базисе  $1s$ -орбиталей приводимое представление и разложите его на неприводимые представления точечной группы симметрии системы из трех атомов водорода, располагающихся в вершинах равностороннего треугольника.

8. Осуществите преобразование валентных базисных орбиталей молекулы *транс*-дихлорэтилена ( $DHC=CHD$ ) при операциях ее точечной группы симметрии. Чему равно приводимое представление?

9. Осуществите преобразование валентных атомных орбиталей молекулы 1-хлор-2-бромбензола операциями точечной группы симметрии  $C_{1h}$ .

10. Приближенно можно аппроксимировать радиальные составляющие одноэлектронных волновых функций безузловыми слэтеровскими функциями. Но для их использования функции должны быть ортогональными. Ортогонализируйте по Шмидту такие  $2s$ - и  $3s$ -функции, центрированные на одном ядре.

11. Дана молекула *транс*-дихлорэтена. К какой точечной группе симметрии она относится? Каким пространственным типом симметрии должны обладать ее два состояния, чтобы возмущение, обладающее симметрией  $A_u$ , привело к их взаимодействию?

12. Какой симметрии  $MO$  образуются с участием  $2p_x$ - и  $2p_y$ -АО атомов галогена молекулы *транс*-1,2-дихлорэтена, относящейся к точечной группе симметрии  $C_{2h}$ ?

13. Получите ортогональные орбитали симметрии  $B_2$  молекулы воды из неортогональных:  $\psi(1b_2) = [2p_y(O)]$  и  $\psi(2b_2) = N[1s(H_1) - 1s(H_2)]$ .

14. К какой точечной группе симметрии относится метильный радикал? Получите его молекулярные орбитали симметрии.

15. Определите молекулярные орбитали симметрии  $\pi$ -электронной системы молекулы бензола. Приведите наглядное изображение  $\pi$ -МО и примерную энергетическую диаграмму молекулы бензола.

16. Определите пространственный тип симметрии основного и первых двух возбужденных состояний молекулы бензола. Установите правила отбора для электронных дипольных переходов между ее основным и возбужденными состояниями.

**РАЗДЕЛ III**  
**ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ**  
**ПРИКЛАДНОЙ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

---

В настоящее время любое систематическое исследование в химии базируется прежде всего на какой-либо теоретической модели, позволяющей, по крайней мере, полуколичественно или качественно описывать характеристики вещества. Уходит и время эмпирического поиска новых соединений. Одним из ключей к построению необходимых теоретических моделей являются результаты квантово-химических расчетов электронного строения и свойств соединений.

## Глава 17

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

По мере своего развития любая наука переходит от качественного к количественному описанию своих объектов и все в большей мере использует математический аппарат. Так происходит и в химии. Сегодня многие свойства молекул, некоторых классов веществ и химические явления можно понять и даже наблюдать, не прибегая к эксперименту, не используя дорогостоящее оборудование и реактивы. Более того, можно получить данные, не всегда доступные в опытах. Бурный прогресс квантовой химии, вычислительной техники и создание высокосервисного программного обеспечения привели к тому, что квантовая химия стала основным средством для исследования проблем геометрического строения молекулярных систем, их стабильности, механизмов химических реакций и интерпретации экспериментальных данных, получаемых самыми разнообразными физико-химическими, химическими и физическими методами. При этом оказалось возможным изучение свойств не только известных соединений, но и гипотетических молекул, интермедиатов, переходных состояний в химических реакциях и даже воображаемых химических объектов. Часто при расчетах таких соединений возникает не больше проблем, чем с известными молекулами.

*Квантово-химическое моделирование* пространственного и электронного строения, физико-химических и химических свойств известных и неизвестных атомно-молекулярных структур и их объединений является *эффективным методом химических исследований*.

Важным этапом такого моделирования является осуществление корректного квантово-химического расчета изучаемой системы. Квантово-химическими расчетами и интерпретацией их результатов в понятиях классической и квантовой теории занимается *прикладная квантовая химия*.

С экономической точки зрения квантово-химический расчет по сравнению с экспериментальными методами исследования, как правило, более целесообразен. Для проведения квантово-химических расчетов исследователю необходимы средства вычислительной техники и квантово-химические программы, которые становятся все доступнее и дешевле. Трудоемкость расчетов определяется только атомным составом, размером и изучаемыми состояниями молекулярных систем.

*Информативность* квантово-химических расчетов в сравнении с экспериментальными методами изучения строения молекул также гораздо выше. Действительно, в одном-двух расчетах можно сразу получить данные о геометрии молекулы, термодинамических функциях состояния, энергиях ионизации, дипольном моменте, распределении электронной плотности, электронном спектре и т.п. Ни один из экспериментальных методов не позволяет получить такого широкого набора данных. Более того, некоторые рассчитываемые свойства молекул и их объединений (порядки связей, свободные ковалентности, свойства переходных состояний и т.п.) нельзя определить экспериментально, однако они оказываются важными для описания поведения молекул в химических реакциях.

*Достоверность* квантово-химически рассчитанных в широких базисных наборах и с учетом электронной корреляции значений свойств малых молекулярных систем обычно вполне достаточна. Однако в целом для большинства практических значимых многоатомных молекул и модельных систем различных материалов достоверность получаемых результатов еще невысока. Поэтому при решении конкретных задач обязательным является доказательство их достоверности. Обычно это достигается сопоставлением данных, полученных в различных приближениях. Например, при неэмпирических расчетах для этого могут быть использованы различные по широте и гибкости базисные наборы, различные уровни учета электронной корреляции. При полумэмпирических расчетах с этой целью проводят выборочное сравнение результатов расчета с неэмпирическими расчетами высокого уровня или с экспериментом, предварительно на примерах более простых и хорошо изученных ранее систем доказывают адекватность используемого метода. Наиболее важным критерием достоверности получаемых результатов является сопоставление их с экспериментальными данными.

*Точность* осуществленного квантово-химического расчета сильно зависит от рассматриваемого свойства. При этом

можно говорить о точности расчета только свойств, наблюдаемых экспериментально. Что касается ненаблюдаемых характеристик молекул и вещества, таких, как порядки химических связей, энергия электронной корреляции и др., то в этих случаях можно говорить только об их воспроизводимости. Точность расчетов определяется сопоставлением рассчитанных и экспериментальных данных, а *воспроизводимость* — сопоставлением значений величин, рассчитанных в различных приближениях.

В настоящее время квантовая химия позволяет описывать с приемлемой точностью свойства изолированных малых, средней величины и даже некоторых больших молекул в основном состоянии. Менее надежны пока результаты при расчетах межмолекулярных взаимодействий, описании свойств многочисленных возбужденных состояний молекулы и конденсированного состояния вещества.

Опыт показывает, что точность расчетов неэмпирическими методами геометрических параметров молекул тем выше, чем шире использованный базисный набор и чем полнее учитывается электронная корреляция. Приближенные оценки точности расчета ряда величин, полученные при расчетах молекул, образованных в основном элементах малых периодов периодической системы, представлены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

**Ошибки расчета молекулярных свойств методом HF**

Свойство	Минимальные базисные наборы	Валентно-расщепленные с поляризационной функцией	Расширенные БН и учет электронной корреляции
Длины связей $\Delta$ , пм	2—3	1—2	0,5
Валентные углы $\Delta$ , градус	3—4	1—2	0,7
Торсионные углы $\Delta$ , градус	Более 10	3—9	2—3
Барьер внутреннего вращения этана, кДж/моль	12,6	12,7	12,4 (12,3 — эксп.)
Барьер инверсии аммиака, кДж/моль	52,7	21,8	23,4 (24,3 — эксп.)

Окончание табл. 17.1

Свойство	Минимальные базисные наборы	Валентно-расщепленные с поляризационной функцией	Расширенные БН и учет электронной корреляции
Тепловые эффекты реакций $\Delta$ , кДж/моль: гомодесмических; изодесмических; аниодесмических	Нереальные результаты, ошибки слишком велики	До 10 До 100 Более 100	— — ~10
Энергии ионизации $\Delta$ , эВ	До 1 и более	0,2–0,4	0,1–0,25
Энергии межмолекулярных взаимодействий	Нереальные значения	Переоценены на 120–130%	—
Силовые постоянные $\epsilon$ , %	Переоценены на 20–30	Переоценены на 5–20	Менее 5
Корректирующий множитель частот колебаний	—	0,895	0,943
Интенсивности полос колебательного спектра $\epsilon$ , %	—	~100	~30
Дипольный момент $\Delta$ , Д	—	0,26	0,34

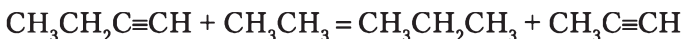
*Примечание.* В таблице приведены усредненные значения абсолютных ( $\Delta$ ) или относительных ( $\epsilon$ ) ошибок расчета свойств некоторых малых и средних по размерам молекул, образованных химическими элементами первых трех периодов периодической системы при использовании трех типов базисных наборов.

Поскольку при внутреннем вращении или инверсии жестких молекул происходит сохранение корреляционной энергии (так как количество электронных пар молекулы при конформационном переходе не изменяется), то учет электронной корреляции мало сказывается на точности расчета. Она уже весьма высока при обязательном использовании поляризационных функций в *DZ*-базисных наборах. В целом ошибка расчета энергии конформационных переходов, определяемых вращением и инверсией групп, составляет ~9 кДж/моль.



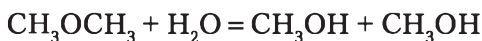
Особую проблему представляет собой точность расчета тепловых эффектов реакций. При этом расчеты, дающие значения энергетических характеристик с ошибкой до  $\pm 10$  кДж/моль, считаются выполненными с *химической точностью*.

Для этого удобно все реакции разделить на три типа: гомодесмические, изодесмические и анизодесмические. *Гомодесмическими* называют химические реакции, в которых остается неизменным количество классических двухцентровых химических связей и неподеленных электронных пар каждого типа в молекулах продуктов реакции по сравнению с молекулами исходных веществ. Например, реакция перегруппировки бутана и этана в пропан и пропиен относится к гомодесмическим



В таких реакциях имеет место сохранение (неизменность) корреляционной энергии, поэтому точность расчета теплового эффекта уже на уровне *DZP* (и даже ниже) весьма высока и находится в пределах химической точности.

Несколько в меньшей степени происходит сохранение корреляционной энергии в *изодесмических* реакциях, в которых также остается неизменным количество химических связей каждого типа. Однако в них происходит изменение количества связей разного типа у отдельных атомов. Например, в левой и правой частях уравнения реакции



относящейся к изодесмическим, не сохраняются типы геминальных атомов при атомах кислорода. Из-за меньшего сохранения корреляционной энергии тепловые эффекты изодесмических реакций рассчитываются с большей ошибкой, чем гомодесмических.

Остальные и самые распространенные типы реакций относятся к *анизодесмическим*. В них не сохраняются количества химических связей каждого типа. Например, любая реакция диссоциации или разложения относится к анизодесмическим. Требования к учету энергии электронной корреляции при расчетах тепловых эффектов таких реакций гораздо выше, чем для изо- и гомодесмических.

Так, энергии атомизации и гомолитического разрыва связей и барьеры активации реакций рассчитываются методом *HF/6-31G\*\** с погрешностью более 100 кДж/моль. Корректно рассчитать изменения энергии в таких химических реакциях

возможно только при учете электронной корреляции. Методы, позволяющие рассчитывать энергетические эффекты с химической точностью, называются методами высокой точности (*high-accuracy*). К ним обычно относятся методы высокого уровня учета электронной корреляции, например метод G3 (см. гл. 12). Однако практика расчетов показывает, что не всегда метод более высокого уровня гарантирует более точный расчет энергетического эффекта.

Частоты нормальных колебаний молекул методом *ab initio* завышаются по сравнению с экспериментом. Причиной этого является использование гармонического приближения для нахождения силовых постоянных (см. параграф 3.4) и неучет динамической электронной корреляции. Однако можно получить весьма близкие к эксперименту значения частот, если их умножать на некоторый *корректирующий множитель*, зависящий от типа базисного набора и способа учета электронной корреляции. Очень низкие частоты колебаний имеют более высокие ошибки. Интенсивности полос колебательных спектров молекул рассчитываются наименее точно (см. табл. 17.1).

Электронная плотность описывается весьма неопределенно и зависит от способа использованного для ее расчета анализа заселенностей (см. параграф 18.3). Считается, что при лучших расчетах достигается точность ~10%.

Дипольные моменты, как правило, расчетом переоцениваются, причем более высокий уровень расчета может привести к большей ошибке (см. табл. 17.1).

Электронные спектры поглощения молекул являются трудным объектом для метода *HF*, так как они требуют рассмотрения возбужденных состояний и учета корреляционных эффектов (см. параграф 18.5). Однако спектры ядерного магнитного резонанса при достаточно широких базисных наборах воспроизводятся хорошо.

Метод Хартри — Фока и полученные на его основе более совершенные (см. параграф 11.4) *постхартри-фовские* методы учета электронной корреляции обычно более предпочтительны при исследовании, когда требуется высокая точность расчета систем, состоящих из не более 10 атомов. Метод *DFT* более подходит для рассмотрения более крупных систем и когда требования к точности расчетов не слишком высоки. Это вытекает из того, что для метода Хартри — Фока с учетом электронной корреляции расчетное время прямо пропорционально размеру базис-

ного набора в пятой — седьмой степени ( $\sim N^5 - N^7$ ), а метод *DFT* требует гораздо меньше времени ( $\sim N^3$ ). При этом метод *DFT* позволяет приблизиться к расчетам молекулярных систем (100—200 атомов), представляющих особый интерес для изучения макромолекул, растворов, проблем материаловедения, катализа и др. Далее решение волнового уравнения Шрёдингера в принципе может быть получено для любой молекулярной системы на заданном уровне точности. Практически ограничения определяются только мощностью компьютера. Однако метод *DFT* не имеет такой возможности, так как неизвестны пути систематического уточнения формы функционала обменно-корреляционной энергии.

Молекулярные геометрии, полученные методом *DFT*, значительно лучше, чем найденные в рамках *HF*, и близки к результатам, получаемым в приближении *MP2/HF*. Метод хорошо описывает водородную связь при использовании функционалов с градиентными поправками. Метод *DFT* успешен при расчетах молекул, являющихся традиционно трудными для метода Хартри — Фока, таких, как FOOF, FON, металлоорганические и неорганические соединения. В этой связи отмечают, что если метод *ab initio* не дает удовлетворительных результатов, то следует применить метод *DFT*. Однако переходные состояния органических реакций часто не воспроизводятся «чистым» методом *DFT*, хотя для металлоорганических реакций он является подходящим.

Метод *DFT* позволяет описывать экспериментальные энергии атомизации стандартного набора из 55 молекул (*G2* набор) с точностью до 10 кДж/моль. Результаты расчета энергий диссоциации даже без градиентных поправок значительно лучше, чем методом *HF*. Правда, если метод Хартри — Фока недооценивает, то метод *DFT* переоценивает энергии связывания. По качеству результаты *DFT* в приближении *LDA* такие же, как и методом *MP2/HF*. Включение градиентных поправок приводит *DFT* метод к энергиям диссоциации таким же, как и метод Хартри — Фока с расчетом электронной корреляции по *MP4* или конфигурационному взаимодействию.

Энергии ионизации, сродство к электрону и протонное сродство воспроизводятся достаточно хорошо с градиентными поправками в *DFT*.

Частоты колебаний хорошо воспроизводятся методом *DFT*, а учет градиентных поправок еще больше улучшает согласие с экспериментом. Так, для ряда молекул коррек-

тирующий множитель частот нормальных колебаний метода  $HF/6-31G^{**}$  составил 0,895, в то время как с таким же базисным набором метод  $DFT$  дает значения гораздо ближе к единице: 0,995 (для обменно-корреляционного функционала  $BLYP$ ), 0,991 ( $BP86$ ), 0,961 ( $B3LYP$ ) и 0,957 ( $B3PW91$ ).

Также имеются примеры более успешных, по сравнению с методом  $HF$ ,  $DFT$ -расчетов электронных спектров поглощения (при этом рекомендуется базисный набор  $6-311++G^{**}$ ) и спектров ядерного магнитного резонанса молекул.

Дипольные моменты молекул также описываются методом  $DFT$  лучше, чем методом Хартри — Фока. Например, для ряда малых молекул из атомов элементов первых трех периодов средняя абсолютная ошибка расчета дипольного момента методом  $B3LYP/6-31G^{**}$  составила 0,11 Д. Для сравнения:  $post-HF$  метод  $MP2/6-31G^{**}$  дает ошибку 0,34 Д.

Полуэмпирические методы параметризуются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные свойства молекул. Поэтому расчет всех свойств на основании одного набора параметров обычно не осуществляется. Частичное исключение из этого правила представляют наиболее популярные в настоящее время методы на основе приближения  $MNDO$ . О точности расчета ими свойств молекул свидетельствуют данные табл. 17.2. Очевидно, что для органических молекул все три варианта метода  $MNDO$  дают приблизительно одинаковые результаты. При переходе к неорганическим соединениям ошибки возрастают в несколько раз. Здесь лучшие результаты показывает метод, включающий в рассмотрение  $d$ -орбитали ( $MNDO/d$ ). Особенно это важно при рассмотрении энтальпий образования гипервалентных соединений, для которых ошибки расчета в ряду методов:  $MNDO$ ,  $AM1$ ,  $PM3$ ,  $MNDO/d$  уменьшаются более чем в 26 раз.

Таблица 17.2

Средние абсолютные ошибки расчета некоторых свойств соединений методом  $MNDO$  и его вариантами

Соединения	Количество сравнений	$MNDO$	$AM1$	$PM3$	$MNDO/d$
Равновесное расстояние, пм					
Органические	228	1,5	1,7	1,1	—
Неорганические	441	7,2	6,3	6,5	5,6
Валентный угол, градус					
Органические	92	2,7	2,0	2,2	—
Неорганические	243	3,7	3,4	7,4	2,5

Окончание табл. 17.2

Соединения	Количество сравнений	<i>MNDO</i>	<i>AM1</i>	<i>PM3</i>	<i>MNDO/d</i>
Энтальпия образования, кДж/моль					
Органические	133	26	23	18	—
Неорганические	575	122	64	46	23
Гипервалентные	67	599	256	83	23
Энергия ионизации по теореме Купманса, эВ					
Органические	51	0,47	0,36	0,43	—
Неорганические	200	0,89	0,55	0,64	0,45
Корректирующий множитель частот колебаний					
Органические	—	—	0,924	0,945	—
Дипольный момент, Д					
Органические	57	0,32	0,25	0,27	—
Неорганические	133	0,55	0,50	0,60	0,35

В целом статистический анализ ошибок показывает, что в сравнении с неэмпирическими полуэмпирические методы *MNDO* могут быть применены с достаточной точностью для расчетов многих молекул при очень малых затратах компьютерного времени. Ошибки расчета ими энтальпий образования соизмеримы (и даже меньше) с ошибками метода *DFT* с функционалами: *BLYP*, *BP86*, *LDA(SVWN)*, но превышают в два-три раза ошибки расчетов с полуэмпирическим функционалом *B3LYP*.

Энергии  $\sigma \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  переходов в ненасыщенных молекулах методами *CNDO/S* и *INDO/S* рассчитываются с ошибкой 10%.

Рассчитываемые полуэмпирическими методами эффективные заряды атомов сильно зависят от выбранного метода и практически не могут быть использованы для обсуждения их абсолютных и в какой-то мере относительных значений. Однако порядки связей часто согласуются между собой и с результатами неэмпирических расчетов.

Эмпирический метод — метод молекулярной механики для многих органических молекул позволяет определять энтальпию образования с точностью ~8–10 кДж/моль.

*Визуализация* результатов моделирования также служит мощным средством исследования. Современные квантово-химические программы, такие, как *HYPERCHEM*, обладают широко развитыми средствами построения, редактирова-

ния молекулярных структур и визуализации получаемых при моделировании данных. В частности, с их помощью наглядно изучаются сложные молекулярные структуры белковых молекул, изображаются карты характеристик электронного распределения, энергетические и молекулярные диаграммы, формы молекулярных орбиталей и др. Все это способствует ускорению, надежности обработки полученных данных и выявлению искомым закономерностей.

### **17.1. Проблемы осуществления квантово-химических расчетов**

Одной из главных проблем моделирования строения и свойств атомно-молекулярных систем является достаточно высокая вычислительная затратность, особенно точных квантово-химических расчетов. Методами квантовой химии весьма реально для малых молекулярных систем получать результаты, по точности превышающие экспериментальные. Однако для этого, как правило, требуются огромные затраты вычислительного времени. В зависимости от молекулы, конкретного метода необходимое для расчета время может существенно меняться, как и точность расчета.

К сожалению, в большинстве химических задач, которые пытаются решать с помощью методов прикладной квантовой химии, точность получаемых результатов еще невысока. Поэтому в настоящее время обязательным этапом любого квантово-химического исследования является оценка точности и адекватности применяемого расчетного метода, о чем говорилось выше.

Существует целый ряд методических проблем, возникающих при проведении квантово-химических расчетов. К ним относится неправильная постановка задания для вычислительной программы. Обычно это проявляется в некорректном выборе базисного набора или конкретного квантово-химического метода для исследуемой задачи. Так, например, для расчета термодинамических функций крупной молекулярной системы бессмысленно (см. табл. 17.1) использовать минимальный базисный набор в методе *HF* даже с учетом электронной корреляции. При поиске оптимальной геометрии сложной молекулярной структуры следует учитывать наличие большого числа локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии. В результате чего конечный



результат может зависеть от первоначальной, взятой для последующей оптимизации, структуры. Бывает, перед началом многотрудных расчетов исследователи не убеждаются в адекватности используемого метода. Нередко игнорируют энтропийный вклад при анализе реакционной способности и не учитывают изменение заселенности колебательных уровней при термическом возбуждении молекулы. При расчетах межмолекулярных взаимодействий недостаточно определяют состав сольватной оболочки, не учитывают размерную несогласованность или отсутствие диссоциации молекулы на атомы при разрыве химической связи, не учитывают возможные вклады состояний другой мультиплетности и тому подобные факторы, которые далеко не всегда компенсируются при сравнении расчетных данных для разных молекулярных систем или различных состояний.

Важной проблемой, возникающей при проведении квантово-химических расчетов, является то, что имеющиеся программы часто являются для исследователя своего рода «черным ящиком», т.е. их рассматривают как нечто данное и правильно работающее. К сожалению, бывают и ошибки. Публикация результатов расчета в этой связи должна в обязательном порядке включать упоминание об использованном пакете квантово-химических программ.

При расчете тем или иным методом необходимо четко представлять основные достоинства, недостатки и ограничения метода, применяемые (часто по умолчанию) режимы работы вычислительной программы, используемые параметры точности расчета интегралов, сходимости процедуры самосогласования и т.п. Также в этой связи опубликованные литературные данные о свойствах молекул играют чрезвычайно важную роль для квантово-химических исследований, поскольку позволяют провести сравнение возможностей не только использованного метода, но и пакетов программ.

## 17.2. Квантово-химические программы

В настоящее время для осуществления квантово-химических расчетов имеется множество программ, ориентированных на различные вычислительные средства: от персональных компьютеров до суперкомпьютеров. Все эти программы велики по объему и сложны по числу реализо-

ванных алгоритмов. В свое время на их разработку ушли десятилетия трудов многих математиков, программистов, физиков и химиков. В большинстве своем программы написаны на Фортране. Объясняется это тем, что разработанные в начале 1970-х гг. первоначальные программы на Фортране постоянно расширялись и улучшались, они превратились в громоздкие и сложные пакеты программ, которые переводить на другие языки программирования нецелесообразно. Кроме того, последние версии Фортрана стали настолько развитыми и усовершенствованными, что практически по своим возможностям не уступают другим языкам программирования.

Квантово-химические программы включают 130 000 операторов и более. К числу наиболее распространенных программ в нашей стране относятся: *GAUSSIAN*, *GAMESS*, *HYPERCHEM*, *PRIRODA* и др. Существует немало публикаций и сайтов, где можно ознакомиться с порядком подготовки входных данных, проведения расчетов и анализа выходных файлов перечисленных программ.

Многие другие квантово-химические программы подчас имеют уникальные и весьма специфические особенности и возможности. Например, программа *ADF* использует оригинальные базисные наборы слэтеровских функций и позволяет выполнять релятивистские расчеты методом *DFT*.

Первым этапом практического осуществления квантово-химического расчета является подготовка исходных данных рассматриваемой атомно-молекулярной системы. Эти данные оформляются в виде входного файла программы. Вначале необходимо задать первоначальную геометрическую структуру системы. Проще всего и всегда возможно это сделать указанием декартовых координат каждого из ее атомов. Однако первоначальные значения этих координат удобно определять с помощью какой-либо программы молекулярного моделирования.

Подготавливать входные данные и визуализировать результаты расчетов по многим квантово-химическим программам удобно с помощью специально настроенных графических интерфейсов. К числу таких программ, обрабатывающих файлы программ *GAUSSIAN*, *GAMESS* и *HYPERCHEM*, относится программа *CHEMCRAFT*.

С помощью программы *CHEMCRAFT* несложно построить модель изучаемой структуры, в которой первоначальные длины химических связей и валентные углы близки к



обычно определяемым экспериментально в классических молекулярных структурах. Эти параметры, однако, можно изменить по своему усмотрению. Затем одной командой в данной программе можно получить значения декартовых координат всех атомов структуры. После копирования их в буфер значения координат вносят во входной файл программы.

Еще более удобна для молекулярного моделирования и предоставляет больше возможностей для видоизменения первоначальной структуры программа *HYPERCHEM*. Подробнее о работе с данной программой см. подпараграф 17.2.3. Однако она не выдает значения декартовых координат всех атомов атомно-молекулярной системы в удобной для использования в программе *GAUSSIAN* (как и в *GAMESS*) форме. Поэтому оказывается проще прочесть структуру, найденную в программе *HYPERCHEM*, программой *CHEMCRAFT* и затем получить декартовы координаты ее атомов.

Краткие сведения о порядке подготовки содержания входных файлов или заданий для программ *GAUSSIAN*, *GAMESS*, *HYPERCHEM* и *PRIRODA* описаны ниже. Выходные файлы квантово-химических программ всегда содержат достаточно пояснений, для того чтобы можно было использовать приведенные в них данные для анализа электронного строения и свойств изучаемых молекулярных систем. Однако часто весьма удобно эти данные визуализировать с помощью программы *CHEMCRAFT*.

### 17.2.1. GAUSSIAN

В 1970 г. появилась программа *GAUSSIAN70* (*G70*), ставшая родоначальником целой серии модернизированных версий: *G76*, *G80*, *G82*, *G86*, *G88*, *G90*, *G92*, *G92/DFT*, *G94*, *G98*, *G03*, *G09*. В настоящее время данная программа является коммерческой и распространяется за отдельную плату. *GAUSSIAN* является одним из самых развитых и проработанных пакетов квантово-химических программ. С его помощью рассчитывают различные виды энергии и геометрические параметры молекул и переходных состояний химических реакций; частоты колебаний и соответствующие инфракрасные (*ИК*) спектры и спектры комбинационного рассеяния; энтальпии, энтропии, энергии Гиббса образования соединений, энергии связей молекул, тепловые эффекты реакций и другие термодимические свойства; пути реакций; энергии и составы *МО*; эффективные заряды атомов; мультипольные

моменты; константы экранирования и химические сдвиги сигналов в спектрах ядерного магнитного резонанса; магнитные восприимчивости; энергии ионизации и сродство к электрону; поляризуемости и гиперполяризуемости молекул; электростатические потенциалы и электронные плотности и др. Программа позволяет рассчитывать молекулярные системы в основном и возбужденном электронных состояниях, с различной мультиплетностью и зарядом, в газовой фазе и в растворах.

Содержание разделов, некоторые основные операторы и пример содержания входного файла программы *GAUSSIAN* с необходимыми пояснениями представлены в табл. 17.3.

Таблица 17.3

**Содержание и команды минимального входного файла  
исходных данных программы *GAUSSIAN***

Наименование, содержание раздела и основные операторы с пояснениями
<p><i>Вычислительные ресурсы</i></p> <p>Режимы использования системных компьютерных ресурсов и места размещения некоторых специальных исходных и формирующихся файлов.</p> <p>Обычно специально не задается, а используется по умолчанию</p> <p><i>%mem = nMB</i> размер отводимой оперативной памяти в <i>n</i> мегабайт.</p> <p><i>%chk</i> = имя файла</p> <p>***</p>
<p><i>Режимы расчета</i></p> <p>Указывает метод расчета, тип базисного набора, вид расчета</p> <p><i>Нужен всегда</i></p> <p># — символ с пробелом указывает начало раздела</p> <p><i>Метод: для ограниченной волновой функции: HF, MP2, CI, B3LYP, ...</i>  <i>для неограниченной волновой функции добавляется буква U</i>  <i>(UHF, UMP2...)</i></p> <p><i>Тип базисного набора</i> (указывается после метода через косую линию): <i>STO-3G, 6-31G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G**, 6-31++G**, ...</i></p> <p><i>Вид расчета</i></p> <p><i>SP</i> — одноразовый (<i>Single Point</i>) расчет</p> <p><i>OPT</i> — оптимизация геометрии (<i>Optimization</i>)</p> <p><i>FREQ</i> — расчет частот (<i>Frequency</i>) и термодинамических функций</p> <p><i>IRC</i> — расчет пути реакции</p> <p>***</p>
Пустая строка

Окончание табл. 17.3

Наименование, содержание раздела и основные операторы с пояснениями
<i>Комментарии</i> Любая вспомогательная информация. Обычно поясняются состав и структура молекулы, метод, базис- ный набор и вид расчета
Пустая строка
<i>Спецификация системы</i> Параметры исходной атомно-молекулярной системы: <i>QM</i> — заряд системы в а.е. и через пробел мультиплетность. <i>Символ элемента первого атома: x-координата, y-координата,</i> <i>z-координата</i> в ангстремах, разделенные пробелами. <i>То же самое для второго атома.</i> ... <i>То же самое для последнего атома</i>
Пустая строка

Конкретные примеры и пояснения по содержанию входного файла для расчета различных характеристик атомных и молекулярных систем по программе *GAUSSIAN* приведены в гл. 18.

### 17.2.2. GAMESS

Аббревиатура *GAMESS* построена из первых букв ее полного названия: *General Atomic and Molecular Electronic Structure System*, говорящего о назначении ее как системы программ для расчета и анализа электронной структуры атомов и молекул. Начало формирования программы относится к 1977—1981 гг. на основе других, особенно *HONDO*, существовавших в то время квантово-химических программ. К настоящему времени она претерпела множество изменений и дополнений и включает части от многих других программ. По своим возможностям она несколько уступает программам *GAUSSIAN*. Опыт показывает, что часто, в том числе из-за разных способов контроля выполнения различных математических процедур, однотипные расчеты с помощью программы *GAMESS* выполняются быстрее, чем в случае *GAUSSIAN*. Существенным преимуществом программы *GAMESS* является ее бесплатное распространение.

Программа *GAMESS* позволяет выполнять следующее.

1. Рассчитывать в приближении самосогласованного поля молекулярные волновые функции методами: *RHF*, *UHF*, *ROHF*, *MC SCF*, *DFT* и др.

2. Рассчитывать поправки энергии электронной корреляции методами *CI* или *MP2*.

3. Аналитически рассчитывать градиенты энергии для всех функций *SCF*, а также с учетом *MP2* или *CI* поправок для систем с закрытыми электронными оболочками.

4. Оптимизировать геометрические параметры молекул, заданных в декартовых или внутренних координатах.

5. Определять седловые точки на поверхности потенциальной энергии и структуры переходных состояний реакций.

6. Рассчитывать матрицу гессиана, формы и частоты нормальных колебаний и интенсивности *ИК*-спектров.

7. Рассчитывать пути реакций.

8. Рассчитывать вероятности электронных переходов.

9. Оценивать спин-орбитальное расщепление волновых функций.

10. Определять молекулярные линейные поляризуемости и гиперполяризуемости первого и второго порядка.

11. Рассчитывать многие другие молекулярные свойства: дипольные, квадрупольные и октапольные моменты; электростатический потенциал; электрическое поле и его градиент; электронную и спиновую плотность; анализ заселенностей по Малликену и Лёвдину; проверять выполнение теоремы вириала и находить ее энергетические компоненты; и др.

12. Учитывать влияние растворителя на молекулу методами: эффективных фрагментных потенциалов (*Effective Fragment Potentials — EFP*), модели поляризованного континуума (*Polarizable Continuum Model — PCM*), самосогласованного реакционного поля (*Self-Consistent Reaction Field — SCRF*).

13. Проводить полуэмпирические квантово-химические расчеты методами *MNDO*, *AM1*, *PM3* в приближениях *RHF*, *UHF* или *ROHF*.

Версия программы под названием *PC GAMESS* сначала была разработана для работы в операционной системе *Windows*. Результатом постоянного совершенствования ее стало создание совершенно нового пакета программ *FIREFLY*, совместимого с представленным в табл. 17.4 порядком подготовки входного файла.

Необходимые сведения для подготовки входного файла программы *GAMESS* представлены в табл. 17.4.

Таблица 17.4

Содержание и команды минимального входного файла  
исходных данных программы GAMESS

Наименование, содержание раздела и основные операторы с пояснениями
<p><i>Вычислительные ресурсы</i></p> <p>Режимы использования системных компьютерных ресурсов объявляются командой <b>\$SYSTEM</b>, за которой после пробелов следуют команды режимов:</p> <p><b>TIMLIM</b> = число — выделенное для расчета время в минутах, по умолчанию = 600</p> <p><b>MWORDS</b> = число — выделенная оперативная память в единицах <math>10^6</math> слов, по умолчанию = 1</p> <p>***</p> <p><b>\$end</b> — указывает на окончание команд раздела</p>
<p><i>Режимы расчета</i></p> <p>Указывается метод расчета, тип базисного набора, вид расчета. Объявляются командой <b>\$CONTRL</b>, за которой после пробелов следуют команды режимов:</p> <p><b>SCFTYP</b> — вид волновой функции: =<b>RHF</b>, =<b>UHF</b>, ...</p> <p><b>MPLEVEL</b> — уровень теории возмущений Мёллера — Плессе: =0, =2</p> <p><b>RUNFTYP</b> — вид расчета:</p> <p>= <b>ENERGY</b> — одноразовый расчет</p> <p>= <b>OPTIMIZE</b> — оптимизация геометрии</p> <p>= <b>HESSIAN</b> — частоты колебаний и термодинамические функции</p> <p>= <b>SADPOINT</b> — переходное состояние</p> <p>***</p> <p><b>ICHARG</b> — заряд: = целое число, по умолчанию = 0</p> <p><b>MULT</b> — мультиплетность: = целое число, по умолчанию = 1</p> <p>***</p> <p>По умолчанию предусмотрено использование декартовых координат атомов, измеряемых в ангстремах</p> <p>***</p> <p><b>\$end</b></p>
<p><i>Базисный набор</i></p> <p>Выбор базисного набора объявляется командой: <b>\$BASIS</b>, за которой после пробелов следуют команды режимов:</p> <p><b>GBASIS</b> — базисные наборы гауссовых функций:</p> <p>= <b>STO</b> — наборы типа <b>STO-NG</b></p> <p>= <b>N31</b> — наборы типа <b>N-31</b></p> <p>= <b>N311</b> — наборы типа <b>N-311</b></p> <p>= <b>AM1</b> — используется полуэмпирический метод <b>AM1</b></p> <p>= <b>PM3</b> — используется полуэмпирический метод <b>PM3</b></p> <p>***</p> <p><b>NGAUSS</b> — количество гауссовых функций <b>N</b> при использовании предыдущей команды: = 2, 3, 4, 5, 6. Однако не все значения подходят для любого базисного набора.</p>

Наименование, содержание раздела и основные операторы с пояснениями
<p><i>NDFUNC</i> — количество поляризационных <i>d</i>-функций других, кроме H и He, атомов: = <i>целое число</i>, не более 3</p> <p><i>NFFUNC</i> — количество поляризационных <i>f</i>-функций атомов от Li до Cl: = 0 или 1</p> <p><i>NPFUNC</i> — количество поляризационных <i>p</i>-функций H и He атомов: = <i>целое число</i>, не более 3</p> <p>...</p> <p><i>\$end</i></p>
<p><i>Генерация начальных орбиталей</i></p> <p>Способ генерации начальных орбиталей объявляется командой <b><i>\$GUESS</i></b>, за которой после пробела следует команда:</p> <p><i>GUESS</i> — начальные орбитали:</p> <p>= <i>HUCKEL</i> — расширенным методом Хюккеля</p> <p>= <i>HCORE</i> — диагонализацией одноэлектронного гамильтониана</p> <p>...</p> <p><i>\$end</i></p>
<p><i>Спецификация геометрического строения системы</i></p> <p>Геометрические и другие параметры исходной атомно-молекулярной системы объявляются командой: <b><i>\$DATA</i></b>, после которой в отдельных строках записываются:</p> <p>Комментарии</p> <p><i>C1</i> — для произвольной системы, не принимая во внимание ее симметрию</p> <p><i>Символ</i> элемента или <i>имя</i> его атома (не более 10 символов) первого атома: <i>заряд ядра; x-координата; y-координата; z-координата</i> в ангстремах</p> <p><i>To же самое</i> для второго атома</p> <p>...</p> <p><i>To же самое</i> для последнего атома</p> <p><i>\$end</i></p> <p>...</p>

Конкретные примеры содержания входного файла для расчета различных характеристик атомных и молекулярных систем по программе *GAMESS* приведены в гл. 18.

### 17.2.3. HYPERCHEM

*HYPERCHEM* — коммерческая программа для задач молекулярного моделирования и квантово-химических расчетов. Бесплатно можно получить демонстрационную версию программы с ограниченным сроком использования. *HY-*

*PERCHEM* содержит программы молекулярного конструирования и визуализации входных и рассчитанных данных, эмпирический (метод молекулярной механики), полуэмпирические (*EHT*, *CNDO*, *INDO*, *ZINDO/1*, *ZINDO/S*, *MINDO/3*, *MNDO*, *MNDO/d*, *AM1*, *PM3* и др.) методы, метод *ab initio* с последующим учетом электронной корреляции в приближении *MP2*, метод *DFT* квантовой химии и другие расчетные методы.

Благодаря удобному и наглядному молекулярному моделированию и визуализации характеристик геометрического и электронного строения молекул *HYPERCHEM* является эффективным учебным средством при выполнении квантово-химических расчетов.

Порядок подготовки входного файла в данной программе проще и нагляднее, чем порядок аналогичной работы, рассмотренный выше. Все действия с программой выполняются в рабочем окне программы, в состав которого входят: строка имени, строка меню, иконки (пиктограммы) команд редактирования молекулярной структуры, иконки команд работы с файлом, рабочее пространство программы, статус-строка.

*Строка имени* располагается в самой верхней строке окна и используется для названия файла. Обычно в названии файла удобно указать имя или формулу молекулы и метод расчета. Расширение *hin* используется для входных файлов программы.

*Строка меню* находится ниже после строки имени и содержит меню программы. В него входят следующие разделы: **File** (работа с файлом), **Edit** (редактирование изображения), **Build** (построение молекулярной системы), **Select** (режимы выделения), **Display** (режимы изображения системы), **Databases** (базы данных), **Setup** (методы расчета), **Compute** (режимы расчета), **Cancel** (прерывание расчета), **Script** (инструкции для осуществления расчета), **Help** (помощь) и др.

*Иконки редактирования молекулярной структуры* располагаются в третьей строке сверху и предназначены для рисования, выделения, перемещения, вращения и изменения размеров изображения атомов и молекул. Здесь же располагаются *иконки работы с файлом*, которые позволяют читать и сохранять файлы, копировать и изменять структуры, печатать результаты и получать справку.

Основное поле окна занимает *рабочее пространство*, которое предназначено для изображения текущей молекулярной системы.



В нижней части окна располагается *статус-строка*. Она показывает различную информацию: число атомов в молекуле, характер расчета, энергию или градиент энергии системы при оптимизации ее геометрии, координаты атома, длину химической связи, значение валентного или двугранного угла в молекуле, заряд и др. При выборе режима работы в меню программы статус-строка показывает назначения данного режима и метод расчета.

Подготовка входных данных в программе *HYPERCHEM* начинается с рисования и редактирования молекулярных структур.

**Рисование и редактирование молекулярных структур.** Данный этап заключается в рисовании и удалении атомов, химических связей определенной кратности, выделении, перемещении, вращении групп атомов, изменении геометрических параметров и других параметров.

Чтобы нарисовать атом, необходимо открыть имеющуюся в программе таблицу химических элементов. Это можно сделать двумя способами: щелчком левой клавиши мыши (*л-щелчок*) выбрать *Default Element* в меню **Build** или дважды щелкнуть левой клавишей мыши на *иконке рисования*



В появившейся таблице химических элементов выбирают конкретный элемент периодической системы. При нажатии клавиши *Properties...*, размещенной в таблице элементов, появляется справка о физико-химических свойствах выбранного элемента. В таблице элементов можно также выбрать режим *Allow Arbitrary Valence*, позволяющий любому элементу иметь произвольную валентность, и *Explicit Hydrogens*, позволяющий строить модели без атомов водорода.

После закрытия таблицы элементов можно приступить к рисованию атома. Для этого л-щелчком инициируют иконку рисования, помещают курсор в рабочее поле и л-щелчком рисуют выбранный выше атом.

**Упражнение 17.1.** Откройте таблицу элементов (**Build**\*Default Element*) и выберите атом углерода. Закройте таблицу элементов. Щелкните иконку рисования, поместите курсор в центр рабочего поля, вновь произведите л-щелчок. Появляется маленький кружок, говорящий о наличии атома углерода. Поместите курсор несколько правее от имеющегося



изображения атома углерода и вновь осуществите л-щелчок. Появился второй атом углерода.

**Упражнение 17.2.** Воспользовавшись нарисованными в предыдущем упражнении атомами углерода, нарисуйте простую химическую связь (ХС) между ними. Для этого поместите курсор на изображение первого атома и нажмите левую клавишу мыши. Затем при нажатой левой клавише перемещайте (*л-тащите*) курсор ко второму атому углерода и после размещения курсора на втором атоме отпустите клавишу. В результате появляется линия, указывающая наличие ХС между двумя атомами углерода.

Часто при построении рисунков молекул нужно приводить изображения атомов водорода. При большом числе рисование их в структуре молекулы становится утомительным и может привести к субъективным ошибкам. Избежать этого позволяет режим автоматического рисования атомов водорода и его химических связей. Чтобы добиться этого, выполните следующее упражнение.

**Упражнение 17.3.** Щелкните команды меню **Build\Default Element** и проверьте отсутствие режима произвольной валентности элемента. В этом случае валентность атома углерода принимается равной 4. Теперь все ненасыщенные валентности двух атомов углерода, нарисованных в упражнении 17.2, можно заполнить атомами водорода выполнением команд: **Build\Add Hydrogens**. В результате получили молекулу этана. Выполнением команд **Build\Model Build** редактор молекулярных структур присваивает длинам связей и валентным углам молекулы стандартные значения, являющиеся экспериментальными значениями, усредненными для аналогичных связей и углов в подобных молекулах. Молекула этана построена.

**Создание и сохранение файла данных.** При расчетах свойств молекулярной системы часто возникает необходимость сохранить данные с целью их использования в дальнейшем или для получения несколько измененной копии системы. Поэтому целесообразно все входные или выходные данные **HYPERCHEM** о составе, порядке и характере химических связей и геометрических параметрах молекулы сохранять в виде входного файла. Все входные файлы имеют расширение *hin*, которое автоматически добавляется программой к имени файла, задаваемого пользователем, при сохранении файла.

Чтобы создать новый файл, необходимо: л-щелкнуть на меню **File** в строке меню; л-щелкнуть в открывшемся окне на строке с названием *Save As*; в открывшемся новом окне — окне сохранения выберите папку (каталог) для хранения файла, укажите имя файла и л-щелкните клавишу *Сохранить*. При записи имени файла рекомендуется в имени указывать наиболее характерные признаки файла. Например, для хранения файла с результатами расчета молекулы хлорметана методом *MNDO* можно указать имя: *хлорметанMNDO*.

**Упражнение 17.4.** Создайте файл для сохранения данных молекулы этана. Для этого последовательно л-щелкните: **File**\*Save As*. В открывшемся окне сохранения найдите каталог и имя папки, отведенных для сохранения ваших результатов. В окне имени файла наберите *этан* и л-щелкните клавишу *Сохранить*.

**Изменение вида атомов и химических связей.** Различный уровень наглядности изображения достигается последовательными л-щелчками в меню **Display**, подменю *Rendering* выбором одного из режимов: *Sticks, Balls, Balls and Cylinders, Overlapping Spheres* и др.

**Упражнение 17.5.** Получите другое наглядное изображение молекулы этана. Щелкните последовательно **Display**\*Rendering*\*Balls and Cylinders*\*Ok*. Получилось изображение системы в виде сфер, соединенных стержнями (шарикостержневая модель). Если изображение слишком большое и не умещается в рабочем поле или слишком маленькое, то его можно привести к подходящим размерам с помощью щелчка на *иконке размерности*



После л-щелчка на данной иконке переведите курсор в рабочее поле и тащите его по диагонали рабочего поля в нужном для наилучшего изображения направлении.

Щелчок на клавише клавиатуры «пробел» автоматически располагает молекулярную систему подходящего размера в центре экрана.

**Выделение и отмена выделения атомов и химических связей.** Чтобы выделить атом, необходимо: выбрать меню **Select**; в открывшемся подменю выбрать режим *Atoms* (после л-щелчка в выбранной строке появляется метка); произвести л-щелчок на *иконке выделения*:



и поместить курсор в рабочее поле на выделяемый атом; щелкнуть на данном атоме. Появляется иная заливка изображения выделенного атома.

**Упражнение 17.6.** В структуре молекулы этана выделить один из атомов углерода. Для этого последовательно л-щелкните: **Select\Atoms**, наведите курсор на выделяемый атом углерода и еще раз л-щелкните.

Чтобы выделить ХС, необходимо л-щелкнуть на ее изображении посередине между двумя атомами. При этом выделяются и сами атомы, образующие ХС.

**Упражнение 17.7.** В полученной структуре этана выделите ХС между атомами углерода. Для этого л-щелкните в центре ХС между атомами.

Для отмены выделения конкретного атома или ХС необходимо щелкнуть правой клавишей мыши на выделенном атоме или посередине между атомами ХС. Чтобы отменить все выделенные атомы и связи, необходимо осуществить щелчок правой клавишей мыши (*пр-щелчок*) в пустой области рабочего пространства.

**Упражнение 17.8.** В полученной структуре отмените выделение ХС и атомов. Для этого пр-щелкните, поместив курсор в пустую область рабочего пространства.

Для выделения групп атомов используется *иконка выделения с квадратом*



Для этого проверьте, чтобы в меню **Select** не был включен режим *Select Sphere*. Если он включен, то л-щелкните на строке *Select Sphere* — режим будет отменен. Затем поместите курсор слева внизу от выделяемой группы атомов, нажмите одновременно левую и правую клавиши мыши и перемещайте (*лпр-тащите*) курсор вправо и вверх так, чтобы появившийся прямоугольник вмещал все атомы, подлежащие выделению. Отпустите клавиши. Будут выделены сразу несколько атомов.

**Упражнение 17.9.** В полученной структуре этана выделите сразу одну из метильных групп. Затем отмените выделение атомов.

Выделить несколько атомов можно и другим методом, этот метод применяется для выделения нескольких групп атомов. Для этого в меню **Select** л-щелчком выбирают режим *Multiple Selections*. Когда такой режим включен, все вновь выделенные атомы добавляются к ранее выделенным.

Чтобы выделить сразу все атомы, в рабочей области необходимо л-щелкнуть в пустой области рабочего пространства.

**Удаление атомов и химических связей.** Чтобы удалить один атом или одну ХС, необходимо: л-щелкнуть на иконке рисования; пр-щелкнуть на удаляемом атоме или посередине удаляемой ХС — атом или оба атома данной ХС исчезнут.

Для удаления одновременно нескольких атомов и ХС необходимо: л-щелкнуть на иконке выделения; лпр-тащить курсор в рабочем пространстве так, чтобы захватить в прямоугольник выделения группу удаляемых атомов и ХС; выбрать в меню **Edit** режим *Clear* и на запрос об удалении выделенного фрагмента ответить *Yes*.

**Копирование атомов.** Для копирования атомов в буфер необходимо: л-щелкнуть на иконке выделения; л-щелкнуть на связи или на конкретном атоме; в меню **Edit** выбрать режим *Copy*; после этого выделенный атом или ХС скопируются в буфер.

Для копирования атомов из буфера в рабочее пространство необходимо в меню **Edit** выбрать *Paste*. Копия атома появится в рабочем пространстве.

**Очистка рабочего пространства.** Для очистки рабочего пространства необходимо выбрать режим *New* в меню **File**. В окне появится вопрос о необходимости сохранения содержимого рабочего поля, если сохранять не нужно, то выбрать *No*, иначе — *Yes* и указать каталог и название сохраняемого файла.

**Рисование молекулярных структур.** При создании молекулярных структур часто сначала рисуют структуру в плоскости, а затем ее преобразуют к виду в трехмерном пространстве. Для создания двухмерной структуры необходимо: дважды щелкнуть на иконке рисования; появится таблица химических элементов; включить режим *Allow Arbitrary Valence*. В результате можно будет создавать структуры, невзирая на допустимые валентности элементов. Если включить также режим *Explicit Hydrogens*, то молекулярные структуры будут рисоваться без автоматического добавления атомов водорода. Затем нужно выбрать химический элемент и закрыть (или сдвинуть в угол рабочего

пространства) таблицу элементов; нарисовать атомы, химические связи.

Для преобразования двухмерного изображения молекулы в трехмерное убедитесь, что в меню **Build** не включен режим *Explicit Hydrogens*; выберите там же режим *Model Build*. Затем включите режим *Add Hydrogens*. Молекулярная система преобразуется в трехмерную и автоматически добавятся атомы водорода. Если атомы водорода не изображаются, то необходимо выбрать режим *Show Hydrogens* в меню **Display**.

**Упражнение 17.10.** Очистите рабочее пространство, выполнив команды **File** \ *New* \ *No*. Создайте трехмерную модель молекулы этана иным образом. Для этого нарисуйте атомы углерода и вокруг них нарисуйте шесть атомов водорода. Нарисуйте все химические связи этана и л-щелкните **Build** \ *Model Build*.

**Изменение кратности химической связи.** Можно изменить кратность  $XC$ , прежде чем использовать опцию **Model Build**. Для увеличения ее л-щелкните по середине связи. Кратность  $XC$  возрастет на 1. Для уменьшения кратности  $XC$  щелкните по середине связи — кратность уменьшится на 1.

Для рисования сопряженных связей и связей ароматического кольца необходимо дважды щелкнуть на данной связи или любой связи кольца.

**Упражнение 17.11.** Постройте молекулярную структуру бензола: очистите рабочее пространство, нарисуйте шесть атомов углерода по вершинам шестиугольника; нарисуйте простые химические связи между атомами углерода кольца; для рисования признака ароматического характера кольца включите режим **Display** \ *Show Aromatic Rings as Circles*; дважды щелкните по любой связи кольца; выполните команды **Build** \ *Model Build* и **Build** \ *Add Hydrogens*. Появившееся кольцо внутри шестиугольника из атомов углерода по характеру связи между ними указывает на ароматический характер бензола.

**Указание символов и других параметров химических элементов.** Для упрощения процесса редактирования атомов их помечают символами элементов. Для этого необходимо убедиться, что в меню **Display** и подменю *Rendering* включен режим *Sticks*. Если включены другие режимы, то символов атомов не будет видно. Затем необходимо выбрать *Labels* в меню **Display**; в появившемся диалоговом окне *Atoms* л-щелкнуть *Symbol*; л-щелкнуть *Ok*. Все атомы будут обозначены символами соответствующих химических элементов.

Аналогично можно получить другие характеристики атома в составе структуры, перечень которых объявляется после команды **Display\Labels**.

Для отмены изображения символов или других характеристик атомов необходимо выполнить следующие команды: **Display\Labels\None\Ok**. Все символы или другие характеристики атомов исчезнут.

**Перемещение изображений атомов и молекул в плоскости экрана.** Плоскость экрана дисплея интерпретируется программой как плоскость  $xy$  декартовой системы координат. Поэтому перемещение в плоскости экрана эквивалентно изменению  $x$  и  $y$  координат каждого атома. Наиболее просто осуществить перемещения атомов или молекулярных систем с помощью активизации *иконки перемещения*



Для осуществления перемещения всего рисунка на рабочем поле необходимо: л-щелкнуть на иконке перемещения; поместить курсор в рабочее поле и затем л-тащить курсор вместе с рисунком в нужном направлении. Для перемещения отдельных атомов или молекулярных систем из множества атомов и систем, изображенных в рабочем пространстве, предварительно перемещаемые атомы следует выделить, а затем пр-тащить курсор.

**Вращение групп атомов и молекулярных систем.** Режим вращения системы вокруг оси  $x$  или оси  $y$ , расположенных в плоскости рабочего пространства, активизируют л-щелчком на *иконке вращения*



Затем для вращения всего рисунка на рабочем пространстве вокруг оси  $y$  необходимо л-тащить курсор в рабочем пространстве горизонтально; для вращения вокруг оси  $x$  необходимо л-тащить курсор в рабочем пространстве вертикально. Для вращения системы вокруг осей  $x$  и  $y$  одновременно необходимо л-тащить курсор по диагонали рабочего пространства.

Для вращения отдельных групп молекулярной системы необходимо: выделить все атомы вращаемой группы атомов; инициировать режим вращения; пр-тащить курсор в нужном направлении.



Поворот молекулярной системы вокруг оси  $z$ , располагающейся перпендикулярно плоскости рабочего пространства, осуществляется с помощью *иконки поворота*



**Упражнение 17.12.** В полученной структуре молекулы этана заместите один из атомов водорода атомом брома. Для этого необходимо: выбрать бром в качестве химического элемента для рисования **Build\Default Element\Br**, навести курсор на один из атомов водорода молекулы этана и л-щелкнуть; выполнить команду **Build\Model Build**. Появилась молекула бромэтана.

Иницируйте иконку вращения, поместите курсор в левом нижнем углу рабочего пространства и л-тащите его слева направо, а затем снизу вверх. Одновременно наблюдайте вращение молекулы этана.

Выделите все атомы метильной группы молекулы бромэтана. Для этого проверьте, чтобы в меню **Select** были включены режимы: *Atoms* и *Multiple Selections*. Затем, иницировав иконку выделения, л-щелкните на атомах водорода и углерода метильной группы. Л-щелкните также на другом атоме углерода. Иницировав иконку вращения, л-тащите курсор так, чтобы связь С—С расположилась перпендикулярно плоскости рабочего пространства. Теперь иницируйте иконку поворота вокруг оси  $z$ . Нажав правую клавишу мыши, тащите курсор в рабочем пространстве и наблюдайте поворот метильной группы вокруг связи С—С.

**Выбор метода расчета и установка его режимов.** Список методов расчета, предоставляемых программой **HYPER-CHEM**, можно увидеть после л-щелчка на меню **Setup**. Это метод молекулярной механики, полуэмпирические квантово-химические методы, неэмпирический метод Хартри — Фока — Роотхана и метод теории функционала плотности.

**1. Метод молекулярной механики.** Переход в режим использования метода осуществляется л-щелчком на меню **Setup** и последующим л-щелчком в открывшемся окне на строке *Molecular Mechanics...* В результате открывается новое диалоговое окно *Molecular Mechanics Force Field*, предоставляющее возможность выбора конкретных методов ММ (по видам силовых полей) посредством л-щелчков на аббревиатурах методов: *MM+*, *AMBER*, *BIO+[CHARMM]*, *OPLS*. Щелчок левой клавишей мыши на клавише *Options*

данного окна позволяет установить следующие режимы расчета силового поля: способ расчета электростатических взаимодействий — раздел *Electrostatics* и способ учета межмолекулярных взаимодействий — раздел *Cutoffs*.

Электростатические взаимодействия могут рассчитываться с использованием диполь-дипольных взаимодействий (режим *Bond dipoles*) или взаимодействия эффективных атомных зарядов (режим *Atomic charges*). Дипольные моменты связей берутся из файла свойств *MM+*. Эффективные атомные заряды находят в результате квантово-химического расчета или их значения вводят с использованием клавиатуры компьютера. В последнем случае необходимо выделить конкретный атом, затем в меню **Build** выбрать режим *Set Charge* и в открывшемся диалоговом окне указать знак и значение заряда, л-щелкнуть клавишу *OK*.

Режимы раздела *Cutoffs* (*Отсечь*) определяют границы системы, учитываемые при расчете межмолекулярных взаимодействий. Они необходимы для исключения взаимодействий выбранной системы с другими. В режиме *None* (*Нисколько*) никакая часть системы не отбрасывается и рассчитываются все межмолекулярные взаимодействия. По умолчанию рассматриваются системы в вакууме. В режиме *Switched* (*Выключение*) по мере перехода от внутренней сферы к внешней сфере межмолекулярные взаимодействия плавно уменьшаются до нуля. Если молекулярная система находится в периодически повторяющемся поле, то программа сама выбирает *Switched* и устанавливает радиусы внешней и внутренней сфер. В режиме *Shifted* (*Смещение*) ко всем межмолекулярным расстояниям от нуля до внешнего радиуса применяется сглаживающая функция, постепенно сводя энергии межмолекулярных взаимодействий к нулю. Режим *Outer radius* (*Внешний радиус*) используется для указания минимального расстояния, на котором межмолекулярные взаимодействия равны нулю. Внешний радиус должен быть, по крайней мере, на 4 Å больше внутреннего. При периодических граничных условиях его значение — половина самого маленького размера периодического поля. Режим *Inner radius* (*Внутренний радиус*) назначает максимальное межатомное расстояние, когда полным образом учитываются межмолекулярные взаимодействия. При периодических граничных условиях значение внутреннего радиуса на 4 Å меньше, чем половина самого маленького размера периодического поля или, в крайнем случае равно нулю.



*MM+* — наиболее общий вид силового поля, разработанный преимущественно для органических молекул и добавленный рядом параметров универсального силового поля. Данный метод учитывает межмолекулярные взаимодействия, рассматривает сольватацию, ассоциацию и молекулярную динамику соединений. *AMBER* — силовое поле, разработанное для белков и нуклеиновых кислот. *BIO+[CHARMM]* — силовое поле только для белков. *OPLS* — силовое поле, подобное *AMBER*, но оно более точно вычисляет межмолекулярные взаимодействия.

Если для расчетов выбирается один из режимов *AMBER*, *BIO+[CHARMM]* или *OPLS*, то в том же диалоговом окне, где осуществляется выбор, л-щелчком на клавише *Options* можно открыть новое диалоговое окно — *Force Field*. Оно позволяет установить следующие режимы расчета. В разделе *Dielectric (Epsilon)* выбирается характер изменения диэлектрической постоянной ( $\epsilon$ ). Если указывается режим *Constant*, то подразумевается использование постоянного значения  $\epsilon$ . Силовые поля *MM+* и обычно *OPLS* используются только в этом режиме. В режиме *Distance dependent* значение  $\epsilon$  устанавливается пропорционально силам межатомного отталкивания. Этот режим моделирует влияние растворителя в смеси растворителей. Этот режим обычно используется в *AMBER* и *BIO+[CHARMM]*. Установка масштабного множителя *Scale Factor* позволяет модифицировать значение диэлектрической постоянной. Этот множитель должен быть  $\geq 1,0$ . По умолчанию принимается значение 1,0, приемлемое для большинства систем. Установки 1–4 *Scale Factors* позволяют изменять взаимодействия между атомами, отделенными тремя связями. Энергия взаимодействия умножается на введенный коэффициент. Этот режим не применим для силового поля *MM+*.

2. *Полуэмпирические квантово-химические методы*. Меню доступных полуэмпирических квантово-химических методов расчета открывается при осуществлении команд: **Setup** \ *Semi-empirical...* Выберем, например, метод *PM3*. Нажав на клавишу *Option*, получаем окно установки режимов расчета: общего заряда (*Total charge*), мультиплетности (*Spin multiplicity*) атомно-молекулярной системы, выбора ограниченной (*RHF*) или неограниченной (*UHF*) волновой функции, основного (*Lowest*) или первого возбужденного (*Next Lowest*) электронного состояния, точности самосогласования (*Convergence limit*), предельного количества итераций (*Iteration*

*limit*), использования процедуры ускорения сходимости (*Accelerate convergence*) и других режимов. Закрыв клавишами *Ok* все окна, завершают выбор метода и режимов расчета.

3. *Неэмпирический метод Хартри — Фока*. Неэмпирические квантово-химические расчеты методом Хартри — Фока можно выполнить, если перейти к выбору программ *ab initio* с помощью команд: **Setup**\Ab Initio...

Затем в открывшемся окне нужно выбрать базисный набор (*Basis Set*), обычные режимы (*Options...*). Более детальные режимы вычислений (*Advanced Options...*) и дополнительные базисные функции (*Extra Basis Functions...*) используют по мере необходимости при более тщательных квантово-химических расчетах.

4. *Метод теории функционала плотности*. Расчеты методом функционала плотности (*DFT*) назначаются командами: **Setup**\Density Functional... Кроме установок: *Basis Set Options...* *Advanced Options...* *Extra Basis Functions...*, использовавшихся в методе Хартри — Фока, имеются: *Grid...* и *Exchange Correlation...* Режим численного интегрирования (*Grid...*) обычно выбирается по умолчанию стандартным, а выбор обменно-корреляционных функционалов (*Exchange Correlation...*) должен быть осуществлен обязательно. После л-щелчка на клавише *Exchange Correlation...* открывается окно с перечнем обменных, корреляционных и гибридных функционалов. Нужные функционалы выбираются в зависимости от типа рассчитываемой молекулярной системы и изучаемого свойства.

**Выбор типа квантово-химического расчета.** Если молекулярная система создана, выбран метод расчета и установлены его режимы, то выбор типа расчета осуществляется с помощью л-щелчка на меню **Compute** основного окна программы. При этом открывается окно с указанием возможных типов расчета. Обычно вначале проводят оптимизацию геометрии молекулярной системы. Для этого выбирают способ расчета *Geometry Optimization...* При этом открывается окно, позволяющее выбрать: методы оптимизации геометрии, точность оптимизации, предельное количество циклов итерации и периодичность вывода на экран монитора измененной геометрии молекулярной системы.

Затем при оптимальной геометрии молекулярной системы выполняют одноразовый расчет (**Compute**\Single Point) многих характеристик электронного строения молекулярной системы. Эти характеристики затем можно непосредственно считывать в статус-строке рабочего окна или с по-

мощью других способов расчета, предоставляемых в окне, открываемом в меню **Compute: Properties...**, **Orbitals...** и др.

В результате расчета атомно-молекулярной системы методом *ММ* в статус-строке рабочего окна приводится энергия напряжения молекулы, полуэмпирическими квантово-химическими методами — энергия связывания, а методами Хартри — Фока и функционала плотности — полная энергия.

**Упражнение 17.13.** Осуществите оптимизацию геометрии полученной структуры молекулы этана методом молекулярной механики. Выпишите рассчитанные значения длины связи С—С, валентных углов Н—С—Н, Н—С—С и торсионного угла Н—С—С—Н.

Для этого сначала откройте файл с созданной ранее структурой этана либо вновь создайте ее. Установите метод и режимы расчета: **Setup\Molecular Mechanics...\MM+\Options\Bond dipoles\Ok\Ok**. Выберите способ расчета: **Compute\Geometry Optimization...** Программа начинает расчет и обращается с запросами, на которые следует отвечать *Ok*. Во время оптимизации геометрии молекулы на экране дисплея показывается изменение геометрических параметров молекулы в процессе поиска структуры с наименьшей энергией. В статус-строке окна показываются энергетические параметры расчета. По окончании оптимизации геометрии в статус-строке появляется сообщение *Yes*. Для считывания значений геометрических параметров молекулы следует выбрать режим многократного выделения. Затем следует обозначить рассматриваемую химическую связь (указав два атома связи) и прочитать в статус-строке значение длины связи. Отмените выделение. Значение валентного угла конкретного атома теперь можно получить, выделив три атома: рассматриваемый (центральный) и два химически связанных с ним (периферийные) атома. Сначала выделяется один из периферийных атомов, затем — центральный и наконец второй периферийный атом. После выделения атомов значение валентного угла центрального атома появляется в статус-строке. Вновь отмените выделение. Для получения значения торсионного угла нужно выделить уже четыре атома двугранного угла так, чтобы в середине находились два атома центральной химической связи этого угла.

**HYPERCHEM** позволяет рассчитывать ряд молекулярных свойств, полный перечень которых открывается в окне меню **Compute**. Как мы уже видели, многие характеристики

геометрической структуры можно получить после выполнения квантово-химического расчета с помощью выделения атомов, химических связей и последующего считывания соответствующих длин связей, валентных и двугранных углов в статус-строке. Отдельные характеристики электронного строения можно получить с помощью команд: **Display**\Labels... а также **Compute**\Properties... и **Compute**\Orbitals...

Также характеристики электронного строения можно получить в специальном файле с расширением *log*. Для этого обычно сначала проводят расчет молекулярной системы в режиме оптимизации геометрии. Затем выполняют команды: **File**\Start Log... В открывшемся окне указывают папку, имя файла, а также уровень вывода информации для метода молекулярной механики и методов квантовой химии — введите цифру 3 в обоих случаях. Щелкните *Ok*, а затем **Computer**\Single Point. Результаты расчета будут записаны в указанный вами файл с расширением *log*. Отмените режим записи данных, указав: **File**\Stop Log... Полученные данные можно прочитать с помощью любого текстового редактора.

Некоторые другие приемы работы с данной программой кратко изложены в гл. 18.

#### 17.2.4. PRIRODA

**PRIRODA** (ПРИРОДА) — современная некоммерческая система квантово-химических программ, написанная на языке Си, позволяет исследовать сложные молекулярные системы методом функционала плотности, методами многочастичной теории возмущений *MP2*, *MP3* и *MP4*, а также методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений (*CCSD*). Программа позволяет оптимизировать геометрические параметры устойчивых и переходных состояний, рассчитывать путь реакции, анализировать колебательный спектр в гармоническом приближении с вычислением частот и интенсивностей, рассчитывать электронное распределение, тензоры магнитного экранирования ядер и др. Расчеты методом функционала плотности энергии и ее первых и вторых производных выполняются с использованием специального приближенного разложения электронной плотности по вспомогательному базису. Это вместе со специально разработанными базисными

наборами, оригинальными алгоритмами вычисления многоцентровых интегралов кулоновского типа позволяет достичь существенного ускорения расчетов.

Входной файл программы удобно создавать с помощью программы-редактора и просмотра файлов заданий и молекулярных структур *QCC*. Создание входного файла, просмотр входного и выходного файлов, создание и редактирование молекулярной структуры выполняются в рабочем окне программы. Данное окно состоит из двух частей: левой (для создания входного файла) и правой (для просмотра выходного файла программы *PRIRODA*).

Вверху левой части окна *располагается основное меню команд создания, редактирования и просмотра входного файла для программы PRIRODA: System/Control, Molecule, Optimize, SCF/Grid, Hessian, Preview.*

При выборе *System/Control* открывается окно со следующими меню.

*Меню для установки режимов работы системы System/Settings:* — *Memory (MB)* — количество используемой системной памяти (в мегабайтах); *Disk Space (GB)* — количество используемого дискового пространства (в гигабайтах) и др.

— *Меню задач Task Control: Gradient* — расчет электронной энергии структуры и ее первых производных по декартовым координатам; *Optimize* — оптимизация геометрии структуры; *Hessian* — расчет матрицы вторых производных энергии по декартовым координатам; *Optimize + Hessian* — совмещение задач *Optimize* и *Hessian*; *Irc* — расчет внутренней координаты реакции; *Scan* — сканирование ППЭ выбранному геометрическому по параметру и др.

— *Меню базисных наборов Basis.* В данном меню указывают путь и имя файла, содержащего атомные базисные наборы. Например, всеэлектронным базисным набором для химических элементов от H до Xe является трехэкспоненциальный набор 3z, обычно находящийся в том же каталоге, что и основная программа. Выбор базисного набора начинается л-щелчком по клавише *Locate*.

— *Меню методов расчета Theory: HF* — метод Хартри — Фока; *DFT* — метод функционала плотности; *MP2* — метод многочастичной теории возмущений второго порядка и др.

— *Меню типа выводимой информации Print.* С его помощью указывают типы приводимых в выходном файле рассчитанных величин: *+ bonds* — характеристик связи;

+ *distances* — межатомные расстояния; + *charges* — заряды и спиновые плотности атомов и др. Выбор нужных величин начинается с л-щелчка по клавише *Option*.

*Упражнение 17.14.* Заполните окно **System/Control** следующими установками режимов: *Memory (MB)* [128], *Disk Space (GB)* [1], *Task* [Optimize+Hessian], *Basis* [3z], *Theory* [DFT], *Print* [+bonds+distances+charges.]

При выборе в основном меню команды **Molecule** открывается окно установок параметров рассчитываемой молекулярной системы с клавишами: *Charge* — суммарный заряд молекулярной системы; *Multiplicity* — мультиплетность состояния системы; *Coordinates* — таблица декартовых координат молекулярной системы; *Edit Struct* — переход к созданию или редактированию молекулярной структуры и др.

*Упражнение 17.15.* Заполните окно **Molecule** следующими установками параметров молекулы воды: *Charge* [0]; *Multiplicity* [1]. Перейдите к созданию предварительной структуры молекулы воды командой *Edit Struct*. В результате открывается окно редактора структур. В верхней части окна находится меню команд: работы с файлом; редактирования; выделения; инструментов. В левой части представлены иконки редактора, инициируемые л-щелчком. Наиболее важные из них:



(*Selection*) — выделения, позволяет некоторым другим иконкам действовать только на выделенную группу атомов



(*Clear Selection*) — отмена выделения



(*Draw Atoms*) — создания атомов



(*Make Bond*) — создания связи между выделенными атомами



(*Break Bond*) — разрыв связи между выделенными атомами





(*Delete Selection*) — удаления выделенного элемента структуры



(*Add Hydrogens*) — добавления атомов водорода



(*Remove Hydrogens*) — исключение атомов водорода



(*Rotation*) — вращения структуры



(*Translation*) — перемещения структуры



(*Center View*) — центрирования структуры



(*Save and Exit*) — сохранения параметров структуры и выход из редактора

Иницилируйте иконку создания атомов и л-щелчком в центральной части рабочего поля получите изображение атома. Удерживая курсор на изображении атома, щелчком откройте вспомогательное меню и выберите команду изменения типа химического элемента (*Change Element*). Укажите л-щелчком кислород (*Oxygen*), изображение атома приобретает установленный для кислорода цвет. Теперь с помощью иконки добавления атомов водорода (*Add Hydrogens*) получите предварительную структуру молекулы воды. Поместите созданную структуру в центр рабочего поля (иконка *Center View*) и, наконец, с помощью иконки *Save and Exit* сохраните параметры созданной структуры и закройте редактор структур.

Вновь появляется окно **Molecule**, где в первом столбце таблицы параметров созданной структуры указаны заряды ядер ее атомов, а в последующих трех столбцах — их декартовы координаты в Å.

При выборе в основном меню команды **Optimize** в открывшемся окне необходимо выбрать режимы оптимизации геометрической структуры молекулы. В меню *Optimization*

*Settings* можно установить следующие режимы: *Saddle* — включение (1)/выключение (0) поиска седловой точки (переходного состояния); *Follow* — номер нормального колебания, используемого в качестве координаты реакции при оптимизации седловой точки; *Cartesian* — включение (1)/выключение (0) оптимизации геометрии в декартовых координатах, вместо внутренних; *Tolerance* — значение градиента энергии для завершения оптимизации геометрии; *Trust* — максимальное значение изменения геометрических параметров на каждом шаге; *Steps* — максимальное количество шагов оптимизации геометрии.

*Упражнение 17.16.* Установите следующие режимы оптимизации геометрической структуры молекулы: *Saddle* [0]; *Cartesian* [0]; *Tolerance* [1e-5]; *Trust* [0.1]; *Steps* [100].

Команда **SCF/Grid** основного меню позволяет установить режимы расчета квантово-химических интегралов и выполнения процедуры самосогласованного поля *SCF*. В открывшемся окне нужно выбрать: *Functional* — тип обменно-корреляционного функционала для метода *DFT*; *Convergence* — точность сходимости процедуры *SCF*; *Procedure* — процедуру сходимости *SCF*; *Accuracy* — точность численного интегрирования.

*Упражнение 17.17.* Установите следующие режимы в меню **SCF/Grid**: *Functional* [PBE]; *Convergence* [1e-6]; *Procedure* [NR]; *Accuracy* [1e-8].

При выборе в основном меню команды **Hessian** в открывшемся окне для задач *Hessian* или *Optimize + Hessian* необходимо указать число симметрии молекулы *Sigma* и температуру *Temperature*, если требуется рассчитать параметры колебательного спектра и термодинамические функции состояния вещества (см. параграф 18.7).

*Упражнение 17.18.* Установите следующие режимы в меню **Hessian** для расчета частот, форм нормальных колебаний и термодинамических функций молекулы воды при температуре 298,15 К: *Sigma* [2]; *Temperature* [298,15].

Команда **Preview** основного меню позволяет осуществить предварительный просмотр входного файла, созданного программой на основании установок во всех предыдущих его командах. При выборе в открывшемся меню команды *Save* данный файл сохраняется в нужном каталоге под выбранным именем.

*Упражнение 17.19.* Откройте окно команды **Preview**. Просмотрите основные операторы входного файла для рас-



чета молекулы воды. Они могут выглядеть, например, следующим образом:

```
$system memory=128 disk=1 $end
$control
  task=optimize+hessian
  basis=3z.bas
  print=+bonds+distances+charges
$end
$optimize
  tolerance=1e-5 trust=0.1 steps=100
$end
$scf func=PBE conv=1e-6 proc=NR $end
$grid accur=1e-8 $end
$molecule
  cartesian
    8 -1.56250000 0.00000000 0.00000000
    1 -1.43329787 -0.31228399 0.93052965
    1 -1.46364057 0.98445225 -0.03435759
$end
$thermo
  sigma= 2
  temperature= 298.15
```

Проверьте еще раз правильность выбранных установок для каждого из операторов, часть имени которого совпадает с ранее перечисленными командами. Наконец, сохраните входной файл под именем H2O\_PBE\_3z, выполнив команду *Save*.

**Упражнение 17.20.** Создайте управляющий файл программы *PRIRODA* для расчета молекулы воды, например следующего вида: p202-2.exe H2O\_PBE\_3z.in>H2O\_PBE\_3z.out и сохраните его под именем H2O\_PBE\_3z.bat. Здесь выполняемый модуль программы *PRIRODA* имеет имя p202-2. Проведите расчет молекулы воды выполнением полученного файла. Результаты расчета будут находиться в файле H2O\_PBE\_3z.out.

Результаты расчета можно увидеть и в правой части основного окна программы *QCC*, где располагаются *рабочее поле и команды для просмотра выходного файла программы PRIRODA*. Работу в данной части окна начинают с открытия выходного файла командой *Open*. Далее выполняют необходимые команды для вывода изображения, геометрических параметров, полной энергии, частот и форм нормальных колебаний и других характеристик молекулы.

### 17.3. Схема и номенклатура квантово-химического расчета

Квантово-химически рассчитываемые геометрические параметры молекулярных структур в целом оказываются менее чувствительными к выбору базисного набора и способу учета электронной корреляции, чем их энергетические характеристики. Поэтому для снижения стоимости расчет обычно выполняют в два этапа. Сначала на более низком уровне базисного набора и учета электронной корреляции осуществляют поиск оптимальной геометрической структуры молекулы. Затем используют более широкий и гибкий БН при более высоком уровне расчета энергии электронной корреляции для нахождения энергетических характеристик молекулы. Такая схема расчетов указывается в следующей линейной записи, разделенной двумя наклонными чертами:

*уровень расчета энергии // уровень расчета геометрических параметров.*

Каждый уровень расчета, в свою очередь, обозначают указанием метода расчета (*RHF*, *UHF*, *MP2*, *UMP2*, *MP3*, ..., *B3LYP*, *UB3LYP*, ..., *PM3*, ...) и, кроме полуэмпирических методов, после одной наклонной черты, — типа базисного набора (*STO-3G*, *6-31G\*\**, ...). Отметим, что метод функционала плотности (*DFT*) указывается с помощью вида используемого обменно-корреляционного функционала.

Например, *RHF/6-31G\*\*//RHF/STO-3G* или *UB3LYP/6-31++G\*\*//RHF/6-31G*. Первая запись обозначает, что расчет геометрических параметров молекулярной системы осуществлен ограниченным методом Хартри — Фока (*RHF*) с использованием минимального базисного набора *STO-3G*. Расчет энергии выполнен тем же методом в валентно-расщепленном базисном наборе с поляризационной функцией *6-31G\*\**. Вторая запись говорит, что расчет геометрических параметров выполнен методом *RHF* в базисном наборе *6-31G*. Энергия найдена неограниченным методом функционала плотности с гибридным функционалом (*UB3LYP*) в валентно-расщепленном базисном наборе *6-31G*, дополненном диффузной и поляризационной функциями, как на атомах водорода, так и на не водородных атомах.

## Глава 18

# РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ АТОМОВ, МОЛЕКУЛ И ИХ ОБЪЕДИНЕНИЙ

Познавательная деятельность в любой науке представляет собой неразрывное единство эмпирического и теоретического познания. Поэтому практические аспекты прикладной квантовой химии легче и нагляднее продемонстрировать на конкретных примерах, изученных экспериментально и относительно легко поддающихся квантово-химическому расчету. При этом движение от простого к сложному в нашем случае выражается в постепенном переходе от изолированных атомов к межмолекулярным взаимодействиям и реакционной способности молекул.

### 18.1. Атомы и ионы

Атомы и ионы химических элементов малых периодов периодической системы относятся к наиболее простым и изученным объектам квантовой химии. Ряд численных характеристик электронного строения атомов и ионов достаточно подробно для целей настоящего практикума представлен и обсужден в монографии Фудзинаги, а также в книгах других авторов.

#### 18.1.1. Типы связи электронов в атомах

Для характеристики электронного состояния атома используют значение *полного момента количества движения* всех электронов атома. Он определяется спинowymi и орбитальными моментами всех электронов. Опыт показывает, что в легких и средних по массе атомах орбитальные моменты отдельных электронов складываются в суммарный орби-

тальный момент атома  $L$ , а спиновые моменты — в суммарный спиновый момент  $S$ :

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + \dots$$

$$S = s_1 + s_2 + s_3 + \dots$$

Полный момент  $J$  является суммой  $L$  и  $S$ :

$$J = L + S.$$

Моментам  $L$ ,  $S$  и  $J$  соответствуют квантовые числа  $L$ ,  $S$  и  $J$ . При четном числе электронов в атоме квантовые числа  $S$  и  $J$  являются целыми числами, а при нечетном числе электронов — полуцелыми числами.

Полное орбитальное квантовое число  $L$  многоэлектронного атома определяется через значения орбитальных квантовых чисел отдельных электронов и может принимать только целые положительные значения и значение, равное нулю. Закрытые подоболочки имеют  $L = 0$ . Поэтому для вычисления  $L$  электронной системы следует рассматривать только орбитальные квантовые числа электронов незаполненной подоболочки. Для двух электронов с орбитальными квантовыми числами  $l_1$  и  $l_2$  значения квантового числа  $L$  находятся из ряда

$$L = (l_1 + l_2), (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2 - 2), \dots, (l_1 - l_2) \text{ при условии } l_1 \geq l_2.$$

Для трех электронов значение  $L$  можно получить, найдя его сначала для двух электронов, а затем векторно прибавляя к нему  $l$  для третьего электрона.

Определим, например, значения  $L$  для трех электронов с конфигурацией  $sp^2$ . Для  $s$ -электрона  $l = 0$ , значит  $L_1 = 0$ . Для двух  $p$ -электронов величина  $l$  имеет значения  $l_1 = l_2 = 1$ , поэтому  $L_2$  будет принимать значения

$$L_2 = 1+1; 1+1-1; 1+1-2 \text{ (до } l_1 - l_2 = 1 - 1 = 0);$$

$$L_2 = 2, 1, 0.$$

Окончательно

$$L = L_1 + L_2 = 2, 1, 0.$$

Подобным образом в результате суммирования отдельных спинов получают *полный спиновый момент* с квантовым числом  $S$ , равным сумме  $s$  для отдельных электронов. Для  $N$  электронов квантовое число  $S$  может принимать следующие дискретные значения:

$$S = \frac{N}{2}, \frac{N}{2} - 1, \frac{N}{2} - 2, \dots \frac{1}{2} \text{ (или 0).}$$

Определим, например, спиновые состояния для системы из четырех электронов. Поскольку спин электрона  $s = \frac{1}{2}$ , то исходя из приведенного ряда ( $N = 4$ ) находим

$$S = 2, 1, 0.$$

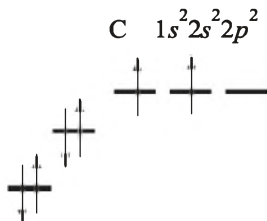
В тех случаях, когда полный момент количества движения атома получается по описанным правилам, говорят о *нормальной* связи электронов в атоме, или о *LS-связи Рас-села — Саундерса*. В этих случаях константами движения являются не только полный момент количества движения атома  $J$ , но также квантовые числа  $L$  и  $S$ .

Для указания состояний атомов используются принятые в спектроскопии обозначения, аналогичные обозначениям, применяемым для отдельных электронов. В зависимости от величины орбитального квантового числа  $L$  состояния обозначим прямыми прописными буквами:

$L$	0	1	2	3	4	5
Состояние	S	P	D	F	G	H

Справа внизу указывается значение квантового числа  $J$ , а слева сверху — мультиплетность состояния, т.е. число, равное  $2S+1$ . Смысл этого числа заключается не только в том, что по нему можно определить  $S$ . В тех случаях, когда  $S \leq L$ , число  $2S+1$  равно количеству уровней, появляющихся из-за спин-орбитального взаимодействия, т.е. определяет *мультиплетность состояния*. Число  $2S+1$  называется мультиплетностью и в тех случаях, когда  $S > L$ , хотя число появляющихся уровней в этом случае равно  $2L+1$ , а не  $2S+1$ .

Рассмотрим основное состояние атома углерода с электронной конфигурацией



Полное орбитальное квантовое число равно

$L = 0 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 = 1$ , т.е. имеем Р-состояние.

Мультиплетность состояния равна

$$M = 2 \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) + 1 = 3.$$

Максимальное значение квантового числа  $J$  равно

$$J = L + S = 1 + 1 = 2.$$

Тогда вообще оно может принимать значения 0, 1 и 2.

Поэтому, например, запись  ${}^3P_0$  означает, что атом углерода в основном состоянии имеет  $L = 1$ ,  $S = 1$  и  $J = 0$ . Мультиплетность состояния равна 3, т.е. это состояние является одним из трех близких по энергии состояний с одинаковыми  $L$  и  $S$ , но различными  $J$ :

$${}^3P_0, {}^3P_1 \text{ и } {}^3P_2.$$

Нормальная связь электронов в атомах не является единственно возможной. В тяжелых атомах из-за сильного спин-орбитального взаимодействия полный момент количества движения складывается из полных моментов количества движения отдельных электронов

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i;$$

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i.$$

Такая связь электронов в атомах называется *j-j-связью*. В чистом виде эта связь почти никогда не осуществляется. Естественно, что спектроскопические обозначения могут использоваться только в случае нормальной связи электронов в атомах.

### 18.1.2. Термы атомов

Порядок расположения энергетических уровней атома (*термов*) с заданными значениями  $L$  и  $S$  по энергии основного состояния атома определяется эмпирическими правилами Хунда.

*Наименьшей энергией обладает состояние с возможным наибольшим значением  $S$ . При одинаковой мультиплетности более стабильно состояние с максимальным значением  $L$ .*

Для конфигураций, заполненных наполовину и менее, более стабилен терм с минимальным значением  $J$  (т.е. равно  $|L-S|$ ). Для конфигураций, заполненных более чем наполовину, более стабилен терм с максимальным  $J$  (т.е. равно  $L+S$ ). Сказанное наглядно отражено на диаграмме (рис. 18.1), где  $N_e$  и  $N$  — количество соответственно электронов и орбиталей электронной подоболочки.

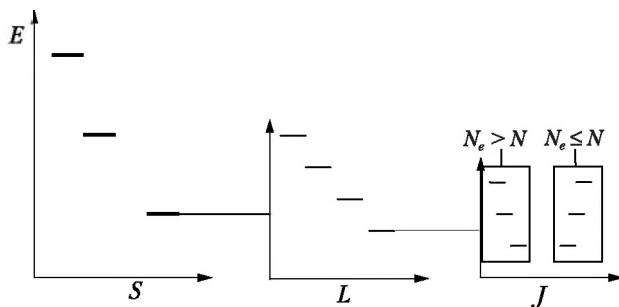


Рис. 18.1. Энергия терма и значения полных квантовых чисел многоэлектронной системы

Для определения термов рекомендуют пользоваться следующей последовательностью действий: записывается электронная конфигурация частично заполненных подоболочек атома; электроны распределяются по орбиталям так, чтобы в соответствии с правилами Хунда имели максимальные значения  $S$  и  $L$ ; магнитные квантовые числа неспаренных электронов суммируются и дают магнитное квантовое число полного орбитального момента, которое и определяет величину квантового числа  $L$ ; по числу неспаренных электронов определяется мультиплетность терма; наконец, находится квантовое число  $J$ .

Запишем спектроскопические обозначения состояний атомов некоторых элементов периодической системы.

Атом H  $1s^1$ . Квантовые числа  $n = 1$ ,  $l = 0$ ,  $m = 0$ ,  $s = 1/2$ .

Полное орбитальное квантовое число  $L = 0$ , полный спин  $S = 1/2$ , мультиплетность  $M = 2$ , квантовое число полного момента  $J = 0 + 1/2 = 1/2$ .

Состояние  $^2S_{1/2}$ .

Атом He  $1s^2$ . Квантовые числа  $n_1 = 1$ ,  $l_1 = 0$ ,  $m_1 = 0$ ,  $s_1 = 1/2$ ;  $n_2 = 1$ ,  $l_2 = 0$ ,  $m_2 = 0$ ,  $s_2 = -1/2$ .

Тогда имеем  $L = 0$ ,  $S = 0$ ,  $M = 1$ ,  $J = 0 + 0 = 0$ .

Состояние  $^1S_0$ .

Атом Li  $1s^2 2s^1$ :  $n_1 = 1, l_1 = 0, m_1 = 0, s_1 = 1/2$ ;  $n_2 = 1, l_2 = 0, m_2 = 0, s_2 = -1/2$ ;  $n_3 = 2, l_3 = 0, m_3 = 0, s_3 = 1/2$ .

Конфигурация полностью занятой 1-й электронной оболочки, как у атома гелия, дает нулевые вклады в полные моменты  $L, S$  и  $J$ . Поэтому состояние атома в целом полностью определяется состоянием третьего электрона.

Поэтому можно записать Li  $\dots 2s^1$ :  $n_3 = 2, l_3 = 0, m_3 = 0, s_3 = 1/2$ ;  $J = 0 + 1/2 = 1/2, M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$ .

В связи с этим все атомы с закрытыми внутренними оболочками и конфигурацией  $ns^1$  будут иметь только одно основное состояние  $^2S_{1/2}$ .

Атом Be  $1s^2 2s^2$  или  $\dots 2s^2$ . Как и у гелия, все атомы, с конфигурацией  $\dots ns^2$  и имеющие полностью занятые электронные подоболочки, будут иметь основное состояние  $^1S_0$ .

Атом B  $1s^2 2s^2 p^1$  или  $\dots 2s^2 p^1$ , или, поскольку  $2s^2$ -подоболочка полностью заполнена, основное состояние атома определяется только состоянием валентного  $p$ -электрона, т.е. конфигурацией B... $2p^1$ . Имеем

$$n = 2; l = 1; m = -1, 0, +1; s = 1/2.$$

$$L = 1, S = 1/2, M = 2, J_{\max} = 1 + 1/2 = 3/2, J_{\min} = 1 - 1/2 = 1/2.$$

Подоболочка заполнена менее чем наполовину, поэтому для бора из возможных термов  $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$  по третьему правилу Хунда более стабильным будет терм  $^2P_{1/2}$ .

Атом C  $\dots 2p^2$ . Термы основного состояния углерода рассмотрены выше. Найдем здесь все возможные термы атома углерода в написанной электронной конфигурации. Для электрона, находящегося на  $p$ -подоболочке, возможно шесть микросостояний, определяемых возможными значениями квантового числа  $m = -1, 0, +1$  и спинового числа  $s = +1/2, -1/2$ . Запишем возможные микросостояния двух электронов указанием комбинации  $m_1^{\pm} m_2^{\pm}$  магнитных квантовых чисел первого  $m_1^{\pm}$  и второго  $m_2^{\pm}$  электронов. Используем надстрочный символ «+» для электрона со спином  $+1/2$  и «-» — для электрона со спином  $-1/2$ . Например, микросостояние  $-1^+ 1^-$  указывает  $m_1 = -1, s_1 = +1/2, m_2 = +1, s_2 = -1/2$ . Имеем следующие 36 состояний двух независимых электронов (табл. 18.1).



Таблица 18.1

Микросостояния конфигурации  $p^2$

$\sum m$	$\sum s$			
	$-1$ $\downarrow\downarrow$	$0$ $\uparrow\downarrow$ и $\downarrow\uparrow$	$1$ $\uparrow\uparrow$	
2 — — —	<del><math>1^- 1^-</math> <math>\downarrow\downarrow</math></del>	$1^- 1^+$ $\downarrow\uparrow$	$1^+ 1^-$ $\uparrow\downarrow$	<del><math>1^+ 1^+</math> <math>\uparrow\uparrow</math></del>
1 — — —	$0^- 1^-$ $\downarrow\downarrow$	$0^- 1^+$ $\downarrow\uparrow$	$1^+ 0^-$ $\uparrow\downarrow$	$0^+ 1^+$ $\uparrow\uparrow$
	$1^- 0^-$ $\downarrow\downarrow$	$1^- 0^+$ $\downarrow\uparrow$	$0^+ 1^-$ $\uparrow\downarrow$	$1^+ 0^+$ $\uparrow\uparrow$
0 — — — — — — — — —	$-1^- 1^-$ $\downarrow\downarrow$	$-1^- 1^+$ $\downarrow\uparrow$	$-1^+ 1^-$ $\uparrow\downarrow$	$-1^+ 1^+$ $\uparrow\uparrow$
	<del><math>0^- 0^-</math> <math>\downarrow\downarrow</math></del>	$0^- 0^+$ $\downarrow\uparrow$	$0^+ 0^-$ $\uparrow\downarrow$	<del><math>0^+ 0^+</math> <math>\uparrow\uparrow</math></del>
	$1^- -1^-$ $\downarrow\downarrow$	$1^- -1^+$ $\downarrow\uparrow$	$1^+ -1^-$ $\uparrow\downarrow$	$1^+ -1^+$ $\uparrow\uparrow$
-1 — — —	$0^- -1^-$ $\downarrow\downarrow$	$0^- -1^+$ $\downarrow\uparrow$	$-1^+ 0^-$ $\uparrow\downarrow$	$0^+ -1^+$ $\uparrow\uparrow$
	$-1^- 0^-$ $\downarrow\downarrow$	$-1^- 0^+$ $\downarrow\uparrow$	$0^+ -1^-$ $\uparrow\downarrow$	$-1^+ 0^+$ $\uparrow\uparrow$
-2 — — —	<del><math>-1^- -1^-</math> <math>\downarrow\downarrow</math></del>	$-1^- -1^+$ $\downarrow\uparrow$	$-1^+ -1^-$ $\uparrow\downarrow$	<del><math>-1^+ -1^+</math> <math>\uparrow\uparrow</math></del>

Из этих микросостояний получают систему термов. Для этого отбросим все микросостояния, противоречащие принципу Паули. В таблице они зачеркнуты. Из оставшихся микросостояний выбираем максимально возможное значение  $L = \sum m$ , равное 2. Значит, возможен терм D. Кроме того,  $S = \sum s = 0$ , следовательно, получаем терм  $^1D_2$ . Для этого терма должны существовать микросостояния с изменяющимся  $\sum m$  от -2 до +2 (пять значений) и  $\sum s = 0$ . Последнее возможно в виде двух вариантов:  $S = +1/2 - 1/2 = 0$  и  $S = -1/2 +$

+ 1/2 = 0. Всего таких микросостояний  $5 \times 2 = 10$ . Эти микросостояния в табл. 18.1 обведены полужирной рамкой.

После отделения микросостояний термина  $^1D_2$  в строке  $\sum m = 1$  остались микросостояния  $^3P_2$  термина, которые обведены тонкой рамкой. В конечном счете остались микросостояния, относящиеся к терму  $^1S_0$ .

Рассматривая конфигурации только с положительными значениями полного спинового момента (так как ориентацию оси  $z$  можно выбрать произвольно), из таблицы можно сделать вывод, что конфигурация углерода  $...p^2$  15-кратно вырождена. Поэтому в соответствии с правилами Хунда положение энергетических уровней атома углерода можно изобразить следующим образом (рис. 18.2):

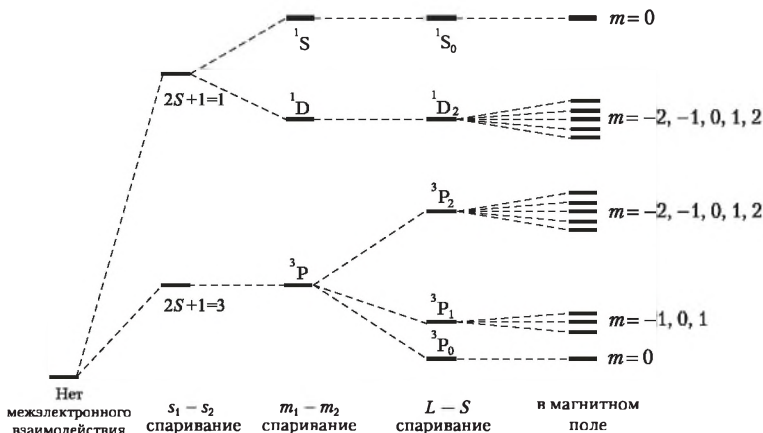


Рис. 18.2. Энергетические уровни электронной конфигурации  $np^2$

Атом N  $...2p^3$ . Аналогичным образом получают, что для конфигурации  $np^3$  существуют следующие термы:  $^2P_{3/2}$ ,  $^2D_{5/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ .

Энергия термов рассчитывается через энергию микросостояний, составляющих термы. Было видно, что для двух эквивалентных  $p$ -электронов имеются три термина:  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ . Микросостояние  $1^+1^-$  принадлежит только терму  $^1D$ , поэтому

$$E(^1D) = E(1^+1^-).$$

Микросостояние  $1^+0^+$  относится только к терму  $^3P$ , поэтому

$$E(^3P) = E(1^+0^+).$$

Для нахождения энергии термина  $^1S$  нужно учесть, что, например,  $L = 0$  и  $S = 0$  в клетке вышеприведенной таблицы отвечают микросостояния сразу трех термов. Поэтому используют так называемое *правило сумм*

$$E(^3P) + E(^1D) + E(^1S) = E(1^+1^-) + E(-1^+1^-) + E(0^+0^-),$$

откуда с учетом уже известных энергий термов  $^1D$  и  $^3P$  можно найти энергию термина  $^1S$ .

Возникает система термов для конкретной конфигурации из-за кулоновского взаимодействия между электронами, которое, как было ранее показано, определяется вкладами кулоновского ( $J_{mn}$ ) и обменного ( $K_{mn}$ ) интегралов. Причем последний интеграл имеет место только для электронов с параллельными спинами. Тогда энергия электростатического взаимодействия электронов и составляет энергию термов. Относительная энергия отдельного микросостояния при этом легко вычисляется, например:

$$E(1^+1^-) = J(1, -1); E(1^+0^+) = J(1, 0) - K(1, 0).$$

Интегралы  $J$  и  $K$  рассчитываются либо с помощью квантово-химических программ, либо через так называемые *коэффициенты Кондона — Шортли* и некоторые более простые интегралы. Последний вариант предусматривает использование водородоподобных функций.

### 18.1.3. Электронные энергии

Электронные энергии ( $E_e$ ), рассчитанные методом Хартри — Фока — Роотхана, для ряда атомов в основных состояниях приведены в табл. 18.2.

Найденные термы основных состояний атомов при наличии  $LS$ -связи совпадают с термами, определяемыми из анализа экспериментальных данных. Так, электронной конфигурации атома углерода  ${}_6C\ 1s^2 2s^2 p^2$  соответствуют электронные состояния  $^3P$ ,  $^1D$ ,  $^1S$ . Расчет дает наиболее низкое значение энергии для термина  $^3P$ , откуда следует, что основным состоянием является состояние  $^3P$ , а  $^1D$ ,  $^1S$  — возбужденные состояния.

Большое значение для описания атомных свойств имеют обменная ( $E_{ex}$ ) и корреляционная ( $E_{cor}$ ) энергии электронов. Эти энергии для ряда элементов также приведены в табл. 18.2.

Таблица 18.2

**Электронные конфигурации, термы основных состояний и энергии основных состояний атомов некоторых элементов**

Z	Атом	Электронная конфигурация	Терм основного состояния	Энергии атома, а.е.		
				электронная $-E_e$	обменная $-E_{ex}$	корреляции $-E_{cor}$
1	H	1s	$^2S$	0,5	0	0
2	He	1s <sup>2</sup>	$^1S$	2,861680	1,026	0,042
3	Li	[He]2s <sup>1</sup>	$^2S$	7,432726	1,781	0,045
4	Be	[He]2s <sup>2</sup>	$^1S$	14,57302	2,667	0,094
5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	$^2P$	24,52906	3,744	0,124
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	$^3P$	37,68361	5,045	0,155
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	$^4S$	54,40092	6,596	0,186
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	$^3P$	74,80937	8,174	0,254
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	$^2P$	99,40330	10,00	0,316
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	$^1S$	128,5471	12,11	0,381
11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	$^2S$	161,8589	14,02	0,386
12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	$^1S$	199,6146	15,99	0,428
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	$^2P$	241,8767	18,07	0,459
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	$^3P$	288,8543	20,28	0,494
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	$^4S$	340,7187	22,64	0,521
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	$^3P$	397,5049	25,00	0,595
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	$^2P$	459,4819	27,51	0,667
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	$^1S$	526,8174	30,19	0,732
19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>	$^2S$	599,1645	—	—
20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>	$^1S$	676,7580	—	—
21	Sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	$^2D$	759,7355	—	—
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	$^3F$	848,4058	—	—
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	$^4F$	942,8842	—	—
24	Cr	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	$^7S$	1043,355	—	—
25	Mn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	$^6S$	1149,866	—	—
26	Fe	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	$^5D$	1262,443	—	—
27	Co	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	$^4F$	1381,414	—	—
28	Ni	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	$^3F$	1506,871	—	—
29	Cu	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	$^2S$	1638,963	—	—
30	Zn	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	$^1S$	1777,848	—	—

Обменная энергия, определяемая принципом Паули, является составной частью электронной энергии.

Корреляционная энергия является дополнительной к электронной энергии. При обычных квантово-химических расчетах ее можно приближенно оценить как добавку, вычисляемую по теории возмущений (например, в приближении  $MP2$ ), либо как разность между рассчитанной полной энергией методом функционала плотности с хартри-фоковским обменным и определенным корреляционным функционалами и полной хартри-фоковской энергией в том же самом базисном наборе.

#### 18.1.4. Орбитальные энергии

В табл. 18.3 приведены рассчитанные энергии хартри-фоковских орбиталей атомов в основных состояниях.

Из нее следует, что энергии орбиталей удовлетворяют неравенствам

$$\epsilon_{1s}; \epsilon_{2s} < \epsilon_{2p}; \epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{3d^*}$$

По энергиям орбитали группируются в электронные оболочки. Никаких нарушений порядка следования орбиталей по энергии, подобных, например,

$$\epsilon_{3p} < \epsilon_{4s} < \epsilon_{3d^*}$$

нет. Поэтому широко практикуемое утверждение при объяснении правил Клечковского о формировании электронных конфигураций атомов в основных состояниях: «орбитали заполняются электронами в порядке возрастания энергий орбиталей начиная с имеющих наименьшую энергию» является ошибочным. Так, у атомов переходных элементов орбитали с более низкой энергией ( $d$ -орбитали) остаются пустыми, а заполняются орбитали с более высокой энергией ( $s$ -орбитали). Наблюдаемое объясняется тем, что в методе Хартри — Фока электронная энергия системы не равна сумме энергий орбиталей. В случае системы с закрытой оболочкой при однодетерминантной волновой функции электронная энергия включает дополнительные вклады, вытекающие из-за переоценки межэлектронного взаимодействия при учете только орбитальных энергий (см. выражение (9.17)). Поэтому правила Клечковского в отношении очередности появления конфигураций сначала  $4s^2$ , а затем конфигурации  $3d^{1-10}$  у атомов элементов четвертого периода и т.п. следует объяснять меньшим электронным отталкиванием и соответственно более низкой

электронной энергией основного электронного состояния, например,  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^2 4s^2$  конфигурации атома титана, чем это имеет место для конфигурации  $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^4$ .

Таблица 18.3

Энергии хартри-фоковских орбиталей ( $-\epsilon_i$ ), а.е.

Z	Атом	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
1	H	0,5	—	—	—	—	—	—
2	He	0,9180	—	—	—	—	—	—
3	Li	2,4777	0,1963	—	—	—	—	—
4	Be	4,7327	0,3093	—	—	—	—	—
5	B	7,6953	0,4947	0,3099	—	—	—	—
6	C	11,326	0,7056	0,4334	—	—	—	—
7	N	15,629	0,9453	0,5676	—	—	—	—
8	O	20,669	1,2443	0,6319	—	—	—	—
9	F	26,383	1,5725	0,7300	—	—	—	—
10	Ne	32,772	1,9304	0,8504	—	—	—	—
11	Na	40,479	2,7970	1,5181	0,1821	—	—	—
12	Mg	49,032	3,7676	2,2821	0,2530	—	—	—
13	Al	58,501	4,9107	3,2183	0,3934	0,2100	—	—
14	Si	68,812	6,1565	4,2560	0,5399	0,2970	—	—
15	P	79,970	7,5110	5,4009	0,6964	0,3916	—	—
16	S	92,004	9,0043	6,6825	0,8796	0,4374	—	—
17	Cl	104,88	10,608	8,0725	1,0731	0,5065	—	—
18	Ar	118,61	12,322	9,5715	1,2774	0,5910	—	—
19	K	133,53	14,490	11,519	1,7488	0,9544	—	0,1474
20	Ca	149,36	16,823	13,629	2,2454	1,3407	—	0,1955
21	Sc	165,90	19,081	15,668	2,5674	1,5746	0,3436	0,2101
22	Ti	183,27	21,423	17,791	2,8735	1,7952	0,4407	0,2208
23	V	201,50	23,875	20,022	3,1832	2,0193	0,5097	0,2306
24	Cr	220,39	26,209	22,140	3,2850	2,0507	0,3735	0,2219
25	Mn	240,53	29,110	24,813	3,8166	2,4795	0,6388	0,2478
26	Fe	261,37	31,936	27,414	4,1694	2,7422	0,6469	0,2582
27	Co	283,07	34,869	30,120	4,5244	3,0063	0,6755	0,2675
28	Ni	305,62	37,918	32,942	4,8878	3,2776	0,7069	0,2762
29	Cu	328,79	40,818	35,617	5,0113	3,3242	0,4907	0,2380
30	Zn	353,30	44,362	38,925	5,6378	3,8393	0,7826	0,2925

Энергию ионизации можно оценить на основании теоремы Купманса (см. выражение (9.24)). Более строго энергию ионизации можно рассчитать, если вычислить разности самосогласованных энергий основных состояний ионизированной ( $E^+$ ) и нейтральной ( $E$ ) электронно-ядерной системы:

$$Ei = \Delta E_{SCF} = E^+ - E.$$

Определенную таким образом энергию называют энергией, найденной в приближении (методом)  $\Delta E_{SCF}$ .

Более точное значение энергии ионизации можно рассчитать, если в методе  $\Delta E_{SCF}$  учесть электронную корреляцию и релаксацию базисных функций ионизированного и основного состояний атома.

В табл. 18.4 приведены рассчитанные методом Хартри — Фока — Роотхана энергии основных состояний однократно ионизированных атомов некоторых элементов.

Получаемые с помощью данных табл. 18.2 и 18.4 величины  $\Delta E_{SCF}$  и с помощью табл. 18.3 величины  $\epsilon_i$  для наивысшей занятой АО могут быть сравнены с экспериментальными значениями энергии ионизации. При этом оказывается, что среднее абсолютное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных для элементов от He до S по методу  $\Delta E_{SCF}$  меньше, чем по теореме Купманса в 1,13 раза, а для элементов более тяжелых — от Sc до Zn — больше в 1,41 раза.

Значения  $Ei$ , определяемые с помощью теоремы Купманса, весьма часто оказываются лучше значений, найденных в приближении  $\Delta E_{SCF}$ . Считают, что это связано с тем, что при ионизации атома изменения ряда эффектов (корреляция электронов, релаксация базисных функций, релаксация остова, неполнота базисного набора и др.) может взаимно компенсироваться при использовании теоремы Купманса, но требуют детального учета при расчетах методом  $\Delta E_{SCF}$ .

Вычисление сродства к электрону с достаточной точностью представляет собой трудную задачу и связано с существенной ролью в анионе эффектов электронной корреляции и релаксации орбиталей. По определению сродство к электрону атома представляет собой также энергию ионизации однократно заряженного аниона с противоположным знаком. Поэтому формальное осуществление расчета не вызывает трудностей. В приближении  $\Delta E_{SCF}$  сродство к электрону рассчитывается по формуле

$$Ee = \Delta E_{SCF} = E - E^-,$$

однако его результаты часто далеки от экспериментальных.

Таблица 18.4

**Рассчитанные методом Хартри — Фока — Роотхана энергии основных состояний однократно ионизированных атомов некоторых элементов**

<i>Z</i>	Атом	Электронная конфигурация катиона	Терм	$-E$ , а.е.
2	He	1s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S	2,000000
3	Li	[He]	<sup>1</sup> S	7,236414
4	Be	[He]2s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S	14,27739
5	B	[He]2s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S	24,23757
6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<sup>2</sup> P	37,29222
7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	<sup>3</sup> P	53,88799
8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	<sup>4</sup> S	74,37260
9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P	98,83170
10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P	127,8178
11	Na	[Ne]	<sup>1</sup> S	161,6769
12	Mg	[Ne]3s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S	199,3715
13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup>	<sup>1</sup> S	241,6743
14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	<sup>2</sup> P	288,5728
15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	<sup>3</sup> P	340,3496
16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	<sup>4</sup> S	397,1730
17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<sup>3</sup> P	459,0484
18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	<sup>2</sup> P	526,2744
19	K	[Ar]	<sup>1</sup> S	599,0173
20	Ca	[Ar]4s <sup>1</sup>	<sup>2</sup> S	676,5699
21	Sc	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>1</sup>	<sup>3</sup> D	759,5390
22	Ti	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	<sup>4</sup> F	848,2032
23	V	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	<sup>5</sup> F	942,6759
24	Cr	[Ar]3d <sup>5</sup>	<sup>6</sup> S	1043,139
25	Mn	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	<sup>7</sup> S	1149,649
26	Fe	[Ar]3d <sup>7</sup>	<sup>6</sup> D	1262,221
27	Co	[Ar]3d <sup>8</sup>	<sup>3</sup> F	1381,128
28	Ni	[Ar]3d <sup>9</sup>	<sup>2</sup> D	1506,590
29	Cu	[Ar]3d <sup>10</sup>	<sup>1</sup> S	1638,728
30	Zn	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	<sup>2</sup> S	1777,567



Например, в табл. 18.5 проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных величин для атомов галогенов.

Таблица 18.5

**Рассчитанные и экспериментальные значения  
сродства к электрону атомов галогенов, эВ**

Атом	$HF(\Delta E_{SCF})$	Эксперимент	Атом	$HF(\Delta E_{SCF})$	Эксперимент
F	1,36	3,45	Br	2,58	3,36
Cl	2,58	3,61	I	2,47	3,06

Заниженные значения сродства к электрону указывают на то, что энергия электронной корреляции в анионах существенно больше, чем в атомах. Трудность корректного учета электронной корреляции связана также с необходимостью выбора соответствующего базисного набора. При этом базисный набор, подходящий для описания атома, может использоваться для описания его аниона только после расширения за счет дополнительной — диффузной — функции или при учете его релаксации. Рассчитанное таким образом при полном конфигурационном взаимодействии сродство к электрону атома фтора составило 3,34 эВ, что весьма близко к экспериментальному значению 3,45 эВ.

### 18.1.5. Упражнения

Рассчитайте электронную энергию, первые энергию ионизации и сродство к электрону атома методами:  $UHF/6-31G^*$ ,  $UMP2/6-31G^*$ ,  $UB3LYP/6-31G^*$ . Оцените энергию электронной корреляции, приходящуюся на один электрон атома. Определите рассчитанную электронную конфигурацию и терм основного состояния атома. Расчеты энергий ионизации и сродства к электрону проведите в рамках теоремы Купманса и в приближении  $\Delta E_{SCF}$ . Результаты сопоставьте с литературными (экспериментальными и рассчитанными методом Хартри — Фока — Роотхана) данными в табличной или графической форме. Сделайте вывод о применимости использованных методов для описания свойств атома.

Вариант															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Атом															
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

Содержание входного файла программы *GAUSSIAN* при расчете, например, атома меди выглядит следующим образом:

```
# UB3LYP/6-31G* SP
Cu UB3LYP/6-31G*
0 2
Cu 0. 0. 0.
```

Аналогичный расчет по программе *GAMESS* нуждается в составлении входного файла следующего вида:

```
$SYSTEM TIMLIM=600 MWORDS=2 $END
$CONTRL SCFTYP=UHF DFTTYP=B3LYP1
RUNTYP=ENERGY
MAXIT=100 UNITS=ANGS MULT=2 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
DFT B3LYP/6-31G* Cu
C1
Cu 29 0. 0. 0.
$END
```

В программе *GAMESS* обменно-корреляционный функционал *B3LYP* задается ключевым словом *B3LYP1*. Другой вид — ключевым словом *B3LYP5*.

Такой же расчет атома меди по программе *HYPERCHEM* нуждается в выполнении следующей цепочки команд:

```
Build\Default Element...\Cu\л-щелчок в рабочем про-
странстве\Setup\Density Functional...\Medium(6-31G*)\
Options...\Total charge:0\UHF\Spin multiplicity:2\Ok\Ad-
vanced Options...\Projected Huckel\Number of d Orbitals
Six\Ok\Exchange Correlation...\Use Combination Potential\
B3-LYP\Ok\Ok\Compute\Single Point
```

Для программы *PRIRODA* входной файл выглядит так:

```
$system memory=128 disk=1 $end
$control
task=gradient
basis=3z.bas
print=+bonds+distances+charges
$end
```

```
$scf func=PBE conv=1e-6 proc=NR $end
$grid accur=1e-8 $end
$molecule
mult=2
cartesian
29 0.00000000 0.00000000 0.00000000
$end
```

## 18.2. Двухатомные молекулы и ионы

Электронное строение и свойства двухатомных молекул и ионов как простейших молекулярных образований исключительно важны для выработки принципов классификации электронных состояний, в том числе и многоатомных молекул, проверки возможностей методов и применимости различных приближений квантовой механики и квантовой химии. Подробное изложение электронного строения и диаграмм соответствия двухатомных молекул и ионов дано Фудзинагой.

### 18.2.1. Молекулярный ион водорода

Простейшей молекулярной системой является молекулярный ион водорода  $H_2^+$ . Он содержит всего лишь один электрон, движущийся в поле двух протонов, располагающихся на расстоянии  $R$  друг от друга. Точное решение для  $H_2^+$  может быть получено, если решать уравнение Шрёдингера для стационарных состояний в сфероидальных координатах (рис. 18.3):

В таких координатах волновая функция предполагается зависимой от трех переменных

$$\Psi = A\psi(\xi)\psi(\eta)\psi(\varphi).$$

Функции  $\psi(\xi)$  и  $\psi(\eta)$  выражаются в виде бесконечных рядов с числовыми коэффициентами, а

$$\psi(\varphi) = \exp(i\lambda\varphi),$$

$$\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

В атоме АО характеризуются значением магнит-

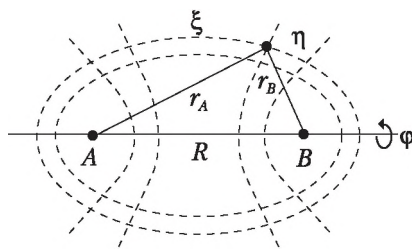


Рис. 18.3. Сфероидальные координаты:

$$\begin{aligned} \xi &= (r_A + r_B) / R, & 1 \leq \xi < \infty; \\ \eta &= (r_A - r_B) / R, & -1 \leq \eta \leq 1; \\ \varphi &= \varphi_A = \varphi_B, & 0 \leq \varphi \leq 2\pi \end{aligned}$$

ного квантового числа  $m$ , определяющего проекцию орбитального момента движения на произвольно выделенную ось  $z$ . В молекулярном ионе водорода и в любой двухатомной гомоядерной молекуле  $AA$  ее роль играет ось, соединяющая ядра. Поэтому  $МО$  двухатомных молекул характеризуются квантовым числом  $\lambda$ , аналогичным квантовому числу  $m$  в атоме, которое определяет величину проекции орбитального момента электрона на молекулярную ось.

Для удобства  $МО$  обозначают не численными значениями квантового числа  $\lambda$ , а греческими буквами в следующем порядке:

$$\lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\sigma \quad \pi \quad \delta \quad \phi, \dots$$

Поэтому говорят о  $\sigma$ -орбиталях как о молекулярных орбиталях с квантовым числом  $\lambda = 0$ ;  $\pi$ -орбиталях при  $\lambda = \pm 1$  и т.д.  $\sigma$ -Орбитали инвариантны относительно вращения вокруг оси симметрии, а значит, и *симметричны относительно отражения в плоскости молекулы*.  $\pi$ -Орбитали *антисимметричны относительно такого отражения*.

Кроме классификации при помощи символов:  $\sigma, \pi, \delta, \dots$ , все  $МО$  двухатомных гомоядерных молекул также характеризуются индексами  $g$  или  $u$ . По симметрии четная функция  $\psi$  не изменяет знака при отражении относительно центра молекулярного иона (инверсии), а нечетная изменяет на обратный.

Каждая  $МО$  определяется также типом  $АО$ , из которых построена и в которые она переходит при увеличении межъядерного расстояния. Например, запись  $\sigma 1s$  означает, что данная  $МО$   $\sigma$ -типа построена из  $1s$ - $АО$  и переходит в них при  $R \rightarrow \infty$ . Состояние, когда атомы в молекуле разъединены на бесконечное расстояние, называется состоянием *разъединенных атомов*.

Исходя из возможных значений  $\lambda$  следует, что в молекулярном ионе водорода энергетические уровни при  $|\lambda| \geq 1$  дважды вырождены.

Бывает также полезным нахождение типа  $АО$ , получающейся из данной  $МО$  при уменьшении межъядерного расстояния до нуля, т.е. при слиянии ядер. Такое состояние молекулы называют состоянием *объединенного атома*. В пределе  $R \rightarrow 0$  энергетические уровни иона  $H_2^+$  должны переходить в уровни объединенного иона  $He^+$ .

На рис. 18.4 показаны ориентация и форма некоторых волновых функций электрона в поле двух ядер.

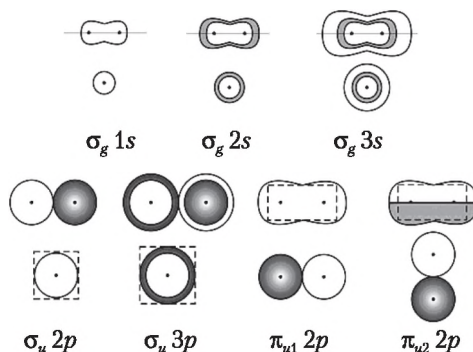


Рис. 18.4. Схемы узловых поверхностей *МО* в поле двух ядер

Для каждой *МО* изображены два поперечных сечения: содержащее межъядерную ось и перпендикулярное ей; знак орбитали указан отсутствием или наличием штриховки;  $\pi$ -функции двукратно вырождены. Полученные поверхности похожи на узловые поверхности атомных орбиталей объединенного атома, но учитывают наличие двух ядер.

### 18.2.2. Гомоядерные молекулы

Для гомоядерной двухатомной молекулы, образованной атомами элементов второго периода, ограничивая базис валентными *1s*-, *2s*- и *2p*-орбиталями, искомые *МО* в форме *LCAO* можно записать в виде

$$\phi_i = c_{i1}1s_1 + c_{i2}2s_1 + c_{i3}2p_{x1} + c_{i4}2p_{y1} + c_{i5}2p_{z1} + c_{i6}1s_2 + c_{i7}2s_2 + c_{i8}2p_{x2} + c_{i9}2p_{y2} + c_{i10}2p_{z2},$$

где подстрочные индексы 1 и 2 при *АО* обозначают ядра, *i* — номер *МО*.

Задача, таким образом, сводится к решению характеристического уравнения 10-го порядка и соответствующей системы 10 алгебраических уравнений. В результате будут получены 10 (по числу базисных *АО*) различных *МО* молекулы. Число заполненных *МО* определяется числом электронов в молекуле.

Расчеты показывают, что в каждой *МО* гомоядерной двухатомной молекулы несколько (обычно два) коэффициентов  $c_{ij}$  велики, остальные или равны нулю, или практически неотличимы от него. Для того чтобы атомные орбитали входили в *МО* с большим вкладом, необходимо выполнение следующих условий: 1) энергии, соответствующих *АО*, должны быть сравнимы по величине; 2) *АО* должны иметь отличное от нуля перекрывание, т.е. они должны обладать одинаковыми свойствами симметрии относительно оси молекулы.

Пусть ядра молекулы расположены на оси  $z$ . Тогда  $s$ -АО могут участвовать в линейной комбинации с  $s$ -,  $p_z$ -функциями, но не с  $p_x$ -,  $p_y$ -АО. Действительно, перекрывание  $s$ - и  $p_z$ -функций отлично от нуля, в то время как интегралы перекрывания  $s$ - и  $p_x$ ,  $s$  и  $p_y$ -функций равны нулю.

Данные рассуждения и квантово-химические расчеты показывают, что между собой комбинируются сходные атомные орбитали. Это позволяет рассмотреть основные качественные закономерности электронного строения двухатомных молекул химических элементов первого и второго периодов:  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$  и т.д. и их ионов, не проводя расчета состава МО и их энергий.

Левая и правая части представленной на рис. 18.5 энергетической диаграммы показывают энергии АО изолированных атомов элементов второго периода. В центре диаграммы приведены энергии МО молекул состава  $AA$ . Справа от нее даны схематические изображения МО.

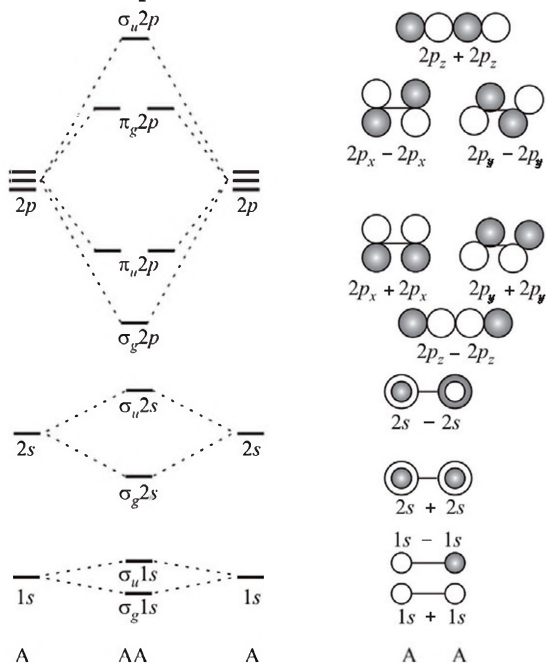


Рис. 18.5. Энергетическая диаграмма и схематические изображения МО двухатомных гомоядерных молекул, построенных из атомов элементов второго периода.

Ось  $z$  направлена вдоль линии, соединяющей ядра.

Примерный состав  $МО$  определяется исходя из числа электронов в молекуле, принципа минимума энергии, принципа Паули, правила Хунда и при рассмотрении взаимодействия орбиталей подходящей симметрии и близких энергий.

Классификация  $МО$  осуществляется на основании симметрии молекулы так же, как и для выше рассмотренного молекулярного иона водорода. При этом учитывают симметрию  $МО$  относительно: оси молекулы; плоскости, включающей ось молекулы; центра инверсии. Также рассматривают тип  $АО$ , в которые переходят  $МО$  при увеличении межъядерного расстояния.

Другой тип диаграммы, показывающей, в какие состояния объединенного и разъединенных атомов переходит данная  $МО$  при изменении межъядерного расстояния, называют *диаграммой соответствия*, или *корреляционной диаграммой*. На ней орбитали объединенного атома обозначают обычным образом с помощью указания значения главного ( $n$ ) и орбитального ( $l$ ) квантовых чисел, но дополненных одним из символов:  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\phi$ . Символы определяют тип орбитали по отношению к отражению в плоскости, содержащей бывшую межъядерную ось молекулы. Поэтому их записывают символически

$$1s\sigma, 2s\sigma, 2p\sigma, 2p\pi, 3s\sigma, 3p\sigma, 3p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, \dots$$

Кроме того, нужно учесть и симметрию атомных орбиталей по отношению к операции инверсии. При инверсии  $s$ - и  $d$ - $АО$  не меняют знака и, следовательно, являются  $g$ -орбиталями. Напротив,  $p$ - и  $f$ - $АО$  носят  $u$ -характер. Одновременно учтем, что можно построить:  $\sigma$ - $МО$  из любых  $АО$  (связывающие  $\sigma$ - $МО$  имеют  $g$  симметрию, антисвязывающие —  $u$ );  $\pi$ - $МО$  из  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ...  $АО$  (связывающие  $\pi$ - $МО$  имеют  $u$ -симметрию, антисвязывающие —  $g$ );  $\delta$ - $МО$  из  $d$ -,  $f$ -, ...  $АО$  (связывающие  $\delta$ - $МО$  имеют  $g$  симметрию, антисвязывающие —  $u$ ) и т.д.

Теперь задача построения такой диаграммы состоит в том, чтобы поставить в соответствие  $МО$  атомным орбиталям объединенного атома с учетом симметрии орбиталей. При построении от каждого энергетического уровня конкретной  $АО$  (слева и справа на диаграмме) должны выходить по одной линии. Линии одинаковой симметрии соединяются.

При построении диаграммы соответствия необходимо учитывать *правило непересечения Вигнера — Неймана*, согласно которому уровни одинаковой симметрии, например  $1\sigma_g$  и  $2\sigma_g$ ,  $1\pi_u$  и  $2\pi_u$ , не пересекаются. Интеграл взаимодействия между орбиталями одинаковой симметрии всегда отличен от нуля (гамильтониан инвариантен относительно



операций симметрии, поэтому интеграл не нулевой, если орбитали имеют полностью одинаковую симметрию). Если хотя бы один элемент симметрии у орбиталей отличается, то интеграл взаимодействия таких *МО* будет равен нулю по симметрии, это значит, что энергетические уровни орбиталей могут совпадать (пересекаться). Поэтому, например, могут пересекаться следующие *МО*:  $\sigma_g$  и  $\sigma_u$ ,  $\pi_u$  и  $\pi_g$ ,  $\sigma_g$  и  $\pi_u$ . В результате получается диаграмма соответствия.

Абсолютные значения энергий *МО* меняются в зависимости от молекулы, поэтому диаграммы соответствия обычно применяют только в качественных целях. С их помощью можно судить об изменении орбитальной энергии при изменении межъядерного расстояния. Энергия связывающей орбитали понижается с уменьшением межъядерного расстояния, в то время как энергия разрыхляющей орбитали повышается. Кроме того, связывающие орбитали коррелируют с орбиталями объединенного атома, имеющими то же самое квантовое число, что и данная *МО*. Разрыхляющие *МО* коррелируют с орбиталями объединенного атома, у которых квантовое число на одну или две единицы больше. Этот эффект увеличения *n* называется *промотированием*. Промотирование электронов обычно приводит к дестабилизации химической связи.

На рис. 18.6 представлена диаграмма соответствия орбиталей изолированных атомов и объединенного атома в системе с двумя одинаковыми ядрами, частным случаем которой является  $H_2^+$ .

Для различных гомоядерных двухатомных молекул различаются энергии орбиталей изолированных исходных атомов и объединенного атома, равновесное межъядерное расстояние и энергия взаимодействия орбиталей. Поэтому, как следует из диаграммы соответствия, и относительное расположение энергетических уровней может изменяться и качественно не совпадать.

Это наглядно показано на другой диаграмме (рис. 18.7), получившейся при удалении на рис. 18.6 промежуточных энергетических уровней, введенных для удобства построения. Эта диаграмма дополнена штриховыми линиями, отвечающими положениям энергетических уровней молекул  $H_2$ ,  $He_2$ ,  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $N_2$  и  $O_2$ . Очевидно, например, что в молекулах  $N_2$  и  $O_2$  относительные энергии уровней  $\sigma_g^{2p}$  и  $\pi_u^{2p}$  расположены противоположным образом. Считают, что это явление обусловлено тем, что в молекуле азота и других системах с меньшим числом электронов ( $B_2$ ,  $C_2$  и др.) появление элек-



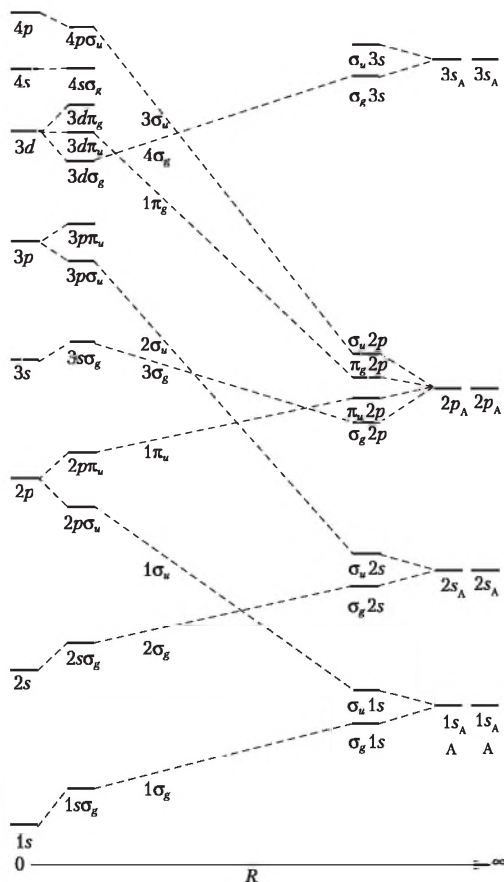


Рис. 18.6. Диаграмма соответствия (корреляционная диаграмма) для типичной двухатомной гомоядерной системы AA

тронов на  $\pi_u 2p$ -МО приводит к их меньшему отталкиванию, чем при их нахождении на более сжатой МО  $\sigma 2p$ .

Рассчитаны МО двухатомных молекул при значениях межатомного расстояния вблизи равновесного, но переходные области к объединенному атому (малые  $R$ ) и разделенным атомам (большие значения  $R$ ) изучены мало. Знание поведения МО в удаленной области важно для правильного описания процессов образования и разрушения химических связей.

Для классификации термов двухатомных молекул используется аксиальная симметрия поля их ядер, которая обуславливает сохранение проекции полного орбитального момента на ось молекулы. Электронные термы классифицируют по значе-

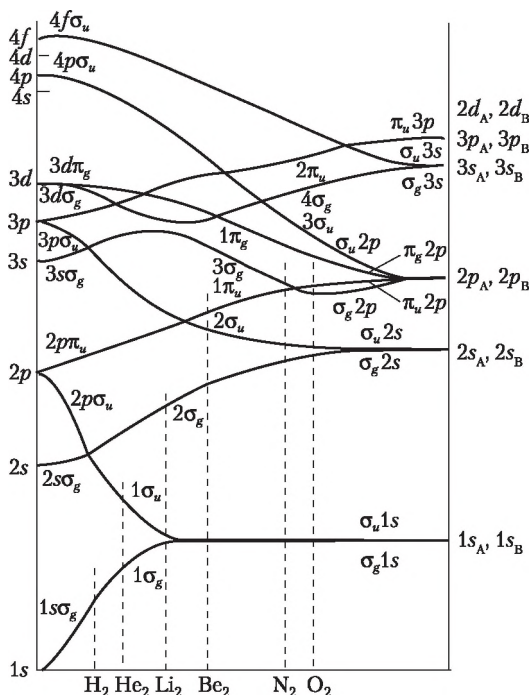


Рис. 18.7. Диаграмма соответствия **МО** двухатомных гомоядерных молекул

ниям этой проекции. Абсолютную величину проекции полного орбитального момента на ось молекулы принято обозначать буквой  $\Lambda$ ; числовым значениям  $\Lambda$  ставят в соответствие прописные греческие буквы. Так,  $\Lambda = 0, 1, 2$  отвечают соответственно  $\Sigma$ -,  $\Pi$ -,  $\Delta$ -термам. Для многоэлектронных систем суммарное значение  $\Lambda$  определяется вкладом всех электронов:

$$\Lambda = \left| \sum_{i=1}^{N_g} \lambda_i \right|.$$

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином  $S$  всех электронов и связанной с ним мультиплетностью  $2S+1$ . Терм  $^3\Sigma$  обозначает состояние с  $\Lambda = 0$ ,  $S = 1$ . Все электронные термы с  $\Lambda \neq 0$  двукратно вырождены. Для  $\Sigma$ -термов следует различать случаи  $\Sigma^+$  и  $\Sigma^-$ . Для первого волновая функция не меняется при отражении в любой плоскости, содержащей ось молекулы, для второго она меняет знак. Так же, как и для **МО**, водится классификация по четности ( $g$ ) и нечетности ( $u$ ) волновых функций, например  $^3\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_g^-$  и т.д.

### 18.2.3. Молекула азота

Нагляден пример влияния типа базисного набора на состав и энергии *МО* молекулы азота, которая имеет основное состояние

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2, {}^1\Sigma_g^+.$$

Экспериментально также установлено, что основное состояние иона  $N_2^+$  имеет симметрию  ${}^2\Sigma_g^+$ , которая получается из электронной конфигурации

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^1, {}^2\Sigma_g^+.$$

Это значит, что в молекуле  $N_2$  энергия  $3\sigma_g$ -орбитали больше, чем энергия  $1\pi_u$ -орбитали (см. рис. 18.7).

Известно, расчеты методом Хартри — Фока в базисном наборе *STF* со слэтеровскими и атомными орбитальными показателями экспонент приводят к энергиям орбиталей, располагающихся в соответствии с рис. 18.7, а именно:

$$\epsilon(1\pi_u) < \epsilon(3\sigma_g).$$

Использование других базисных наборов указывает на то, что правильно рассчитать электронную конфигурацию молекулы непросто. В табл. 18.6 приведены энергии *МО* молекулы азота в основном состоянии, вычисленные различными методами.

Правильную электронную конфигурацию молекулы, как следует из табл. 18.6, дает минимальный базисный набор *STO-3G*. Однако валентно-расщепленный  $6-31G^*$ , валентно-расширенный  $6-311G^*$  базисные наборы приводят к противоречащему эксперименту результату (эти данные в табл. 18.6 записаны курсивом)

$$\epsilon(1\pi_u) > \epsilon(3\sigma_g).$$

Это происходит, несмотря на существенное понижение полной энергии молекулы (см. последнюю строку в табл. 18.6), и говорит о существенном влиянии на порядок расположения орбиталей и других факторов, кроме базисного набора, в частности электронной корреляции. Действительно, молекулярные орбитали Кона — Шэма, получаемые для молекулы азота методом функционала плотности *B3LYP/6-31G\**, располагаются в нужном порядке.

Таблица 18.6

Энергии *МО* молекулы азота, рассчитанные методами *HF* и *DFT* в минимальном, валентно-расщепленном и валентно-расширенном базисных наборах, эВ

<i>МО</i>	Метод и базисный набор			
	<i>HF/STO-3G</i>	<i>HF/6-31G*</i>	<i>MP2/6-311G*</i>	<i>B3LYP/6-31G*</i>
$3\sigma_u$	28,32	16,09	15,57	11,14
$1\pi_g$	7,22; 7,22	4,92; 4,92	4,13; 4,13	-0,77; -0,77
$3\sigma_g$	-14,43	-17,19	-17,06	-11,50
$1\pi_u$	-14,93;	-16,87;	-16,24;	-12,35;
	-14,93	-16,87	-16,24	-12,35
$2\sigma_u$	-19,80	-20,95	-21,44	-15,08
$2\sigma_g$	-38,33	-40,50	-39,39	-30,22
$1\sigma_u$	-421,91	-426,86	-427,35	-393,08
$1\sigma_g$	-421,95	-426,96	-427,43	-393,12
Полная энергия, а.е.				
	-107,500	-108,944	-109,261	-109,471

#### 18.2.4. Гетероядерные молекулы

В гетероядерных молекулах отсутствует симметрия к операции инверсии. Поэтому в отличие от гомоядерных молекул в них отсутствует классификация состояний на четные (*g*) и нечетные (*u*).

Кроме того, в гетероядерных молекулах энергетические уровни изолированных атомов в правой части диаграммы соответствия разделены по энергии, так как относятся к разным атомам (рис. 18.8).

В диаграммах соответствия гомоядерных и гетероядерных молекул существуют важные различия. В случае гомоядерной молекулы происходит пересечение двух кривых, различающиеся четностью (см. рис. 18.7)

$1\sigma_u$  и  $2\sigma_g$ .

В гетероядерной молекуле симметрия по четности отсутствует и соответствующие *МО* принадлежат теперь одному и тому же типу симметрии  $\sigma$ . По правилу Вигнера – Неймана такого пересечения быть не должно, так как *МО* теперь не различаются по симметрии. Поэтому двум указанным выше пересекающимся энергетическим кривым на рис. 18.7 соответствуют на рис. 18.9 кривые

$2\sigma$  и  $3\sigma$ .

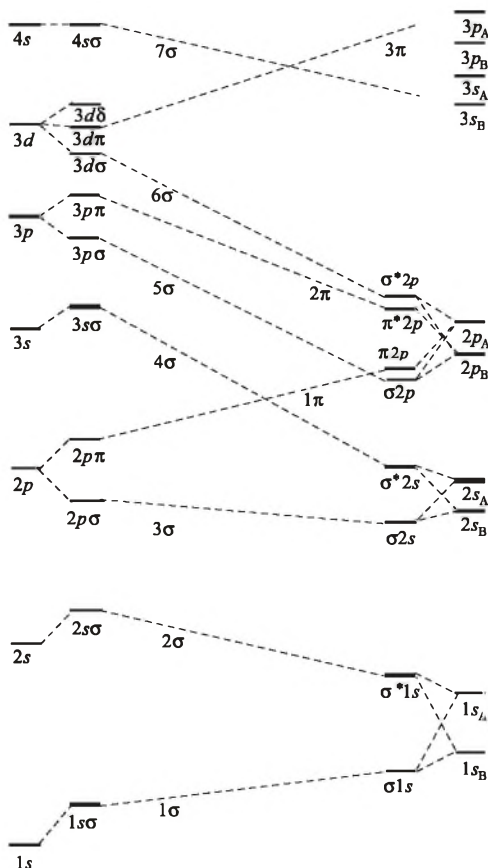


Рис. 18.8. Получение диаграммы соответствия для двухатомных гетероядерных молекул АВ

Причем в ожидаемой для гомоядерных молекул области пересечения форма кривых изменяется так, чтобы пересечения не произошло.

Точно так же кривым энергетических уровней на рис. 18.7

$$2\sigma_u \text{ и } 3\sigma_g$$

соответствуют кривые на рис. 18.9

$$4\sigma \text{ и } 5\sigma.$$

Аналогично на диаграмме соответствия для гетероатомных молекул АВ (см. рис. 18.9) имеются и другие примеры непересечения энергетических уровней МО одинаковой

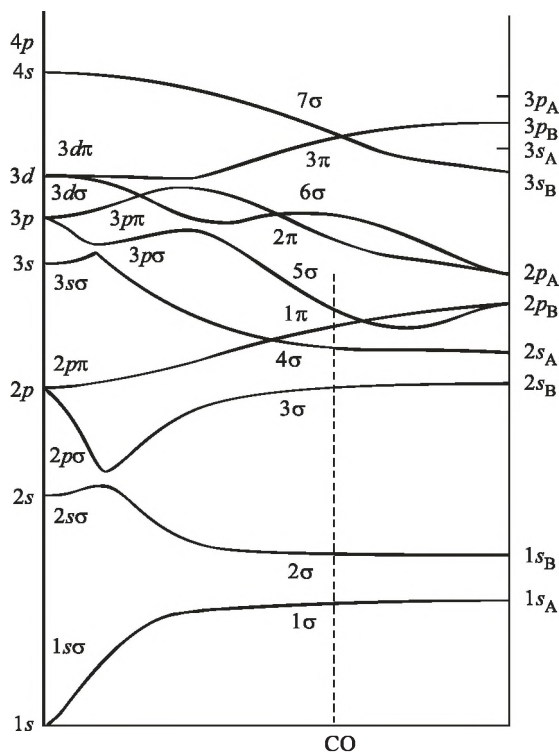


Рис. 18.9. Диаграмма соответствия для молекул АВ

симметрии. Здесь же для примера штриховой линией показано положение энергетических уровней молекулы CO.

Вклады АО в МО гетероядерных молекул несимметричны. В связывающих МО коэффициенты при АО более электроотрицательного атома больше. Для антисвязывающих МО вклад более электроотрицательного атома меньше.

Классификация состояний гетероядерных молекул осуществляется аналогично гомоядерным. Рассмотрим, например, порядок нахождения электронных состояний молекулы AlO, которые могут возникнуть при образовании ее из атома алюминия в основном состоянии  $^2P$  и атома кислорода в основном состоянии  $^3P$ . Так как для атома Al в состоянии  $^2P$   $L_1 = 1$ ,  $S_1 = 1/2$ ; а для атома O в состоянии  $^3P$   $L_2 = 1$ ,  $S_2 = 1$ , то возможные значения квантового числа абсолютной величины проекции орбитального момента количества движения на межъядерную ось молекулы AlO будут

$$\Lambda = |M_{L1} + M_{L2}| = 0, 1, 2.$$

Тогда возможные состояния молекулы AlO будут

$$\Sigma, \Pi, \Delta.$$

Имеется два значения квантового числа спина  $S$  молекулы AlO

$$S = (S_1 + S_2), (S_1 + S_2 - 1), \dots |S_1 - S_2|, \text{ т.е. } S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}.$$

Поэтому состояния молекулы AlO могут быть дублетными и кваттетными

$$^2\Sigma, ^4\Sigma, ^2\Pi, ^4\Pi, ^2\Delta, ^4\Delta.$$

В табл. 18.7 приведены экспериментально полученные сведения о строении некоторых двухатомных молекул и ионов. Наряду с диаграммами соответствия эти данные также полезны для проверки адекватности используемых квантово-химических методов и базисных наборов.

Таблица 18.7

**Электронные состояния, межъядерные расстояния ( $r_e$ ), относительные энергии термов ( $E_e$ ) и энергии диссоциации ( $D$  при 0 K) некоторых двухатомных молекул и ионов**

№ п/п	Молекула или ион	Электронное состояние	$r_e$ , пм	$E_e$ , кДж/моль	$D$ , кДж/моль	№ п/п	Молекула или ион	Электронное состояние	$r_e$ , пм	$E_e$ , кДж/моль	$D$ , кДж/моль
1	H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X <sup>2</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	108	0	269	8	LiO	X <sup>2</sup> Π	160	0	337
2	H <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	74,1	0	432	9	NaO	—	—	—	253
3	LiH	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	159,5	0	243	10	BeH	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	134,3	0	222
		X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	259,6	317,1				A <sup>2</sup> Π	133,4	239,6	
4	NaH	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	188,7	0	197	11	MgH	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	173	0	193
		A <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	320,8	271,8				A <sup>2</sup> Π	167,9	230,6	
5	Li <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	267,3	0	102	12	Mg <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	389	0	4
		A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	311	168,3				A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	308,2	311,8	
7	Na <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	307,9	0	73	13	Ca <sub>2</sub>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	428	0	11
		A <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	363,6	175,6		14	BeO	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	133,1	0	444
								A <sup>1</sup> Π	146,3	112,5	

№ п/п	Молекула или ион	Электронное состояние	$r_e$ , пм	$E_e$ кДж/ моль	$D$ , кДж/ моль	№ п/п	Молекула или ион	Электронное состояние	$r_e$ , пм	$E_e$ кДж/ моль	$D$ , кДж/ моль
15	MgO	$X^1\Sigma^+$	174,9	0	390	31	CO	$X^1\Sigma^+$	112,8	0	1071
		$A^1\Pi$	186,4	42,6		32	CO <sup>+</sup>	$X^2\Sigma^+$	111,5	0	—
16	ScO	$X^2\Sigma^+$	166,8	0	670	33	SiO	$X^1\Sigma^+$	151,0	0	794
17	Cu <sub>2</sub>	$X^1\Sigma_g^+$	222,0	0	198	34	SiO <sup>+</sup>	$X^2\Sigma^+$	164,7	0	—
		$A^1\Pi$	255,9	244,0	—	35	CH	$X^2\Pi$	112,0	0	333
18	CuO	$X^2\Pi_{3/2}$	172,5	0	339	36	CH <sup>+</sup>	$X^1\Sigma$	113,1	0	—
19	CuH	$X^1\Sigma^+$	146,3	0	276	37	CH <sup>-</sup>	$X^3\Sigma^-$	108,9	0	—
20	B <sub>2</sub>	$X^3\Sigma_g^-$	159	0	294	38	SiH	$X^2\Pi$	152,0	0	294
21	Al <sub>2</sub>	$X^3\Sigma_g^-$	256	0	182	39	SiH <sup>+</sup>	$X^1\Sigma^+$	149,9	0	—
22	BO	$X^2\Sigma^+$	120,4	0	802	40	SiH <sup>-</sup>	$X^3\Sigma^-$	147,4	0	—
23	AlO	$X^2\Sigma^+$	161,7	0	508	41	N <sub>2</sub>	$X^1\Sigma_g^+$	109,8	0	942
24	BH	$X^1\Sigma^+$	123,6	0	326	42	NH	$X^3\Sigma^-$	103,7	0	310
25	C <sub>2</sub>	$X^1\Sigma_g^+$	124,2	0	603	43	NO	$X^2\Pi_{1/2}$	115,1	0	627
26	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$X^4\Sigma_g^-$	146	0	—	44	O <sub>2</sub>	$X^3\Sigma_g^-$	120,8	0	494
27	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$X^2\Sigma_g^+$	126,8	0	—	45	OH	$X^2\Pi$	97,1	0	424
28	Si <sub>2</sub>	$X^3\Sigma_g^-$	224,6	0	324	46	F <sub>2</sub>	$X^1\Sigma_g^+$	141	0	154
29	CN	$X^2\Sigma^+$	117,2	0	766	47	HF	$X^1\Sigma^+$	91,7	0	565
30	SiN	$X^2\Sigma^+$	157,2	0	435						



### 18.2.5. Упражнения

Методами *PM3*, *MP2/6-31G\** и *B3LYP/6-31G\** рассчитайте следующие свойства двухатомных молекул и ионов: полную энергию, орбитальные энергии, первые энергии ионизации и сродства к электрону, равновесное расстояние, энергию связывания, энергию электронной корреляции, приходящуюся на один электрон. Сопоставьте рассчитанные величины с экспериментальными значениями. Сделайте вывод о возможности использования каждого из перечисленных в задании методов для описания свойств. Орбитальные энергии ионизации и сродство к электрону оцените в рамках теоремы Купманса. Расчеты первых энергий ионизации и сродства к электрону выполните в приближении  $\Delta E_{SCF}$ . Обратите внимание на то, что если одна молекула рассчитывается, например, с выбором неограниченной волновой функции, то и ион должен рассчитываться в таком же приближении.

Воспользовавшись значениями орбитальных энергий в атомах и результатами расчетов, определите для одной из молекулярных систем с закрытой оболочкой и ограниченной волновой функцией положение на диаграмме соответствия. Для проверки хода кривых энергетических уровней молекулы с изменением расстояния рассчитайте энергии *МО* при трех значениях межатомного расстояния: меньшего (на ~20%), равного и большего (на ~20%) равновесного.

Результаты расчетов сопоставьте с экспериментальными данными и результатами расчетов методом *HF* в табличной или графической форме.

Вариант	Молекула и ион	Вариант	Молекула и ион
1	$\text{Cl}_2, \text{Cl}_2^-$	9	$\text{O}_2, \text{O}_2^+$
2	$\text{Be}_2, \text{Be}_2^+$	10	$\text{Si}_2, \text{Si}_2^+$
3	$\text{S}_2, \text{S}_2^+$	11	$\text{Li}_2, \text{Li}_2^+$
4	$\text{C}_2, \text{C}_2^+$	12	$\text{P}_2, \text{P}_2^+$
5	$\text{N}_2, \text{N}_2^+$	13	$\text{B}_2, \text{B}_2^+$
6	$\text{Al}_2, \text{Al}_2^+$	14	$\text{CO}, \text{NO}$
7	$\text{F}_2, \text{F}_2^+$	15	$\text{FO}, \text{ClO}$
8	$\text{Mg}_2, \text{Mg}_2^+$	16	$\text{SiO}, \text{PN}$

Содержание входного файла программы *GAUSSIAN* при расчете, например, молекулы CO выглядит следующим образом:

```
%mem=400MB
# UHF/PM3 Opt

CO PM3 Opt. geom.
0 1
C 0. 0. 0.
O 0. 0. 1.5
```

Для аналогичного расчета по программе *GAMESS* составляем входной файл следующего вида:

```
! This is a UPM3 run on CO.
!
$SYSTEM TIMLIM=600 MEMORY=200 $END
$CONTRL SCFTYP=UHF
RUNTYP= OPTIMIZE UNITS=ANGS $END
$BASIS GBASIS=PM3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
UPM3 CO Opt. geom.
C1
C 6.0 0.0 0.0 0.0
O 8.0 0.0 0.0 1.5
$END
```

Здесь первые две строки, начинающиеся с восклицательного знака, содержат поля для комментариев.

Расчет монооксида углерода по программе *HYPERCHEM* требует выполнения следующей цепочки команд после создания в рабочем поле классической молекулярной структуры:

```
Setup\Semi-empirical...\PM3\Options...\Total charge:0\
UHF\Spin multiplicity:1\Ok\Ok\Compute\Geometry
Optimization...\Polak-Ribiere\Ok
```

Программа *GAUSSIAN* выводит в качестве конечной рассчитанной в полуэмпирическом методе *PM3* величины энергии значение энтальпии образования в а.е.

Программа *GAMESS* рассчитывает значения энтальпии форм движений и полной энергии молекулы.

В статус-строке программы *HYPERCHEM* по окончании расчета показывается значение энергии связывания молекулы в назначенных единицах измерения. Значения всех рассчитанных видов энергии молекулы при этом можно получить выполнением команд (сразу по окончании расчета): *Compute\Properties...\Total Energy Details...*

Пример входного файла для расчета молекулы монооксида углерода в программе *PRIRODA*:

```
$system memory=128 disk=1 $end
$control
  task=optimize+hessian
  basis=3z.bas
  print=+bonds+distances+charges+molden+vectors+esr
$end
$optimize
  tolerance=1e-5 trust=0.1 steps=100
$end
$scf func=PBE conv=1e-6 proc=NR $end
$grid accur=1e-8 $end
$molecule
  cartesian
    6 -0.22807860 -0.51144904 0.00000000
    8 0.22807862 0.51144910 0.00000000
$end
$thermo
  sigma=1
  temperature=298.15, 398.15, 498.15, 598.15, 698.15
$end
```

### 18.3. Характеристики состояния атома в молекуле

Любое квантово-химическое исследование состоит из двух этапов: проведения собственно самого расчета и интерпретации полученных сведений об электронном строении молекулярной системы. Поэтому помимо задачи проведения корректного квантово-химического расчета существует и проблема правильной интерпретации получаемых при этом данных. Ряд квантово-химически рассчитываемых величин, таких, как полная энергия, энергия связывания, энергии электронных переходов и ионизации, электронная плотность, гео-

метрические характеристики, дипольный момент, константы парамагнитного экранирования и др. имеют ясный физический смысл и однозначно определяются из эксперимента. Другие характеристики, довольно часто используемые при обсуждении разнообразных химических проблем, страдают неясностью и неопределенностью. К их числу относятся: понятия ионности связи, валентности и степени окисления атома. Переход от органических соединений к типичным сложным неорганическим веществам весьма часто связывается с изменением природы химической связи, усилением ее ионного характера. Поэтому понятия эффективного атомного заряда, полярности связи исключительно распространены в химической литературе и широко используются для объяснения устойчивости, реакционной способности соединений, механизма химических реакций, ряда спектральных и других свойств. Методом квантово-химической интерпретации этих понятий является анализ заселенностей.

### 18.3.1. Анализ заселенностей

*Анализ заселенностей* — математический способ разбиения электронной плотности молекулы между атомами и их орбиталями, отнесения ее к порядкам связей и другим квантово-химическим величинам. Данный анализ является удобным средством исследования природы химической связи и состояния атомов в молекуле. Он необходим при расчетах электронной структуры молекул и кристаллов квантово-химическими методами с самосогласованием по эффективным зарядам атомов, для учета релаксации орбиталей. Химики используют заселенности как меру локализации положительного или отрицательного заряда в системе. *Эффективный заряд атома* в молекуле, иногда называемый *формальным* или *чистым* зарядом, рассчитывается как разность между зарядом ядра и аддитивными заселенностями атомных орбиталей

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} w_{\mu}.$$

В связи с тем что заселенность АО является понятием, а не физическим свойством, отсутствуют абсолютные критерии для ее нахождения. Поэтому существует много способов ее расчета по-своему более или менее предпочтительных. В то же время плотность заряда — величина, которая

описывает распределение электронного заряда в трехмерном пространстве, является наблюдаемым свойством.

Электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  — функция, характеризующая вероятность электронного распределения, определяется таким образом, что  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  есть вероятность нахождения электрона в малом элементе объема  $d\mathbf{r}$  около точки  $\mathbf{r}$ . Эта функция нормирована так, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e,$$

где  $N_e$  — полное количество электронов в молекуле.

Для анализа электронного распределения в молекуле необходимо выбрать схему разбиения электронной плотности на отдельные вклады атомов, химических связей. Поскольку эти понятия в молекуле теряют строгий смысл, разложение полной электронной плотности на компоненты не является однозначным. Разбиение плотности заряда на составляющие части непросто, что связано с условием соответствия кинетической и потенциальной энергии получающихся фрагментов теореме вириала.

С другой стороны, отнесение всей плотности  $P$  к тому атому, на котором центрирована  $\mu$ -АО, не всегда обоснованно, что связано с изменениями АО при образовании химической связи. Поэтому широко применяемый химиками прием, основанный на разбиении всей системы на аддитивные части, в данном случае страдает неопределенностью. Среди множества методов анализа заселенностей отметим лишь некоторые.

**Анализ заселенностей по Малликену.** Для анализа электронной структуры молекул наиболее широко используется анализ заселенностей по Малликену (*Mulliken Population Analysis — МРА*). По Малликену электронная плотность атома определяется суммой квадратов коэффициентов разложения  $MO$  по АО данного атома плюс половина облака перекрывания орбиталей данного атома с соседним атомом.

В однодетерминантном приближении электронная плотность в некоторой области атома  $A$  является суммой электронных плотностей, вносимых всеми занятыми  $MO$  ( $\phi_i$ )

$$\rho = \sum_i w_i \phi_i^2.$$

В приближении  $MO$  LCAO:

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \Psi_{\mu}$$

выражение для электронной плотности преобразуется к виду

$$\rho = \sum_i w_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \Psi_{\mu} \Psi_{\nu}.$$

Проинтегрируем это выражение по всему пространству координат, тогда в левой части данного выражения появится общее число электронов в молекуле, а правая часть будет состоять из различных вкладов

$$N_e = \sum_i w_i \sum_{\mu} c_{i\mu}^2 + \sum_i w_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}.$$

Первый вклад представляет собой *чистую заселенность* всех базисных орбиталей. Если выделить значения индекса, принадлежащие только атому А, то часть первой суммы в правой части будет характеризовать чистую заселенность орбиталей атома А, другая часть будет относиться к другому атому и т.д. Аналогично вторая сумма в правой части уравнения называется *чистой заселенностью перекрывания*, поскольку содержит произведение вкладов разных орбиталей на интеграл перекрывания. Чистая заселенность перекрывания равноправно включает индексы базисных орбиталей  $\mu$  и  $\nu$  два раза. Поэтому чистую заселенность перекрывания можно равноправно разбить на парные вклады, отвечающие комбинациям  $\mu\nu$  и  $\nu\mu$ . Все такие вклады можно выделить как относящиеся к конкретным парам атомов в молекуле. Поэтому вышеприведенное выражение преобразуется к виду

$$N_e = \sum_A w_A + \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B(A>B)} w_{AB},$$

где

$$w_A = \sum_i w_i \sum_{\mu \in A} c_{i\mu}^2$$

является чистой заселенностью атома А, а величина

$$w_{AB} = 2 \sum_i w_i \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} c_{i\mu} c_{i\nu} S_{\mu\nu}$$

— чистой заселенностью перекрывания АО атомов А и В.

Присоединяя половинные части чистых заселенностей перекрывания к чистым заселенностям атомов, получают *полные* или *общие заселенности* (*gross populations*) атомов ( $N_A$ ):

$$N_A = w_A + \frac{1}{2} \sum_{\substack{B \\ B>A}} w_{AB}.$$

Важно отметить, что полный атомный заряд, полученный при МРА, должен зависеть от типа базисного набора, так как любое отнесение заряда к атому в молекуле страдает неопределенностью. В квантовой химии предложено много различного вида базисных наборов. Однако основные усилия при их разработке были сосредоточены на поиске функций, понижающих полную энергию молекулы и воспроизводящих экспериментальные значения геометрических параметров молекул. Тому, как при этом описывается электронное распределение в молекуле, внимания уделялось гораздо меньше. В результате оказалось, что при переходе от одного базисного набора к другому сильно изменяются характеристики электронного распределения в молекуле.

Как уже говорилось в подпараграфе 10.3.6, формальная несбалансированность базисного набора проявляется в нереальном рассчитанном значении эффективного заряда атома. Однако установлено, что сходные базисные наборы дают близкие значения эффективных атомных зарядов. Так, для молекулы виниламина наборы *STO-NG* дают почти идентичные значения независимо от степени группировки набора  $N$ . В валентно-расщепленных базисных наборах число гауссовых функций, использующихся для описания внутренней  $1s$ -АО элемента второго периода, почти не влияет на полный атомный заряд водорода. Валентно-расширенный базисный набор с поляризационной функцией неводородных атомов  $6-311G^*$  дает слишком высокий эффективный заряд атома водорода, в то время как включение поляризационных функций атомов водорода (базис  $6-311G^{**}$ ) компенсирует убывание электронной плотности на атомах водорода. Также для электронной плотности атомов углерода и азота найдено, что среди валентно-расщепленных базисных наборов только наиболее широкий  $6-311G^{**}$  базисный набор дает хорошо сбалансированные волновые функции. Другие расщепленные базисные наборы без поляризационных функций являются несбалансированными. Важно, что базис *STO-NG* дает

очень близкие значения электронного распределения к рассчитанному методом  $6-311G^{**}$ . Оказалось, что и другие характеристики электронного распределения, а именно соотношение кинетических или потенциальных энергий атомов в составе молекул ряда органических азот- и кислород-содержащих соединений, рассчитанные в базисах  $STO-3G$  и  $6-311G^{**}$ , наиболее близки друг к другу. Поэтому, хотя базисный набор  $STO-3G$  и дает плохие волновые функции для описания энергии молекулы, эти функции хорошо сбалансированны для описания электронного распределения в обсуждаемой молекуле.

Среди недостатков анализа заселенностей по Малликену стоит отметить не только его чувствительность к типу базисного набора. Он иногда дает нереальные результаты, такие, как отрицательная заселенность орбитали или ее заселенность больше двух, и часто неудовлетворителен для систем с высокополярными химическими связями.

**Анализ заселенностей по Лёвдину.** Лёвдин предложил проводить анализ заселенностей (*Lowdin Population Analysis — LPA*) орбиталей в ортогонализированном базисе, т.е. преобразуя предварительно базисный набор так, чтобы все интегралы перекрывания между различными орбиталями равнялись нулю. Тогда исчезают вклады заселенностей перекрывания, а электронная плотность атома будет равняться просто сумме диагональных элементов матрицы плотностей по орбиталям данного атома. Такое определение, например, используется при расчетах полуэмпирическими квантовохимическими методами в приближении нулевого дифференциального перерывания.

Метод анализа заселенностей в ортогонализированном базисе Лёвдина свободен от ряда недостатков *МРА*, однако еще остается зависимость результатов от размеров и качества базисного набора, используемого для каждого атома.

**Анализ заселенностей натуральных орбиталей.** При использовании многодетерминантных волновых функций в коррелированных методах (*CI, CC, MC SCF, MRCI*) получаемые в конечном счете волновые функции включают орбитали не только основного, но и возбужденных состояний. Если вычислить с помощью таких волновых функций матрицу плотности и затем ее диагонализировать, то полученные собственные функции такой матрицы называются *натуральными орбиталями*. После локализации и ортогонализации данные орбитали принадлежат конкретным ядрам атомов



в составе молекулы и парам атомов. Анализируя вклады и узловые свойства натуральных орбиталей, выделяют среди них основные, связывающие, несвязывающие и ридберговские орбитали, каждая из которых характеризуется своей заселенностью. В этом заключается анализ заселенностей натуральных орбиталей (*Natural Population Analysis* — *NPA*). В ряде квантово-химических программ *NPA* проводится в схеме анализа натуральных порядков связей (*Natural Bond Order analysis* — *NBO*). При *NPA* еще сохраняется зависимость заселенностей от типа выбранного базисного набора.

**Анализ заселенностей по Киословски.** Киословски предложил новый анализ заселенностей, основанный на расчете тензора производных дипольного момента системы по декартовым координатам каждого исследуемого атома. Достоинством метода оказалось то, что он совершенно нечувствителен к типу базисного набора. Поэтому его рекомендовали в качестве стандарта для анализа электронной структуры органических молекул и переходных состояний их реакций. Получаемые здесь результаты отражают физическую картину полярности связей, интуитивно или эмпирически трактуемую химиками. Например, величины зарядов атомов углерода и водорода в молекулах  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  очень малы, в то время как анализ заселенностей по Малликену дает нереально большие отрицательные заряды атомов углерода. В отличие от последнего, метод Киословски предсказывает  $\text{C}^+\text{H}^-$  поляризацию связи в алканах и  $\text{C}^-\text{H}^+$  поляризацию в алкенах и алкинах. Молекула  $\text{LiH}$  предсказывается ионной (в соответствии с ее химическими свойствами), а метод Малликена указывает на ковалентный характер связи. Одновременно установлено, что для корректного описания электронного распределения в молекулах с кратными связями необходимо учитывать электронную корреляцию. Применение данного метода перспективно. Однако сильно сдерживающим препятствием к использованию его является необходимость численного дифференцирования; так, для расчета заряда на одном атоме требуется не менее семи расчетов всей молекулы.

**Анализ заселенностей по Бейдеру.** Другой подход к анализу заселенностей основан на полном игнорировании орбитальной структуры атома и интегрировании всей электронной плотности, приходящейся на атомный объем. Данный подход интенсивно разрабатывался Бейдером и получил название анализа заселенностей атома в составе молекулы по Бейдеру (*Atoms In Molecules* — *AIM*).

Данный метод мало чувствителен к типу используемого базисного набора, однако неопределенность в определении атомного объема в составе молекулы вызывает свои сложности. Кроме того, трудоемкость данного анализа заселенностей из-за необходимости проведения численного интегрирования гораздо выше трудоемкости методов *МРА* или *ЛРА*. В полуэмпирических методах данный подход по этой причине практически не применяется.

Проведенное Бачрачем и Стрейтвизером сравнение избыточной электронной плотности на атоме кислорода, рассчитанной для ряда органических кислородсодержащих соединений, и монооксида углерода различными методами анализа заселенностей показало следующее. Оказалось, что *МРА* приводит к зарядам около  $-0,6$  а.е., а подход Бейдера дает в два раза большие значения (от  $-1,2$  до  $-1,3$  а.е.). Исключение возникло лишь для молекулы диметилового эфира, для которой результаты анализа заселенностей по Малликену согласуются с результатами интегрирования по пространству. Авторы делают вывод, что анализ заселенностей, основанный на расчете орбитального вклада, плохо учитывает эффекты локальной атомной поляризации и более предпочтителен подход, основанный на интегрировании по пространству. Подчеркнута высокая полярность связи углерод — кислород в исследованных соединениях.

### 18.3.2. Порядок связи

Строгое квантово-химическое определение порядка связи дано Майером. Если рассчитать матрицы плотности со спином  $\alpha$  ( $\mathbf{P}^\alpha$ ) и спином  $\beta$  ( $\mathbf{P}^\beta$ ), матрицу интегралов перекрывания ( $\mathbf{S}$ ), то порядок связи находится по формуле

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \left[ (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\nu\mu} \right].$$

В частном случае закрытой электронной оболочки  $\mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta = \mathbf{P}$ . Тогда

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \left[ (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P} \mathbf{S})_{\nu\mu} \right].$$

В полуэмпирических квантово-химических методах типа *CNDO*, использующих приближение полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием, матрица перекрывания равна единичной матрице, и выражение для порядка связи принимает более простой вид

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\nu\mu}^2.$$

Данная формула широко известна в литературе под названием квантово-химического индекса порядка связи — *индекса Виберга*. Индекс Виберга дает представление о делокализованной между выделенной парой атомов электронной плотности.

### 18.3.3. Валентность и ее виды

Несмотря на то что валентность и степень окисления являются центральными концепциями химии, до сих пор в учебной и научной литературе иногда существует смешение этих понятий. В то же время для практических целей необходимо четко различать эти понятия. Большую роль в этом сыграли квантово-химические работы Борисовой и Семенова, Армстронга и др., Гопинатхана и Юга, Майера, Верязова и Эварестова. Классическое определение валентности (точнее, ковалентности) как числа «одновалентных» атомов, связанных с данным атомом, может трактоваться через количество ковалентных связей, образованных атомом в формальной структуре соединения. Однако такое определение страдает по крайней мере двумя главными недостатками. Во-первых, оказывается невозможным написать простые валентные структуры для систем с классическими «резонансными» структурами, таких, как CO или O<sub>3</sub>. Во-вторых, ковалентность, полученная просто как количество ковалентных связей, не учитывает относительной прочности этих связей, а это часто приводит к необычным в традиционном понимании значениям ковалентности. В числе таких примеров находятся: мостиковый водород в диборане H<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>; кислород и литий в соединении Li<sub>4</sub>O; оксиды многих металлов, в кристаллических решетках которых *координационные* числа (количество атомов, находящихся в ближайшем окружении) атома кислорода превышают число 2 и др. В таких ситуациях понятие ковалентности искажается понятием координационного числа. Чтобы избежать этого, можно определить ковалентность как сумму рассчитанных порядков связей данного атома с другими атомами в молекуле. Однако и здесь возникают сложности, связанные с неинвариантностью в большинстве случаев порядка связи к преобразованию координат.

**Ковалентность атома.** Квантово-химическое определение ковалентности по Гопинатхану и Югу должно удовлетворять следующим условиям: 1) инвариантности к преобразованию координат; 2) быть мерой поделенности электрона рассматриваемого атома с другими атомами в молекуле; 3) иметь верхнее предельное значение, соответствующее насыщению ковалентного связывания атома; 4) соответствовать ковалентной химической реакционной способности атома в молекуле; 5) рассчитываться через матрицу плотности системы.

В соответствии с этим в ортонормированном базисе ковалентность АО в молекуле определяется как сумма квадратов матричных элементов матрицы плотности с орбиталями всех других атомов. Ковалентность  $v_c(A)$  атома А для молекулы с закрытой оболочкой определяется как сумма ковалентностей его атомных орбиталей  $v_c(\mu)$

$$v_c(A) = \sum_{\mu \in A} v_c(\mu) = \sum_{\mu \in A} \sum_{B \neq A} \sum_{\rho \in B} P_{\mu\rho}^2. \quad (18.1)$$

*Поэтому ковалентностью атома в молекуле называется сумма квадратов матричных элементов матрицы плотности орбиталей атома со всеми орбиталями всех остальных атомов молекулы.*

Данное определение ковалентности является максимально приближенным к классическим химическим представлениям. Однако сформулированные второе и четвертое условия определения ковалентности недостаточно полно соответствуют друг другу. Дело в том, что всякое участие орбиталей атома в электронной структуре молекулы приводит и к изменению свойств самого атома за счет внутриатомного перераспределения матрицы плотности. При этом происходит изменение матричных элементов  $P_{\mu\nu}$ , когда  $\mu$  и  $\nu$  принадлежат одному и тому же атому А. Поэтому вышеприведенное выражение для ковалентности, как бы нормированное на классическое определение ковалентности, не различает ситуаций, когда перераспределение матрицы плотности в основном осуществляется на внутриатомных межорбитальных матричных элементах матрицы плотности. При этом реакционная способность таких атомов будет различной, поскольку их способность к дополнительным взаимодействиям будет различаться. В этом аспекте определение ковалентности по Гопинатхану и Югу не будет достаточно чувствительной величиной к изменению электронного состояния атома. Чтобы избежать такой ситуации, необходи-

мо учесть внутриатомные межорбитальные взаимодействия. В этом случае модифицированное выражение для ковалентности достаточно переопределить следующим образом:

$$v_c^*(A) = \sum_{\mu \in A} v_c^*(\mu) = \sum_{\mu \in A} \left( \sum_{B \neq A} \sum_{\rho \in B} P_{\mu\rho}^2 + \sum_{\nu \in A, \nu > \mu} P_{\mu\nu}^2 \right).$$

В данном определении модифицированной ковалентности при суммировании квадратов матричных элементов матрицы плотности также включаются по одному разу пары орбиталей атома А. При этом изменяется и формулировка второго условия квантово-химического определения ковалентности: ковалентность должна быть мерой поделенности электрона рассматриваемой орбитали атома с остальными орбиталями всех атомов в молекуле. Модифицированное определение ковалентности атома как бы учитывает внутреннее напряжение атома, которое ему приходится испытывать при образовании ковалентных связей с другими атомами молекулы.

*Таким образом, модифицированной ковалентностью атома в молекуле называется сумма квадратов матричных элементов матрицы плотности орбиталей атома со всеми другими орбиталями всех атомов молекулы.*

Рассчитанные значения ковалентности атомов находятся в широких пределах ввиду их зависимости от состава и строения молекулы. Так, в рамках одной из модификаций метода *INDO* было найдено, что ковалентность, например, углерода изменяется от 0,94 а.е. в молекуле LiC до 4,00 в CH<sub>4</sub>, кислорода — от 1,50 в O<sub>2</sub> до 2,80 а.е. у центрального атома молекулы озона, лития — от 0,81 до 1,50 а.е. в Li<sub>2</sub>C.

Рассчитанные значения ковалентности зависят от метода расчета и типа базисного набора. Поэтому имеет смысл их сопоставление для различных атомов в различных молекулярных структурах только тогда, когда они получены одним и тем же методом и при одном типе базисного набора.

На основании квантово-химического определения ковалентности появляются основания для качественных корреляций между обобщенным определением свободной ковалентности атома и реакционной способностью. *Свободной ковалентностью* принято считать разность между максимально возможной ковалентностью данного атома и ее текущим значением

$$v_c^0(A) = v_c^{\max}(A) - v_c(A).$$

В ряде случаев полезно использование *относительной ковалентности* атома по сравнению с его некоторой стандартной ковалентностью  $v_c^S(A)$ , т.е. рассматривается разность между ковалентностью атома в данной молекуле и целым числом, вокруг которого распределяются рассчитанные значения ковалентности данного атома в большом количестве соединений (1 для H, 4 для C, 2 для O и т.д.)

$$F(A) = v_c(A) - v_c^S(A).$$

Если атом имеет  $F = 0$ , то он считается находящимся в «нормальной», или стандартной, ковалентности. Атом находится в *гипервалентном* состоянии, если  $F > 0$ . Если же  $F < 0$ , то такой атом находится в *субвалентном* состоянии. Для суждения по ковалентности о реакционной способности атома в составе молекулы существует продемонстрированная на ряде примеров следующая гипотеза: *в химических реакциях атом в молекуле стремится либо к дальнейшему увеличению ковалентности, либо к ее уменьшению так, чтобы его суб- или гиперковалентность приблизилась к стандартному значению.*

Определение ковалентности по формуле (18.1) справедливо только для закрытых оболочек в ортогональном базисе. Для открытых и закрытых оболочек одновременно в ортогональном базисе нужно использовать другое выражение для ковалентности

$$v_c(A) = 2 \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu} - \sum_{\mu, \nu \in A} P_{\mu\nu}^2.$$

Модифицированную ковалентность теперь можно вычислить по аналогичной формуле с дополнительным условием  $\mu \leq \nu$ .

В случае открытой оболочки матричные элементы рассчитываются через матричные элементы спиновых матриц плотности

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta}.$$

В неортогональном базисе ковалентность следует вычислять по формуле

$$v_c(A) = 2 \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} - \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} [(\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu}].$$

Стедилла и др. предложили новый квантово-химический параметр электронного состояния атомов в молекулярной системе, названный *индексом свободы электрона*, который может быть рассчитан по формуле

$$N(A) = \frac{v_c(A) + B(AA)}{2} - \sum_{B \neq A} B(AB),$$

где

$$B(AA) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in A} P_{\mu\nu}^2, \quad B(AB) = \sum_{\mu \in A} \sum_{\rho \in B} P_{\mu\rho}^2.$$

Величина  $N(A)$  является мерой количества электронов атома  $A$ , не участвующих в ковалентных связях.

**Молекулярная ковалентность.** Другим индексом для структурных исследований является *молекулярная ковалентность*, которая рассчитывается по формуле

$$v_c(M) = \sum_{A \in M} v_c(A).$$

Данный индекс оказался полезным в соответствии с так называемым *принципом максимальной валентности*. Согласно данному принципу *молекулярная ковалентность максимальна при равновесном значении валентного угла между связями*. Этот принцип нашел подтверждение на ряде примеров.

**Ковалентность молекулярной орбитали.** Индикатором характера  $MO$  является *ковалентность молекулярной орбитали*, которая рассчитывается по формуле:

$$v_i = \sum_A \sum_{\mu \in A} \sum_{B \neq A} \sum_{\rho \in B} \sum_j c_{i\mu} c_{i\rho} c_{j\mu} c_{j\rho}.$$

Здесь, как обычно,  $i$  и  $j$  — индексы  $MO$ .

Чем больше относительное значение ковалентности молекулярной орбитали, тем значительнее ее связывающий характер. При этом молекулярная ковалентность связана с ковалентностями  $MO$

$$v_c(M) = \sum_i v_i.$$

**Полная валентность атома.** Довольно часто в работах, посвященных квантово-химическому определению валентности, авторы не пользуются термином «ковалентность», подразумевая под ним обычную валентность. Однако такое разделение понятий необходимо. Дело в том, что для соединений



со значительной степенью ионности химических связей учет валентности по формуле (18.1) некорректен. Полная валентность атома в соединении может быть определена в ортогональном базисе как сумма вкладов, вносимых электронами, перенесенными в ионной составляющей связи, и электронами, участвующими в образовании ковалентных связей с другими атомами. Поэтому Верязов и Эварестов определяют *полную валентность* (валентность) как сумму электровалентности ( $v_e$ ) и половинного вклада ковалентности:

$$v(A) = v_e(A) + \frac{v_c(A)}{2}. \quad (18.2)$$

Количественной мерой *электровалентности* является эффективный заряд атома:

$$v_e(A) = |Q(A)|.$$

Если относить к ионным соединениям те из них, в которых квадраты диагональных элементов матрицы плотности близки либо к нулю, либо к единице, то для таких соединений расчет валентности по формуле (18.2) приводит к величинам, соответствующим степеням окисления атома по модулю. Отдельные примеры представлены в табл. 18.8.

Таблица 18.8

**Рассчитанные методом CNDO валентности атомов  
в некоторых соединениях меди**

Молекула	Атом	$v_e(A)$	$v_c(A)$	$v(A)$
CuO	O	1,60	0,74	1,97
	Cu	1,60	1,00	2,10
Cu <sub>2</sub> O	O	1,94	0,12	2,00
KCuO <sub>2</sub>	Cu	2,08	1,14	2,65
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Y	2,48	1,00	2,98

Очевидно, что полная валентность, даваемая совместным вкладом электровалентности и ковалентности атома, по абсолютной величине близка к его степени окисления. Этот результат является некоторым обоснованием упоминавшейся выше терминологической путаницы валентности и степени окисления в литературе. С другой стороны, он позволяет дать более строгое определение степени окисления: *степень окисления является формализованным отображением полной валентности элемента в соединении, определяемой суммой его ковалентности и электровалентности.*



### 18.3.4. Ионность и полярность связи

Эмпирически ионность связи может быть рассчитана как заряд атома в молекуле (см. подпараграф 10.1.3). Однако в квантовой химии, как уже говорилось, расчет эффективного атомного заряда неоднозначен. Поэтому широкое распространение получили определения ионности связи по другим критериям, подразумевающим симбатное изменение степени ионизированного состояния атома в химической связи.

С другой стороны, исторически одно из первых определений ионного характера связи по Полингу как *частного от деления дипольного момента на равновесное межъядерное расстояние* не является подходящей мерой ионности. Причина состоит в том, что для многих гетероядерных молекул полные дипольные моменты определяются суммой дипольных моментов связей, неподеленных электронных пар и др. Кроме того, часто ситуация искажается за счет донорно-акцепторного механизма переноса электронной пары. К тому же в молекулах атомы сильно отличаются от их изолированных состояний, поскольку происходит изменение их орбитальной структуры.

Харрисон описывает в качестве критерия ионности связи относительную энергетическую характеристику, по своему смыслу отвечающую *доле энергии ионного связывания от общей энергии связывания*. Считается, что величина дипольного момента связи будет приближенно пропорциональна такой величине ионности.

На исключительную важность не эмпирического, а количественного квантово-химического определения полярности связи указали Аллен и его сотрудники. Ими же было и дано возможное определение. Идея их рассуждений заключается в том, что неполярная связь образуется между атомами с одинаковыми энергиями. Чем больше различаются энергии атомов, тем более полярная связь должна образоваться между ними. Авторы предположили, что энергия изолированного атома может быть найдена как усредненная электронная энергия всех занятых валентных орбиталей данного атома. Было показано, что вероятность заполнения  $\mu$ -й АО в составе  $i$ -й МО есть

$$f_{i\mu} = \sum_{\nu} c_{i\mu}^* c_{i\nu} S_{\mu\nu},$$

где  $S_{\mu\nu}$  — интеграл перекрывания;  $c_{i\mu}$  и  $c_{i\nu}$  — коэффициенты разложения  $i$ -й  $MO$  по  $AO$   $\mu$  и  $\nu$ . Суммарная заселенность всех  $AO$  данного атома в составе  $i$ -й  $MO$  составит

$$W_i = w_i \sum_{\mu} f_{i\mu},$$

где  $w_i$  — число заполнения  $i$ -й  $MO$ ;  $\mu \in A$ ;  $A$  — индекс атома. Тогда электронная энергия атома будет

$$E_A = \sum_i w_i \epsilon_i \sum_{\mu} f_{i\mu},$$

где  $\epsilon_i$  — энергии  $MO$ . В результате усреднения электронная энергия валентных электронов атома  $A$  в молекуле равна

$$EI_A = \frac{\sum_i w_i \epsilon_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^* c_{i\nu} S_{\mu\nu}}{\sum_i w_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^* c_{i\nu} S_{\mu\nu}}.$$

Величина  $EI_A$  названа *энергетическим индексом* атома  $A$ . Если сравнивать энергетические индексы двух атомов  $EI_A$  и  $EI_B$  в составе молекулы, то для нахождения *индекса полярности связи BPI* необходимо учесть ковалентную составляющую. Ковалентная составляющая определяется тем же  $EI$ , но только в строго симметричной системе  $A-A$  или  $B-B$ . Тогда

$$BPI_{AB} = (EI_A - EI_A^0) - (EI_B - EI_B^0),$$

где  $EI_{AB}^0$  — энергетические индексы атомов в чисто ковалентных связях. Данное определение полярности связи использовалось для характеристики ряда молекул. Однако из приведенных выражений следует, что данный метод тесно связан с анализом заселенностей по Малликену, результаты которого сильно зависят от выбора базисного набора. Это ограничение всегда следует учитывать при обсуждении полярности связи по данному критерию.

### 18.3.5. Упражнения

Рассчитайте методами  $PM3$  или  $AM1$ ,  $RHF/6-31G^{**}$  и  $B3LYP/6-31G^{**}$  следующие величины: малликеновские орбитальные заселенности, атомные заселенности, электровалентности, ковалентности, модифицированные ковалентности, валентности, молекулярные ковалентности, индекс связи, энергетический индекс полярности связи. Сравните

рассчитанные разными методами характеристики электронного строения молекулы и сделайте выводы о качественном и количественном соответствии результатов как между собой, так и классическим представлением. Некоторые величины, такие, как заселенности, эффективные заряды атомов, рассчитываются непосредственно квантово-химическими программами. Другие величины следует рассчитать по формулам, приведенным выше, с использованием полученных энергий и составов МО, орбитальных заселенностей, матриц интегралов перекрывания и плотности.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8
Молекула	Li <sub>2</sub>	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CO	SO	H <sub>2</sub> O	HF	NaNH
Вариант	9	10	11	12	13	14	15	16
Молекула	MgO	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	CaO	NH <sub>3</sub>

Порядок подготовки входного файла для многоатомных молекул подобен рассмотренному для двухатомных молекул (см. упражнение 18.2.5).

## 18.4. Колебательные спектры

На практике часто возникает необходимость анализа колебательного спектра многоатомной молекулы. Знание частот колебаний и интенсивностей соответствующих полос спектра важно для качественного и количественного анализа соединений, получения сведений об электронном строении молекулы, расчета термодинамических функций состояния вещества, анализа реакционной способности соединений.

Для расчета колебательного спектра многоатомной молекулы необходимо решить уравнение Шрёдингера

$$\mathbf{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v,$$

где гамильтониан колебательного движения  $\mathbf{H}_v$  включает оператор кинетической энергии колебания ядер молекулы и выражение для потенциальной энергии, зависящей от координат, характеризующих относительное расположение атомов молекулы, т.е.

$$\mathbf{H}_v = \mathbf{T}_v + \mathbf{U}_v.$$

Кинетическая энергия колебания ядер молекулы равна

$$T_v = \frac{1}{2} \sum_k^{N_v} \frac{1}{M_k} p_k^2,$$

где  $M_k$  — масса  $k$ -го ядра;  $p_k$  — вектор его импульса;  $N_v$  — число колебательных степеней свободы, равное  $3N_n - 5$  для линейных и  $3N_n - 6$  для нелинейных молекул.

В качестве относительных колебательных координат используются *внутренние* (или *естественные*) координаты ( $q_i$ ). За внутренние координаты принимаются изменения длин связей, валентных углов, углов между связями и плоскостями, двугранных углов между плоскостями, проведенными через тройки атомов в молекуле по отношению к их равновесным значениям. Введем импульс  $p_i$ , сопряженный с данной координатой  $q_i$ , который равен

$$p_i = \frac{\partial T_v}{\partial q_i'},$$

где  $q_i'$  — скорость изменения координаты.

По правилу дифференцирования сложной функции получаем

$$p_k = \frac{\partial T_v}{\partial r_k'} = \sum_i \frac{\partial T_v}{\partial q_i'} \cdot \frac{\partial q_i'}{\partial r_k'} = \sum_i p_i \cdot \frac{\partial q_i'}{\partial r_k'},$$

где  $r_k$  — радиус-вектор  $k$ -го атома.

В декартовой системе координат

$$\frac{\partial}{\partial r_k'} = \frac{\partial}{\partial x_k'} i + \frac{\partial}{\partial y_k'} j + \frac{\partial}{\partial z_k'} k,$$

где  $i, j, k$  — орты системы.

Предположим, что скорости изменения внутренних координат могут быть выражены в виде линейных комбинаций скоростей изменения декартовых координат (радиус-векторов). Оператор такого линейного преобразования обозначим буквой **B**. Тогда

$$q' = \mathbf{B} r'.$$

Чтобы внутренние координаты (длины связей, углы) были скалярными величинами, коэффициенты линейного преобразования оператора **B** должны быть векторами.

В этом случае произведения векторов в последнем выражении должны быть скалярными.

Принимая во внимание вышеприведенные выражения, можно получить, что во внутренних координатах

$$\mathbf{T}_v = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j p_i \tau_{ij} p_j,$$

где  $p_i$  и  $p_j$  — импульсы, сопряженные с колебательными координатами.

Коэффициенты  $\tau_{ij}$  — *кинематические* коэффициенты, которые при малых колебаниях можно считать постоянными. Значения кинематических коэффициентов рассчитываются исходя из равновесной геометрической конфигурации молекулы на основании известных длин связей, разнообразных углов и масс атомов молекулы. Например, если индексы  $i$  и  $j$  совпадают, то в зависимости от того, к какой естественной координате они принадлежат, рассматривают взаимодействия: связи с самой собой, взаимодействия угла с самим собой. Если индексы не совпадают и один из них принадлежит к естественной координате — изменению длины связи, а другой — изменению валентного угла, то рассматривают взаимодействия: связи с углом, образованным данной связью, взаимодействие связи с углом, имеющим один общий атом с этой связью.

Потенциальную энергию в окрестности минимума поверхности потенциальной энергии разлагают в ряд Тейлора, в котором остаются члены, содержащие вторые, третьи и т.д. производные по колебательным координатам. Слагаемые, включающие производные выше второго порядка, обычно не оказывают существенного влияния на положение низших уровней энергии. Переходы между этими уровнями соответствуют фундаментальным полосам спектра. Если отбросить слагаемые с производными третьего и более высокого порядка, то получают приближение, называемое *гармоническим*. Тогда имеем

$$U_v = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j,$$

где в скобках приведены множители, называемые *силовыми постоянными*, или *матричными элементами гессиана*. Данные множители могут быть рассчитаны численным дифференцированием полной энергии молекулы по координатам

$q_i$  и  $q_j$ . Классификация силовых постоянных соответствует классификации кинематических коэффициентов. Основную роль играют диагональные (совпадающие индексы  $i$  и  $j$ ) силовые постоянные, которые значительно больше для связей, чем для углов.

Следует учитывать следующие важные свойства силовых постоянных. Все диагональные силовые постоянные всегда больше нуля, в то время как недиагональные могут быть как больше, так и меньше нуля. Силовые постоянные зависят от выбора системы координат, поэтому при использовании разных систем колебательных координат необходимо пользоваться различными наборами силовых постоянных. Поэтому бывает, что данные различных авторов по одним и тем же молекулам между собой трудно сопоставимы. Наиболее распространена при обсуждении колебательных координат так называемая *валентно-силовая* система координат. В этой системе в качестве колебательных координат используются изменения длин связей, изменения валентных углов, изменения двугранных углов, изменения углов между плоскостями и связями и линейные комбинации таких координат. При этом поверхность потенциальной энергии молекулярной системы приобретает наиболее простой вид и допускает наглядное представление.

Далее с помощью линейного преобразования переходят к *нормальным* координатам, являющимися линейными комбинациями естественных координат. В нормальных координатах матрицы кинетической и потенциальной энергий преобразуются к диагональной форме. В результате уравнение Шрёдингера для движения всех ядер молекулы распадается на систему уравнений вида (3.12) для каждой нормальной координаты.

Таким образом, суть квантово-химического расчета колебательного спектра многоатомной молекулы состоит в нахождении ее оптимальной геометрии и построении поверхности потенциальной энергии вблизи минимума энергии по изменению каждой из внутренних координат. На основании полученных сведений рассчитываются матрицы кинематических и динамических коэффициентов, затем находятся операторы кинетической и потенциальной энергии в матричной форме. Окончательное решение уравнения Шрёдингера на собственные значения и собственные функции дает энергетические уровни колебательных движений молекулы.

Экспериментальной мерой интенсивности полосы колебательного спектра обычно служит интегральная интенсивность поглощения, которая определяется выражением

$$A = \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_b} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu},$$

где  $\tilde{\nu}_a$  и  $\tilde{\nu}_b$  — волновые числа ( $\text{см}^{-1}$ ) начала и конца полосы поглощения;  $\epsilon(\tilde{\nu})$  — коэффициент экстинкции. В инфракрасном спектре поглощения интенсивность полосы определяется квадратом производной дипольного момента молекулы по нормальному колебанию, отвечающему волновому числу данной полосы. В спектре комбинационного рассеяния (*КР*) интенсивность определяется поляризуемостью молекулы.

#### 18.4.1. Колебательные спектры некоторых молекул

Ниже приводятся литературные сведения о колебательных спектрах некоторых многоатомных молекул вместе с эмпирическими отнесениями полос спектра к определенным формам колебаний. Эти данные необходимы для выполнения упражнений по теме. Нормальные координаты, отвечающие изменениям длин связей, обозначены символом  $q$ , изменениям валентных углов —  $\gamma$ , изменениям двугранных углов —  $\chi$ , изменениям угла поворота одной связи по отношению к плоскости, определяемой двумя другими связями, —  $\rho$ .

Спектры приведены с указанием волновых чисел ( $\tilde{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и характеристик относительных интенсивностей полос спектра. Для качественной оценки их интенсивности использованы обозначения: *с* — сильная, *о.с* — очень сильная, *ср* — средней интенсивности, *сл* — слабая, *о.сл* — очень слабая.

Спектры относятся к веществу в газообразном виде. *КР*-спектр метанола и *ИК*-спектр пероксида водорода представлены и для жидкой фазы.

**Метан  $\text{CH}_4$ .** Молекула метана принадлежит к группе симметрии  $T_d$ . Равновесная длина связи, определенная из вращательной структуры колебательных полос, равна 109,1 пм. *ИК*-спектр поглощения метана (табл. 18.9) содержит четыре полосы и отвечает девяти формам нормальных колебаний: невырожденному (симметрии  $A_1$ ), двух- (*E*) и трехкратно вырожденным колебаниям ( $T_2$ ).

Таблица 18.9

Параметры ИК-спектра поглощения метана

Симметрия колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
$T_2$	1306	17,52
$E$	1534	0
$A_1$	2917	0
$T_2$	3019	39,9

**Этилен  $C_2H_4$ .** Молекула этилена принадлежит к группе симметрии  $D_{2h}$ . Геометрические параметры молекулы, определенные из анализа вращательной структуры полос ИК- и КР-спектров, а также электронографическим методом, имеют следующие значения:  $r_e(CC) = 133,8$  пм;  $r_e(CH) = 108,6$  пм;  $\angle HCH = 117,5^\circ$ .

Колебательный спектр поглощения этилена (табл. 18.10) содержит 12 полос, отвечающих невырожденным колебаниям.

Таблица 18.10

Параметры колебательного спектра поглощения этилена

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность	
			ИК-спектра	КР-спектра
$B_{2u}$	$\gamma(CCH)$	826	0,26	—
$B_{2g}$	$\rho(CH_2)$	943	—	> 0
$B_{1u}$	$\rho(CH_2)$	949	39,7	—
$A_{1u}$	$\chi(CH_2-CH_2)$	(1024)	0	0
$B_{1g}$	$\gamma(CCH)$	(1222)	—	0
$A_{1g}$	$\gamma(HCH)$ , $q(CC)$	1342	—	1,10
$B_{3u}$	$\gamma(HCH)$	1444	4,86	—
$A_{1g}$	$q(CC)$	1623	—	1,00
$B_{3u}$	$q^+(CH)$	2989	6,73	—
$A_{1g}$	$q^+(CH)$	3026	—	5,46
$B_{1g}$	$q^-(CH)$	3102	—	0
$B_{2u}$	$q^-(CH)$	3106	12,4	—



**Фторметан  $\text{CH}_3\text{F}$ .** Молекула фторметана относится к точечной группе симметрии  $\text{C}_{3v}$ . Геометрические параметры молекулы, определенные электронографическим и микроволновым методами, а также в результате анализа тонкой вращательной структуры полос ИК-спектра, имеют следующие значения:  $r_e(\text{CF}) = 138,5$  пм;  $r_e(\text{CH}) = 110,6$  пм;  $\angle\text{HCH} = 109,9^\circ$ .

ИК-спектр поглощения фторметана (табл. 18.11) содержит девять частот.

Таблица 18.11

Параметры ИК-спектра поглощения фторметана

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Относительная интенсивность
$A_1$	$q(\text{CF}), \gamma(\text{HCH})$	1049	54,1
$E$	$\gamma(\text{HCF})$	1182	0,86
$A_1$	$\gamma(\text{HCH})$	1464	1,68
$E$	$\gamma(\text{HCH})$	1466	2,98
$A_1$	$q(\text{CH})$	2964	18,6
$E$	$q(\text{CH})$	3006	18,6

**Хлороформ  $\text{CHCl}_3$ .** Молекула хлороформа принадлежит к группе симметрии  $\text{C}_{3v}$ . Геометрические параметры молекулы, определенные электронографическим и микроволновым методами, имеют следующие значения:  $r_e(\text{CF}) = 176,2$  пм;  $r_e(\text{CH}) = 107,3$  пм;  $\angle\text{ClCCl} = 110,9^\circ$ .

В табл. 18.12 приведены параметры спектра поглощения хлороформа.

Таблица 18.12

Параметры колебательного спектра хлороформа

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Относительная интенсивность в ИК-спектре
$E$	$\gamma(\text{ClCCl}), q(\text{CCl})$	256	0
$A_1$	$q(\text{CCl}), \gamma(\text{ClCCl})$	365	0
$A_1$	$q(\text{CCl}), \gamma(\text{ClCCl})$	681	2,98
$E$	$q(\text{CCl})$	769	134
$E$	$\gamma(\text{HCCl}), q(\text{CCl})$	1221	20,9
$A_1$	$q(\text{CH})$	3034	0,22

**Пероксид водорода  $H_2O_2$ .** Для молекулы пероксида водорода характерно наличие стабильной конформации, называемой *гош*-конфигурацией. В этой конфигурации атомы водорода находятся в двух разных плоскостях, пересекающихся друг с другом вдоль связи кислород—кислород. Молекула не обладает элементами симметрии и относится к точечной группе симметрии  $C_1$ . Геометрические параметры молекулы  $H_2O_2$ , определенные электронографическим и спектроскопическими методами, имеют следующие значения:  $r_e(OO) = 147,5$  пм;  $r_e(OH) = 95,0$  пм;  $\angle OOH = 94,8^\circ$ ;  $\angle HOOH = 119,8^\circ$ .

*ИК*-спектр поглощения пероксида водорода (табл. 18.13) содержит шесть полос.

Таблица 18.13

Параметры *ИК*-спектра поглощения  
пероксида водорода

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, $cm^{-1}$		Относительная интенсивность
		газ	жидкость	
<i>A</i>	$\chi(OH, OH)$	314	656	0,5
<i>A</i>	$q(OO)$	880	802	2
<i>B</i>	$\gamma(OOH)$	1266	1378	4
<i>A</i>	$\gamma(OOH)$	1380	1639	5,5
<i>A</i>	$q^+(OH)$	3599	2078	1,5
<i>B</i>	$q^-(OH)$	3608	3600	10

**Озон  $O_3$ .** Молекула озона имеет структуру равнобедренного треугольника и принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Геометрические параметры молекулы, определенные микроволновым методом, имеют следующие значения:  $r_e(OO) = 127,8$  пм;  $\angle OOO = 116,8^\circ$ .

В табл. 18.14 приведены основные частоты озона, наблюдаемые в *ИК*-спектре поглощения, и качественные характеристики интенсивности соответствующих полос поглощения.

Таблица 18.14

Параметры ИК-спектра поглощения озона

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
$A_1$	$\gamma(\text{ООО})$	701	с
$B$	$q^-(\text{ОО})$	1042	о.с
$A_1$	$q^+(\text{ОО})$	1103	с

**Аммиак  $\text{NH}_3$ .** Молекула аммиака принадлежит к точечной группе симметрии  $C_{3v}$  и имеет следующие электронографически определенные геометрические параметры:  $r_e(\text{NH}) = 101,5$  пм;  $\angle \text{HNN} = 106,6^\circ$ .

Аммиак имеет довольно сложный колебательный спектр из-за инверсионного удвоения линий. Инверсионное расщепление наиболее заметно для полносимметричных колебаний. Колебательный спектр аммиака осложнен сильными резонансными взаимодействиями близких частот  $\nu_7$  и  $2\nu_4$ ,  $\nu_7$  и  $\nu_5$ . Параметры ИК-спектра аммиака приведены в табл. 18.15.

Таблица 18.15

Параметры ИК-спектра аммиака

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
$A_1$	$\gamma(\text{HNN})$	932; 968	67,2
$E$	$\gamma(\text{HNN})$	1621; 1626	12,3
$A_1$	$q(\text{NH})$	3336; 3337	2,24
$E$	$q(\text{NH})$	3443,6; 3443,9	1,45

**Метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ .** Молекула метанола имеет только одну плоскость симметрии, включающую группировку  $\text{CON}$ , и принадлежит к группе симметрии  $C_{1h}$ . Геометрические параметры молекулы по данным микроволновой спектроскопии имеют следующие значения:  $r_e(\text{CO}) = 142,7$  пм;  $r_e(\text{OH}) = 95,6$  пм;  $r_e(\text{CH}) = 109,6$  пм;  $\angle \text{CON} = 108,9^\circ$ ;  $\angle \text{HCH} = 109^\circ$ .

Следует отметить, что частоты колебаний метанола (особенно относящиеся к группе  $\text{OH}$ ) в газовой и жидкой фазах значительно различаются между собой. Это различие связано с образованием водородных связей в жидкой фазе. В табл. 18.16 приведены волновые числа ( $\tilde{\nu}$ , см<sup>-1</sup>) и качественные оценки относительной интенсивности ( $I$ ) полос колебательного спектра метанола.

Таблица 18.16

Параметры колебательного спектра метанола

Симметрия	Форма колебания	ИК-спектр		КР-спектр		
		волновое число, см <sup>-1</sup>	относительная интенсивность	волновое число, см <sup>-1</sup>		относительная интенсивность
		газ		газ	жидкость	
$A_2$	$\chi(\text{CH}_3)$	—	—	—	164	о.сл
$B_2$	$\chi(\text{CH}_3)$	242	—	—	251	о.сл
$A_1$	$\gamma(\text{COC})$	418	ср	413	420	ср
$A_1$	$q^+(\text{CO})$	928	с	929	920	с
$B_1$	$q^-(\text{CO})$	1102	о.с	1122	1095	ср
$A_2$	$\gamma(\text{OCH})$	—	—	1154	1147	ср
$B_2$	$\gamma(\text{OCH})$	1179	о.с	—	1167	—
$B_1$	$\gamma^-(\text{CH}_3, \text{OCH})$	1179	о.с	—	1167	—
$A_1$	$\gamma^-(\text{CH}_3, \text{OCH})$	1243	сл	1242	1238	сл
$B_1$	$\gamma^+(\text{CH}_3, \text{HCH})$	1454	ср	1440	1448	с
$A_1$	$\gamma^+(\text{CH}_3, \text{HCH})$	1454	ср	1456	1448	с
$B_2$	$\gamma(\text{CH}_3, \text{HCH})$	1464	ср	1475	1479	с
$A_2$	$\gamma(\text{CH}_3, \text{HCH})$	—	—	1475	1479	с
$B_1$	$\gamma^-(\text{CH}_3, \text{HCH})$	1464	ср	1475	1479	с
$A_1$	$\gamma^-(\text{CH}_3, \text{HCH})$	1464	ср	1475	1479	с
$B_1$	$q^+(\text{CH}_3, \text{CH})$	2817	с	2821	2814	о.с
$A_1$	$q^+(\text{CH}_3, \text{CH})$	2817	с	2821	2814	о.с
$B_2$	$q(\text{CH}_3, \text{CH})$	2925	с	2924	2921	с
$A_2$	$q(\text{CH}_3, \text{CH})$	—	—	2959	2953	с
$B_1$	$q^-(\text{CH}_3, \text{CH})$	2998	с	2997	2991	с
$A_1$	$q^-(\text{CH}_3, \text{CH})$	2998	с	2997	2991	с

**Гидразин  $N_2H_4$ .** Геометрические параметры молекулы гидразина, определенные методами электронной дифракции и микроволновой спектроскопии, имеют следующие значения:  $r_e(NN) = 144,9$  пм;  $r_e(NH) = 102,2$  пм;  $\angle HNH = 106^\circ$ ;  $\angle NNH = 112^\circ$ .

Колебательный спектр гидразина может быть достаточно хорошо объяснен исходя из одной изомерной формы с углом поворота групп  $NH_2$  относительно друг друга  $90^\circ$ . В этом случае молекула может быть отнесена к точечной группе симметрии  $C_{2v}$ . Параметры ИК-спектра поглощения гидразина приведены в табл. 18.17. Частота крутильного колебания не приведена.

Таблица 18.17

Параметры ИК-спектра поглощения гидразина

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, $cm^{-1}$	Относительная интенсивность
A	$q(NN), \gamma(HNH), \gamma(NNH)$	780	ср
B	$\gamma(HNH), \gamma(NNH)$	966	о.с
A	$q(NN), \gamma(HNH), \gamma(NNH)$	1098	ср
B	$\gamma(HNH), \gamma(NNH)$	1275	сл
A	$\gamma(HNH), \gamma(NNH)$		
A	$\gamma(HNH), \gamma(NNH)$	1587	ср
B	$\gamma(HNH), \gamma(NNH)$	1628	ср
A	$q(NH)$	3280	ср
B	$q(NH)$	3314	ср
A	$q(NH)$	3325	о.сл
B	$q(NH)$	3350	ср

**Метилсилан  $CH_3SiH_3$ .** Молекула метилсилана имеет симметрию  $C_{3v}$ . Найденные электронографическим методом геометрические параметры имеют следующие значения:  $r_e(SiC) = 185,7$  пм;  $r_e(CH) = 109$  пм;  $r_e(SiH) = 148$  пм; все валентные углы близки к тетраэдрическим.

Параметры ИК-спектра поглощения метилсилана приведены в табл. 18.18.

Таблица 18.18

## Параметры ИК-спектра поглощения метилсилана

Симметрия	Форма колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>	Относительная интенсивность
$A_2$	Крутильное	(183)	—
$E$	$\gamma(\text{HSiC})$	540	—
$A_1$	$q(\text{CSi})$	700	с
$E$	$\gamma(\text{SiCH})$	870	с
$A_1$	$\gamma(\text{HSiH}),$ $\gamma(\text{HSiC})$	940	о.с
$E$	$\gamma(\text{HSiH})$	980	с
$A_1$	$\gamma(\text{HSiH}),$ $\gamma(\text{SiCH})$	1260	с
$E$	$\gamma(\text{HCH})$	1450	сл
$E$	$q(\text{SiH})$	2167	о.с
$A_1$	$q(\text{SiH})$	2170	—
$A_1$	$q(\text{CH})$	2927	—
$E$	$q(\text{CH})$	2983	ср

## 18.4.2. Упражнения

В соответствии с вариантом проведите квантово-химический расчет с предварительной оптимизацией геометрических параметров, колебательного спектра молекулы в основном электронном состоянии. Сопоставьте рассчитанные и экспериментальные данные о симметрии молекулы, геометрических параметрах, частотах и формах нормальных колебаний. При этом учтите симметрию колебания, степень вырождения и интенсивность. Нарисуйте ожидаемый вид спектра. Проведите полную расшифровку внутренних координат, указанных в формах нормальных колебаний, описанных в таблице экспериментальных частот колебательного спектра. Приведите значение корректирующего множителя для каждой частоты. Сделайте выводы о возможностях использованного метода для описания геометрических параметров и колебательного спектра молекулы.

Вариант	Метод	Молекула	Вариант	Метод	Молекула
1	<i>MP2/6-31G**</i>	Метан	9	<i>MP2/6-31G**</i>	Пероксид водорода
2	<i>B3LYP/6-31G**</i>		10	<i>B3LYP/6-31G**</i>	
3	<i>MP2/6-31G**</i>	Этилен	11	<i>PM3</i>	Метанол
4	<i>B3LYP/6-31G**</i>		12	<i>HF/6-31G**</i>	Озон
5	<i>PM3</i>	Фторметан	13	<i>MP2/6-31G**</i>	Аммиак
6	<i>HF/6-31G**</i>		14	<i>B3LYP/6-31G**</i>	Гидразин
7	<i>PM3</i>	Хлороформ	15	<i>PM3</i>	Метилсилан
8	<i>HF/6-31G**</i>		16	<i>HF/6-31G**</i>	

Расчет колебательного спектра в программах *GAUSSIAN* и *GAMESS* осуществляется выполнением двух заданий. Сначала проводится квантово-химический расчет оптимальной геометрии молекулы. Затем при использовании найденных оптимальных значений геометрических параметров осуществляется расчет частот, интенсивности и формы нормальных колебаний молекулы. Для осуществления второго этапа достаточно во входной файл подставить оптимальные значения координат атомов молекулы и заменить команду оптимизации геометрии (*OPT* и *OPTIMIZE* в программах *GAUSSIAN* и *GAMESS*) на команду расчета частот (*FREQ* и *HESSIAN* соответственно).

Для расчета колебательного спектра молекулы в программе *HYPERCHEM* достаточно после осуществления расчета электронного строения молекулы выполнить команды: **Compute** \ *Vibrations* и затем **Compute** \ *Vibrational Spectrum*... Появляется окно с изображением колебательного спектра и возможностью определения значения волнового числа, степени вырождения и визуализации формы конкретного нормального колебания.

В программе *PRIRODA* колебательный спектр может быть рассчитан в одном задании. Пример такого задания см. в конце подпараграфа 18.2.5.

## 18.5. Электронные спектры поглощения

При изучении фотохимических процессов, поиске новых типов красителей, создании оптически прозрачных теплоносителей и пленок, трактовке механизмов действия биологически активных веществ и т.п. существенно возрастает необходимость знания природы электронных переходов в

молекулах. В настоящее время по электронным переходам в многоатомных молекулах накоплена обширная информация. Электронные спектры молекул обычно получают методами абсорбционной электронной спектроскопии, рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии. Большую помощь при интерпретации электронных спектров оказывают квантово-химические расчеты. Имеется ряд программ, позволяющих рассчитывать параметры электронных переходов, однако получение достоверного спектра обычно является предметом специального исследования.

Чтобы рассчитать электронный спектр молекулы, необходимо знать энергии возбужденных состояний. Для описания возбужденных состояний используются различные типы волновых функций.

### 18.5.1. Приближение виртуальных орбиталей

Простейший способ описания возбужденного состояния молекулы заключается в использовании в качестве волновой функции синглетного возбужденного состояния отдельной спиновой конфигурации при условии, что орбитали, входящие в конфигурацию, получены из решения для основного состояния. Данный способ описания возбужденных состояний нагляден и широко используется на качественном уровне для интерпретации, например,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  и других переходов.

Энергии возбужденных состояний в приближении виртуальных орбиталей находятся с использованием энергий и составов виртуальных орбиталей основного состояния. Если, например, в основном состоянии молекулярная система обладает закрытой электронной оболочкой, то возбуждение электрона с заполненной орбитали  $\phi_i$  на виртуальную орбиталь  $\phi_j$  приводит к образованию синглетного и триплетного спиновых состояний. Энергии возбуждения в эти состояния можно вычислить по формулам:

$$\Delta E(^1\tilde{X} \rightarrow ^1\tilde{A}) = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij} + 2K_{ij};$$

$$\Delta E(^1\tilde{X} \rightarrow ^3\tilde{A}) = \epsilon_j - \epsilon_i - J_{ij}.$$

В приведенных формулах использованы обычные обозначения электронных состояний многоатомных молекул:  $^M\tilde{X}$  — основного,  $^M\tilde{A}$  — первого возбужденного с мультиплетностью  $M = 1$ . Последующие возбужденные состоя-



ния по мере увеличения энергии обозначают символами:  
 ${}^M\tilde{B}$ ,  ${}^M\tilde{C}$ ,  ${}^M\tilde{D}$ , ...

Очевидно, что энергия синглет-триплетного перехода должна быть меньше энергии синглет-синглетного перехода на удвоенную величину обменного интеграла.

Однако данный способ описания возбужденных состояний часто оказывается неудовлетворительным. Это обусловлено тем, что во многих случаях только первое возбужденное состояние молекул хорошо описывается одной спиновой конфигурацией, но для описания следующих возбужденных состояний их требуется несколько.

### 18.5.2. Приближение конфигурационного взаимодействия

Волновые функции для возбужденных состояний могут быть улучшены путем учета конфигурационного взаимодействия. Для возбужденных состояний *CI* играет гораздо более важную роль, чем для основного состояния. В этих случаях часто возникают пары вырожденных или близких по энергии конфигураций, которые сильно взаимодействуют между собой, и это приводит к состояниям, далеким от вырождения. В  $\pi$ -электронных теориях спектров ароматических углеводородов этот факт нашел отражение в том, что удовлетворительная интерпретация УФ-спектров альтернантных углеводородов может быть получена, если учесть все однократные возбуждения, включающие переходы с двух верхних на две нижние вакантные молекулярные орбитали. Вообще при расчетах приходится достаточно широко учитывать *CI* практически для всех возбужденных состояний. Поэтому важна проблема ограничения разложений *CI*.

Наиболее часто ограничивают *CI* рассмотрением только однократно возбужденных конфигураций (*CIS*). Преимущество данного подхода заключается в том, что в одном расчете получается сразу весь набор возбужденных состояний. К его недостаткам относится частое возникновение сильных взаимодействий между конфигурациями, которые отличаются двумя орбиталями, не учитываемых методом *CIS*. Кроме того, обычно число необходимых однократно возбужденных конфигураций все же слишком велико, чтобы осуществить полное *CIS*. Полное число однократно возбужденных спиновых конфигураций, соответствующих

основному состоянию, имеющему  $N_e$  электронов и  $N$  базисных орбиталей, равно

$$\frac{N_e}{2} \left( N - \frac{N_e}{2} \right) \leq \left( \frac{N}{2} \right)^2.$$

Наиболее распространенный способ дальнейшего сокращения числа учитываемых конфигураций заключается в искусственном ограничении либо числа конфигураций, либо энергии учитываемых конфигураций.

Энергии возбуждения, получаемые методом *CIS*, рассчитываются с точностью  $\sim 1$  эВ. Геометрические структуры и частоты нормальных колебаний низколежащих возбужденных состояний рассчитываются значительно точнее; так, частоты колебаний обычно переоцениваются не более чем на 10%.

В обобщенном методе *CIS* на молекулы с открытой оболочкой — расширенном методе *CIS* (*XCIS*) дополнительно включается в рассмотрение ограниченное число двукратных возбуждений, связанных с переходом пар электронов радикала. Трудоемкость метода *XCIS* приблизительно в четыре раза больше, чем *CIS*. Его точность для молекул с открытыми оболочками близка к точности метода *CIS* для молекул с закрытыми оболочками.

Результаты расчетов методами *CIS* и *XCIS* сильно чувствительны к выбору базисного набора и, строго говоря, нужно проводить расчеты в серии (например, из трех) базисных наборов и полученные результаты экстраполировать на подходящий базисный набор.

Методика расчета электронного спектра поглощения состоит в следующем. Сначала осуществляется оптимизация геометрических параметров молекулы в основном состоянии. Затем устанавливается режим конфигурационного взаимодействия однократно возбужденных состояний с указанием либо количества учитываемых виртуальных орбиталей при построении конфигураций, либо интервала энергий, в пределах которого по отношению к основному состоянию находятся учитываемые возбужденные состояния. Выполняется однократный расчет молекулы в установленном режиме и наконец рассчитывается электронный спектр.

### 18.5.3. Прямой метод SCF

Наилучший подход для квантово-химического расчета электронного спектра состоит в поиске волновых функций, являющихся оптимальными для каждого возбужденного состояния. Получаемые таким образом волновые функции являются самосогласованными и позволяют дать наилучшее описание состояний в пределах использованного базисного набора. Однако нахождение таких функций требует проведения отдельного расчета для каждого состояния, а их применение не позволяет предсказывать наиболее важные вклады в разложении  $CI$ . Кроме того, обычно процедура их самосогласования сходится только для нижнего состояния каждой мультиплетности. Дальнейшие усовершенствования данного метода заключаются в учете  $CI$  в базисе функций прямого метода  $SCF$  и в учете многоконфигурационного взаимодействия. Из-за высоких затрат компьютерного времени на практике прямой метод  $SCF$  для изучения крупных молекулярных систем не применяется, а обычно ограничиваются имеющимся решением для основного состояния молекулы.

### 18.5.4. Интенсивность электронного перехода

*Интегральная интенсивность электронного перехода* определяется стандартным выражением (см. параграф 18.4)

$$A = \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_b} \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}.$$

Она связана с основной характеристикой перехода — экспериментальной силой осциллятора соотношением

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} A.$$

Теоретически сила осциллятора рассчитывается в системных единицах по формуле

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \nu g Q^2,$$

где  $m$  — масса электрона;  $c$  — скорость света;  $g$  — степень вырождения возбужденного состояния (для невырожденного  $g = 1$ );  $Q$  — момент перехода. Если частоту перехода  $\nu$  выражать в размерности волнового числа  $\tilde{\nu}$ , а момент перехода в сантиметрах, то

$$f = 1,085 \cdot 10^{11} \tilde{\nu} Q^2.$$

Величина  $Q$  является мерой среднего смещения возбужденного электрона при переходе. Она является вектором, компоненты которого связаны уравнением

$$Q^2 = Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2.$$

В данном выражении, например, составляющая вдоль оси  $x$  (аналогично и для других осей) рассчитывается с помощью волновых функций основного  $\Psi(\tilde{X})$  и возбужденного  $\Psi(\tilde{A})$  состояний

$$Q_x = \int \Psi^*(\tilde{A}) \sum_i x_i \Psi(\tilde{X}) d\tau,$$

где  $i$  — индекс электрона.

В ортогональном базисе вклады в вектор  $Q_x$  равны нулю во всех случаях, кроме переходов между функциями основного и возбужденного состояний, отличающихся лишь одной орбиталью. При этом интеграл  $Q_x$  распадается на линейную комбинацию интегралов составляющих момента перехода, определенных на базисных функциях

$$q_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* x \phi_\nu d\tau.$$

Эти интегралы принимают наиболее существенные значения, если обе базисные функции локализованы на одном и том же центре. Тогда, оставляя только одноцентровые вклады, используя одноэкспоненциальные слэтеровские функции, получаем

$$q_{\mu\nu} = Y_{\mu\nu} R_{\mu\nu},$$

где интегралы  $Y_{\mu\nu}$  в виде компонент по осям декартовой системы координат приведены в табл. 18.19.

Радиальный множитель рассчитывается по формуле

$$R_{\mu\nu} = N_\mu N_\nu C_\mu C_\nu \frac{(n_\mu + n_\nu + 1)!}{(\zeta_\mu + \zeta_\nu)^{n_\mu + n_\nu + 2}},$$

где  $N_\mu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2l_\mu + 1}{\pi}}$ ;  $C_\mu = (2\zeta_\mu)^{n_\mu + \frac{1}{2}}$ , аналогично находятся  $N_\nu$  и  $C_\nu$ .

Таблица 18.19

Угловые множители одноцентровых интегралов моментов перехода

AO	$p_x$	$p_y$	$p_z$					Ось
s	a	0	0	—				x
	0	a	0					y
	0	0	a					z
AO	$d_z^2$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{xy}$			Ось
$p_x$	-b	c	0	0	0	—		x
	0	0	0	0	c			y
	0	0	c	0	0			z
$p_y$	0	0	0	0	c			x
	-b	-c	0	0	0			y
	0	0	0	c	0			z
$p_z$	0	0	c	0	0			x
	0	0	0	c	0			y
	d	0	0	0	0			z
AO	$f_x$	$f_y$	$f_z$	$f_{x'}$	$f_{y'}$	$f_{z'}$	$f_{xyz}$	Ось
$d_z^2$	-e	0	0	-g	0	0	0	x
	0	-e	0	0	g	0	0	y
	0	0	2e	0	0	0	0	z
$d_{x^2-y^2}$	6h	0	0	p	0	0	0	x
	0	-6h	0	0	-p	0	0	y
	0	0	0	0	0	2p	0	z
$d_{xz}$	0	0	-4h	0	0	2p	0	x
	0	0	0	0	0	0	2p	y
	-4h	0	0	-2p	0	0	0	z
$d_{yz}$	0	0	0	0	0	0	2p	x
	0	0	-4h	0	0	-2p	0	y
	0	-4h	0	0	2p	0	0	z
$d_{xy}$	0	-4h	0	0	-2p	0	0	x
	-4h	0	0	2p	0	0	0	y
	0	0	0	0	0	0	2p	z

Примечание:

$$a = \frac{4\pi}{3}, \quad b = \frac{4\pi}{15}, \quad c = \frac{4\sqrt{3}\pi}{15}, \quad d = \frac{8\pi}{15}, \quad e = \frac{6\pi}{35}, \quad g = \frac{2\sqrt{15}\pi}{35}, \quad h = \frac{\sqrt{3}\pi}{35}, \quad p = \frac{2\sqrt{5}\pi}{35}.$$

### 18.5.5. Электронные спектры поглощения некоторых молекул

Электронные спектры поглощения получают различными методами и в разных областях спектра. Наиболее строгие индивидуальные электронные спектры молекул получают для газофазных образцов в далекой ультрафиолетовой (вакуумной) области спектра. Частоты ультрафиолетового спектра для большинства электронных переходов имеют ридберговскую ветвь, т.е. частоты, отвечающие переходам с изменением главного квантового числа электрона изолированного атома, сходящуюся к энергии ионизации молекулы. Электронные спектры поглощения многих соединений получены в средах различных растворителей. Переход от газовой фазы к растворам может вызвать значительное уширение и сдвиг полосы поглощения. Обычно в неполярных растворителях такой эффект значительно ниже, чем в полярных и склонных к специфическим взаимодействиям растворителях.

**Диалкилсульфиды.** Электронные спектры поглощения диметил-, диэтил- и ди-*трет*-бутилсульфидов в ближней ультрафиолетовой области (ультрафиолетовые спектры — УФС) показаны на рис. 18.10—18.12.

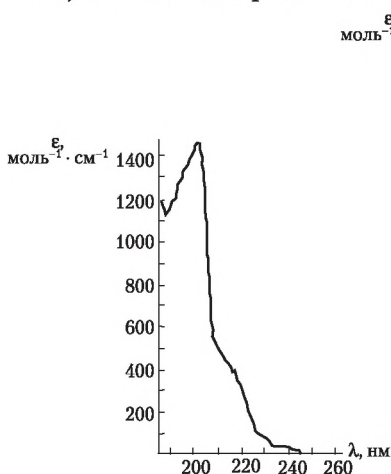


Рис. 18.10. УФС поглощения раствора диметилсульфида в *n*-гексане

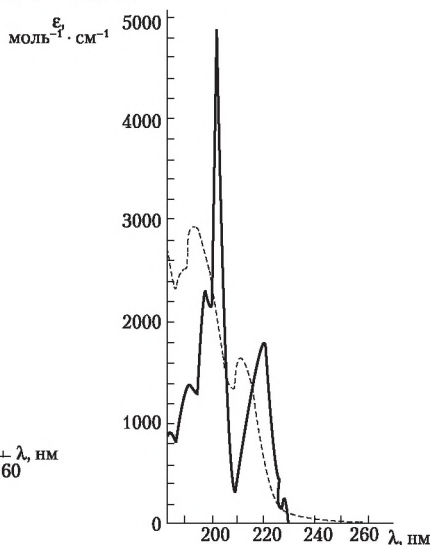


Рис. 18.11. УФС поглощения диэтилсульфида в газовой фазе (сплошная линия) и в растворителе — *n*-гексане (штриховая линия)

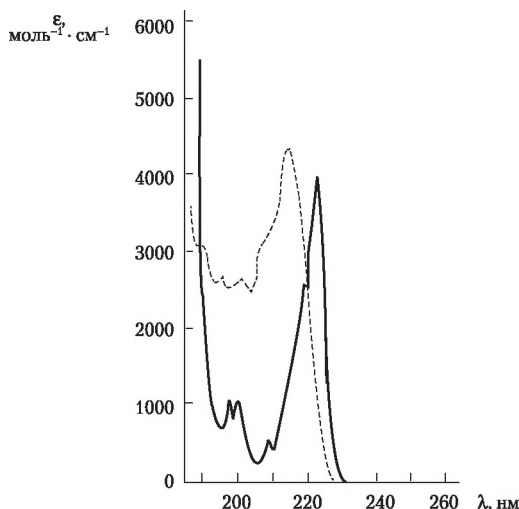


Рис. 18.12. УФС поглощения ди-трет-бутилсульфида в газовой фазе (сплошная линия) и в растворителе — *n*-гексане (штриховая линия)

Положения максимумов и плеч полос поглощения данных соединений и других диалкилсульфидов приведены в табл. 18.20 и 18.21. Плечи полос проявляются либо в наличии максимумов меньшей интенсивности на контуре полосы, либо асимметрии ее контура.

Таблица 18.20

Длины волн (нм) максимумов и плеч полос поглощения некоторых диалкилсульфидов ( $R_2S$ ) в растворах

R	Растворитель									
	<i>n</i> -гексан							пропан-2-ол		
Me	186	(191)	(195)	(199)	<b>201</b>	—	(214)	<b>200</b>	(210)	—
Et	185	(191)	<b>196</b>	—	(201)	—	213	<b>197</b>	(208)	—
Pr	188	191	—	<b>198</b>	—	(208)	—	<b>199</b>	—	—
Bu	188	191	—	(199)	<b>201</b>	(210)	—	<b>199</b>	—	—
<i>i</i> -Bu	188	—	(195)	<b>199</b>	(204)	(209)	(214)	<b>197</b>	—	—
<i>s</i> -Bu	185	—	194	—	<b>200</b>	210	—	<b>198</b>	(201)	—
<i>t</i> -Bu	185	(190)	—	197	202	(209)	<b>214</b>	(202)	(208)	<b>213</b>

Примечание. Положение плеча полосы приведено в скобках; положения наиболее интенсивных полос выделены полужирным шрифтом.

Спектры, полученные для растворов, по сравнению со спектрами, найденными для газовой фазы, более размыты, уширены и сдвинуты в область коротких длин волн. Считают, что поглощение диалкилсульфидов в области между 185 и 210 нм определяется вкладами ридберговских и неридберговских переходов.

В растворах диалкилсульфиды поглощают в трех областях спектра: коротковолновой (длина волны ниже 196 нм), средневолновой (от 196 до 208 нм) и длинноволновой (от 208 до 222 нм). В связи с размытостью и перекрыванием спектральных полос, которые усиливаются с увеличением размеров заместителей у серы, анализ полученных спектров по числу, положениям центров и интенсивностям полос поглощения оказывается невозможным. Поэтому для выявления числа полос в спектрах соединений и возможности описания их гауссовыми контурами дополнительно исследуют спектры соединений в газовой фазе. В итоге установлено наличие двух основных контуров в области длин волн выше 200 нм.

Таблица 18.21

Длины волн ( $\lambda$ ), молярные экстинкции ( $\epsilon$ ) максимумов, интегральные интенсивности ( $A$ ) полос поглощения диалкилсульфидов  $RSR'$  в области спектра 192–222 нм в гептане

№ п/п	R	R'	$\lambda$ , нм	$\epsilon$ , м <sup>2</sup> /моль	$A$ , 10 <sup>6</sup> м/моль
1	Me	Me	200 217	76 17	239 4,1
2	Me	Et	200 217	160 60	84 12,8
3	Me	Pr	200 217	250 64	109 13,0
4	Me	Bu	200 217	300 76	118 16,9
5	Me	<i>i</i> -Bu	200 217	310 91	122 29,9
6	Et	Et	200 217	500 150	239 39,9
7	Et	Pr	200 217	400 100	191 21,3
8	Pr	Pr	200 217	390 90	187 21,0
9	Bu	<i>t</i> -Bu	200 213	600 500	287 117



Полуэмпирические квантово-химические расчеты позволили удовлетворительно интерпретировать данный спектр: длинноволновая область отнесена к переходу  $n$ -электрона серы на  $MO$ , включающую ридберговские  $4s$ - и  $4p$ -орбитали серы,  $\sigma_{CS}^*$  и  $\sigma_{CH}^*$  — разрыхляющие  $MO$ ; средневолновая область связана с сильным конфигурационным смешением возбужденных состояний и в итоге отвечает возбуждению  $n$ -электрона серы на ряд  $MO$  с комбинациями  $\sigma_{CH}^*$ , ридберговских  $3d$ -,  $4s$ - и  $4p$ - и  $\sigma_{CS}^*$ -вкладов. Во всех случаях довольно существенным оказывается вклад ридберговских орбиталей и пренебрежение ими не позволяет качественно правильно передать структуру спектра.

Оказалось, что положение максимумов выделенных полос поглощения практически не меняется при замене заместителей у серы. Однако экспериментальные характеристики интенсивности полосы поглощения: молярная экстинкция и полуширина гауссова контура полосы ощутимо изменяются и обнаруживают линейную двупараметрическую зависимость от индуктивного эффекта алкильной группы и ее стерической постоянной. Нужно подчеркнуть, что подобные корреляции существуют, а обсуждаемые закономерности качественно остаются теми же и без разложения выделенных областей поглощения на гауссовы компоненты. Это важно в связи с тем, что полосы поглощения в данном спектре могут не описываться гауссовой кривой распределения, а поэтому можно получить другое количество индивидуальных полос. Таким образом, результаты не зависят от способа аппроксимации, а зависят только от выбора интервалов нахождения полос, положение которых близко к положению полос в газофазных спектрах.

Для диалкилсульфидов  $RSR$  с двумя и более атомами углерода в каждом заместителе (см. соединения 6—9 табл. 18.21) отмеченные выше закономерности изменения величин  $A$  от индуктивного эффекта и стерической постоянной заместителя не наблюдаются. Эти и другие данные говорят о том, что способность диалкилсульфидов поглощать  $УФ$ -излучение существенно зависит от природы обоих заместителей у атома серы, влияние которых нельзя считать независимым друг от друга. Найдено, что при сумме количества углеродных атомов в молекуле диалкилсульфида от 3 до 5 замена растворителя гептана на более полярный — ацетонитрил влияет на  $УФ$ -спектр неоднозначно, а если указанная сумма достигает значения от 4 до 6, спектр почти не изменяется. Это свидетельствует о влиянии величины

алкильного заместителя на взаимодействия хромофорного центра диалкилсульфида с растворителем. При этом пропильный и более объемистые заместители, видимо, экранируют хромофорный центр молекулы от растворителя. С другой стороны, наличие у атома серы этильной и особенно *трет*-бутильной группы сильнее всего влияет на интенсивность спектральных полос по сравнению с другими алкильными группами с меньшим или большим числом углеродных атомов. Все это указывает на вклад в основное или возбужденное состояние *МО*, частично локализованных на  $\sigma$ -связях  $\text{C}-\text{C}$  в  $\alpha$ -положении к атому серы диалкилсульфидов.

Поскольку по данным фотоэлектронной спектроскопии (см. параграф 18.6) диалкилсульфидов их орбитальные энергии ионизации не отклоняются от ожидаемых значений на основании изменений индуктивного эффекта, то для объяснения наблюдающихся отклонений в *УФС* следует принять во внимание незанятые *МО*, носящие разрыхляющий характер. Изменения в спектрах связывают с интервалентными  $n \rightarrow \sigma^*$  вкладами в электронные переходы. Такое предположение позволяет объяснить существенные отклонения в характеристиках интенсивности полос поглощения этилалкилсульфидов (см. соединения 6, 7 в табл. 18.21). Начиная с  $\text{R} = \text{Et}$  появляются орбитальные вклады ближайшей к атому серы связи  $\text{C}-\text{C}$ , дающей ненулевые члены в матричном элементе дипольного перехода, что приводит к увеличению интенсивности поглощения. В случае более длинных алкильных групп этот эффект остается почти без изменения. Квантово-химические расчеты в длинноволновой области предполагают переходы, главным образом, с орбитали симметрии  $b_1$  (для точечной группы симметрии  $\text{C}_{2v}$  группировки  $\text{CSC}$ ) на орбитали  $b_2$  и  $a_1$  симметрии, являющиеся в терминах классической теории химической связи  $\sigma_{\text{CH}}^*$  и  $\sigma_{\text{CS}}^*$ -орбиталями. Для следующей спектральной области предсказываются переходы на  $\sigma_{\text{CH}}^-$ ,  $\sigma_{\text{CS}}^-$  и  $\pi_{\text{CS}}^-$ -орбитали. Во всех этих случаях роль ридберговских орбиталей атома серы в возбужденных состояниях существенна, хотя и не предсказывается доминирующей. Роль ридберговских орбиталей сводится к стабилизации возбужденных конфигураций за счет их взаимодействия с разрыхляющими *МО*, локализованными на атомах углерода и  $\text{CH}$ -связях.

### 18.5.6. Упражнения

Рассчитайте оптимальную геометрическую структуру молекулы методом *PM3* и изобразите энергетическую диаграмму. При найденной геометрии основного состояния проведите расчет конфигурационного взаимодействия однократно возбужденных состояний молекулы. Количество конфигураций укажите либо числом, либо через количество занятых и количество незанятых *МО*, учитываемых при конфигурационном взаимодействии: 1 и 1, 2 и 2, 3 и 3, 4 и 4, 5 и 5, 10 и 10 (если возможно). Сравните рассчитанные длины волн синглет-синглетных электронных переходов с экспериментальным электронным спектром поглощения молекулы. Смоделируйте межмолекулярное взаимодействие молекулы сульфида с растворителем посредством комплекса молекул состава 1+1 и объясните характер изменения спектра при этом. Для этого сначала методом *PM3* рассчитайте молекулу растворителя с оптимизацией геометрии. Проверьте ее теоретический спектр в данной области и сопоставьте со спектром сульфида. Является ли растворитель оптически чистым для изучаемой области поглощения молекулы — хромофора? Затем рассчитайте комплекс из двух молекул: хромофора и растворителя. Определите энергию комплексообразования. Рассчитайте электронный спектр комплекса. В какую сторону наблюдается сдвиг наиболее длинноволновой полосы синглет-синглетного перехода хромофора? Сделайте выводы о возможностях квантово-химического метода и используемого приближения для расчета электронного спектра соединения.

Вариант	Диалкил-сульфид	Растворитель	Вариант	Диалкил-сульфид	Растворитель
1	MeSMe	Гептан	9	MeS( <i>i</i> -Bu)	Гептан
2	EtSEt	Ацетонитрил	10	EtSPr	Ацетонитрил
3	RrSPr	Гептан	11	MeSMe	Ацетонитрил
4	BuSBu	Ацетонитрил	12	EtSEt	Гептан
5	( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> S	Гептан	13	RrSPr	Ацетонитрил
6	MeSEt	Ацетонитрил	14	BuSBu	Гептан
7	MeSPr	Гептан	15	( <i>t</i> -Bu) <sub>2</sub> S	Ацетонитрил
8	MeSBu	Ацетонитрил	16	MeSEt	Гептан

Расчет электронного спектра поглощения осуществите в два этапа. Сначала с ограниченной волновой функцией определите оптимальную молекулярную структуру. Затем,

используя найденные оптимальные значения геометрических параметров, осуществите *CIS* и найдите энергии возбужденных состояний. Для этого во входной файл подставьте оптимальные значения координат атомов молекулы и вставьте следующие строки входного файла.

В программе *GAUSSIAN* из полуэмпирических методов поддерживает *CIS* только спектроскопическая модификация метода *INDO – ZINDO*. В этом случае раздел режимов расчета записывается так:

# *ZINDO* = (*NSTATES*=число, 50-50), где *число* должно быть равно количеству рассматриваемых возбужденных электронных состояний. Комбинация чисел 50-50 указывает, что рассчитывать следует как синглетные, так и триплетные возбужденные состояния в равных количествах.

Если осуществляете неэмпирический квантово-химический расчет, например, в базисе 6-31++*G*<sup>\*\*</sup>, то следует указать строку режимов в виде

# *RCIS* = (*NSTATES*=число, 50-50)/6-31++*G*<sup>\*\*</sup>.

Электронный спектр молекулярной системы в программе *HYPERCHEM* рассчитывается только в полуэмпирическом приближении конфигурационного взаимодействия однократно возбужденных конфигураций. Для этого сначала выполняется расчет оптимальной геометрической структуры основного состояния. Затем осуществляется расчет конфигурационного взаимодействия с помощью команд: **Setup**\Semi-empirical...\PM3 (например)\Options... \Configuration Interaction...\Singly Excited\Orbital Criterion с указанием количества занятых и вакантных орбиталей, используемых для генерации однократно возбужденных конфигураций \Ok\Ok\Ok. Наконец выполняется одноразовый расчет электронной структуры: **Compute**\Single Point и затем электронного спектра молекулы: **Compute**\Electronic Spectrum. В результате открывается окно с изображением электронного спектра и его параметров.

## 18.6. Рентгено-, фото- и трансмиссионные электронные спектры

Важной проблемой электронного строения соединений является соотношение энергий и состава их молекулярных орбиталей. Это вытекает из того, что реакционная способность, сила межмолекулярного взаимодействия, оптические, электрические, каталитические и другие практически важ-

ные свойства вещества в значительной мере определяются энергиями и составом верхних занятых и нижних незанятых *МО*. Прямая экспериментальная информация об энергиях занятых *МО* следует из данных рентгеноэлектронных (*РЭС*) и фотоэлектронных (*ФЭС*) спектров. Наиболее точны и информативны для химических задач данные, получаемые *ФЭС*. Это обусловлено тем, что при фотоионизации молекул происходит отрыв валентных электронов молекул, отвечающих за химическое связывание. *РЭС* использует для ионизации молекул излучение гораздо более высоких энергий, удаляя и внутренние электроны молекул. Поэтому данные для валентных электронов, получаемые методом *РЭС*, менее точны. Прямая информация об энергиях вакантных *МО* дается методом трансмиссионной электронной спектроскопии (*ТЭС*) и методом *ФЭС* анионов молекул. Перечисленные экспериментальные методы являются экспериментальными методами квантовой химии, так как в принципе позволяют и дают непосредственную информацию об энергиях и в какой то мере составе молекулярных орбиталей.

Ответственным этапом при изучении электронного строения соединений является интерпретация полученных спектров. *Интерпретация спектров* заключается в установлении зависимости положения, формы и интенсивности спектральных полос соответственно от энергии, характера и степени вырождения отдельных *МО*. Если рассматривается ряд соединений, то требуется определить причины различия орбитальных энергий ионизации или сродства к электрону, отвечающих родственным группировкам атомов. Не всегда целесообразно проводить детальную интерпретацию данных спектров соединений. В таких случаях существенно возрастает роль простых и удобных в практическом отношении методов *предварительной интерпретации*, результаты которой могут стать основой для более подробного исследования спектра либо окажутся достаточными для решаемой задачи.

Определенную пользу для предварительной интерпретации *РЭС* и *ФЭС* оказывают таблицы характеристических интервалов орбитальных энергий ионизации внутренних и валентных электронов молекул. Однако детальный анализ спектра сложной многоатомной молекулы и его интерпретация возможны только на основании квантово-химических расчетов.

Практически с помощью любой квантово-химической программы можно рассчитать рентгено-, фото- и трансмиссионный электронный спектр молекулы, однако получение

при этом достоверного спектра обычно нуждается в тщательном выборе метода и базиса расчета и, как правило, является предметом специального исследования.

Расчет спектра обычно производится в одном из двух приближений: в рамках теоремы Купманса или в рамках приближения  $\Delta E_{SCF}$ .

Методика расчета в рамках теоремы Купманса заключается в нахождении одноэлектронных энергий молекулярных орбиталей и сопоставлении этих энергий с орбитальными энергиями ионизации или сродства к электрону молекулы (см. выражение (9.24)).

Также сродство к электрону может быть определено как соответствующая энергия ионизации отрицательно заряженного иона.

Причем энергии  $MO$  могут определяться как после предварительной оптимизации геометрических параметров молекулы, так и при расчете молекулы с их экспериментальными значениями.

Расчет в приближении  $\Delta E_{SCF}$  предполагает оптимизацию геометрии основного и ионизированного состояний. Первая *адиабатическая энергия ионизации*  $E_i$  при этом находится как разность полных энергий ионизированного и основного состояний. Если для расчета полной энергии катиона молекулы использовать неизменную геометрию основного состояния, то определяемая таким образом энергия относится к *вертикальной энергии ионизации*  $E_i^v$ .

В общем молекулярные орбитали ион-радикала могут значительно отличаться от орбиталей нейтральной молекулы, так как ионизация может сопровождаться ощутимой перестройкой занятых электронных уровней. Этот эффект называется *реорганизацией* электронов и оценивается *энергией реорганизации*  $E_r$ . Энергию реорганизации молекулы можно рассчитать как разность энергий молекулярного иона с оптимизированной геометрией и молекулярного иона с геометрическими параметрами исходной молекулы. Кроме того, ионизация, изменяя число электронов в молекуле, неизбежно изменяет величину *корреляционной энергии*  $E_{corr}$ . При фотоионизации, особенно электронов локализованных орбиталей, важен вклад *релаксации*  $E_{rel}$ .

Теорема Купманса пренебрегает эффектами, сопровождающими ионизацию. В большинстве случаев это обоснованно, так как названные эффекты, как правило, компенсируют друг друга. Для некоторых классов сложных молекул



указанное пренебрежение несправедливо. В табл. 18.22 приведены основные вклады различных эффектов, сопровождающих фотоионизацию молекул воды.

Таблица 18.22

**Рассчитанные значения энергий  $MO$  ( $\epsilon_i$ ), реорганизации, корреляции, релаксации, сумма энергий и экспериментальные значения энергий ионизации молекулы воды ( $E_i$ ), эВ**

Тип $MO$	$-\epsilon_i$	$E_r$	$E_{corr}$	$E_{rel}$	$E_r + E_{corr} + E_{rel}$	$E_i$
$1a_1$	559,5	-20,4	0,5	0,5	-19,4	540,2
$2a_1$	36,8	-2,5	-1,9	0	-4,4	32,2
$1b_2$	19,5	-1,9	1,3	0	-0,6	18,6
$3a_1$	15,9	-2,5	1,4	0	-1,1	14,7
$1b_1$	13,9	-2,8	1,4	0	1,4	12,6

Из табл. 18.22 следует, что при образовании катиона наименьший энергетический уровень молекулы воды  $1a_1$  вследствие реорганизации в большей мере стабилизируется, чем остальные уровни. Несмотря на то что количество электронов в катионе меньше, чем в нейтральной молекуле, один из энергетических уровней  $2a_1$  за счет корреляционного вклада понижает энергию, хотя все остальные — повышают. Общий же вклад реорганизации, корреляции и релаксации с увеличением орбитальной энергии также изменяется немонотонно. Это указывает на сложное влияние перечисленных факторов на орбитальную структуру молекулы воды.

### 18.6.1. Фотоэлектронные спектры соединений

#### Простые и бинарные соединения

$\Phi Э С$  молекул простых и бинарных соединений проще, чем спектры сложных соединений, и поэтому часто могут быть однозначно интерпретированы. В табл. 18.23 представлены данные об энергиях фотоионизации ряда молекул.

Представлены как адиабатические — помечены символом (A) — так и вертикальные (V) экспериментальные значения орбитальных энергий ионизации. По возможности с рассчитанными по теореме Купманса значениями следует сопоставлять адиабатические энергии ионизации. Нередко определение экспериментальной адиабатической энергии ионизации затруднительно, адиабатическая и вертикальная энергии достаточно близки друг к другу, в таких случаях пользуются значениями только вертикальной энергии ионизации.

Таблица 18.23

Экспериментальные адиабатические (*A*), вертикальные (*V*) и рассчитанные по теореме Кулмана энергии фотоионизации молекул отдельных простых и бинарных соединений, эВ

Молекула	МО	Эксперимент	Метод расчета			
			<i>ab initio</i>	<i>CNDO</i>	<i>INDO</i>	<i>EHT</i>
H <sub>2</sub>	1σ <sub>g</sub>	15,4 ( <i>A</i> ) 15,88 ( <i>V</i> )	16,11	20,9	20,9	15,1
N <sub>2</sub>	3σ <sub>g</sub>	15,5	14,82	18,3	16,0	13,5
	1π <sub>u</sub>	16,7 ( <i>A</i> ) 16,9 ( <i>V</i> )	15,77	20,4	20,2	17,0
	2σ <sub>u</sub>	18,8	19,89	25,2	22,8	20,3
	2σ <sub>g</sub>	37,3 ( <i>V</i> )	39,53	43,3	44,7	31,1
	1σ <sub>g</sub> 1σ <sub>g</sub>	410	427,95	—	—	—
HF	1π	16,06	12,65	21,3	20,1	14,7
	3σ	18,6 ( <i>A</i> ) 19,5 ( <i>V</i> )	15,39	23,1	22,3	18,8
	2σ	39,0 ( <i>V</i> )	40,19	45,5	45,3	38,7
	1σ	686	711,52	—	—	—
CO	5σ	14,0	13,09	17,3	15,2	13,4
	1π	16,5 ( <i>A</i> ) 16,9 ( <i>V</i> )	15,88	21,1	20,8	17,1
	4σ	19,7	19,93	24,7	22,8	19,3
	3σ	38,3 ( <i>V</i> )	40,80	45,3	46,4	33,2
	2σ	296	309,03	—	—	—
	1σ	542	563,62	—	—	—
H <sub>2</sub> O	1b <sub>1</sub>	12,6	10,96	17,8	16,3	11,2
	3a <sub>1</sub>	13,8 ( <i>A</i> ) 14,7 ( <i>V</i> )	12,69	19,4	17,6	12,1
	1b <sub>2</sub>	17,2 ( <i>A</i> ) 18,5 ( <i>V</i> )	16,99	21,4	21,2	15,3
	2a <sub>1</sub>	32,2 ( <i>V</i> )	34,98	40,4	40,9	30,2
	1a <sub>1</sub>	540	559,53	—	—	—
H <sub>2</sub> S	2b <sub>1</sub>	10,5	9,42	13,4	14,0	10,8
	5a <sub>1</sub>	12,8 ( <i>A</i> ) 13,3 ( <i>V</i> )	12,68	16,0	16,3	13,0
	2b <sub>2</sub>	14,8 ( <i>A</i> ) 15,5 ( <i>V</i> )	15,27	17,4	17,3	14,4
	4a <sub>1</sub>	22,2 ( <i>V</i> )	25,45	27,2	27,5	23,1
	1b <sub>1</sub> , 3a <sub>1</sub>	170,2; 171,5	175,49	—	—	—
	1b <sub>2</sub>	171,5	—	—	—	—
	2a <sub>1</sub>	235	238,86	—	—	—
	1a <sub>1</sub>	—	2501,6	—	—	—
NH <sub>3</sub>	3a <sub>1</sub>	10,95 ( <i>A</i> ) 10,88 ( <i>V</i> )	9,97	16,3	14,2	11,1
	1e	14,98 ( <i>A</i> ) 16,00 ( <i>V</i> )	15,85	20,2	19,9	14,8
	2a <sub>1</sub>	27,0 ( <i>V</i> )	29,97	37,0	37,7	25,3
	1a <sub>1</sub>	406	422,54	—	—	—
CH <sub>4</sub>	1t <sub>2</sub>	12,6 ( <i>A</i> ) 14,0 ( <i>V</i> )	14,75	19,7	19,5	13,5
	2a <sub>1</sub>	23,0 ( <i>V</i> )	25,37	34,5	35,1	21,9
	1a <sub>1</sub>	290	206,80	—	—	—



# Органические соединения

В табл. 18.24 приведены сведения о  $\Phi ЭС$  некоторых органических соединений.

Таблица 18.24

Экспериментальные вертикальные энергии фотоионизации молекул отдельных органических соединений, эВ

Молекула	МО	Эксперимент	Молекула	МО	Эксперимент
$C_2H_6$ – этан ( $D_{3d}$ )	$1e_g$	12,0	$C_6H_6$ – бензол ( $D_{6h}$ )	$1e_{1g}(\pi)$	9,3
	$3a_{1g}$	12,7		$3e_{2g}$	11,6
	$1e_u$	15,0		$1a_{2u}(\pi)$	12,4
	$2a_{2u}$	20,4		$3e_{1u}$	14,0
	$2a_{1g}$	23,9		$1b_{2u}$	14,8
$C_2H_2$ – ацетилен ( $D_{\infty h}$ )	$1\pi_u$	11,49		$2b_{1u}$	15,4
	$3\sigma_g$	16,7		$3a_{1g}$	16,9
	$2\sigma_u$	18,7		$2e_{2g}$	19,2
	$2\sigma_g$	23,5		$2e_{1u}$	22,6
$MeNH_2$ – метиламин ( $C_{1h}$ )	$7a'(n_N)$	9,7	$MeCOMe$ – ацетон ( $C_{2v}$ )	$1a_2$	9,0
	$2a''$	13,3		$2b_1$	10,4
	$6a'$	14,3		$9a_1$	13,0
	$5a'$	15,5		$8a_1$	13,8
	$1a''$	17,0		$6b_2$	14,4
	$4a'$	21,8		$5b_2$	15,2
$C_3H_6$ – циклопропан ( $D_{3h}$ )	$3e$	10,55; 11,25		$1b_1$	~15,6
	$2e$	13,0		$7a_1$	17,5
	$3a_1$	15,7		$6a_1$	18,8
	$1a_2$	16,7		$4b_2$	~19,7
	$1e$	19,5		$3b_2$	23
$C_2H_4O$ – этенноксид ( $C_{2v}$ )	$2b_1$	10,57		$5a_1$	~24,5
	$6a_1$	11,85	$CH_3Cl$ – хлорметан ( $C_{3v}$ )	$2e$	11,3
	$1a_2$	14,0		$3a_1$	14,4
	$3b_2$	14,0		$1e$	15,4; 16,0
	$5a_1$	16,6		$2a_1$	21,7
	$1b_1$	17,4		$1a_1$	24,1
	$2b_2$	20,8	$MeSMe$ – диметил-сульфид ( $C_{2v}$ )	$b_1$	8,68
	$4a_1$	22,0		$a_1$	11,2
	$3a_1$	~32,5		$b_2$	12,5

Представленные данные полезны для проверки возможности различных квантово-химических методов и приближе-

ний для описания орбитальной структуры отдельных представителей некоторых классов органических соединений.

### Кремнийорганические соединения

Для гетероатомных кремнийорганических соединений (КОС) эмпирически определенная таблица интервалов энергий ионизации при удалении электронов химических связей и электронных пар атомов (*корреляционная таблица*) приведена на рис. 18.13.

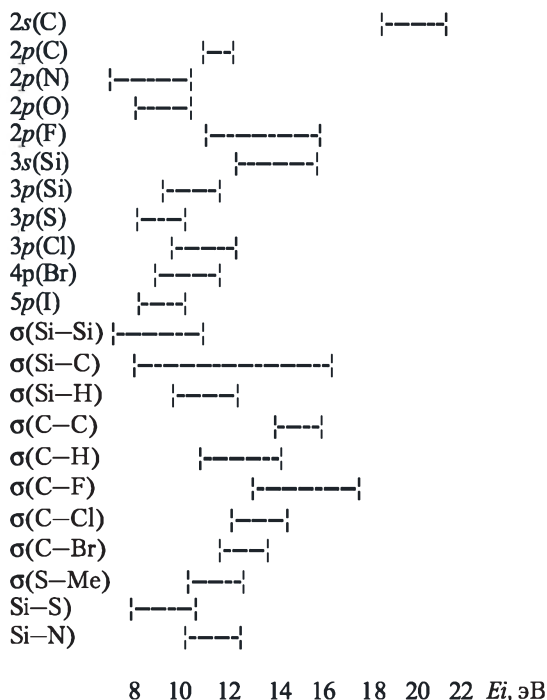


Рис. 18.13. Интервалы орбитальных энергий фотоионизации КОС

Из корреляционной таблицы следует, что для КОС *характеристичность полос ФЭС*, т.е. проявление в узком интервале каждой из представленных орбитальных энергий фотоионизации, условно относимых к МО, локализованных на отдельных атомах и химических связях, низка. Большинство полос локализовано в области 9–18 эВ.

В наибольшей мере изменяются энергии, относимые к свободным электронным парам фтора, азота, связей Si—C, C—F. Поэтому следует относить экспериментальные полосы  $\Phi ЭС$  к данным локализованным орбиталям в последнюю очередь, а сначала рассматривать положение полос и энергии других электронных пар и химических связей.

В условиях низкой характеристичности энергий фотоионизации определенную помощь при предварительной интерпретации  $\Phi ЭС$  оказывает следующий простой метод, основанный на симметризации и определении энергии локализованных орбиталей. Базисом для построения  $МО$  наиболее часто служит так называемый *спектроскопический* базис, обычно и используемый в квантово-химических расчетах. Он включает  $s, p_x, p_y, p_z, \dots$  и т.д. орбитали атомов. Получаемые в таком базисе орбитали симметрии ( $ОС$ ) для молекулы в основном состоянии являются как занятыми, так и не занятыми электронами. В то же время  $\Phi ЭС$  обычно дает информацию об энергиях занятых орбиталей. Определенное сокращение числа  $ОС$  получается использованием в качестве базисного набора двухэлектронных одно- и двухцентровых *локализованных орбиталей* ( $ЛО$ ). Находимые методами теории симметрии  $ОС$  в базисе  $ЛО$  являются занятыми электронами. В качестве базисных  $ЛО$  можно выбрать:  $n$ -электроны, т.е. неподеленные электронные пары атомов;  $\sigma$ -электроны, т.е. поделенные электронные пары двухцентровых химических связей  $\sigma$ -симметрии.

Для того чтобы можно было оценивать энергии двухцентровых  $ЛО$ , образованных различными базисными орбиталями, можно воспользоваться простым методом  $МО$  Хюккеля, применяя выражения для матричных элементов гамильтониана в явном виде. Так получают энергии двухцентровых базисных  $ЛО$ , некоторые из которых приведены в табл. 18.25.

Таблица 18.25

Энергия некоторых одно- и двухцентровых  $ЛО$ , эВ

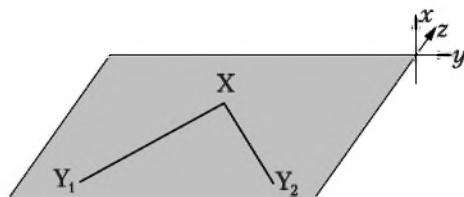
Атом или связь	Тип $ЛО$							
	$s$	$p$	$sp$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3-s$	$sp^3-p$	$sp^3-sp^3$
H	7,2	—	—	—	—	—	—	—
B	9,6	4,0	6,8	5,9	5,4	—	—	—
C	14,1	5,6	9,8	8,4	7,7	—	—	—
N	19,3	7,3	13,3	11,3	10,3	—	—	—

Окончание табл. 18.25

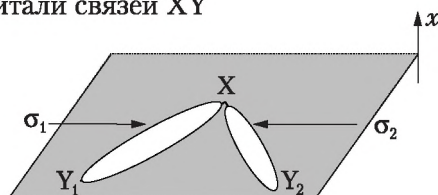
Атом или связь	Тип ЛО							
	$s$	$p$	$sp$	$sp^2$	$sp^3$	$sp^3-s$	$sp^3-p$	$sp^3-sp^3$
O	25,4	9,1	17,3	14,5	13,2	—	—	—
F	32,3	11,1	21,7	18,1	16,4	—	—	—
Si	10,3	4,1	7,1	6,1	5,6	—	—	—
P	14,0	5,5	9,8	8,3	7,6	—	—	—
S	17,7	7,0	12,4	10,5	9,7	—	—	—
Cl	21,6	8,7	—	—	—	—	—	—
Br	19,6	8,4	—	—	—	—	—	—
I	17,7	6,4	—	—	—	—	—	—
C—H	—	—	—	—	—	11,1	—	—
C—C	—	—	—	—	—	—	—	11,5
Si—H	—	—	—	—	—	9,7	—	—
Si—C	—	—	—	—	—	—	—	10,1
Si—O	—	—	—	—	—	—	11,4	—
Si—F	—	—	—	—	—	—	13,3	—
Si—Cl	—	—	—	—	—	—	11,1	—

В данной таблице также приведены и одноцентровые энергии, которые являются полусуммами значений орбитальных энергий ионизации и сродства к электрону. На последнем этапе предварительной интерпретации ФЭС эти значения служат для расположения полученных симметризованных орбиталей в порядке увеличения их энергий. Отбрасывая из рассмотрения группы эквивалентных ЛО и определяя типы орбиталей симметрии оставшихся ЛО, можно быстро найти тип симметрии, по которому они преобразуются.

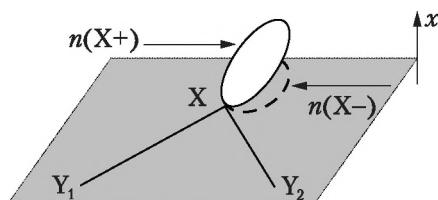
Проиллюстрируем описанный метод на примере группировки атомов  $XY_2$ . Расположим ее в плоскости  $yz$ :



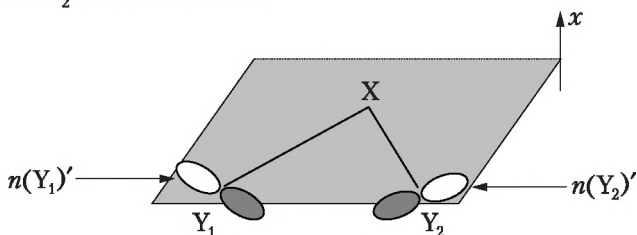
В качестве базисных ЛО выберем:  
 $\sigma_1$ - и  $\sigma_2$ -орбитали связей ХУ



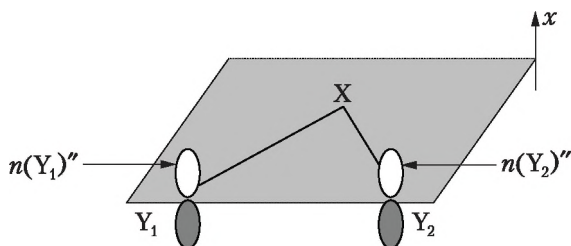
$n(X+)$  и  $n(X-)$  — орбитали электронных пар или другие орбитали атома  $X$ , ориентированные по положительному направлению оси  $z$  и положительному и отрицательному направлениям оси  $x$  соответственно



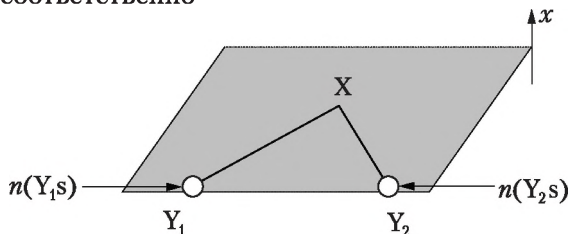
$n(Y_1)'$  и  $n(Y_2)'$  — орбитали электронных пар атомов  $Y_1$  и  $Y_2$ , ориентированные в плоскости  $yz$  перпендикулярно связям  $XY_1$  и  $XY_2$  соответственно



$n(Y_1)''$  и  $n(Y_2)''$  — орбитали электронных пар атомов  $Y_1$  и  $Y_2$ , ориентированные перпендикулярно плоскости  $yz$



$n(Y_1s)$  и  $n(Y_2s)$  — локализованные пары  $s$ -электронов атомов  $Y_1$  и  $Y_2$  соответственно



Приводимое представление, определенное на базе всех 10 ЛО, разлагается на неприводимые представления точечной группы симметрии  $C_{2v}$  стандартным образом (см. параграф 16.3).

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2.$$

Далее получаем, что базисные ЛО разлагаются на следующие МО симметрии:

$$\sigma_1\sigma_2 \begin{Bmatrix} a_1 \\ b_2 \end{Bmatrix}; \quad n(Y_1s), n(Y_2s) \begin{Bmatrix} a_1 \\ b_2 \end{Bmatrix}; \quad n(X+), n(X-) \begin{Bmatrix} a_1 \\ b_1 \end{Bmatrix};$$

$$n(Y_1)', n(Y_1)'', n(Y_2)', n(Y_2)'' \begin{Bmatrix} a_1, & a_2 \\ b_1, & b_2 \end{Bmatrix}.$$

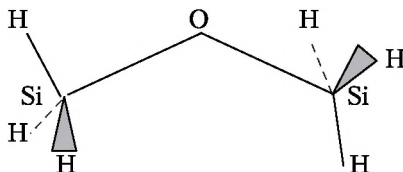
Для конкретной молекулы, например  $H_2SiF_2$ , по табл. 18.25 находим, что локализованные орбитали и орбитали симметрии располагаются в следующем порядке:

$$\sigma(Si-H) \begin{Bmatrix} 2b_1 \\ 4a_1 \end{Bmatrix} \sim 9,7 \text{ эВ}; \quad n_p(F)'' \begin{Bmatrix} 3b_2, 1b_1 \\ 3a_1, 1a_2 \end{Bmatrix} \sim 11,1 \text{ эВ};$$

$$\sigma(Si-F) \begin{Bmatrix} 2b_2 \\ 2a_1 \end{Bmatrix} \sim 13,3 \text{ эВ}; \quad n_s(F)'' \begin{Bmatrix} 1b_2 \\ 1a_1 \end{Bmatrix} \sim 32,3 \text{ эВ}.$$

### 18.6.2. Интерпретация спектра дисилоксана

Примером того, как от использованного квантово-химического метода зависит интерпретация ФЭС по теореме Купманса, является проблема дисилоксана. Оказалось, что на положение полос ФЭС данной молекулы оказывают влияние конформационные эффекты, связанные с вращением сильных групп  $SiH_3$ :



Кроме того, фотоэлектронные спектры совместно с квантово-химическими расчетами позволили уточнить роль конформационного эффекта в определении электронного строения соединений с группировкой SiOSi. На рис. 18.14 представлен экспериментальный  $\Phi ЭС$  дисилоксана и его интерпретация различными методами.

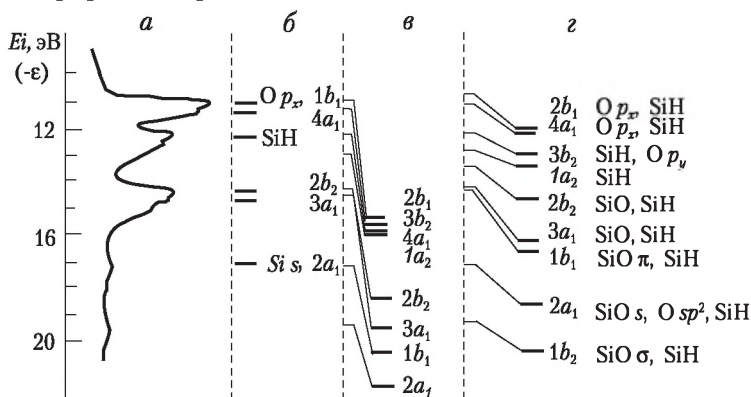
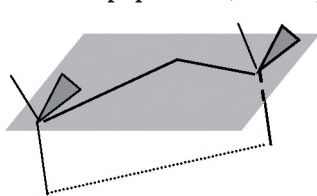
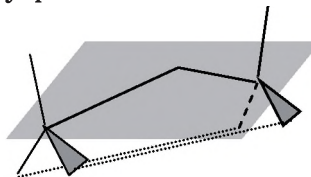


Рис. 18.14. Экспериментально полученный  $\Phi ЭС$  дисилоксана  $H_3SiOSiH_3$  (а) и его интерпретация: эмпирическая (б), расчет методом  $CNDO/2$  (в), расчет специально параметризованным ротационно-инвариантным методом  $CNDO$  (г)

Для молекулы дисилоксана можно выделить две предельные конформации, однократно и двукратно заслоненные:



Однократно заслоненная



Двукратно заслоненная

При виде молекулы дисилоксана со стороны силильной группы на связь кремний — кислород в обеих конформац-

ях все атомы водорода одной силильной группы заслонены тремя атомами водорода другой такой же группы. Однако наименьшее расстояние между заслоненными атомами водорода разных силильных групп имеется только либо для одной пары (в однократно заслоненной) или для двух пар (в двукратно заслоненной конформации) атомов водорода. Для наглядности эти расстояния на рисунках двух конформаций показаны пунктирными линиями.

Такие конформации можно отнести к системам с точечной группой симметрии  $C_{2v}$ , которая, как следует из таблицы характеров неприводимых представлений, приводит к молекулярным орбиталям симметрии  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$ . Вклады некоторых атомных орбиталей в молекулярные орбитали дисилоксановой группировки многократно превышают вклады других АО. Эти вклады, являющиеся основными компонентами МО и образованные валентными АО кислорода и кремния, представлены на рис. 18.15.

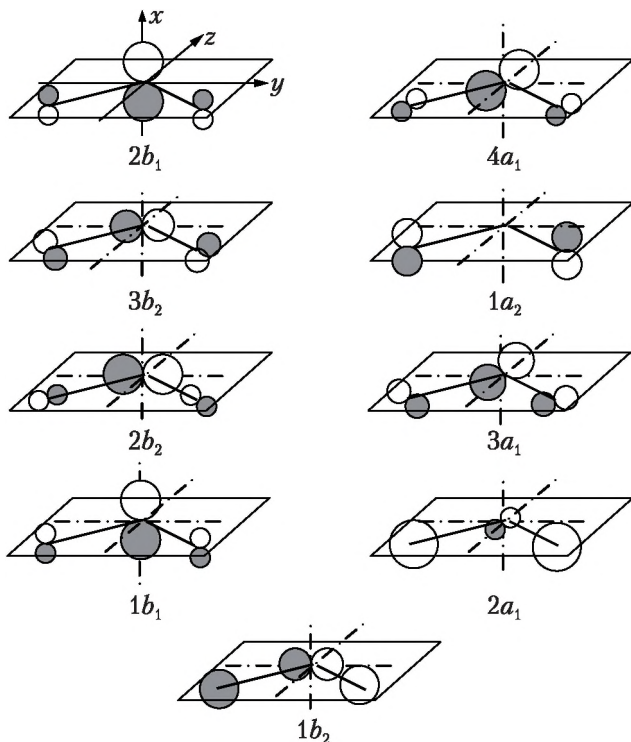


Рис. 18.15. Основные компоненты МО дисилоксановой группировки



Оказалось, что квантово-химические расчеты методом *CNDO/2* молекулы дисилоксана  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  предсказывают инверсию уровней *МО* симметрии  $4a_1$  и  $3b_2$  при вращении силильных групп. Если данный эффект на самом деле имеет место, то в принципе его можно ожидать и для других силоксановых систем. Это, в свою очередь, ведет к важным последствиям, например, требуя пересмотра механизмов некоторых химических реакций.

Метод *CNDO/2* недооценивает энергию отталкивания между несоседними атомами водорода ( $\text{H}\dots\text{H}$ -взаимодействие). Поскольку при конформационных изменениях важную роль в дисилоксане играют  $\text{H}\dots\text{H}$ - и  $\text{H}\dots\text{O}$ -взаимодействия, то следует с осторожностью подходить к использованию количественных результатов методов, аналогичных методу *CNDO/2*. К тому же такие методы не могут правильно описать равновесное расстояние между атомами кремния и кислорода, т.е. длину силоксановой связи.

Качественно одинаковую схему *МО* дисилоксана дают методы *HF/STO-3G*, *INDO*. Включение поляризационных функций *d*-симметрии на атоме кремния *HF/STO-3G\** ведет к инверсии верхних уровней *МО* симметрии  $b_2$  и  $a_1$ . Использование валентно-расщепленного базиса *HF/4-31G* дополнительно вызывает инверсию энергий *МО* симметрии  $b_1$  и  $b_2$ . Расчеты ротационно-инвариантным методом *CNDO* в специальной для *KOC* с силоксановой связью параметризации указывают на следующий порядок расположения верхних занятых *МО* дисилоксана (см. рис. 18.14):

$$b_1 > a_1 > b_2.$$

Поскольку причины отмеченных несоответствий не обсуждаются, то вопрос отнесения энергий *МО* дисилоксана может быть проанализирован дополнительно.

### 18.6.3. Спектры органилсилоксанов

$\Phi ЭС$  практически важных дисилоксанов, содержащих в качестве заместителей у атомов кремния группы:  $\text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , существенно зависит от природы заместителя у атома кремния (рис. 18.16).

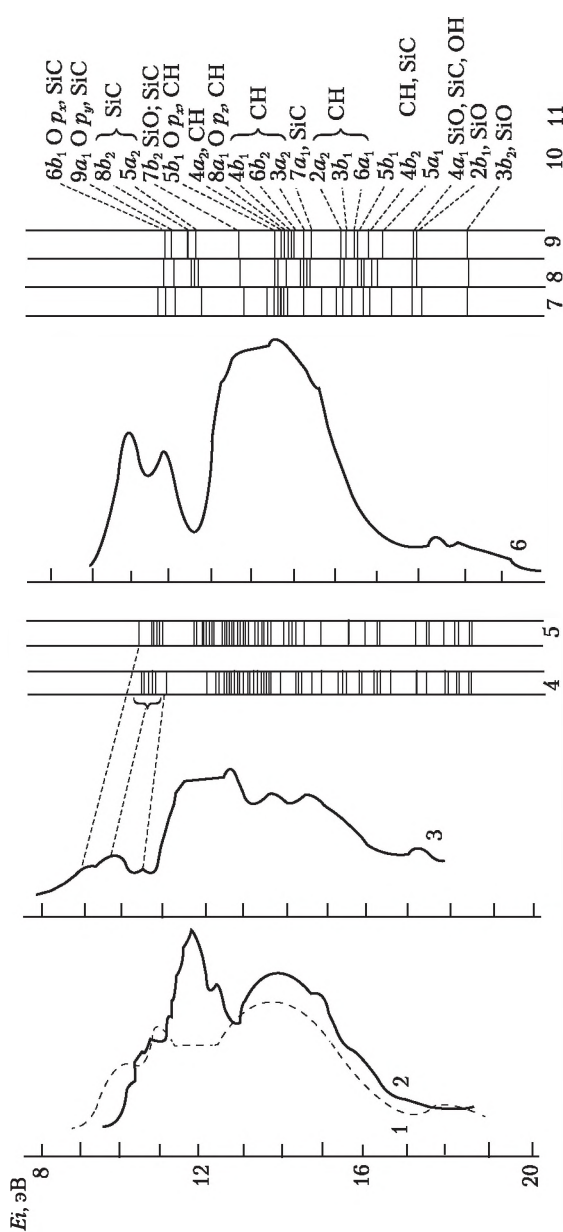


Рис. 18.16. ФЭС органилдиоксидов:

1, 2, 3, 6 — экспериментальные спектры соответственно сим-ди(хлорметил)тетраметилдиоксидосилана, сим-диэтилтетраметилдиоксидосилана, гексаэтилдиоксидосилана и гексаметилдиоксидосилана; 4, 5 — рассчитанные спектры гексаэтилдиоксидосилана в затормозженной и заслоненной конформациях; 7, 8, 9 — рассчитанные спектры гексаметилдиоксидосилана соответственно в заслоненной конформации, с наименьшим расстоянием между атомами водорода метильных групп у двух атомов кремния в заслоненной и затормозженной конформациях; 10, 11 — интерпретация ФЭС гексаметилдиоксидосилана соответственно в терминах орбиталей симметрии  $C_{2v}$  и терминах классической теории химической связи

Особенно резкие изменения происходят в области энергий ионизации от 8 до 13 эВ. Эмпирический метод предварительной интерпретации спектров и квантово-химический анализ ФЭС органилдисилоксанов ротационно-инвариантным методом *CNDO* в специальной параметризации показывают, что верхние занятые *МО* соединений располагаются в следующем порядке:  $b_1 > a_1 > b_2$  (см. рис. 18.16).

Если в случае гексаметилдисилоксана переход от заторможенной к заторможенной конформации не приводит к резкому изменению энергии *НОМО*, то для гексаэтилдисилоксана, содержащего более громоздкие заместители у атомов кремния, он сопровождается существенной перестройкой *МО* и их энергий. Данный эффект связан с взаимным влиянием триэтилсилильных групп. В молекуле гексаметилдисилоксана стерическое напряжение, определяемое взаимодействием между триметилсилильными группами, как очевидно из рис. 18.16, менее эффективно, но влияет на состав молекулярных орбиталей.

На рис. 18.17–18.20 представлены ФЭС линейных и циклических органилтри- и органилтетрасилоксанов.

Вид ФЭС существенно зависит от длины силоксановой цепи и наличия циклической структуры. Увеличение длины силоксанового скелета приводит к постепенному слиянию некоторых групп полос, в результате чего уже в спектре декаметилтетрасилоксана условно можно выделить только три области фотоионизации: 9–11, 11–16 и выше 16 эВ, названные как  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -области соответственно. В  $\alpha$ -области имеет место фотоионизация, отвечающая *n*-электронам атомов кислорода и электронам Si–C связей.

Фотоионизация в  $\beta$ -области обусловлена наличием метильных групп.

В  $\gamma$ -области происходит фотоионизация, связанная с

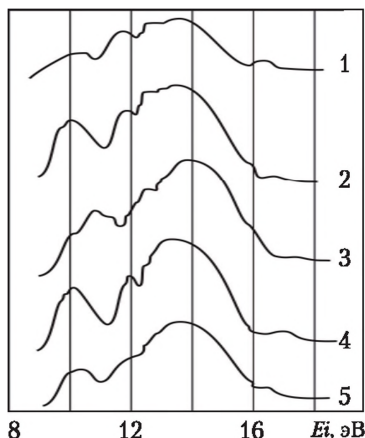


Рис. 18.17. ФЭС линейных органилтри- и органилтетрасилоксанов:

- 1 –  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMePh}$
- 2 –  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMeVi}$
- 3 –  $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiMe}_2$
- 4 –  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{SiMe}_2$
- 5 –  $(\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2)_2\text{O}$

удалением электронов силоксановой группировки. Некоторые из соответствующих *МО* простейших линейных перметилсилоксанов в этой области показаны на рис. 18.20.

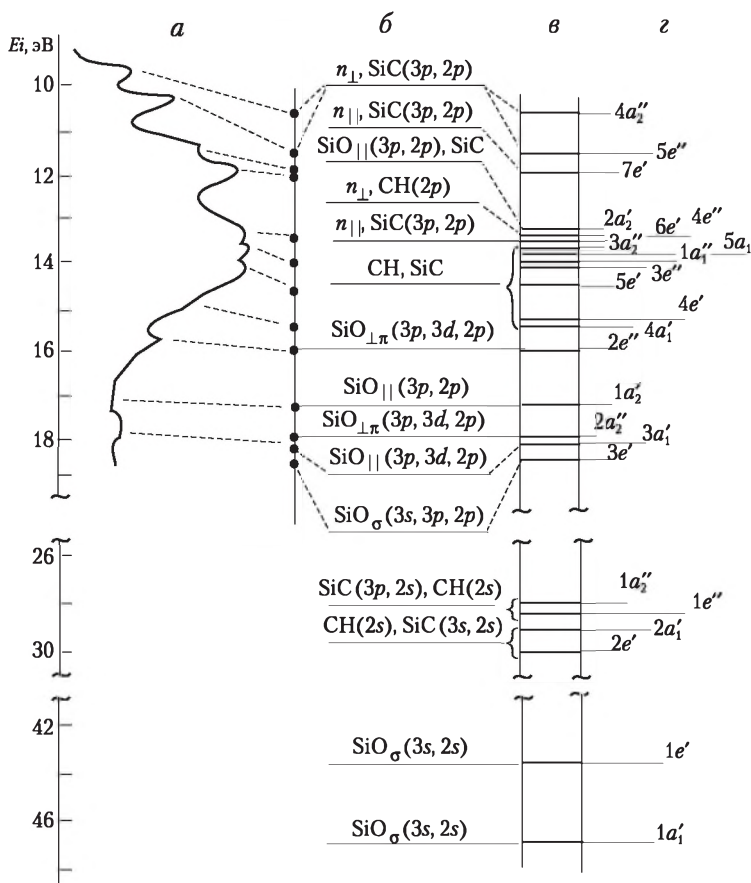


Рис. 18.18. ФЭС гексаметилциклотрисилоксана:

*a* — экспериментальный спектр; *в* — спектр, рассчитанный ротационно-инвариантным методом *CNDO* в специальной параметризации; *б, г* — интерпретация спектра в терминах соответственно классической теории химической связи и орбиталей симметрии

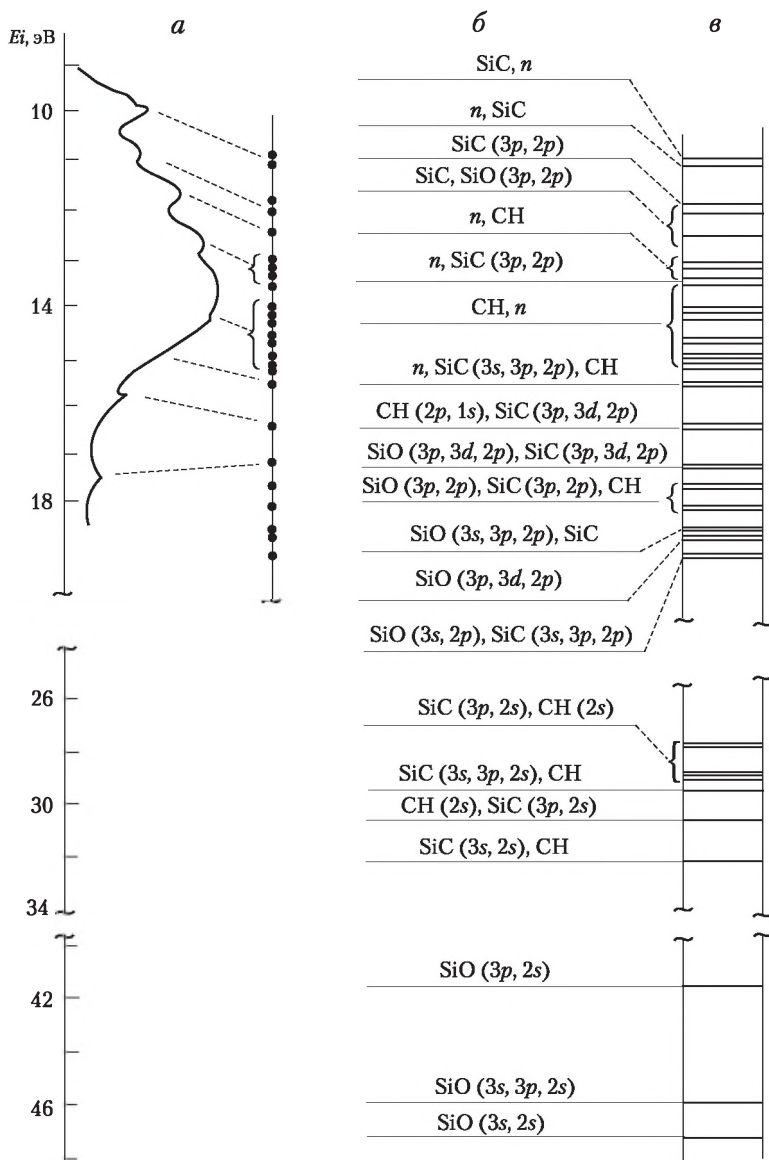
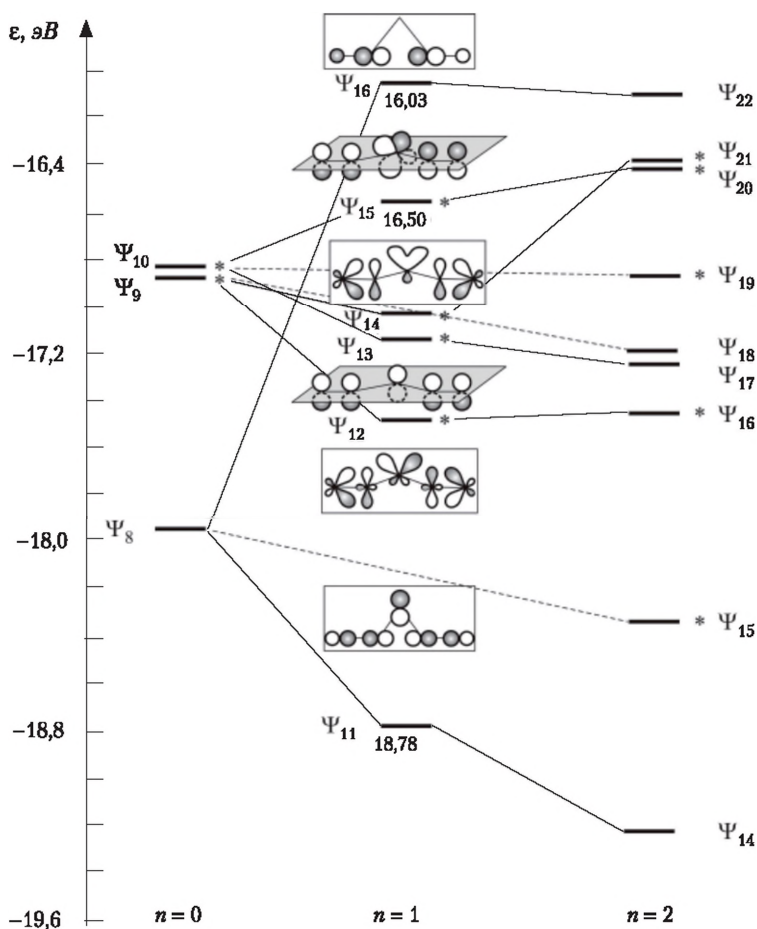


Рис. 18.19. ФЭС октаметилциклотетrasilоксана:

$a$  — экспериментальный спектр;  $b$  — интерпретация спектра в терминах классической теории химической связи;  $c$  — спектр, рассчитанный ротационно-инвариантным методом *CNDO* в специальной параметризации

Вид *МО* линейного перметилтрисилоксана (см. рис. 18.20) отражает имеющееся сопряжение в пределах **силоксановой** группировки.



**Рис. 18.20.** Корреляция энергетических уровней *МО* силоксановой группировки линейных перметилполисилоксанов  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OSiMe}_3$  по данным расчетов ротационно-инвариантным методом *CNDO* в специальной параметризации.

Уровни с существенным вкладом *d*-орбиталей кремния помечены звездочкой

В табл. 18.26 представлены сведения о *ФЭС* некоторых эфирных систем. Они позволяют проследить влияние

на положение отдельных полос фотоионизации типа заместителя у атома кислорода. В частности, обращает внимание более высокое значение первой энергии ионизации дисилоксана по сравнению с таковой диметилового эфира. Электроотрицательность силильной группы меньше электроотрицательности метильной группы. Поэтому в силу индуктивного эффекта энергия фотоионизации, связанная с удалением электронов симметрии  $b_1$ , должна быть меньше для дисилоксана. Однако экспериментальные и рассчитанные ротационно-инвариантным методом *CNDO* энергии фотоионизации изменяются противоположным образом. Это было объяснено участием  $3d$ -орбиталей кремния в акцептировании электронной плотности кислорода эфирной группировки.

Таблица 18.26

**Симметрия  $MO$ , экспериментальные и рассчитанные в рамках теоремы Купманса энергии ионизации отдельных молекулярных систем**

Молекула	Симметрия $MO$	Вертикальная энергия ионизации, эВ		
		эксперимент	расчет	относительная ошибка, %
$H_2O$	$1b_1$	12,61	12,96	2,8
	$3a_1$	14,70	14,03	4,6
	$1b_2$	18,55	17,18	7,4
MeOMe	$2b_1$	10,04	11,50	14,5
	$4a_1$	11,91	12,23	2,5
	$3b_2$	13,43	12,76	4,9
MeOSiH <sub>3</sub>	$2b_1$	10,61	12,10	14,0
	$4a_1$	11,48	12,40	8,0
	$3b_2$	12,48	12,95	3,8
	$1a_2$	12,80	13,58	6,1
	$2b_2$	15,40	15,23	1,1
$H_3SiOSiH_3$	$2b_1$	11,19	12,31	10,0
	$4a_1$	11,37	12,54	10,3
	$3b_2$	12,42	13,28	6,9
	$1a_2$	12,70	13,67	7,6
	$2b_2$	?	14,86	—
	$3a_1$	14,45	16,56	14,6
Me <sub>3</sub> SiOSiMe <sub>3</sub>	$6b_1, 9a_1$	~9,8	~10,8	10,0
	$8b_2$	10,65	11,34	6,5
	$5a_2$	10,65	11,44	7,4
	$7b_2$	11,90	12,56	5,5
	$5b_1$	13,00	13,38	2,9



В настоящее время для проверки и уточнения изложенных выше интерпретаций  $\Phi ЭС$  соединений могут быть использованы другие квантово-химические методы.

#### 18.6.4. Минимальная расчетно-экспериментальная модель

Одним из важных применений электронных спектров является их использование для параметризации полуэмпирических квантово-химических методов. Методы  $РЭС$ ,  $\Phi ЭС$  и  $ТЭС$  позволяют получать информацию о строении молекул в основном и ионизированном состояниях, а метод  $УФС$  — о возбужденных состояниях молекул. Если энергии ионизации и энергии электронных переходов определяются главным образом энергиями  $МО$  и значениями отдельных молекулярных интегралов, то интенсивности полос ионизации и поглощения непосредственно зависят от состава (типа)  $МО$  основного и возбужденного состояний. Значит, важнейшие квантово-химические характеристики молекулярной системы: собственные значения и собственные векторы матрицы Фока имеют непосредственную связь с данными, получаемыми методами  $РЭС$ ,  $\Phi ЭС$ ,  $ТЭС$  и  $УФС$ . Все остальные характеристики электронного строения, такие, как распределение электронной плотности, дипольные моменты, поляризуемости и др., являются определенными функциями упомянутых важнейших характеристик. Поэтому в принципе не требуется каких-либо других экспериментальных методов, кроме методов электронной спектроскопии, для проверки адекватности той или иной теоретической модели, описывающей электронное строение в рамках методов  $МО LCAO$ .

Взаимосвязь экспериментальных и расчетных методов является условием получения и дальнейшего использования наиболее оптимальной параметризации для полуэмпирических квантово-химических методов. Данные, предоставляемые методами электронной спектроскопии, позволяют в принципе калибровать метод для правильной передачи собственных значений и собственных векторов самосогласованной матрицы Фока. Поскольку другие характеристики электронного строения могут быть получены через упомянутые две, то калиброванный таким образом метод может быть применен для описания относительного изменения целого ряда свойств, но для соединений узкого класса. Такой подход является параллельным более широко



распространенному — созданию специальных параметризаций для описания отдельных молекулярных свойств достаточно широкого круга соединений.

Практически сначала метод может калиброваться по данным  $\PhiЭС$  и  $УФС$  малых молекул, содержащих типичные химические связи молекул, подлежащих основному исследованию. Затем данный метод применяется для описания  $\PhiЭС$  или  $УФС$  этих практически важных систем. Если при этом окажется, что рассчитанные спектры качественно правильно описывают экспериментальные данные, то полученные характеристики электронного строения могут быть применены для анализа других молекулярных свойств. В противном случае для метода требуется дополнительное исследование. Вышеизложенная схема параметризации позволяет неявным образом учесть релаксацию орбиталей и корреляцию электронов в той мере, в какой они сказываются на составе и энергии  $МО$ . Такой подход был использован для вышеупомянутого ротационно-инвариантного метода  $CNDO$  при интерпретации  $\PhiЭС$  кремнийсодержащих соединений.

### 18.6.5. Упражнения

Рассчитайте методом  $HF/6-31G^{**}$  и изобразите энергетическую диаграмму молекулы, указанной во втором столбце таблицы упражнений. Рассчитайте энергии реорганизации орбиталей. Для этого сравните их энергии в молекулярном ионе и в исходной молекуле. В приближении  $\Delta E_{scf}$  рассчитайте первую энергию ионизации и сравните ее значение с результатом, полученным в рамках теоремы Купманса, и с экспериментом. Сравните геометрические параметры первого ионизированного состояния молекулы с данными для основного состояния. Сопоставьте экспериментальный и рассчитанный фотоэлектронные спектры. Дайте отнесение  $МО$  к типам орбиталей в терминах основных понятий о симметрии, связывающе-разрыхляющем характере химической связи и неподеленных электронных пар. Сделайте выводы о возможностях квантово-химического метода и используемых приближений для расчета  $\PhiЭС$ .

Воспользовавшись квантово-химическим методом  $PM3$ , выполните дополнительное задание согласно варианту в третьем столбце таблицы:

Вариант	Общее задание	Дополнительное задание: как изменится рассчитанный $\Phi ЭС$ молекулы при
1	$N_2$	вращении силильных групп в $H_3SiOSiH_3$
2	HF	изменении валентного угла SiOSi в $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$
3	CO	вращении хлорметилдиметилсилильной группы в $(CH_3)_2CH_2ClSiOSiCH_2Cl(CH_3)_2$
4	$H_2O$	вращении метильной и хлордиметилсилильной групп в $(CH_3)_2ClSiOSiCl(CH_3)_2$
5	$H_2S$	переходе от заторможенной к заслоненной конформации молекулы $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$
6	$C_2H_4$	искажении силоксанового кольца $[(CH_3)_2SiO]_3$
7	$NH_3$	переходе конформаций «кресло» $\leftrightarrow$ «ванна» $[(CH_3)_2SiO]_4$
8	$CH_4$	в ряду молекул (первая полоса фотоионизации): $H_2O$ , $CH_3OCH_3$ , $CH_3OSiH_3$ , $SiH_3OSiH_3$
9	MeOMe	$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ замене всех атомов кремния на атомы углерода
10	MeNH <sub>2</sub>	при изменении длины силоксановой цепи в системе $(CH_3)_3SiO(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_3$
11	$C_3H_6$ — циклопропан	увеличении электроотрицательности заместителя при переходе от $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ к $F_3SiOSiF_3$
12	MeSMe	изменении валентного угла SiOSi в $H_3SiOSiH_3$
13	$CHCl_3$	замене силильной группы на метильную в молекуле $(CH_3)_3SiOSiH_3$
14	$C_2H_2$	увеличении электроотрицательности заместителя при переходе от $[(CH_3)_2SiO]_2$ к $[F_2SiO]_2$
15	$C_6H_6$ — бензол	увеличении размеров силоксанового кольца в $[(CH_3)_2SiO]_n$ при $n = 2, 3, 4$
16	$C_2H_6$	вращении метильных групп в $C(CH_3)_4$ и $Si(CH_3)_4$

## 18.7. Термодинамические свойства

### 18.7.1. Энергии образования молекул из атомов

Весьма часто необходимо иметь сведения о возможности образования той или иной молекулярной структуры. Для этого определяют устойчивость молекулы. Однако обычно при сравнении теоретически рассчитанных и экспериментальных данных, характеризующих устойчивость молекулы, подразумеваются совершенно разные величины.

Квантово-химический расчет позволяет определить изменение энергии молекулы как разность между двумя минимумами на поверхности потенциальной энергии. Первый минимум отвечает суммарной энергии изолированных атомов, входящих в молекулу, второй — наиболее устойчивому состоянию молекулы.

Экспериментально определяемой термодинамической мерой устойчивости молекулы является изменение энергии Гельмгольца (при изохорно-изотермических) или энергии Гиббса (изобарно-изотермические условия) в определенной химической реакции. Как правило, берут соответствующие энергии образования сложного вещества из простых. Например, в изобарно-изотермических условиях для реакции образования молекулы из простых веществ

$$aA_m + bB_n + \dots = A_{am} B_{bn} \dots \quad (18.3)$$

можно определить энергию Гиббса образования сложной молекулы  $A_{am} B_{bn}$  в газовой фазе из простых веществ  $A_m$  и  $B_n$ , находящихся в стандартных агрегатных состояниях. Обозначим эту энергию как  $\Delta_f G^0(A_{am} B_{bn} \dots)$ .

Для характеристики относительной устойчивости молекулы по сравнению с изолированными атомами необходимо взять энергию образования молекулы из изолированных атомов. Поэтому термодинамической мерой устойчивости молекулы является изменение энергии в реакции образования молекулы из изолированных атомов

$$amA + bnB + \dots = A_{am} B_{bn} \dots \quad (18.4)$$

где все вещества находятся в газовой фазе. Обозначим соответствующую энергию Гиббса как  $\Delta G(A_{am} B_{bn} \dots)$ .

Экспериментально можно определить энергии образования атомов из простых веществ  $\Delta_f G^0(A)$ ,  $\Delta_f G^0(B)$ , ... Они соответствуют реакциям

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{m} A_m &= A \\ \frac{1}{n} B_n &= B \\ \dots \end{aligned} \right\} \quad (18.5)$$



Соотношение энергий замкнутого цикла описанных процессов наглядно представлено на рис. 18.21.

Из уравнений (18.3)–(18.5) и рис. 18.21 следует, что

$$\Delta G(A_{am} B_{bn} \dots) = \Delta_f G^0(A_{am} B_{bn} \dots) - [am\Delta_f G^0(A) + bn\Delta_f G^0(B) + \dots].$$

**Рис. 18.21. Соотношение энергий Гиббса образования молекулы из простых веществ, атомов и атомов из простых веществ**

Поэтому для конкретной молекулы  $M$  выражение для энергии Гиббса запишем в виде

$$\Delta G(M) = \Delta_f G^0(M) - \sum_X g_X \Delta_f G^0(X),$$

где суммирование проводится по всем типам атомов  $X$ ;  $g_X$  — число атомов данного типа.

Аналогичный вид имеют выражения для энергии Гельмгольца, внутренней энергии, энтальпии и энтропии при замене функции  $G$  соответственно на  $F$ ,  $U$ ,  $H$  и  $S$ .

### 18.7.2. Виды энергии молекулы

В результате квантово-химического расчета получают значение электронной энергии молекулы ( $E_{el} < 0$ ). Одновременно находят значение энергии отталкивания ядер (остовов в случае использования валентного приближения) молекулы ( $E_{rep} > 0$ ). Полная энергия молекулы ( $E_{tot}$ ) равна

$$E_{tot} = E_{el} + E_{rep}.$$

Энергия связывания молекулы находится добавлением к полной энергии молекулы энергии колебательного

( $E_{vib} > 0$ ), вращательного ( $E_{rot} > 0$ ) движений молекулы и вычитанием суммы энергий изолированных атомов ( $E_x < 0$ ), образующих молекулу

$$E_b = E_{tot} + E_{vib} + E_{rot} - \sum_x g_x E_x.$$

Электронные энергии атомов должны рассчитываться в рамках того же метода и приближения, в котором рассчитывалась молекула. Например, если молекула рассчитывалась в приближении *UHF*, то и атомы должны рассчитываться в таком же приближении. Энергия связывания — величина отрицательная, если молекулярная система более устойчива, чем совокупность изолированных атомов. Для двухатомной молекулы энергия связывания по абсолютной величине отождествляется с энергией разрыва связи или энергией диссоциации молекулы. Однако энергия диссоциации молекулы зависит от энергии ее нулевых колебаний, а при высоких температурах и от энергии ее возбужденных колебаний. Поэтому с повышением температуры энергия диссоциации уменьшается, а энергия связывания увеличивается. Чтобы избежать влияния температуры, обычно рассчитываемые величины относят к значению абсолютной температуры, равной 0 К. При данной температуре энергию нулевых колебаний можно вычислить по формуле (в СИ)

$$E_{vib} = \sum_{\lambda=1}^{3N-6(5)} h\nu_{\lambda} \left( n_{\lambda} + \frac{1}{2} \right),$$

где  $\nu_{\lambda}$  — частота нормального колебания  $\lambda$  с учетом корректирующего множителя;  $n_{\lambda}$  — колебательное квантовое число колебания  $\lambda$ .

При  $T = 0$  К энергия нулевых колебаний отвечает значению  $n_{\lambda} = 0$ . С повышением температуры увеличиваются значения  $n_{\lambda}$  и возрастает колебательная энергия. В результате энергия связывания, все еще оставаясь отрицательной величиной, увеличивается, стабильность молекулярной системы уменьшается.

На рис. 18.22 схематично показано соотношение различных видов рассчитываемой энергии.

Поскольку результаты квантово-химического расчета энергий молекулы относятся к нулевой абсолютной температуре ( $T = 0$  К), выпишем значения внутренней энергии и энтальпии при этой температуре:

$$U_0(M) = E_b + \sum_x g_x U_0(X)$$

$$H_0(M) = E_b + \sum_x g_x H_0(X),$$

где  $U_0(X) = H_0(X)$  — термодинамические функции изолированных атомов  $X$  при  $T = 0$  К. Значения данных термодинамических функций при ненулевой температуре  $T$  можно рассчитать с помощью истинных молярных теплоемкостей

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \text{и} \quad C_P = \frac{dH}{dT},$$

которые зависят от температуры.

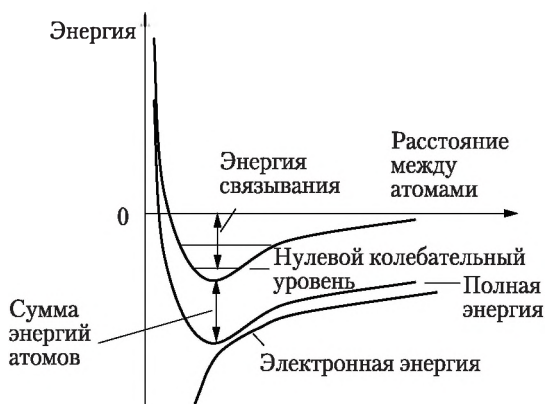


Рис. 18.22. Соотношение рассчитываемых видов энергий

Тогда можно записать

$$U_T(M) = E_b + \sum_x g_x \left[ U_0(X) + \int_0^T C_V(X) dT \right] + \int_0^T C_V(M) dT;$$

$$H_T(M) = E_b + \sum_x g_x \left[ H_0(X) + \int_0^T C_p(X) dT \right] + \int_0^T C_p(M) dT.$$

Откуда получаем, что

$$\Delta U_T(M) = E_b + \int_0^T C_V(M) dT; \quad (18.6)$$

$$\Delta H_T(M) = E_b + \int_0^T C_p(M) dT. \quad (18.7)$$

Выражения (18.6) и (18.7) являются основными для сопоставления экспериментальных и рассчитанных энергетических характеристик молекул. Фактически второе слагаемое в правой части каждого из уравнений (18.6) и (18.7) отражает возбуждение вращательных и колебательных состояний молекулы по мере увеличения температуры. Поэтому они могут быть рассчитаны либо на основании экспериментально определенной температурной зависимости теплоемкости, либо на основании методов статистической термодинамики.

Поскольку для одного моль идеального газа

$$C_p(M) - C_v(M) = R,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, то из выражений (18.6) и (18.7) следует, что

$$\Delta H_T(M) = \Delta U_T(M) + RT.$$

Энтальпия образования молекулы  $\Delta_f H(M)$  получается добавлением к энергии связывания суммы энтальпий образования атомов  $\Delta_f H(X)$ , составляющих молекулу:

$$\Delta_f H(M) = E_b + \sum_x g_x \Delta_f H(X).$$

### 18.7.3. Расчет термодинамических функций состояния

Экспериментальные данные обычно относятся к свойствам, усредненным по возможным колебательным и вращательным состояниям молекул. Поэтому для корректного сравнения рассчитанных величин для отдельной молекулы и экспериментальных данных необходимо использовать понятия статистической термодинамики.

Для связи молекулярных свойств, рассчитываемых методами квантовой химии, с макроскопическими свойствами вещества (энтальпией, энтропией, теплоемкостями и др.) служат суммы по состояниям молекулы  $Q$ . Величина  $Q$  является безразмерной величиной.

Напомним, что в статистической термодинамике значения термодинамических функций газа при  $p = 101,3$  кПа (1 атм) называются стандартными для данной температуры. Вычисление стандартных термодинамических функций на основании молекулярных данных связано с нахождением стандартной статистической суммы для рассматриваемой температуры  $T$  через суммы поступательного ( $Q_{trans}$ ), вра-

щательного ( $Q_{rot}$ ), колебательного ( $Q_{vib}$ ), электронного ( $Q_{el}$ ) и спин-ядерного ( $Q_{ns}$ ) движений

$$Q = Q_{trans} Q_{rot} Q_{vib} Q_{el} Q_{ns}.$$

Далее все формулы данного раздела приведены в СИ. Каждая составляющая суммы состояний определяется по выражению

$$Q_i = \sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}},$$

где  $g_i$  — степень вырождения;  $E_i$  — энергия данной формы движения;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Стандартная сумма по состояниям поступательного движения одного моль вещества в состоянии идеального газа рассчитывается по формуле

$$Q_{trans} = \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{p},$$

где  $M$  — молярная масса.

После подстановки численных значений и логарифмирования получают, что

$$\ln Q_{trans} = 1,5 \ln M + 2,5 \ln T - \ln p + 19,25.$$

Энергия вращательного движения определяется моментом инерции молекулы и вращательными квантовыми числами. Конкретные решения зависят от состава и симметрии молекул. Стандартная сумма по состояниям вращательного движения  $Q_{rot}$  молекулы может быть рассчитана по следующим формулам:

— для гомоядерных, гетероядерных двухатомных молекул и линейных многоатомных молекул с осевой симметрией, обладающих моментом инерции  $I$ , таких, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2 k_B T}{\sigma h^2} I;$$

— для тетраэдрических молекул, таких, как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,

$$Q_{rot} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} I \right)^{\frac{3}{2}};$$

— для многоатомных молекул с главными центральными моментами инерции относительно координатных осей  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$

$$Q_{rot} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left( \frac{2\pi k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}},$$



где  $\sigma$  — число симметрии, равное числу неразличимых состояний, получающихся при вращении молекулы на угол  $2\pi$ . Число симметрии принимает значения для групп симметрии:  $C_1, C_{1h}, C_{\infty v} - 1$ ;  $C_2, C_{2v}, C_{2h}, D_{\infty h} - 2$ ;  $C_3, C_{3v}, C_{3h}, S_6 - 3$ ;  $C_4, C_{4v}, C_{4h}, S_8, D_2, D_{2d}, D_{2h} - 4$ ;  $C_5, C_{5v}, C_{5h} - 5$ ;  $C_6, C_{6v}, C_{6h}, D_3, D_{3d}, D_{3h} - 6$ ;  $C_7, C_{7v}, C_{7h} - 7$ ;  $C_8, C_{8v}, C_{8h}, D_4, D_{4d}, D_{4h} - 8$ ;  $D_6, D_{6d}, D_{6h}, T, T_h, T_d - 12$ ;  $O, O_h - 24$ ; и др. Например, для гомоядерных молекул и линейных симметричных многоатомных молекул ( $CO_2$ ,  $BeCl_2$  и т.п.)  $\sigma = 2$ ; для гетероядерных  $\sigma = 1$ ; для тетраэдрической молекулы метана  $\sigma = 12$ , так как имеется четыре оси тетраэдра, вращение вокруг каждой из которых дает три совпадающих положения.

Момент инерции  $I$  двухатомной молекулы АВ определяется по формуле

$$I = \mu r^2,$$

где  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  — приведенная масса;  $r$  — межатомное рас-

стояние.

В общем случае моменты инерции относительно координатных осей с началом в точке  $O(x, y, z)$  находят по формулам

$$I_x = \sum_A m_A (x_A - x)^2, \quad I_y = \sum_A m_A (y_A - y)^2, \quad I_z = \sum_A m_A (z_A - z)^2.$$

Стандартная сумма по колебательным состояниям молекулы является произведением вкладов всех нормальных колебаний

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6(5)} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}.$$

Для ее вычисления нужно предварительно рассчитать колебательный спектр молекулы ( $\nu_i$ ).

Стандартная сумма по электронным состояниям равна

$$Q_{el} = g_0 + \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right),$$

где  $g_0$  и  $g_i$  — степени вырождения (мультиплетности) основного и  $i$ -го возбужденного состояний молекулы;  $\Delta E_i$  — разность энергий возбужденного и основного состояний.

Ядерный спин  $S_i$  атома  $i$  может принимать  $2S_i + 1$  ориентаций по отношению к некоторому направлению в простран-

стве, т.е. возможны  $2S_i + 1$  спиновых состояний. Их энергия почти одна и та же. Общее число спиновых состояний молекулы, состоящей из  $N_n$  ядер, равно произведению чисел их спиновых состояний. Эти состояния приблизительно можно считать энергетически равноценными, поэтому стандартная сумма состояний ядерных спинов молекулы равна

$$Q_{ns} = \prod_{i=1}^{N_n} (2S_i + 1).$$

На основании стандартной суммы по состояниям рассчитывают термодинамические функции состояния по следующим формулам:

$$U_0 = F_0 = E_{tot} + E_{vib} + E_{rot},$$

$$H_0 = G_0,$$

$$H - H_0 = (U - U_0) + RT.$$

Внутренняя энергия равна

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

Энтальпия равна:

$$H - H_0 = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p.$$

Для идеального газа, состоящего из  $N$  молекул, энергия Гельмгольца

$$F - F_0 = -RT \ln \frac{Q}{N} - RT;$$

энергия Гиббса

$$G - G_0 = -RT \ln \frac{Q}{N};$$

энтропия

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

изохорная истинная молярная теплоемкость

$$C_V = RT \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + T \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V \right];$$

изобарная истинная молярная теплоемкость

$$C_p = RT \left[ 2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_p + T \left( \frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_p \right].$$

Учитывая вышеприведенные выражения, для жесткой молекулы, т.е. когда барьеры внутреннего вращения и инверсии значительно больше величины  $kT$ , пренебрегая ангармоничностью колебаний, энтальпию и энтропию можно рассчитать по следующим формулам:

$$H(T) = H_{trans} + H_{rot} + H_{vib} + E_{tot} + RT;$$

$$S(T) = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el} - nR[\ln(nN_A) - 1].$$

$$\text{Здесь } H_{trans} = \frac{5}{2}RT \text{ при } U_{trans} = \frac{3}{2}RT;$$

$$H_{rot} = U_{rot} = \frac{3}{2}RT \text{ или } RT \text{ для линейных молекул};$$

$$H_{vib} = U_{vib} = N_A h \sum_{i=1}^{3N_A-6(5)} \frac{\nu_i}{e^{U_i} - 1}; \quad U_i = \frac{h\nu_i}{k_B T};$$

$$S_{trans} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ (\pi M k T)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{nRT}{p} \right) \right] \right\};$$

$$S_{rot} = nR \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \frac{(\pi V_x V_y V_z)^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \right] \right\};$$

$$S_{vib} = nR \sum_{i=1}^{3N_A-6(5)} [(U_i e^{U_i} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-U_i})];$$

$$S_{el} = nR \ln g_0,$$

$$\text{где } V_x = \frac{h^2}{8\pi I_x k_B T}; \quad V_y = \frac{h^2}{8\pi I_y k_B T}; \quad V_z = \frac{h^2}{8\pi I_z k_B T};$$

$n$  — количество вещества, моль;  $N_A$  — постоянная Авогадро; остальные величины были введены ранее.

#### 18.7.4. Упражнения

Методом  $HF/6-31G^{**}$  рассчитайте геометрические параметры и энергетические свойства молекулярных систем в основном электронном состоянии. Осуществите расчет частот нормальных колебаний и электронного спектра молекулы. На основании полученных характеристик молекулы рассчитайте стандартные суммы состояний и затем термо-

динамические функции. Сопоставьте рассчитанные величины с соответствующими табличными данными, полученными с помощью термохимического эксперимента. Сделайте выводы о возможностях квантово-химического метода при описании термодинамических свойств молекулы.

Вариант	Молекула	Термодинамические функции при $T = 298\text{ K}$	
		энтропия, Дж/моль·К	энтальпия образования, кДж/моль
1	HF	173,7	-270,7
2	H <sub>2</sub> O	188,7	-241,8
3	CF <sub>4</sub>	261,3	-922,6
4	NH <sub>3</sub>	192,3	-46,1
5	HCl	186,8	-91,8
6	SiH <sub>4</sub>	204,5	32,6
7	F <sub>2</sub>	202,9	0
8	CO	197,6	-110,5
9	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	200,8	226,7
10	CO <sub>2</sub>	213,6	-393,5
11	LiH	170,8	140,8
12	LiF	200,0	-333,9
13	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	232,9	-136,1
14	BeO	197,5	127,6
15	HCN	201,7	135,1
16	H <sub>2</sub> CO	218,7	-116,0

Квантово-химические программы расчет колебательного спектра молекулы обычно завершают вычислением термодинамических функций состояния вещества и различных поправок к ним. Однако рассчитанные значения полной внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в некоторых программах относят только к вкладам поступательной, вращательной и колебательной форм движения, но не учитывают энергию электронов молекулы. Поэтому для окончательного нахождения упомянутых полных энергий следует к полученным значениям прибавить полную энергию молекулы  $E_{tot}$ .

В программе *HYPERCHEM* термодинамические функции состояния рассчитываются в указанной последовательности. Сначала для молекулярной структуры с оптимизированными геометрическими параметрами проводится расчет

параметров колебательной и вращательной форм движения: **Compute**\Vibration Rotation Analysis. Затем задается температура и рассчитываются функции состояния системы: **Compute**\Entropy and Free Energy...\System Temperature: 298.15. Наконец, считываются значения внутренней энергии, энтропии и энергии Гельмгольца с учетом вкладов электронной, поступательной, вращательной и колебательной форм движения: **Compute**\Properties...\Details...

Пример входного файла для расчета в программе *PRIRODA* термодинамических функций состояния молекулы при пяти температурах приведен в конце подпараграфа 18.2.5.

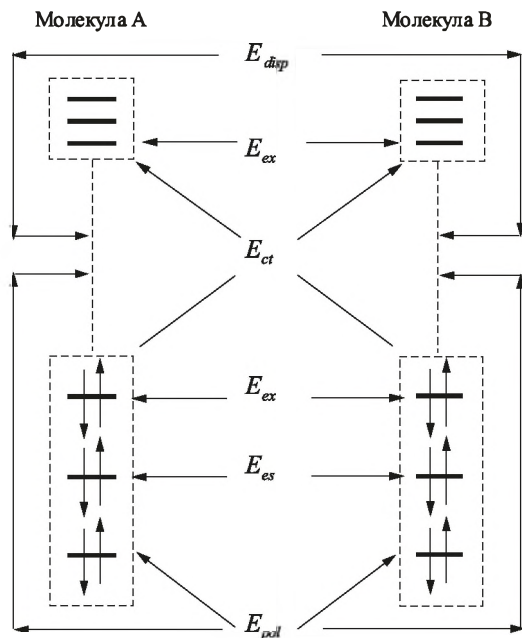
## 18.8. Межмолекулярное взаимодействие

Образование ассоциатов и более прочных их объединений — молекулярных комплексов обусловлено возможностью реализации в той или иной степени различных вкладов межмолекулярного взаимодействия (ММВ).

### 18.8.1. Составляющие межмолекулярного взаимодействия

Метод *МО* выделяет вклады в энергию взаимодействия молекул, схематично изображенные на рис. 18.23. Электростатический, поляризационный и дисперсионный вклады ( $E_{\text{es}}$ ,  $E_{\text{pol}}$  и  $E_{\text{disp}}$ ) соответствуют ориентационной, индукционной и дисперсионной составляющим ван-дер-ваальсовых сил.

Электростатический и поляризационный вклады определяются взаимодействием зарядов, характерных для изолированных молекул и индуцированных взаимным влиянием двух молекул соответственно. Распределение заряда наиболее подвижных электронов в молекуле описывается через состав и энергии заселенных *МО* молекул, а также возможностью изменения их заселенности за счет переноса электронов на вакантные *МО*. Это показано на рис. 18.23 соответствующими стрелками, соединяющими заселенные *МО* двух молекул и возможные возбуждения электронов заселенных *МО* на вакантные *МО*. Дисперсионный вклад связан с корреляцией движения электронов и обязательно включает взаимодействия заселенных и вакантных *МО* обеих молекулярных систем. Эти два вклада по своей природе отрицательны и способствуют притяжению молекул между собой. Обменный вклад ( $E_{\text{ex}}$ ) отвечает отталкиванию электронных



**Рис. 18.23. Вклады в энергию межмолекулярного взаимодействия:**

поляризационный ( $E_{pol}$ ), электростатический ( $E_{es}$ ), обменный ( $E_{ex}$ ), переноса заряда ( $E_{ct}$ ), дисперсионный ( $E_{disp}$ )

оболочек двух молекул друг от друга и соответствует четвертой (репульсивной) составляющей сил Ван-дер-Ваальса. Энергия этого взаимодействия положительна. Последний вклад ( $E_{ct}$ ) относится к так называемому переносу заряда. Суть этого взаимодействия ясна из рис. 18.23: электроны с верхних занятых  $МО$  одной молекулы поступают на нижние незанятые  $МО$  другой и тем самым способствуют стабилизации системы. Энергия системы из двух молекул в результате такого взаимодействия понижается.

Вклады  $E_{ex}$  и  $E_{ct}$  относятся к короткодействующим, а остальные — к дальнедействующим взаимодействиям. Учитывая наличие вклада с переносом заряда и более широкое описание методом  $МО$  остальных составляющих взаимодействия, данную классификацию можно считать общей для всех сил  $ММВ$ , в том числе и специфических.

### 18.8.2. Суперпозиционная ошибка

Обычно энергию взаимодействия  $E_{int}$  двух молекул X и Y вычисляют по формуле

$$E_{int} = E(X \cdots Y) - E(X) - E(Y),$$

где  $E(X \cdots Y)$  — энергия комплекса из молекул X и Y, рассчитанная в базисном наборе, функции которого центрированы на всех ядрах обеих молекул;  $E(X)$  и  $E(Y)$  — энергии молекул X и Y, вычисленные с использованием базисных наборов изолированных молекул.

Однако практически используемые базисные наборы не являются полными, так как ограничены некоторым количеством функций определенного типа. Такие БН называются *усеченными* (*truncated*). Усеченные базисные наборы комплекса и изолированных молекул не совпадают. Действительно, для расчета изолированных молекул использовались в общем разные базисные функции, центрированные на ядрах разных молекул. При расчете комплекса все базисные функции обеих молекул центрированы в точках расположения атомов комплекса молекул. В результате отмеченного несовпадения БН возникает систематическая погрешность расчета  $E_{int}$ . Такая ошибка называется *суперпозиционной* (*Basis Set Superposition Error — BSSE*). В результате энергия стабилизации комплекса переоценивается.

Чтобы избежать суперпозиционной ошибки, и комплекс, и изолированные молекулы X и Y рассчитывают в одном и том же базисе — при одинаковом числе и типе базисных функций и расположенных в тех же самых центрах. Практически три раза используют один и тот же базисный набор, только при расчетах молекулы X рассчитывается система X(Y), молекулы Y — система (X)Y, комплекса  $X \cdots Y$  — система  $X \cdots Y$ . Система X(Y) — молекула X с базисными функциями ее атомов и *мнимая* молекула (Y), состоящая из базисных функций молекулы Y без ее электронов и ядер. Аналогично рассчитывается система (X)Y, включающая реальную молекулу Y и мнимую молекулу (X). При расчетах геометрические параметры и координаты мнимых атомов мнимой молекулы должны совпадать с параметрами данной реальной молекулы в составе комплекса. Данный способ устранения суперпозиционной ошибки называется *методом уравнивания* (*counterpoise method*). Таким образом, при учете суперпозиционной ошибки энергия ММВ рассчитывается по формуле

$$E_{int} = E(X \cdots Y) - E[X(Y)] - E[(X)Y].$$

### 18.8.3. Расчеты межмолекулярных взаимодействий

Результаты неэмпирических квантово-химических расчетов энергии и других характеристик *ММВ* особенно чувствительны к широте и гибкости базисного набора, учету корреляционных эффектов, релаксации орбиталей и суперпозиционной ошибке.

С другой стороны, ошибки расчета характеристик межмолекулярных взаимодействий также сильно зависят от выбранной модели. Наиболее часто взаимодействие между молекулами рассматривается в рамках наиболее простого — *бимолекулярного* — подхода.

Использование полуэмпирических методов позволяет сократить время расчета межмолекулярных комплексов в тысячи и более раз по сравнению с неэмпирическими расчетами. При этом отпадает необходимость в специальном рассмотрении вкладов электронной корреляции, релаксации орбиталей, суперпозиционной ошибки. Однако результаты полуэмпирических расчетов полностью определяются выбранной схемой параметризации и набором используемых параметров. Поэтому прежде собственно расчета энергии *ММВ* исследуемой системы необходимо убедиться в адекватности используемого метода для данной цели на примере хорошо изученной системы, включающей сходные типы взаимодействий.

Для оценки энергии и пространственного строения комплексов молекул, образующихся в результате *ММВ*, применяют и эмпирические методы, в частности метод молекулярной механики (*ММ*). Благодаря высокой скорости расчетов метод *ММ* позволяет широко использовать при оценке энергии межмолекулярного взаимодействия практически значимых молекулярных систем так называемый *супермолекулярный подход*. При супермолекулярном подходе комплекс из взаимодействующих молекул рассматривается как единая молекулярная система с оптимизируемыми геометрическими параметрами. При этом каждая из молекул может иметь несколько сфер окружения из других молекул, например растворителя.

### 18.8.4. Донорно-акцепторные комплексы

Типичным примером проявления специфических сил *ММВ* является образование стехиометрических молекулярных соединений при взаимодействии валентно-насыщенных



молекул за счет донорно-акцепторного (ДА) взаимодействия компонентов, обусловленного вкладом переноса заряда. Обычно предполагается, что образование ДА-связи между двумя молекулами обусловлено переходом электрона с наиболее высокой (в энергетическом отношении) заполненной орбитали донора на наиболее низкую незанятую молекулярную орбиталь акцептора. Если такой переход электрона сопровождается понижением энергии системы, происходит образование донорно-акцепторной связи. Следовательно, межмолекулярные связи образуются в результате взаимодействия определенных молекулярных орбиталей молекул-доноров и молекул-акцепторов. Свойства и структура комплексов в значительной мере зависят от того, какие из орбиталей участвуют в переносе электрона.

В основе существующей классификации донорно-акцепторных комплексов лежит тип орбиталей, принимающих участие в образовании межмолекулярных связей. В соответствии с этим все молекулы, способные проявлять донорные свойства, т.е. отдавать электрон при взаимодействии с другими молекулами, можно разделить на три группы:  $n$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$ .

У доноров первой группы наиболее высокой в энергетическом отношении орбиталью является  $n$ -неподеленная пара электронов гетероатома (например, в соединениях  $R_2O$ ,  $R_2S$ ,  $R_3N$  и др.), у доноров второго типа — пара электронов  $\sigma$ -связи (галогеналканы и др.), у доноров третьего типа —  $\pi$ -электроны (арены и др.).

По характеру акцептирующих орбиталей акцепторы можно также разделить на три группы:  $v$ ,  $\sigma$ ,  $\pi$ . Наиболее низкой молекулярной орбиталью для акцепторов первой группы является вакантная  $v$ -валентная орбиталь атома металла (галогениды металлов, некоторые металлоорганические соединения), для акцепторов второй —  $\sigma$ -разрыхляющая орбиталь ( $I_2$ ,  $ICl$ ,  $Brg_2$  и др.), третьей —  $\pi$ -орбиталь (ароматические и ненасыщенные соединения с электронно-акцепторными заместителями). В принципе любой донор может вступать во взаимодействие с любым акцептором; все определяется энергетикой этих процессов. Конкретный атом или молекула может проявлять как донорные, так и акцепторные свойства в зависимости от партнера.

Поэтому ДА-комплексы классифицируют по типу донора и типу акцептора в их составе (табл. 18.27):

Таблица 18.27

**Классы и примеры (даны в скобках)  
донорно-акцепторных комплексов**

Тип акцептора	Тип донора		
	$n$	$\sigma$	$\pi$
$\nu$	$n\nu$ ( $R_2O \cdot BX_3$ )	$\sigma\nu$ ( $RX \cdot BX_3$ )	$\pi\nu$ ( $ArH \cdot BX_3$ )
$\sigma$	$n\sigma$ ( $R_2O \cdot I_2$ )	$\sigma\sigma$ ( $RX \cdot I_2$ )	$\pi\sigma$ ( $ArH \cdot I_2$ )
$\pi$	$n\pi$ ( $R_2O \cdot ArH$ )	$\sigma\pi$ ( $RX \cdot ArH$ )	$\pi\pi$ ( $ArH \cdot ArH$ )

Наиболее подробно изучены свойства сравнительно слабых  $\pi\pi$ - и  $\pi\sigma$ -комплексов. Наименее исследованы комплексы  $\sigma$ -доноров с различными акцепторами.

Различают слабые и прочные (сильные, стабильные) комплексы, слабые и сильные доноры и акцепторы. В основу такой классификации положена энергия образования донорно-акцепторного комплекса. Чем сильнее донор и акцептор, тем больше энергия образования комплекса и тем прочнее (стабильнее) образующийся комплекс.

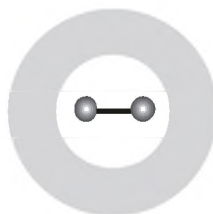
### 18.8.5. Влияние растворителя

Хорошо известно, что растворитель изменяет многие свойства молекул и переходных состояний и обычно оказывает существенное влияние на механизм и скорость протекания химических реакций. Однако каким образом осуществляется это влияние, еще является предметом экспериментальных и теоретических исследований.

Каждая молекула в растворителе имеет окружение из ближайших молекул растворителя — определенную сольватную оболочку. Поэтому межмолекулярное взаимодействие начинается с взаимодействия их сольватных оболочек. Для учета влияния растворителя на характер взаимодействия молекул применяют два принципиально различающихся подхода. В первом подходе используются модели, в которых растворитель имеет вид непрерывной среды. При втором подходе явно рассматриваются молекулы растворителя.

**Континуумные теории сольватации.** Данные теории применимы для описания универсальных сил ММВ. Согласно им растворитель считается непрерывной поляри-

зуемой средой — *континуумом*. Молекула растворенного вещества находится внутри полости данного континуума.



Континуум

Полость

Молекула  
растворенного  
вещества

В простейшем варианте такой модели — *сольватной модели Клопмана* — предполагалось, что молекулы растворителя ориентируются так вокруг молекулы растворенного вещества, что каждый из атомов ее окружен воображаемой частицей, называемой *сольватом*. Сольватон имеет равный по величине, но противоположный по знаку эффективный заряд атома ( $Q_A$ ) молекулы, с которым он взаимодействует. Если радиус такого атома —  $r_A$ , то энергия электростатического взаимодействия сольватона и атома А определяется выражением

$$U = -\frac{Q_A^2}{2r_A} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя.

В более детальной *модели виртуального заряда* уже предполагалось, что воображаемый (*виртуальный*) заряд растворителя не равен заряду  $Q_A$ , а прямо пропорционален ему

$$Q = \alpha Q_A.$$

Полная энергия системы взаимодействующих зарядов при этом равна

$$U = U_0 + \frac{Q_A^2}{2r_A} \alpha(\alpha + 1),$$

где  $U_0$  — энергия молекулы в вакууме;  $\alpha$  — эмпирическая функция:

$$\alpha = -\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}\right).$$

В *методе реакционного поля* энергия взаимодействия поляризованного континуума с молекулой растворенного вещества включается в гамильтониан

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{solv}},$$

где  $\mathbf{H}$  — гамильтониан молекулы растворенного вещества в среде растворителя,  $\mathbf{H}_0$  — гамильтониан изолированной молекулы,  $\mathbf{H}_{\text{solv}}$  — гамильтониан взаимодействия молекулы с растворителем.

Для нахождения  $\mathbf{H}_{\text{solv}}$  молекулу растворенного вещества представляют в виде  $N_n$  точечных зарядов  $Q_i$ , расположенных на ее атомах в точках  $\mathbf{r}_i$ , внутри сферической полости радиусом  $R$ . Для нахождения потенциала в некоторой точке, расположенной на расстоянии  $r$  от центра полости и под углом  $\theta$  между радиус-векторами  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}$ , используют формулу Кирквуда

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_n} \left[ \frac{Q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} + \frac{Q_i}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(1-\epsilon)}{\epsilon(l+1)+l} \left( \frac{\mathbf{r}_i \mathbf{r}}{R^2} \right)^l P_l(\cos \theta_i) \right],$$

где  $P_l(\cos \theta)$  — полиномы Лежандра.

Тогда энергия электростатического взаимодействия молекулы с растворителем описывается выражением

$$E_{es} = \sum_{l=0}^{\infty} U_l = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(l+1)(1-\epsilon)}{l + (l+1)\epsilon} \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_n} Q_i Q_j \frac{(\mathbf{r}_i \mathbf{r}_j)^l}{R^{2l+1}} P_l(\cos \theta_{ij}).$$

При  $l = 0$  энергия взаимодействия равна

$$U_0 = -\frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{Q^2}{R},$$

где  $Q$  — общий заряд растворенной частицы.

Очевидно, что данный вклад существует только для ионов  $Q \neq 0$ . При расчетах в качестве  $R$  берут значения ионных радиусов.

В случае  $l = 1$  энергия взаимодействия определяется дипольным моментом  $\mu$  молекулы

$$U_1 = -\frac{1}{2} \left( \frac{2(\epsilon-1)}{(2\epsilon+1)} \right) \frac{\mu^2}{R^3}.$$

Обычно данный член вносит основной вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия нейтральной полярной молекулы с растворителем. Причем, как следует из формулы, молекулы с большими дипольными моментами должны стабилизироваться в полярных растворителях, а молекулы больших объемов — дестабилизироваться.

Далее в макроскопической континуумной модели вычисляют энергию дисперсионного взаимодействия и энер-

гию образования полости в растворителе по формулам, содержащим большое число параметров.

В современных расчетах используют методы *самосогласованного реакционного поля* (*Self-Consistent Reaction Field — SCRF*). Варианты *SCRF* отличаются выбором полости и реакционного поля. В *SCRF модели Онзагера* молекула или ион располагается в сферической полости растворителя и за счет своего диполя (молекула) или монополя (ион) индуцирует дипольный момент в среде. Этот диполь взаимодействует с диполем растворителя, а последний — с диполем растворенной молекулы или с зарядом иона. В результате система стабилизируется. Результаты расчета очень чувствительны к выбору радиуса сферической полости и в меньшей степени к диэлектрической постоянной полярного растворителя.

В значительно более детальной *SCRF модели поляризованного континуума* Томаса и сотр. (*Polarized Continuum Model — PCM*) полость выбирается в виде перекрывающихся сфер, описанных вокруг каждого из атомов молекулы. Их размеры обычно в 1,2 раза превышают размеры ван-дер-ваальсовых сфер атомов. При этом растворитель характеризуется плотностью, диэлектрической постоянной, поверхностным натяжением и другими параметрами. Данная модель позволяет рассчитывать электростатическую и дисперсионную энергию, энергию отталкивания и энергию образования полости.

Модель *статической поверхности изоплотности* (*Isodensity PCM — IPCM*) определяет полость в виде объема, ограниченного изоплотностью молекулы. В *самосогласованной модели поляризационной среды с учетом изоплотности* (*Self-Consistent Isodensity PCM — SCIPCM*) эффект сольватации уточняется процедурой самосогласования. Электронная плотность вычисляется минимизацией энергии системы с учетом энергии сольватации, которая зависит от выбранной полости, а выбор последней зависит от электронной плотности.

В предыдущих континуумных моделях растворитель трактовался в виде непрерывной диэлектрической среды. Однако если вначале считать окружающую среду проводником, то электростатические расчеты упрощаются, а поправка на диэлектрический характер среды вводится позже. Такой подход реализован в *электропроводящей модели экранирования* (*Conductor-Like Screening Model — COSMO*). В данной модели зарядовое распределение молекулы внутри полости представляется набором мультиполей. Мультипольные моменты индуцируют заряды на поверхности полости,

которые уточняются в процессе самосогласования молекулярной волновой функции и поверхностных зарядов.

В континуумной модели растворителя 5 (*Solution Model 5 — SM5*) для расчета энергии электростатического взаимодействия молекула представляется набором точечных эффективных зарядов атомов. Заряды рассчитываются на основании левдиновских зарядов с учетом квадратичной зависимости от порядков связей. Дополнительно учитываются: энергия образования полости, энергия дисперсионных взаимодействий и изменения в структуре растворителя.

**Неявный учет молекул растворителя.** Континуумные модели имеют ряд принципиальных недостатков. Они не учитывают количество и характер ориентации молекул растворителя в сольватной оболочке, не рассматривают отдельные молекулы растворителя и пренебрегают особенностями их электронного строения. Это существенно ограничивает объем и качество получаемой при расчете информации о системе «растворенное вещество — растворитель». Часть из отмеченных недостатков устраняется в методах неявного учета молекул растворителя.

В методе эффективных фрагментов (*Effective Fragment Potential Method — EFP*) рассматриваемая система молекул растворенного вещества и растворителя делится на две части: химически активную и химически инертную. Инертной частью объявляется та часть системы, в которой не осуществляется процессов, сопровождающихся разрывом ковалентных связей. К ней относят молекулы растворителя. Она представляется набором эффективных фрагментов с «замороженными» внутренними координатами. Каждая отдельная молекула растворителя представляется одним фрагментным потенциалом. Активная часть системы (молекула растворенного вещества) рассчитывается в рамках того или иного квантово-химического метода, использующегося для вычисления свойств изолированных молекул. Взаимодействие эффективных фрагментов молекул растворителя между собой и с молекулой растворенного вещества описывается посредством межмолекулярных сил. Взаимодействие между эффективными фрагментами описывается аналитическими функциями, а взаимодействие их с молекулой растворенного вещества включается посредством одноэлектронных операторов в гамильтониан. В методе учитываются только электроны активной части системы, поэтому никаких новых двухэлектронных вкладов не появляется, что сильно упро-

щает рассматриваемую задачу. Межмолекулярные силы в методе описываются с помощью ориентационной, индукционной и репульсивной составляющих. Электростатическая составляющая зависит от выбранного растворителя тем, что последний представляется определенной совокупностью хаотически расположенных фрагментов в виде монополей, диполей, квадруполь и октаполей. Обычно мультиполи располагаются на атомных ядрах или посредине химических связей фрагмента. Для расчета индукционной составляющей взаимодействия фрагментов с молекулой растворенного вещества и между собой используются их поляризуемости. Нахождение составляющей отталкивания фрагментов между собой и от молекулы опирается либо на эмпирически подбираемую формулу, либо рассчитывается теоретически. Оптимальная относительная ориентация молекулы растворенного вещества и эффективных фрагментов, в том числе эффективных фрагментов друг относительно друга, определяется методом Монте-Карло по наименьшей энергии при выбранной температуре.

В *неэмпирико-эмпирическом гибридном методе (QM/MM* — см. параграф 14.2) рассматриваемая система делится на три области: квантово-механического расчета (*QM*), содержащей растворенную молекулу; эмпирического расчета методом молекулярной механики (*MM*), к которой относятся молекулы растворителя; и располагающуюся между ними буферную область. Сначала выполняется *усеченный* квантово-химический расчет молекулярных систем, находящихся в квантово-механической и буферной областях, а также некоторых атомов, принадлежащих эффективным фрагментам растворителя. В результате получают «замороженные» локализованные орбитали буферной зоны. Затем выполняется квантово-химический расчет только «замороженных» орбиталей буферной зоны, без атомов из квантово-механической области. Это позволяет рассчитать мультиполи и поляризуемости системы, которые используются для построения *EFP*. После учета информации, полученной из перечисленных двух типов расчетов, выполняется *QM/MM*-расчет.

**Явный учет молекул растворителя.** В *моделях полуконтинуума* первый или несколько ближайших слоев сольватной оболочки рассматриваются в виде совокупностей отдельных молекул растворителя, а остальная часть — как непрерывная среда. Взаимодействие молекулы растворенного вещества с молекулами растворителя описывается эмпирическими фор-



мулами, учитывающими все виды энергий универсальных межмолекулярных сил. Расположение каждой молекулы растворителя по отношению к другим молекулам изменяют и получают, таким образом, набор большого количества геометрических конфигураций рассматриваемой системы. Относительная вероятность реализации  $k$ -й конфигурации описывается бoльцмановским фактором распределения

$$P_k = e^{-E_k/RT} / \sum_i e^{-E_i/RT},$$

где суммирование осуществляется по всем конфигурациям.

Среднее значение энергии взаимодействия молекулы растворенного вещества с явно рассматриваемой сольватной оболочкой имеет вид

$$U = \sum_k P_k E_k.$$

Взаимодействие явно рассматриваемых молекул с непрерывной средой рассматривается аналогично континуумным моделям.

Квантово-химическое описание взаимодействия молекул вещества и растворителя в принципе позволяет учесть не только универсальные, но и специфические силы *ММВ*. Однако при этом основные методические и вычислительные трудности осуществления квантово-химических расчетов, связанных с выбором базисного набора, учетом электронной корреляции, релаксации орбиталей, суперпозиционной ошибки и др., затратами вычислительного времени на оптимизацию геометрии и относительное расположение взаимодействующих молекул, существенно возрастают с увеличением числа учитываемых молекул растворителя. Поэтому широкое распространение получили способы оценки относительных энергий *ММВ* как энергий комплексообразования между одной молекулой растворенного вещества и одной молекулой растворителя (1+1-взаимодействие). Такие *энергии комплексообразования* в системе 1+1 эффективны при качественном и относительном сравнении энергий *ММВ* в различных рядах растворителей или растворенных веществ. Данный простейший подход к оценке энергии *ММВ* может быть уточнен увеличением количества молекул растворителя, что достигается рассмотрением комплексов из одной молекулы растворенного вещества и двух, трех и т.д. молекул растворителя (1+2, 1+3, ...).



Супермолекулярный подход при расчетах *ММВ* заключается в выборе такого количества молекул растворителя  $N_s$  в комплексах  $1+N_s$ , что оказывается возможным с заданной погрешностью пренебречь краевыми эффектами, полностью исчезающими только при  $N_s \rightarrow \infty$ .

### 18.8.6. Упражнения

Рассчитайте энергию образования димера  $X \cdot X$  из молекул  $X$  или энергию связывания в *ДА*-комплексе заданных молекулярных систем в основном электронном состоянии в приближении *РМЗ*. Рассмотрите только комплексы состава  $1+1$ .

Вариант	Комплекс	$H_c$ кДж/моль	Вариант	Комплекс	$H_c$ кДж/моль
1	$BH_3 \cdot BH_3$	59,4	9	$GaCl_3 \cdot GaCl_3$	43,9
2	$BH(CH_3)_2 \cdot BH(CH_3)_2$	52,3	10	$GaBr_3 \cdot GaBr_3$	38,9
3	$AlF_3 \cdot AlF_3$	102,1	11	$(CH_3)_2O \cdot BF_3$	57,3
4	$AlCl_3 \cdot AlCl_3$	60,7	12	$(C_2H_5)_2O \cdot AlBr_3$	152,7
5	$AlBr_3 \cdot AlBr_3$	55,6	13	$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$	17,6
6	$AlI_3 \cdot AlI_3$	47,3	14	$(CH_3)_2S \cdot BF_3$	14,6
7	$Al(CH_3)_3 \cdot Al(CH_3)_3$	42,7	15	$(C_2H_5)_2S \cdot AlBr_3$	128,0
8	$Al(C_2H_5)_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$	21,8	16	$(C_2H_5)_2O \cdot I_2$	34,7

Изучите альтернативные геометрические структуры комплексов и приведите их энергии связывания. Для энергетически наиболее выгодной структуры рассмотрите влияние мультиплетности состояния комплекса на его прочность. Для этого проведите расчеты в неограниченном варианте метода *РМЗ* строения комплексов с мультиплетностями 1, 3 и 5. На основании анализа *МО* отнесите изучаемый комплекс к одному из классов. Сопоставьте рассчитанные данные с экспериментальными значениями энтальпии разрыва комплекса на составляющие молекулы  $H_c$ , приведенными в таблице заданий. Сделайте выводы о возможности использования метода *РМЗ* для описания энергии межмолекулярного взаимодействия изучаемого комплекса и о влиянии спинового состояния системы на его прочность.

## 18.9. Реакционная способность

### 18.9.1. Метод поверхностей потенциальных энергий

Современные методы химической кинетики и механизмов реакций базируются на теории переходного состояния. Согласно ей реакционная система обязательно должна преобразовываться через промежуточное активированное состояние, называемое также переходным состоянием. Энергия переходного состояния выше энергии исходного и конечного состояний. Тогда последовательное изучение реакционной способности молекулы заключается в сравнении эффективности возможных путей осуществления химической реакции, приводящих к разным продуктам. При этом надо рассчитать энергетические профили вдоль реакционных путей. В этом заключается суть метода поверхностей потенциальных энергий. *Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)* — структурно-энергетический образ химической реакции. Энергия системы в общем зависит от  $M = 3N_a - 6(5)$  ее внутренних координат. На ППЭ существуют точки, называемые *стационарными*, в которых значения первых производных полной энергии по каждой независимой внутренней координате равны нулю. Наиболее глубокие минимумы (до  $-400$  кДж/моль и ниже) отвечают наличию обычных химических связей. Небольшие минимумы (до  $-40$  кДж/моль) отвечают так называемым *интермедиям* — неустойчивым промежуточным структурам. Наконец всегда имеются *седловые точки*. В седловых точках выполняется условие *минимакса*, т.е. достигается минимальное из всех возможных максимальных значений энергии вдоль любого пути, соединяющего два локальных минимума на поверхности потенциальной энергии. Седловая точка является точкой *переходного состояния*. Для определения реакционной способности молекулы нужно выявить путь химической реакции. *Путь химической реакции* — траектория поступательного движения реагентов до точки переходного состояния и образовавшихся продуктов от точки переходного состояния. На этой траектории движения реагирующей системы среди всех ее координат может быть выделена *координата реакции* — координата, описывающая путь реакции. Для удобства восприятия часто координату реакции стараются представить в виде функции одной или двух переменных, которые находятся с помощью одно- или двумерных сечений ППЭ. На рис. 18.24 приведен

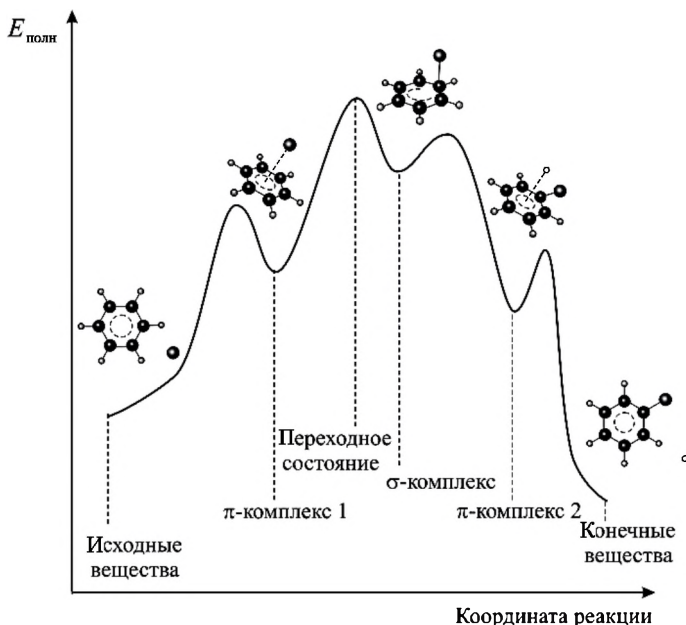


Рис. 18.24. Энергетический профиль вдоль координаты реакции электрофильного замещения в бензольном кольце

профиль *ППЭ* вдоль координаты реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце, например реакции нитрования бензола катионом нитрония. Данный катион относится к электрофильным реагентам (электрофилам), которые в ходе реакции принимают электронную пару другого реагента и участвуют в реакции благодаря своей вакантной орбитали.

По количеству стационарных точек *ППЭ* выделяют четыре стадии данной реакции. Вначале образуется  $\pi$ -комплекс между ароматическим кольцом и электрофилом. На второй стадии  $\pi$ -комплекс перегруппировывается в  $\sigma$ -комплекс, в котором один из атомов углерода находится приблизительно в тетраэдрическом окружении ближайших двух атомов углерода, электрофила и уходящего атома водорода;  $\pi$ -электронная система бензольного кольца при этом разрывается. На следующей стадии происходит восстановление делокализованной  $\pi$ -электронной системы бензольного кольца с образованием нового  $\pi$ -комплекса, в котором роль электрофила играет отщепляемый ион водорода. На

последней стадии комплекс распадается с образованием конечных веществ реакции.

На рис. 18.24 также можно видеть, что профиль ППЭ данной элементарной реакции обычно содержит по крайней мере пять отмеченных стационарных точек. Они включают: изолированные молекулы исходных веществ, предреакционный комплекс (реагенты), переходное состояние (*Transition State* — *TS*), послереакционный комплекс (продукты) и изолированные молекулы конечных веществ. Кроме этого на рис. 18.24 не отмечены другие стационарные точки, свойственные именно для данного класса реакций. Это точки, отвечающие переходным состояниям между исходными веществами и  $\pi$ -комплексом 1, между  $\sigma$ -комплексом и  $\pi$ -комплексом 2, между  $\pi$ -комплексом 2 и конечными веществами. Поскольку энергии данных переходных состояний меньше, чем энергия *TS* между  $\pi$ -комплексом 1 и  $\sigma$ -комплексом, они обычно не рассматриваются.

Не всякие молекулы исходных веществ могут прореагировать между собой, т.е. стать реагентами. Для того чтобы стать реагентами, они должны обладать достаточной энергией и быть подходящим образом ориентированы друг относительно друга и достигнуть определенной степени сближения. Это достигается в состоянии предреакционного комплекса, которым в данном примере является  $\pi$ -комплекс 1. Поэтому *под реагентами и частицами в составе предреакционного комплекса часто понимается одно и то же*. В некоторых типах реакций (например, диссоциация молекулы на атомы) переходное состояние, послереакционный комплекс и конечные вещества могут быть весьма близки друг к другу по своему геометрическому и электронному строению.

Энергетическими характеристиками реакционной способности системы являются разности энергий системы в перечисленных стационарных точках с учетом поправок на энергии нулевых колебаний и термических поправок к внутренней энергии, энтальпии и энергии Гиббса. Поэтому энергия активации или энергия Гиббса активации реакции могут быть найдены в виде разностей соответствующих величин переходного состояния и исходных веществ. Однако в случае неадиабатической реакции, когда энергия, выделяющаяся при образовании предреакционного комплекса, может быть поглощена средой (например, в случае гетерогенного катализа основной массой вещества, на поверхности которого протекает реакция), исходной точкой отсчета для расчета пере-

численных энергий активации должны быть энергетические величины не исходных веществ, а самого предреакционного комплекса (реагентов).

Наиболее просто можно найти *ППЭ* в приближении Борна — Оппенгеймера для основного состояния реагирующей системы. Расчет *ППЭ* химической реакции состоит в оптимизации геометрии и энергии реагирующей системы при фиксированных координатах остальных атомов. Точки с одинаковыми значениями энергии соединяют между собой, образуя *изолинии*. Координата реакции проходит через энергетическую ложбину *ППЭ*.

При коллинеарном сближении реагентов



имеются всего две внутренние координаты: межъядерные расстояния АВ и ВС. Характерный вид плоского сечения *ППЭ* такой реакции имеет наиболее простой вид и представлен на рис. 18.25.

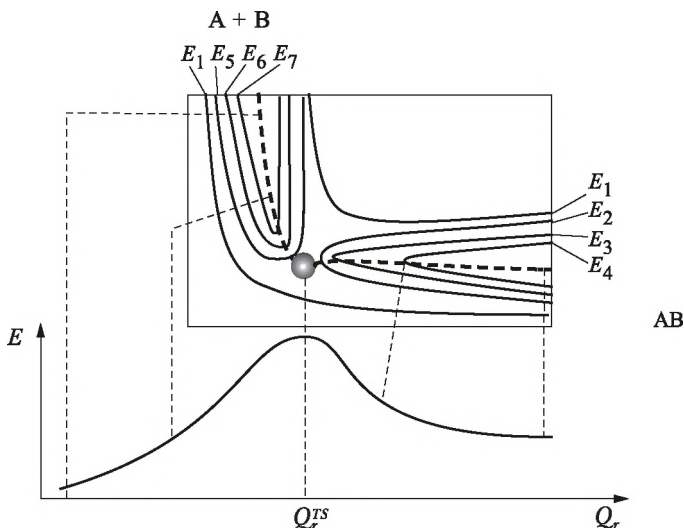


Рис. 18.25. Плоское сечение *ППЭ* реакции  $A + BC \rightarrow AB + C$  при коллинеарном столкновении реагентов.

Штриховой полужирной линией показана координата реакции, сферой — место нахождения переходного состояния. Изолинии отвечают относительным значениям энергии:  $E_1 > E_2 > E_3 > E_4$ ;  $E_1 > E_5 > E_6 > E_7$ .

Расчет стационарных точек *ППЭ* предполагает, что исходным и конечным веществам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию — седловая точка *ППЭ*. В этих точках выполняются *условия стационарности*: первая производная от потенциальной энергии по всем нормальным координатам  $q_i$  (градиент энергии) равна нулю

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3N_n - 6(5).$$

В приведенной формуле:  $N_n$  — суммарное количество ядер (атомов) в молекулах исходных веществ;  $3N_n - 6$  — количество нормальных колебаний нелинейной многоатомной молекулы,  $3N_n - 5$  — линейной молекулы.

В минимумах энергии все собственные значения матрицы  $G$  — вторых производных от потенциальной энергии по координатам (*матрицы Гессе*, или *гессиана*) положительны

$$G_{ii} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} > 0.$$

В седловой точке переходного состояния (одномерном локальном максимуме) на *ППЭ* для определенного набора нормальных координат  $q_i$ , в базисе которых матрица Гессе диагональна,

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} = 0 \quad \text{при } i \neq j.$$

При этом одно (и только одно) из собственных значений гессиана отрицательно, а остальные положительны (условие минимакса)

$$G_{rr} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_r^2} < 0 \quad \text{и} \quad G_{ii} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i^2} > 0 \quad \text{при } i \neq r.$$

Координата  $q_r$  — единственная нормальная координата в сечении *ППЭ*, вдоль которой переходное состояние располагается в максимуме энергии. Вдоль остальных координат переходное состояние располагается в минимуме энергии. Поэтому переходное состояние и называется седловой точкой на *ППЭ*.

Матрица Гессе для нелинейной молекулярной системы, состоящей из  $N_n$  атомов, имеет вид

$$G = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_1^2} & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_1 \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_1 \partial q_{3N_n-6}} \\ \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_2 \partial q_1} & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_2 \partial q_{3N_n-6}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_{3N_n-6} \partial q_1} & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_{3N_n-6} \partial q_2} & \dots & \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial q_{3N_n-6}^2} \end{pmatrix}.$$

Преобразуя данную матрицу к диагональному виду, получают матрицу силовых постоянных, использующуюся для расчета частот нормальных колебаний молекулярной системы. Для устойчивых состояний все собственные значения данной матрицы положительны и отвечают минимумам энергии по всем нормальным координатам. Условие отрицательного значения гессиана для некоторой координаты  $q_i$  означает, что одна из частот колебаний переходного состояния должна принимать мнимое значение. Вдоль данной координаты ППЭ в рассматриваемой точке имеет максимум, а молекулярная система при колебаниях вдоль координаты  $q_i$  неустойчива. При расчете колебательной суммы состояний и энергии нулевых колебаний переходного состояния слагемые с мнимой частотой исключаются.

При расчете переходного состояния *методом поиска нормального колебания с мнимой частотой* приступают к расчету частот и форм нормальных колебаний предположенной структуры переходного состояния и находят ее колебательный спектр. В колебательном спектре мнимая частота обычно приводится в виде отрицательного значения волнового числа нормального колебания, которое и принимается за координату реакции. При наличии нескольких таких частот следует выбрать ту из них, колебание вдоль координаты которой отвечает реакционному пути. Затем при расчете переходного состояния после указания соответствующей частоты колебания вдоль координаты реакции варьируют параметры переходного состояния. Если при этом находится положение максимума энергии, отвечающая которому геометрическая структура характеризуется одной (и только одной) мнимой частотой колебания, то данная структура и есть переходное состояние реакции.

Если в ходе оптимизации получена структура, не имеющая мнимой частоты колебания, то она соответствует



минимуму энергии на *ППЭ* и не является переходным состоянием. В этом случае для дальнейшего поиска переходного состояния полученную структуру следует исказить так вдоль предполагаемой координаты реакции, чтобы получилась мнимая частота в колебательном спектре. Затем следует вновь оптимизировать геометрические параметры до достижения условия минимакса.

Если полученная при поиске условия минимакса геометрическая структура имеет несколько, например  $k$  мнимых частот, то имеют седловую точку  $k$ -го порядка. Однако только одна из полученных мнимых частот соответствует нормальному колебанию вдоль предполагаемой координаты реакции. Полученную структуру следует так исказить, чтобы в конце концов осталась только одна мнимая частота нормального колебания вдоль координаты реакции.

Для расчета энергии переходного состояния *методом синхронного транзита* находят энергии и структуры предреакционного (реагентов) и послереакционного (продуктов) комплексов. Например, для реакции (18.8) это должны быть комплексы  $A\cdots BC$  и  $AB\cdots C$ . Затем строится карта реакционного пути, в которой указываются типы атомов и характер изменения их окружения в ходе реакции. Геометрические параметры переходного состояния находятся оптимизацией при условии определенной степени превращения ( $\lambda$ ) внутренних координат реагентов во внутренние координаты продуктов реакции.

Энергия активации реакции, протекающей при невысоких температурах, теперь может быть рассчитана по формуле

$$E_a = E_{tot}(TS) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_n-7(6)} \nu_i(TS) - \sum_{R=1}^M \left[ E_{tot}(R) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_{nR}-6(5)} \nu_i(R) \right],$$

где  $TS$  — переходное состояние системы, включающей  $N_n$  атомных ядер, в котором учитывается энергия нулевых колебаний с частотами  $\nu_i(TS)$ .

Количество частот переходного состояния  $\nu_i(TS)$  по сравнению с их числом в предреакционном комплексе уменьшено на единицу из-за наличия одной естественной координаты (с мнимой частотой) в качестве координаты реакции;  $R$  — индекс молекулы реагента, общее число которых в элементарном акте реакции (молекулярность реакции) равно  $M$ . При этом

$$N_n = \sum_{R=1}^M N_{nR},$$



где  $N_{nR}$  — количество атомных ядер молекулы реагента  $R$ .

Расчет энергии активации с учетом температурных поправок можно осуществить подобным образом, но уже с учетом формул, приведенных в подпараграфе 18.7.3.

Реализация метода *ППЭ* представляет собой исключительно трудную вычислительную задачу, которая для многих важных и перспективных химических реакций неэмпирическими квантово-химическими методами практически неосуществима. В принципе, минимальное количество точек, в которых необходимо вычислить полную энергию молекулярной системы при изменении только одной из внутренних координат, для того чтобы получить аналитическую зависимость энергии от координаты, равно 5. Тогда для  $N_n$ -атомной нелинейной молекулярной системы нахождение *ППЭ* в окрестности данной точки потребует  $5^{3N_n-6}$  расчетов. Переход к другой точке потребует вновь такое же число расчетов и т.д. Практически реализуются методики, несколько уменьшающие число расчетов, но не радикальным образом. Поэтому для вычисления констант скоростей практически важных химических реакций обычно пользуются либо полумэмпирическими квантово-химическими методами, либо другими быстродействующими приближениями.

### 18.9.2. Метод индексов реакционной способности

Невозможность исследования многих практически важных химических реакций методом *ППЭ* привела к тому, что широкое распространение получил так называемый метод индексов реакционной способности (*ИРС*). Фактически метод *ИРС* призван коррелировать экспериментальные данные по реакционной способности с некоторым молекулярным свойством.

Все *ИРС* делят на две группы. Первую группу составляют *ИРС*, рассчитанные для изолированных молекул реагентов, которые называют *статическими ИРС*. В основе применения статических *ИРС* лежат два положения.

1. Направленность реакции определяется ранним переходным состоянием. Это значит, что структура реагентов при образовании переходного состояния претерпевает незначительные изменения. Методически это позволяет применить для описания теорию возмущений.

2. Особую роль при образовании переходного состояния играют верхние занятые и нижние незанятые молекулярные орбитали.

К статическим *ИРС* относятся: комбинированный индекс реакционной способности, свободные валентности, плотности граничных электронов, эффективные заряды атомов, индексы связи, энергии *НОМО* и *LUMO* и многие другие. Статические *ИРС* вытекают из рассмотрения взаимодействия двух молекул. При этом волновая функция объединенной системы представляется в виде линейной комбинации волновых функций основных состояний не взаимодействующих молекул, возможных однократно возбужденных состояний. Причем возбужденные состояния могут быть двух типов: соответствующие возбуждению электронов в пределах каждой из молекул реагентов и возбуждению электронов одной из молекул на вакантные орбитали другой. Решая уравнение Шрёдингера для такой системы, находят, что энергия взаимодействия молекул может быть представлена в виде суммы следующих видов энергии (см. подпараграф 18.8.1): энергии кулоновского взаимодействия молекул в основных состояниях; энергии обменного взаимодействия молекул в основных состояниях; индукционной энергии взаимодействия молекул, связанной с наличием локальных однократных возбуждений; энергии переноса заряда, связанной с перекрестными возбуждениями электронов одной молекулы на вакантные орбитали другой молекулы; дисперсионной энергии, определяемой двукратно возбужденными конфигурациями.

На использование статических *ИРС* существуют определенные ограничения.

**Эффективный заряд атома.** Реакционная способность тесно связана с распределением электронной плотности в молекуле. Участок молекулы с высоким значением электронной плотности является более чувствительным к действиям электрофильных реагентов. Положение с пониженным значением электронной плотности более чувствительно к действию нуклеофильных реагентов (нуклеофилов), т.е. реагентов, которые в ходе реакции отдают свою электронную пару другому реагенту и принимают участие в реакции благодаря своей занятой орбитали.

Энергия взаимодействия реагентов и соответственно вероятность реакции прямо пропорциональны заряду атома если: электростатическая энергия превышает все остальные вклады; другой реагент является одноорбитальным ионом; реагент равноудален от всех возможных реакционных положений рассматриваемой молекулы (субстрата).

Все эти предположения оказываются несостоятельными при оценке относительной реакционной способности различных центров одной достаточно полярной молекулы и, тем более, при сравнении реакционной способности всевозможных положений разных молекул.

Частичный учет изменений, протекающих с молекулой при нуклеофильной, электрофильной или радикальной атаке другим реагентом (т.е. нуклеофилом, электрофилом или реагентом с неспаренным электроном соответственно), осуществим с помощью *функций Фукуи*. Данные функции представляют собой изменение электронной плотности реакционного центра при изменении количества электронов в молекуле и рассчитываются по формулам

$$f_{\mu}^n = Q_{\mu}^{-} - Q_{\mu}, \quad f_{\mu}^e = Q_{\mu} - Q_{\mu}^{+}, \quad f_{\mu}^r = \frac{f_{\mu}^{+} + f_{\mu}^{-}}{2},$$

где  $f_{\mu}^n$ ,  $f_{\mu}^e$ ,  $f_{\mu}^r$  — функции Фукуи для нуклеофильной, электрофильной и радикальной атаки рассматриваемого субстрата;  $Q_{\mu}^{-}$ ,  $Q_{\mu}$  и  $Q_{\mu}^{+}$  — эффективные заряды реакционного центра  $\mu$  в составе аниона, нейтральной молекулы и катиона соответственно.

**Электронная плотность граничной орбитали.** Данный ИРС вносит вклад в энергию переноса заряда между реагентами. Энергия прямо пропорциональна электронной плотности граничной *МО* на данном центре, если:

1) *НОМО* или *LUMO* резко отличается по энергии от других занятых или незанятых *МО*;

2) несущественна роль кулоновского взаимодействия, т.е. рассматриваются малополярные системы.

**Энергия граничной орбитали.** Если реакция имеет явный донорно-акцепторный характер, то для атаки электрофильного реагента (например, положительно заряженного иона  $\text{NO}_2^{+}$  или радикала хлора) важна подвижность электронов донора. Последняя величина определяется энергией ионизации молекулы, теоретически рассчитываемой как энергия высшей занятой *МО* с противоположным знаком. Для атаки нуклеофильного реагента становится важной энергия нижней незанятой *МО*.

Существует приближенное соответствие граничных электронных плотностей и функций Фукуи

$$f_{\mu}^n \approx \rho_{LUMO\mu}, \quad f_{\mu}^e \approx \rho_{НОМО\mu}, \quad f_{\mu}^r = \frac{\rho_{НОМО\mu} + \rho_{LUMO\mu}}{2}.$$

Опыт квантово-химических расчетов показывает, что лучшим образом энергии *НОМО* определяются методом теории функционала плотности, а энергии *LUMO* — методом Хартри — Фока. Используя определенные энергии *МО*, находят электроотрицательность ( $\chi$ ), жесткость ( $\eta$ ), мягкость ( $S$ ), электрофильность ( $\omega$ ) и другие *ИРС*:

$$\chi = -\frac{\epsilon_{\text{НОМО}} + \epsilon_{\text{LUMO}}}{2}, \quad \eta = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{НОМО}}, \quad S = \frac{1}{\eta}, \quad \omega = \frac{\chi^2}{2\eta}.$$

**Плотность неспаренного электрона.** Из расчетов неограниченным методом Хартри — Фока или другим методом можно найти матричные элементы *матрицы спиновой плотности*

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha-\beta} = P_{\lambda\sigma}^{\alpha} - P_{\lambda\sigma}^{\beta},$$

показывающие плотность неспаренного электрона как избыток электронной плотности со спиновой функцией  $\alpha$  по сравнению с электронной плотностью со спиновой функцией  $\beta$ .

Чем больше плотность неспаренного электрона реакционного центра, тем выше он проявляет активность в радикальных реакциях. Данное предположение справедливо, если в ряду молекул-радикалов энергии молекулярных орбиталей, описывающих неспаренный электрон, приблизительно одинаковы.

**Свободная ковалентность атома, свободная ковалентность *МО* и свободная молекулярная ковалентность.** Данные индексы отвечают нереализованным возможностям атомов, *МО* и в целом молекул образовывать дополнительные ковалентные связи. Молекулярная ковалентность в соответствии с принципом максимальной ковалентности всегда достигает максимального значения при равновесной геометрии молекулы. Поэтому она может служить мерой тенденции данной геометрической структуры к искажениям, например, при образовании переходного состояния. В напряженных и пространственно-затрудненных системах молекулярная ковалентность уменьшается. Молекулярная орбитальная ковалентность является мерой связывающей природы *МО*.

**Самополяризуемость атома.** Она применяется, если предположить, что доминирующим является индукционное или поляризационное взаимодействие. Данный *ИРС* справедлив только для молекулярных систем с равномерным распределением заряда.

**Изменение энергии по методу Клопмана.** Комбинацией нескольких факторов одновременно, но не всех вышепере-

численных является изменение энергии по методу Клоппмана. По этому методу учитываются лишь основные вклады в электростатическую энергию взаимодействия и в энергию переноса заряда. Общее выражение для энергии взаимодействия двух одноорбитальных реагентов имеет вид

$$\Delta E = \frac{Q_s Q_r}{R_{sr}} + 2 \sum_i \sum_j \frac{(c_{is} c_{jr} \beta_{sr})^2}{\epsilon_i - \epsilon_j^*},$$

где  $i$  — занятые  $МО$  донора  $s$ ;  $j$  — незанятые  $МО$  акцептора  $r$ ;  $Q_s$  и  $Q_r$  — эффективные заряды атомов;  $c_{is}$ ,  $c_{jr}$  — коэффициенты разложения  $МО$  по  $АО$ ;  $\epsilon$  — энергии  $МО$ ;  $\beta_{sr}$  — резонансный интеграл взаимодействия реакционных центров  $s$  и  $r$ .

*ИРС* второй группы учитывают изменение электронной структуры молекулы в процессе реакции и относятся к приближению реагирующей молекулы. Они рассчитываются рассмотрением структуры, близкой к переходному состоянию. Такие индексы называют *динамическими ИРС*. Чаще всего структурами, близкими к переходному состоянию, являются пред- и послереакционные комплексы, а динамическим *ИРС* является энергия образования предреакционного комплекса из исходных веществ (*энергия комплексообразования реагентов*).

Возможные области потенциальных кривых, описываемых различными группами *ИРС*, показаны на рис. 18.26. Предсказательная способность *ИРС* будет иметь место тогда, когда соблюдается *правило непересечения* профилей энергии вдоль координаты реакции.

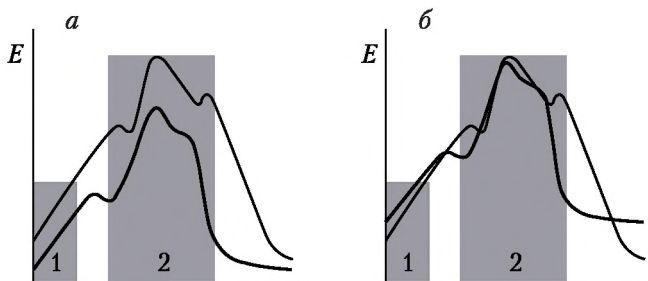


Рис. 18.26. Профиль энергии вдоль координаты реакции для двух типов систем:

- $a$  — профили не пересекаются;  $b$  — профили неоднократно пересекаются; 1 — область действия статических *ИРС*; 2 — область действия динамических *ИРС*

### 18.9.3. Туннельный эффект

Для ряда химических реакций при низких температурах константа скорости химической реакции не зависит от температуры. К их числу относятся реакции переноса протона и атома водорода от одних молекулярных систем к другим, полимеризация формальдегида, карбонилирование гемоглобина и др. Интерпретация кинетики и механизма таких реакций исключительно в понятиях переходного состояния и координаты реакции оказывается недостаточной. В таких случаях необходимо учитывать возможность протекания реакции с помощью туннельного эффекта.

В общем константа скорости химической реакции равна сумме констант скоростей активационной ( $k_a$ ) и туннельной ( $k_t$ ). Первая рассчитывается с помощью вычисления энергии активации (см. подпараграф 18.9.1) и сумм состояний переходного состояния ( $TS$ ) и молекул исходных веществ — разделенных в пространстве реагентов ( $R$ ), например, для бимолекулярной реакции по формуле в СИ

$$k_a = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{vib}(TS) Q_{rot}(TS)}{Q_{trans}(R) Q_{vib}(R) Q_{rot}(R)} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}.$$

Туннельная же константа скорости зависит от формы и высоты потенциального барьера. Для химических реакций прямоугольный потенциальный барьер, рассмотренный в параграфе 3.3, является очень грубым приближением. Более корректно использовать одномерный параболический потенциальный барьер, энергия которого рассчитывается по формуле

$$U = -\frac{1}{2} A (x - x_0)^2,$$

где постоянная  $A < 0$ .

В этом случае коэффициент прохождения барьера, называемый применительно к химическим реакциям *реакционной вероятностью*, для частицы с энергией  $E$  может быть вычислен точно

$$D = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{U - E}{\hbar v_i}\right)},$$

где  $\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A}{\mu}}$  — мнимая частота, физически представляющая собой частоту колебания частицы с приведенной массой  $\mu$  в перевернутом параболическом потенциале.

В этом случае туннельная константа скорости бимолекулярной реакции может быть вычислена по формуле

$$k_t = \frac{1}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}} \int_0^{\infty} D e^{-\frac{E}{k_B T}} dE.$$

Для параболической формы потенциального барьера можно рассчитать коэффициент прохождения Вигнера

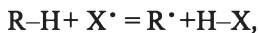
$$\chi = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu_i}{k_B T} \right)^2,$$

который при значении больше двух указывает на превышение туннельной константы скорости над активационной.

#### 18.9.4. Параболическая модель переходного состояния и реакции радикального отрыва водорода

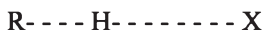
В качестве относительно простого объекта для проверки применимости изложенных выше подходов в оценке реакционной способности соединений может быть рассмотрено свободнорадикальное галогенирование, метилирование и трифторметилирование алканов. Данные реакции относятся к классу реакций радикального отрыва водорода. На их примере можно проследить влияние природы субстратов и реагентов на активационные параметры и структуру переходного состояния.

Реакции протекают по схеме



где  $X = Cl, Br, I, CH_3, CF_3$ .

Большинство радикалов в данной реакции проявляют электрофильность. Структура переходного состояния отвечает коллинеарному сближению реагентов и имеет вид



Экспериментальные значения энергий активации реакций приведены в табл. 18.28.



Таблица 18.28

Экспериментальные значения энергии активации (кДж/моль) реакций радикального отрыва водорода от простейших алканов

Алкан	X = Cl	X = Br	X = I	X = CH <sub>3</sub>	X = CF <sub>3</sub>
Метан H <sub>3</sub> C—H	16	78,1	141	60,9	46
Этан CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —H	4,2	58,8	115	50,0	31
Пропан (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH—H	2,9	43,7	102	43,3	23
Трет-бутан (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C—H	0,4	32,8	92	34,4	19

С другой стороны, переходное состояние в данных и других реакциях радикального отрыва можно рассматривать как результат пересечения потенциальных кривых рвущейся и образующейся связей (рис. 18.27).

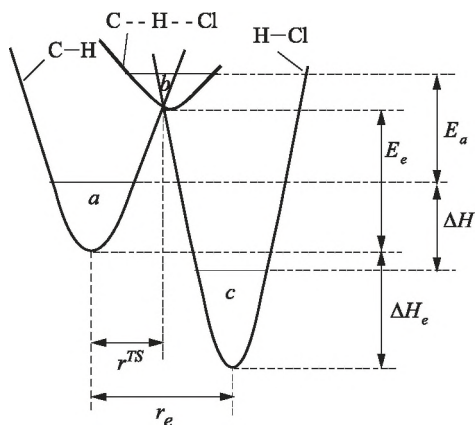


Рис. 18.27. Качественная схема энергетического профиля реакции R—H + Cl· в параболической модели переходного состояния:

*a* — нулевой колебательный уровень связи C—H; *b* — нулевая энергия переходного состояния; *c* — нулевой колебательный уровень связи H—Cl; *r<sub>e</sub>* — расстояние смещения атома H в результате элементарного акта; *r<sup>TS</sup>* — расстояние смещения атома H при достижении переходного состояния;  $\Delta H_e$  — изменение энтальпии между минимумами потенциальных кривых;  $\Delta H$  — термохимическое изменение энтальпии (энтальпия реакции);  $E_a$  — формальная энергия активации;  $E_e$  — экспериментально определяемая энергия активации реакции



В целях упрощения задачи принимают, что функции потенциальных кривых при невысоких энергиях колебательного возбуждения имеют параболическую форму, а сама эмпирическая модель нахождения параметров переходного состояния при этом называется *параболической моделью*. Кривизна и положение этих кривых на шкале энергий определяются значениями силовой постоянной и энергии разрыва связи.

Формальная энергия активации реакции определяется с учетом разности между нулевой энергией переходного состояния и энергией нулевого колебания разрывающейся связи по формуле

$$E_e = \left\{ \frac{b_i r_e}{1 - \alpha^2} \left[ 1 - \alpha \left( 1 - \frac{1 - \alpha^2}{(b_i r_e)^2} \Delta H_e \right)^{1/2} \right] \right\}^2 - \frac{1}{2} (hc N_A \tilde{\nu}_i - RT),$$

где  $\Delta H_e = D_i - D_f + \frac{1}{2} hc N_A (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_f)$ ;  $D_i$  и  $D_f$  — энергии разрывающейся и образующейся химических связей;  $\alpha = \frac{b_i}{b_f}$ ,

$b_i$  и  $b_f$  — коэффициенты, характеризующие динамические свойства связей ( $b = \sqrt{2\mu} \cdot \pi \tilde{\nu}$ );  $\tilde{\nu}_i$  и  $\tilde{\nu}_f$  — волновые числа нулевых колебаний атомов связей;  $N_A$  — постоянная Авогадро;  $c$  — скорость света;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\mu$  — приведенная масса связи. Второе слагаемое в правой части выражения представляет собой поправку на нулевое колебание разрывающейся связи и нулевую энергию переходного состояния.

Параметры модели связаны друг с другом соотношениями

$$b_i r_e = \alpha (E_e - \Delta H_e)^{1/2} + E_e^{1/2} \quad \text{и} \quad E_e = E_a + \frac{1}{2} hc N_A (\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_f).$$

Параболическая модель элементарной реакции позволяет получить обобщенную характеристику целого класса реакций и сравнивать эти классы между собой. Такой обобщенной характеристикой является энергия активации реакции в термонеutralных условиях ( $E_{e0}$ ), т.е. таких условиях, когда энтальпия реакции равна нулю. Полагая  $\Delta H_e = 0$ , из вышеприведенных выражений можно сделать вывод, что

$$E_{e0} = \left( \frac{b_i r_{e0}}{1 + \alpha} \right)^2 = \left( \frac{b_i b_f r_{e0}}{b_i + b_f} \right)^2.$$

В данной модели по известным значениям энергии активации и энтальпии реакции могут быть рассчитаны геометрические параметры линейного переходного состояния, включающего атомы разрывающейся и образующейся связей. Для данной цели можно использовать выражение

$$\frac{r^{TS}}{r_e} = \frac{E_e^2}{(E_e - \Delta H_e)^2 + E_e^2} = \frac{E_e^2}{b_e^2 r_e^2}.$$

Данная модель позволяет оценивать энергии некоторых связей, отсутствующие в литературе. Она оказалась полезной при рассмотрении реакций, протекающих в различных растворителях, и для оценки суммарной энергии сольватации реагентов и переходного состояния.

С помощью параболической модели установлено, что на энергию активации радикальных реакций влияют следующие факторы: энтальпия реакции, силовые постоянные реагирующих связей, прочность образующейся связи, энергия триплетного отталкивания, сродство к электрону атомов реакционного центра, полярное взаимодействие, мультидипольное взаимодействие, наличие  $\pi$ -электронов в соседстве с реакционным центром, радиус атома реакционного центра, стерические препятствия, сольватация полярных реагентов.

Энтальпия реакции дает нелинейный вклад в энергию активации. Например, для реакции этил-радикала с углеводородами вначале по мере уменьшения энтальпии реакции от положительных значений к отрицательным происходит плавное уменьшение энергии активации до нулевого значения. Затем в интервале значений энтальпии реакции от  $-100$  до  $-300$  кДж/моль энергия активации остается нулевой. При дальнейшем увеличении экзотермичности реакции начинается возрастать и энергия активации реакции. Такой характер изменения энергии активации от энтальпии реакции определяется наличием линейного (т.е. знакопеременного) и квадратичного (всегда положительного) от энтальпии вкладов. Относительная доля этих вкладов зависит от силовых постоянных, участвующих в реакции связей. Для большинства реальных реакций радикального отрыва увеличение энтальпии реакции увеличивает ее энергию активации. Причем первая производная такой зависимости тем больше, чем выше отношение силовой постоянной разрывающейся к силовой постоянной образующейся связей.

В качестве величин, отражающих роль силовых постоянных разрывающейся ( $k_i$ ) и образующейся ( $k_f$ ) связей, используются коэффициенты ( $b$ ), рассчитываемые по формулам

$$k_i = 2b_i^2 \text{ и } k_f = 2b_f^2$$

соответственно. Энергия активации термонеutralной реакции ( $E_{e0}$ ) тем больше, чем больше множитель  $b_i^2 b_f^2 (b_i + b_f)^{-2}$ .

Оказалось, что имеются случаи, когда несмотря на увеличение значения множителя  $b_i^2 b_f^2 (b_i + b_f)^{-2}$ , величина  $E_{e0}$  реакции все же уменьшается. Поэтому величина  $E_{e0}$  реакции  $R-H + X^{\bullet}$  тем выше, чем прочнее связь  $R-X$ . Это обусловлено триплетным отталкиванием. Оно, возникает потому что химическая связь в трехцентровом переходном состоянии  $R \cdots H \cdots X$  осуществляется с участием трех электронов. При формировании новой связи  $R-X$  три электрона не могут разместиться на ее связывающей орбитали, поэтому один из них занимает несвязывающую орбиталь. Чем прочнее связь  $R-X$ , тем больше энергия несвязывающей орбитали и выше энергия активации реакции отрыва. Этот вклад зависит сложным образом от энергии и силовой постоянной связи, вдоль которой переносится атом водорода, и от расстояния, на которое происходит этот перенос.

На величину активационного барьера влияет различие в электронно-акцепторной способности атакующего и образующегося радикалов. Чем больше электроотрицательность  $X^{\bullet}$  и меньше электроотрицательность  $R^{\bullet}$ , тем ниже энергия активации.

Радиус атома, входящего в состав реакционного центра переходного состояния, сказывается на величине сил отталкивания электронных оболочек реагентов. Это отталкивание тем больше, чем больше радиусы атомов реакционных центров, между которыми происходит перенос атома водорода. Соответственно увеличивается энергия активации.

### 18.9.5. Упражнения

Рассчитайте геометрические параметры и необходимые *ИРС* изолированных молекул в соответствии с назначенным вариантом в таблице упражнений.

Вариант	RH	X	Вариант	RH	X
1	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	Cl	9	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	Br
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	Cl	10	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	Br
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	Cl	11	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	I
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	Cl	12	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	I
5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	Cl	13	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	I
6	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	Br	14	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	I
7	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	Br	15	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	I
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	Br	16	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\text{CH}_3$

Оцените реакционную способность алканов согласно *ИРС* изолированной молекулы и сопоставьте их с экспериментально определенной реакционной способностью. Сделайте выводы о применимости данных *ИРС* для реакции свободнорадикального хлорирования алканов.

Рассчитайте геометрические параметры и полные энергии пред- и послереакционного комплексов. Вычислите энергии комплексообразования. Наблюдается ли соответствие между энергиями комплексообразования предреакционных комплексов и изменениями экспериментальных энергий активации реакций?

Проведите расчеты энергии активации методом мнимой частоты колебания и методом синхронного транзита полуэмпирическим методом *PM3* (или *AM1*), опишите параметры переходного состояния. По коэффициенту прохождения Вигнера оцените относительную роль туннельного эффекта в данной реакции. Рассчитайте энергию активации реакции с помощью параболической модели переходного состояния. Рассчитанные энергии активации сопоставьте с экспериментальными данными и сделайте выводы о применимости использованных приближений и метода для поставленной цели.

Нагляден квантово-химический расчет переходного состояния в программе *HYPERCHEM*. При этом расчет энергии и структуры переходного состояния начинают с нахождения предреакционного комплекса. Затем при поиске переходного состояния методом мнимой частоты среди нормальных

координат предреакционного комплекса выбирают такую координату, колебание вдоль которой отвечает координате реакции. Этот выбор осуществляется в значительной мере на основе предварительной информации или на предположении о механизме изучаемой реакции. Обычно такой координатой является изменение длины определенной химической связи. Тогда длину химической связи (или нескольких связей), выбранной за координату реакции, изменяют (обычно увеличивают) на ~ 50%. Для этого связь выделяют, затем посредством команд **Edit\Set Bond Length...** в открывшемся окне устанавливают новую длину связи и л-щелкают **Ok**. Затем командами: **Copmpute\Transition State...\Eigenvector following\Ok** приступают к поиску переходного состояния. Вначале рассчитывается матрица гессиана, и найденный колебательный спектр исходной структуры выводится в специальном окне. Находят и указывают л-щелчком в спектре мнимую частоту (выводится как отрицательное значение), форма колебания которой отвечает координате реакции, и, выполняя **Ok**, запускают программу поиска переходного состояния. По окончании ее работы в статус-строке приводится энергия переходного состояния, а в рабочем пространстве — оптимальная структура. Для этой структуры обычным образом можно рассчитать все необходимые характеристики электронного строения.

Бывает, что при изменении структуры предреакционного комплекса мнимой частоты в колебательном спектре не наблюдается. Тогда нужно в большей мере изменить данную структуру (например, выбранную длину связи увеличить в два раза или выбрать другую связь, если возможно, и т.д.) и вновь начать поиск переходного состояния. Во всех случаях переходное состояние будет найдено тогда и только тогда, если ему отвечает только одна мнимая частота колебания. Завершая поиск переходного состояния, убеждаются рассмотрением форм его колебаний в колебательном спектре в том, что найденное колебание для мнимой частоты отвечает координате реакции.

Поиск переходного состояния методом синхронного транзита заключается в предварительном расчете пред- и послереакционных комплексов. Затем с помощью команд: **File\Open...** и **File\Merge...** размещают в рабочем пространстве их структуры. Выделив весь предреакционный комплекс, затем с помощью команд: **Select\Name Selection...\Reactant\Ok** указывают программе, что выделенный комплекс действитель-

но следует рассматривать как предреакционный (реагенты). Отменив выделение предреакционного комплекса и выделив послереакционный (это можно быстро осуществить командами: **Select**\Complement Selection), указывают послереакционный комплекс (продукты) посредством команд: **Select**\Name Selection...\Product\Ok. Отменяют выделение и начинают строить карту реакционного пути: **Setup**\Reaction Map.... В открывшемся окне *Transition State Mapping* (его следует сдвинуть в сторону от изображения реагентов и продуктов в рабочем пространстве) указывают сначала один из атомов реагентов, затем тот же атом в структуре продуктов. При этом в структурах реагентов и продуктов данный атом выделяется. Визуально убедившись в том, что это действительно один и тот же атом молекулярных систем, л-щелкают клавишу **Add->**. Данный атом «переносится» на карту реакционного пути. Таким образом перебирают все атомы и л-щелкают **Ok**. В рабочем пространстве остается одна структура — структура, являющаяся промежуточной между структурами реагентов и продуктов. На клавиатуре компьютера нажимают клавишу пробела — исходная структура переходного состояния оптимальным образом размещается в центральной части рабочего пространства. Теперь назначают режим поиска переходного состояния методом синхронного транзита: **Copmpute**\Transition State...\Synchronous transit\Linear\Ok. В колебательном спектре найденного переходного состояния должна присутствовать мнимая частота.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ



## **ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

В будущем значение и роль квантовой теории в развитии химии и тесно связанных с ней наук о строении вещества: физики, материаловедения, биохимии будут только возрастать. Из трех направлений развития квантовой химии: эмпирического, полуэмпирического и неэмпирического наибольшее распространение получают последние два — полуэмпирические и неэмпирические. Этот вывод вытекает из существующих тенденций развития квантовой химии и в значительной мере определяется уровнем развития не только теории, но и практики осуществления квантово-химических расчетов, наличием эффективных алгоритмов и быстродействующих компьютеров.

В области теории ведется поиск эффективных способов учета электронной корреляции, и не исключено, что со временем будут найдены подходящие методы, выходящие за пределы одноэлектронного приближения. Важным является нахождение компактных, гибких и сбалансированных базисных наборов, которые бы позволяли рассматривать практически значимые молекулярные системы на высоком уровне учета электронной корреляции с разумными затратами вычислительного времени. В этой связи релаксация функций базисного набора в молекуле, эффективные методы ее учета также нуждаются в исследованиях. Другое направление развития теории, безусловно, связано с необходимостью расчета свойств ультракрупных молекулярных и модельных систем: кристаллов, биомолекул, растворов, жидкостей, жидких кристаллов, наноразмерных частиц и кластеров. Методы, совмещающие эмпирический и неэмпирический, полуэмпирический и неэмпирический и другие расчеты в одном исследовании, — один из таких путей. Расчеты молекул, содержащих тяжелые элементы периодической системы, нуждающиеся в рассмотрении релятивистских эффектов, также являются одним из перспективных направлений.

Прикладная квантовая химия развивается по многим направлениям, главные из которых: изучение реакционной



способности веществ, каталитических процессов с их участием, создание новых материалов, описание процессов в конденсированных средах, в частности учет влияния растворителя, теория расплавов, теория жидкости. Квантовая химия уже находит и найдет более широкое применение в проектировании и оптимизация химических процессов. Действительно, при этом требуются точные термодинамические и кинетические данные для всех используемых соединений и протекающих реакций. Экспериментальное определение таких данных отнимает много времени и средств, а квантовая химия совместно со статистической термодинамикой позволяет их вычислить достаточно быстро и с удовлетворительной точностью. В этом направлении доминирующая роль полуэмпирических методов еще будет сохраняться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Абаренков, И. В.* Начала квантовой химии / И. В. Абаренков, В. Ф. Братцев, А. В. Тулуб. — М. : Высшая школа, 1989. — 303 с.
2. *Апостолова, Е. С.* Квантово-химическое описание реакций / Е. С. Апостолова, А. И. Михайлюк, В. Т. Цирельсон. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 62 с.
3. *Арфкен, Г.* Математические методы в физике / Г. Арфкен ; пер. с англ. — М. : Атомиздат, 1970. — 712 с.
4. *Базилевский, М. В.* Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул / М. В. Базилевский. — М. : Химия, — 1969. — 304 с.
5. *Балашов, В. В.* Курс квантовой механики: учеб. пособие / В. В. Балашов, В. К. Доинов. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1982. — 277 с.
6. *Берсукер, И. Б.* Электронное строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию / И. Б. Берсукер. — Л. : Химия, 1986. — 288 с.
7. *Бете, Г.* Квантовая механика / пер. с англ. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. — М. : Мир, 1965. — 334 с.
8. *Бейдер, Р.* Атомы в молекулах. Квантовая теория / пер. с англ. под ред. М. Ю. Антипина и В. Г. Цирельсона. — М. : Мир, 2001. — 532 с.
9. *Бом, Д.* Квантовая теория / Д. Т. Бом ; пер. с англ. ; под ред. С. В. Вонсовского. — М. : Наука, 1965. — 728 с.
10. *Блатов, В. А.* Полуэмпирические методы квантовой химии : учеб. пособие / В. А. Блатов, А. Шевченко, Е. В. Пересыпкина. — Самара : изд-во Самарского ун-та. 2002. — 31 с.
11. *Волькенштейн, М. В.* Колебания молекул / М. В. Волькенштейн [и др.]. — М. : Наука, 1972. — 700 с.
12. *Герцберг, Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Г. Герцберг; пер. с англ. ; под ред. В. М. Татевского. — М. : Мир, 1969. — 772 с.
13. *Гинзбург, И. Ф.* Введение в физику твердого тела. Ч. 1 / И. Ф. Гинзбург. — Новосибирск : изд. Новосибирского гос. ун-та, 2003. — 218 с.
14. *Гольданский, В. И.* Квантовая химия в области глубокого холода / В. И. Гольданский. — М. : Знание, 1985. — 32 с.
15. *Гольдин, Л. Л.* Введение в атомную физику / Л. Л. Гольдин, Г. И. Новикова. — М. : Наука, 1969. — 304 с.

16. Грановский, А. А. PC Gamess / Firefly v. 7.1.F / А. А. Грановский. — <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
17. Грибов, Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию / Л. А. Грибов — М. : Наука, 1976. — 400 с.
18. Грибов, Л. А. Квантовая химия / Л. А. Грибов, С. П. Муштакова. — М. : Гардарики, 1999. — 392 с.
19. Грибов, Л. А. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика / Л. А. Грибов, В. И. Баранов. — М. : КомКнига, 2006. — 480 с.
20. Губанов, В. А. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии / В. А. Губанов, В. П. Жуков, А. О. Литинский. — М. : Наука, 1976. — 219 с.
21. Губанов, В. А. Квантовая химия в материаловедении / В. А. Губанов, А. Л. Ивановский, М. В. Рыжков. — М. : Наука, 1987. — 336 с.
22. Губанов, В. А. Квантовая химия твердого тела / В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, А. Л. Ивановский. — М. : Наука, 1984. — 304 с.
23. Гурьянова, Е. Н. Донорно-акцепторная связь / Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм. — М. : Химия, 1973. — 398 с.
24. Давтян, О. К. Квантовая химия / О. К. Давтян — М. : Высшая школа, 1962. — 784 с.
25. Давыдов, А. С. Квантовая механика / А. С. Давыдов — М. : Физматгиз, 1963. — 748 с.
26. Денисов, Е. Т. Реакционная способность реагентов в реакции радикального отрыва. Физические факторы, определяющие энергию активации / Е. Т. Денисов // Кинетика и катализ. — 1994. — Т. 35. — № 5. — 671–690 с.
27. Дирак, П. Принципы квантовой механики / П. Дирак ; пер. с англ. ; под ред. В. А. Фока. — М. : Наука, 1979. — 480 с.
28. Дмитриев, И. С. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее / И. С. Дмитриев, С. Г. Семенов. — М. : Атомиздат, 1980. — 160 с.
29. Дьюар, М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии / М. Дьюар ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1972. — 592 с.
30. Дяткина, М. Е. Основы теории молекулярных орбиталей / М. Е. Дяткина. — М. : Наука, 1975. — 190 с.
31. Жидомиров, Г. М. Прикладная квантовая химия / Г. М. Жидомиров, А. А. Багатурьянц, И. А. Абронин — М. : Химия, 1979. — 296 с.
32. Жидомиров, Г. М. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. Свободные радикалы / Г. М. Жидомиров, П. В. Счастнев, Н. Д. Чувылкин ; отв. ред. А. И. Бурштейн. — Новосибирск : Наука, 1978. — 368 с.

33. Жоголев, Д. А. Методы, алгоритмы и программы для квантово-химических расчетов молекул / Д. А. Жоголев, В. Б. Волков. — Киев : Наукова Думка, 1976. — 212 с.
34. Зайцевский, А. В. Релятивистская теория электронного строения молекул / А. В. Зайцевский. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2005. — 92 с.
35. Каплан, И. Г. Симметрия многоэлектронных систем / И. Г. Каплан. — М. : Наука, 1969. — 408 с.
36. Карцев, Г. Н. Основные положения и понятия квантовой химии. Простые квантово-механические системы / Г. Н. Карцев. — М. : изд. МИТХТ, 1992. — 67 с.
37. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк ; пер. с англ. ; под ред. В. С. Матрюкова и Ю. Н. Панченко. — М. : Мир, 1990. — 383 с.
38. Корольков, Д. В. Основы теоретической химии / Д. В. Корольков, Г. А. Скоробогатов. — М. : Изд. центр «Академия», 2004. — 352 с.
39. Костилов, Р. Р. Основы теоретической органической химии / Р. Р. Костилов, В. Я. Беспалов ; под ред. А. В. Тулуба. — Л. : изд-во ЛГУ, 1982. — 248 с.
40. Коряжкин, В. А. Электронные спектры молекул / В. А. Коряжкин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984. — 160 с.
41. Краснов, К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. — М. : Высшая школа, 1977. — 280 с.
42. Краснов, К. С. Молекулярные постоянные неорганических соединений : справочник / К. С. Краснов [и др.] ; под ред. К. С. Краснова. — Л. : Химия, 1979. — 448 с.
43. Крылов, Е. Н. Современные квантовохимические индексы реакционной способности органических соединений / Е. Н. Крылов // Квантовохимические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : III школа-семинар : сб. статей / отв. ред. М. В. Ключев, И. О. Стерликова. — Иваново : Ивановский гос. ун-т, 2007. — С. 15–33.
44. Кукушкин, А. К. Задачи по квантовой химии и строению молекул / А. К. Кукушкин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 1987. — 155 с.
45. Лайков, Д. Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач : дисс. канд. физ.-мат. наук. — М. : МГУ, 2000. — 102 с.
46. Лайков, Д. Н. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений / Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк // Изв. АН. Сер. хим. 2005. — № 3. — С. 804–810.
47. Ландау, Л. Д. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1974. — 752 с.

48. *Ландау, Л. Д.* Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — М. : Наука, 1967. — 460 с.
49. *Левич, В. Г.* Курс теоретической физики. Т. II / В. Г. Левич, Ю. А. Вдовин, В. А. Мямлин. — М. : Наука, 1971. — 936 с.
50. *Мак-Вини, Р.* Квантовая механика молекул / Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф ; пер. с англ. ; под ред. В. В. Толмачева. — М. : Мир, 1972. — 381 с.
51. *Мамаев, В. М.* Квантовая химия — основа строения молекул / В. М. Мамаев // Химия в высшей школе. Органическая химия. Ч. III : сб. статей / отв. ред. В. В. Лунин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова, 2002. — С. 5—103.
52. *Мамаев, В. М.* Квантовая химия — основа молекулярной динамики и химической кинетики / В. М. Мамаев // Химия в высшей школе. Органическая химия. Ч. III : сб. статей / отв. ред. В. В. Лунин. — М. : изд. МГУ им. М. В. Ломоносова ; 2002. — С. 104—183.
53. *Маррел, Дж.* Химическая связь / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер / пер. с англ. ; под ред. И. В. Александрова. — М. : Мир, 1980. — 382 с.
54. *Маррел, Дж.* Теория валентности / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер ; пер. с англ. ; под ред. М. Г. Веселова. — М. : Мир, 1968. — 520 с.
55. *Маслий, А. Н.* Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета «GAUSSIAN»: метод. пособие / А. Н. Маслий [и др.] ; под ред. А. М. Кузнецова. — Казань : изд. Казан. гос. технол. ун-та, 2003. — 88 с.
56. *Майер, И.* Избранные главы квантовой химии. Доказательства теорем и вывод формул / И. Майер ; пер. с англ. ; под ред. А. Л. Чугреева. — М. : БИНОМ. 2006. — 384 с.
57. *Мелёшина, А. М.* Курс квантовой механики для химиков / А. М. Мелёшина. — М. : Высшая школа, 1980. — 215 с.
58. *Минкин, В. И.* Теория строения молекул / В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. — Ростов н/Д : Феникс, 1997. — 560 с.
59. *Нонхибел, Д.* Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон ; пер. с англ. ; под ред. И. П. Белецкой. — М. : Мир, 1977. — 606 с.
60. *Пиментел, Г.* Как квантовая механика объясняет химическую связь / Г. Пиментел, Р. Спратли ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1973. — 332 с.
61. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / под ред. Дж. Сигала ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1980. Т. 1. — 328 с.; Т. 2. — 372 с.
62. Реакционная способность и пути реакций / под ред. Г. Клопмана ; пер. с англ. — М. : Мир, 1977. — 384 с.
63. *Салем, Л.* Электроны в химических реакциях / пер. с англ. ; под ред. К. П. Бутина. — М. : Мир, 1985. — 288 с.

64. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. — М. : Наука, 1970. — 560 с.
65. *Свердлова, О. В.* Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. — Л. : Химия, 1985. — 248 с.
66. *Сивин, С.* Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды : пер. с англ. ; под ред. В. Т. Алексаняна. — М. : Мир, 1971. — 488 с.
67. *Симкин, Б. Я.* Задачи по теории строения молекул / Б. Я. Симкин. — Ростов н/Д : Феникс, 1997. — 272 с.
68. *Симкин, Б. Я.* Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение / Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет. — М. : Химия, 1989. — 256 с.
69. *Слэтер, Дж.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел : пер. с англ. ; под ред. С. В. Вонсовского и А. К. Чиркова. — М. : Мир, 1978. — 664 с.
70. *Смирнов, В. И.* Курс высшей математики. Т. 3. Ч. 1 / В. И. Смирнов. — М. : Наука, 1967. — 324 с.
71. *Смирнова, Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии / Н. А. Смирнова. — М. : Высшая школа, 1973. — 480 с.
72. Современные проблемы квантовой химии / отв. ред. М. Г. Веселов. — Л. : Наука, 1986. — 320 с.
73. *Соколов, А. А.* Квантовая механика / А. А. Соколов, Ю. М. Лоскутов, И. М. Тернов. — М. : Просвещение, 1965. — 640 с.
74. *Степанов, Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия / Н. Ф. Степанов — М. : Мир, 2001. — 519 с.
75. *Степанов, Н. Ф.* Квантовая механика молекул и квантовая химия / Н. Ф. Степанов, В. И. Пупышев. — М. : изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1991. — 384 с.
76. *Стромберг, А. Г.* Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. — М. : Высшая школа, 1988. — 496 с.
77. *Татевский, В. М.* Классическая теория строения молекул и квантовая механика / В. М. Татевский. — М. : Химия, 1973. — 520 с.
78. *Татевский, В. М.* Строение молекул / В. М. Татевский. — М. : Химия, 1977. 512 с.
79. *Татевский, В. М.* Задачник по курсу «Строение молекул» : практ. пособие / В. М. Татевский, В. К. Матвеев. — М. : изд-во МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984. — 136 с.
80. *Травень, В. Ф.* Электронная структура и свойства органических молекул / В. Ф. Травень. — М. : Химия, 1989. — 384 с.
81. *Уилсон, С.* Электронные корреляции в молекулах / С. Уилсон. ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1987. — 304 с.
82. *Ферми, Э.* Квантовая механика : Конспект лекций / Э. Ферми ; пер. с англ. — М. : Мир, 1968. — 368 с.

83. *Фларри, Р.* Группы симметрии. Теория и химические приложения / Р. Фларри ; пер. с англ. — М. : Мир, 1983. — 400 с.
84. *Фларри, Р.* Квантовая химия. Введение / Р. Фларри ; пер. с англ. ; под ред. А. М. Бродского. — М. : Мир, 1985. — 472 с.
85. *Флюгге, З.* Задачи по квантовой механике / З. Флюгге ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Соколова. — М. : Мир, 1974. Т. 1. — 342 с.; Т. 2. — 315 с.
86. *Фудзинага, С.* Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага ; пер. с япон. ; под ред. Л. А. Шелепина. — М. : Мир, 1983. — 461 с.
87. *Хабердитцл, В.* Строение материи и химическая связь / В. Хабердитцл ; пер. с нем. ; под ред. Н. С. Зефинова. — М. : Мир, 1974. — 296 с.
88. *Хигаси, К.* Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1967. — 380 с.
89. *Храмов, Ю. А.* Физики : биограф. справочник / Ю. А. Храмов. — М. : Наука, 1983. — 400 с.
90. *Хофман, Р.* Строение твердых тел и поверхностей / Р. Хофман ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Левина. — М. : Мир, 1990. — 216 с.
91. *Хохштрассер, Р.* Молекулярные аспекты симметрии / Р. Хохштрассер ; пер. с англ. ; под ред. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1968. — 384 с.
92. *Хурсан, С. Л.* Квантовая механика и квантовая химия : курс лекций / С. Л. Хурсан. — Уфа : изд. Башкирск. ун-та, 2001. — 124 с.
93. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия атома / В. Г. Цирельсон, М. Ф. Бобров. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 52 с.
94. *Цирельсон, В. Г.* Квантовая химия молекул / В. Г. Цирельсон, М. Ф. Бобров. — М. : изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. — 108 с.
95. *Цюлике, Л.* Квантовая химия. Т. 1 / Л. Цюлике ; пер. с нем. ; под ред. М. В. Базилевского. — М. : Мир, 1976. — 512 с.
96. *Чаркин, О. П.* Стабильность и структура газообразных неорганических молекул, радикалов и ионов / О. П. Чаркин. — М. : Наука, 1980. — 280 с.
97. *Шпольский, Э. В.* Атомная физика / Э. В. Шпольский. — М. : Наука, 1984, Т. I. — 552 с.; Т. II. — 440 с.
98. *Щембелов, Г. А.* Квантовохимические методы расчета молекул / Г. А. Щембелов [и др.] ; под ред. Ю. А. Устынюка. — М. : Химия, 1980. — 256 с.
99. *Эварестов, Р. А.* Квантовохимические методы в теории твердого тела. : учеб. пособие для университетов / Р. А. Эварестов. — Л. : изд. ЛГУ, 1982. — 280 с.
100. *Эйзнер, Ю. Е.* Электронный аспект реакций полимеризации / Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский. — Л. : Наука, 1976. — 180 с.



101. ADF2004.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <http://www.scm.com>.

102. *Brown R. D.* Acronyms used in theoretical chemistry / R. D. Brown [and other] // International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Working Party on Theoretical and Computational Chemistry. — 1996. — Vol. 68. — No 2. — P. 387–456.

103. *Bieri G.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part I. Hydrocarbons / G. Bieri, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1980. — Vol. 20. — P. 149–167.

104. *Bieri G.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part VII. Miscellaneous compounds / G. Bieri, L. Asbrink, W. Niessen // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1982. — Vol. 27. — P. 129–178.

105. *Čársky P.* Ab Initio Calculations / P. Čársky, M. Urban // Lecture Notes in Chemistry. — 1980. — Vol. 16. — No 6. — P. 1–247.

106. ChemCraft. Tool for treatment of the chemical data. Programming G. A. Zhurko. Design, additional support D. A. Zhurko. <http://www.chemcraftprog.com>.

107. *Curtiss L. A.* Gaussian-3 and related methods for accurate thermochemistry / L. A. Curtiss, K. Raghavachari // Theor Chem Acc. — 2002. — Vol. 108. — P. 61–70.

108. *Dewar M. J. S.* AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model / M. J. S. Dewar [and other] // J. Am. Chem. Soc. — 1985. — Vol. 107. — No 13. — P. 3902–3909.

109. *Dolg M.* Effective core potentials / M. Dolg // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 479–508. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.

110. *Frisch M. J.* Gaussian 03 / M. J. Frisch [and other]. — Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

111. *Gauss J.* Molecular properties / J. Gauss // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 509–560. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.

112. *Hehre W. J.* Ab Initio Molecular Orbital Theory / W. J. Hehre [and other]. — A Wiley-Interscience Publication, 1986. 550 p.

113. HyperChem(TM), Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida <http://www.hyper.com>.

114. *Jackson W. M.* Reaction of methyl - d<sub>3</sub> radicals with isobutane, isobutane-2-d, and propane / W. M. Jackson, J. R. McNesby, B. Darwent // J. Chem. Phys. — 1962. — Vol. 37. — No 8. — P. 1610–1615.



115. *Jankowski K.* Electron Correlation in Atoms / K. Jankowski // Methods in computational Chemistry. Vol. 1 / Ed. S. Wilson. — New York ; London : Plenum Press, 1987. — P. 1–105.

116. *Kellogg C. B.* An Introduction to Relativistic Electronic Structure Theory in Quantum Chemistry. Center for Computational Quantum Chemistry University of Georgia. Athens, GA. — 1996. <http://zopyros.ccqc.uga.edu/~kellogg/Brian.html>.

117. *King K. D.* Absolute rate constants and reaction of bromine atoms with ethane / K. D. King, D. M. Golden, S. W. Benson // Trans. Far. Soc. — 1970. — Vol. 66. — No 11. — P. 2794–2799.

118. *Knox J. H.* Iodination of alkanes: ethane, propane and isobutane / J. H. Knox, R. G. Musgrave // Trans. Far. Soc. — 1967. — Vol. 63. — № 9. — P. 2201–2216.

119. *Kohn W.* Density Functional Theory of Electronic Structure / W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr // J. Phys. Chem. — 1996. Vol. 100. — No 31. — P. 12974–12980.

120. *Kristyan S.* Reproducing Gaussian-3 Total Energy Using Atomic Correlation Parameters for the Rapid Estimation of Correlation Energy from Partial Charges Method and Hartree-Fock Results / S. Kristyan, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka // J. Phys. Chem. A. — 2001. — Vol 105. — No 10. — P. 1926 – 1933.

121. *Labanowski J. K.* Simplified introduction to ab initio basis sets. Terms and notation / J. K. Labanowski. — Ohio Supercomputer Center, 1224 Kinnear Rd., Columbus, OH 43212–1163.

122. *Lewars E.* Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics / E. Lewars. — New York ; Boston ; Dordrecht ; London ; Moscow : Kluwer Academic Publishers. — 2003. — 471 p.

123. *Löwdin P.-O.* Molecular Structure Calculations in / P.-O. Löwdin // Advances in Quantum Chemistry. — 1980. Vol. 12. — P. 263–316.

124. *Moncrieff, D.* Distributed Gaussian basis sets: description of the Hartree – Fock ground state energies of N<sub>2</sub>, CO and BF using s- and p- type Gaussian functions / D. Moncrieff, S. Wilson // Mol. Phys. — 1995. — Vol. 85. — No 1. — P. 103–120.

125. *Niessen W.* Bieri G. 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part VI. Halogeno-compounds (C, H, X; X = Cl, Br, J) / W. Niessen, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1982. — Vol. 26. — P. 173–201.

126. *Niessen W.* 30.4-nm He(II) Photoelectron spectra of organic molecules. Part III. Oxo-compounds (C, H, O) / W. Niessen, L. Asbrink // J. Electron Spectrosc and Rel. Phenom. — 1980. — Vol. 21. — P. 175–191.

127. *Pyykko P.* Introduction to Relativistic Quantum Chemistry // University of Helsinki, Lecture Notes. — 2001. — 219 p.

128. *Pyykko P.* Relativistic quantum chemistry / P. Pyykko // Adv. Quant. Chem. — 1978. — Vol. 11. — P. 353–409.
129. *Raghavachari K.* Electron Correlation Effects in Molecules / K. Raghavachari, J. B. Anderson // J. Phys. Chem. — 1996. — Vol. 100. — No 31. — P. 12960 – 12973.
130. *Reiher M., Heß B.* Relativistic electronic-structure calculations for molecules // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 451–477. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
131. *Robin M. B.* Higher excited states of polyatomic molecules / M. B. Robin. — New-York ; London ; Academ. Press, 1974. — Vol. 1. — 349 p.
132. *Schafer A.* Industrial challenges for quantum chemistry / A. Schafer // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 1–5. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
133. *Schmidt M.W.* General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt [and other] // J. Comput. Chem. — 1993. — Vol. 14. — No 11. — P. 1347–1363.
134. *Sherwood P.* Hybrid quantum mechanics/molecular mechanics approaches // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 257–277. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
135. *Stewart J.J.P.* Features of PM6 in MOPAC2007 / J.J.P. Stewart // Stewart PM6.htm.
136. *Thiel W.* Semiempirical methods / W. Thiel // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Julich, NIC Series. — 2000. — Vol. 1. — P. 233–255. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/>.
137. *Whittle E.* Bromination of fluoroalkanes. Part 4. — Kinetics of thermal bromination of fluoroform and pentafluoroethane / E. Whittle, J. C. Amplett // Trans. Far. Soc. — 1968. — Vol. 64. — No 8. — P. 2130–2142.
138. *Young D. C.* Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems / D. C. Young. — New-York ; Chichester ; Weinheim ; Brisbane ; Singapore ; Toronto : John Wiley & Sons, Inc., — 2001. — 370 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Операции, характеры неприводимых представлений и примеры молекул отдельных точечных групп симметрии

Представлены обозначения, операции симметрии, характеры неприводимых представлений наиболее распространенных точечных групп симметрии. Точечные группы обладают как однозначными, так и двузначными представлениями. Приведены также функции от декартовых координат  $f(x, y, z)$  и повороты относительно осей координат  $R_i$ ,  $i = x, y, z$ , преобразующиеся по соответствующим представлениям, а также молекулы, соответствующей симметрии.

#### Группы $C_n$

Группа $C_1$	Операции симметрии	$f(x, y, z), R_i$
	$E \equiv C_1$	
$A$	+1	Любые

С единичным элементом  $E$  совпадает поворот  $C_1$  вокруг произвольной оси на угол  $2\pi$ . К данной группе относятся все «несимметричные» в традиционном понимании молекулы, такие, как молекула гидрофосфата калия, натрия  $KNaHPO_4$ , молекула 1,1-фторхлорэтана  $CH_3-CHFCl$  и др.

Группа $C_2$	$E$	$C_2^{(z)}$	$f(x, y, z), R_i$
$A$	+1	+1	$z, x^2, R_z$
$B$	+1	-1	$x, y, R_x, R_y$

К молекулам такой симметрии можно отнести поворотный конформер молекулы гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ , в котором торсионный угол  $HO(Mg)OH$  поворота одного атома водорода относительно другого находится в пределах  $0 < \omega < 180^\circ$ .

Группа $C_3$	E	$C_3^{(z)}$	$C_3^2$	$f(x, y, z), R_i$
A	+1	+1	+1	$z, R_z$
$\epsilon$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	$x+iy, R_x + iR_y$
$\epsilon^*$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	$x-iy, R_x - iR_y$
$\epsilon, \epsilon^*, E$	2	-1	-1	$x, y, R_x, R_y$

К данной группе можно отнести молекулу трифенилмышьяка ( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>As, в которой тригонально-направленные от атома мышьяка фенильные группы повернуты относительно плоскости, проходящей через атомы мышьяка и 1 и 4 атомы углерода всех фенильных групп, на угол  $0 < \omega < 90^\circ$ .

Группа $C_6$	E	$C_6$	$C_6^2 \equiv C_3$	$C_6^3 \equiv C_2$	$C_6^4 \equiv C_3^2$	$C_6^5$	$f(x, y, z), R_i$
A	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$z, R_z$
B	+1	-1	+1	-1	+1	-1	—
$\epsilon_1$	+1	$e^{i\pi/3}$	$-e^{-i\pi/3}$	-1	$-e^{i\pi/3}$	$e^{-i\pi/3}$	$x+iy, R_x + iR_y$
$\epsilon_1^*$	+1	$e^{-i\pi/3}$	$-e^{i\pi/3}$	-1	$-e^{-i\pi/3}$	$e^{i\pi/3}$	$x-iy, R_x - iR_y$
$\epsilon_2$	+1	$-e^{-i\pi/3}$	$-e^{i\pi/3}$	+1	$-e^{-i\pi/3}$	$-e^{i\pi/3}$	—
$\epsilon_2^*$	+1	$-e^{i\pi/3}$	$-e^{-i\pi/3}$	+1	$-e^{i\pi/3}$	$-e^{-i\pi/3}$	—
$\epsilon_1, \epsilon_1^*, E_1$	+2	+1	-1	-2	-1	+1	$x, y, R_x, R_y$
$\epsilon_2, \epsilon_2^*, E_1$	+2	-1	-1	+2	-1	-1	—

К данной группе можно отнести молекулу перметилбензола  $C_6(CH_3)_6$ , в которой торсионные углы поворота всех метильных групп относительно плоскости бензольного кольца равны и находятся в пределах  $0 < \omega < 90^\circ$ .

Группа $C_{2v}$	E	$C_2^{(z)}$	$\sigma_v^{(xz)}$	$\sigma_v^{(yz)}$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$z, x^2, y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	-1	-1	$xy, R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$x, xz, R_y$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$y, yz, R_x$

К этой группе принадлежат нелинейные трехатомные молекулы бинарных соединений, такие, как молекула воды  $H_2O$ , четырехатомные молекулы типа формальдегида  $HCHO$  и  $T$ -образного трифторида хлора  $ClF_3$ , пятиатомные молекулы типа тетрафторида серы  $SF_4$  и др. Плоскость  $yz$  условно принимается за плоскость молекулы.

Группа $C_{3v}$	E	$2C_3^{(z)}$	$3\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	$z, x^2+y^2$
$A_2$	+1	+1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$x, y, x^2-y^2, xz, yz, xy, R_x, R_y$

Операциями симметрии данной группы преобразуются ядра молекул, имеющих форму тригональной пирамиды, например молекул аммиака  $NH_3$ , молекулы состава  $XYU_3$  типа хлорметана  $CH_3Cl$  и др.

Группа $C_{4v}$	E	$2C_4^{(z)}$	$C_2 \equiv C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2+y^2$
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2-y^2$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	+1	$xy$
$E$	+2	0	-2	0	0	$x, y, xz, yz, R_x, R_y$

К данной группе симметрии принадлежат молекулы со структурой тетрагональной пирамиды  $XY_4$  и др. К ним можно отнести все неоднородные комплексные соединения состава  $[MeX_4YZ]$ , где  $Me$  — комплексообразователь,  $X$  — лиганды, располагающиеся по вершинам квадрата,  $Y$  и  $Z$  — лиганды, находящиеся на линии, перпендикулярной плоскости квадрата и проходящей через комплексообразователь.

Группа $C_{6v}$	E	$2C_6^{(z)}$	$2C_3^{(z)}$	$C_2^{(z)}$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$z, x^2+y^2$
$A_2$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	—

Продолжение группы $C_{6v}$	E	$2C_6^{(6)}$	$2C_3^{(3)}$	$C_2^{(2)}$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	—
$E_1$	+2	+1	-1	-2	0	0	$x, y, xz, yz, R_x, R_y$
$E_2$	+2	-1	-1	+2	0	0	$x^2-y^2, xy$

$\pi$ -комплексы молекулы бензола с электрофильными реагентами X состава  $C_6H_6 \rightarrow X$  могут быть отнесены к данной группе.

Группа $C_i (\equiv S_2)$	E	i	$f(x, y, z), R_i$
$A_g$	+1	+1	$xy, xz, yz, R_x, R_y, R_z$
$A_u$	+1	-1	$x, y, z$

К группе относится заторможенная конформация молекулы 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтана  $FClCH-CHClF$ , в которой двугранные углы  $HCCl$ ,  $FCCF$  и  $ClCCCl$  равны  $180^\circ$ .

Группа $S_4$	E	$S_4$	$C_2^{(2)}$	$S_4^3$	$f(x, y, z), R_i$
$A$	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, R_z$
$B$	+1	-1	+1	-1	$z, x^2-y^2, xy$
$\epsilon$	+1	$e^{i\pi/2}$	-1	$e^{-i\pi/2}$	$x+iy$
$\epsilon^*$	+1	$e^{-i\pi/2}$	-1	$e^{i\pi/2}$	$x-iy$
$\epsilon, \epsilon^*, E$	+2	0	-2	0	$x, y, xz, yz, R_x, R_y$

Молекула циклооктасеры  $S_8$  в конформации «ванна» имеет элементы симметрии группы  $S_4$ .

Группа $S_6$	E	$C_3^{(3)}$	$C_2^{(2)}$	i	$S_6^5$	$S_6$	$f(x, y, z), R_i$
$A_g$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, R_z$
$A_u$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	$z$
$\epsilon_g$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	—
$\epsilon_g^*$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	—

Продолжение группы $S_6$	E	$C_3^{(z)}$	$C_3^2$	i	$S_6^5$	$S_6$	$f(x, y, z), R_i$
$\epsilon_u$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	-1	$-e^{i2\pi/3}$	$-e^{-i2\pi/3}$	$x+iy$
$\epsilon_u^*$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	-1	$-e^{-i2\pi/3}$	$-e^{i2\pi/3}$	$x-iy$
$\epsilon_g, \epsilon_g^*, E_g$	+2	-1	-1	+2	-1	-1	$x^2-y^2, xy, R_x, R_y$
$\epsilon_u, \epsilon_u^*, E_u$	+2	-1	-1	-2	+1	+1	$x, y$

К данной группе относится молекула циклогексана  $C_6H_{12}$  в конформации «кресло».

Группа $C_{1h} \equiv C_s$	E	$\sigma_h$	$f(x, y, z), R_i$
$A'$	+1	+1	$x, y, x^2-y^2, xy, R_z$
$A''$	+1	-1	$z, xz, yz, R_x, R_y$

К молекулам с таким видом симметрии относится плоская молекула 1-бром-4-хлорбензола  $C_6H_4BrCl$ .

Группа $C_{2h}$	E	$C_2^{(z)}$	i	$\sigma_h \equiv iC_2$	$f(x, y, z), R_i$
$A_g$	+1	+1	+1	+1	$xy, R_z$
$B_g$	+1	-1	+1	-1	$zx, zy, R_x, R_y$
$A_u$	+1	+1	-1	-1	$z$
$B_u$	+1	-1	-1	+1	$x, y$

Такой вид симметрии имеет молекула *транс*-1,2-дифтор-1,2-дихлорэтена  $FClC=CClF$ .

Группа $C_{3h}$	E	$C_3^{(z)}$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$f(x, y, z), R_i$
$A'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, R_z$
$A''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	$z$
$\epsilon_1$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$	$x+iy$
$\epsilon_1^*$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	$x-iy$
$\epsilon_2$	+1	$-e^{i2\pi/3}$	$-e^{-i2\pi/3}$	-1	$-e^{i2\pi/3}$	$-e^{-i2\pi/3}$	$R_x + iR_y$

Продолжение группы $C_{3h}$	E	$C_3^{(x)}$	$C_3^2$	$\sigma_h$	$S_3$	$S_3^5$	$f(x, y, z), R_i$
$\epsilon_2^*$	+1	$-e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$	-1	$-e^{-i2\pi/3}$	$-e^{i2\pi/3}$	$R_x - iR_y$
$\epsilon_1, \epsilon_1^*, E'$	+2	-1	-1	+2	-1	-1	$x, y, x^2 - y^2, xy$
$\epsilon_2, \epsilon_2^*, E''$	+2	-1	-1	-2	+1	+1	$xz, yz, R_x, R_y$

К данной группе относится плоская структура молекулы ортоборной кислоты  $B(OH)_3$  в конформации, имеющей все одинаковые по величине и знаку углы  $BOH$ .

Группа $D_2$	E	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	$f(x, y, z), R_i$
A	+1	+1	+1	+1	$x^2, y^2, z^2$
$B_1$	+1	+1	-1	-1	$z, xy, R_z$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	$y, xz, R_y$
$B_3$	+1	-1	-1	+1	$x, yz, R_x$

К данной группе относится поворотный конформер дифенила  $C_6H_5-C_6H_5$ , в котором одно фенильное кольцо повернуто относительно другого на угол  $0 < \omega < 90^\circ$ .

Группа $D_{2d}$	E	$2S_4$	$C_2^{(x)}$	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2 - y^2$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	+1	$z, xy$
E	+2	0	-2	0	0	$x, y, xz, yz, R_x, R_y$

К данной группе относится геометрическая структура триплетного состояния этилена  $CH_2=CH_2$ , в котором группы  $CH_2$  располагаются в плоскостях, перпендикулярных друг другу.



Группа $D_{3d}$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	$R_z$
$A_{1u}$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	—
$A_{2u}$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	$z$
$E_g$	+2	-1	0	+2	-1	0	$x^2-y^2, xz, yz, xy, R_x, R_y$
$E_u$	+2	-1	0	-2	+1	0	$x, y$

К группе относится заторможенная конформация молекулы этана  $C_2H_6$ .

Группа $D_{2h}$	E	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$	i	$\sigma^{(xy)}$	$\sigma^{(xz)}$	$\sigma^{(yz)}$	$f(x, y, z), R_i$
$A_g$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2, y^2, z^2$
$A_u$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	—
$B_{1g}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	$xy, R_z$
$B_{1u}$	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$z$
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	$xz, R_y$
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	$y$
$B_{3g}$	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	$yz, R_x$
$B_{3u}$	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	$x$

К группе относятся многие известные молекулы: этилен  $CH_2=CH_2$ , нафталин  $C_{10}H_8$ , плоская конформация дифенила  $C_6H_5-C_6H_5$ , диборан  $H_2BH_2BH_2$ , плоские *транс*-комплексы состава  $MX_2Y_2$  и др.

Группа $D_{3h}$	E	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h^{(xy)}$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A'_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, z^2$
$A'_2$	+1	+1	-1	+1	+1	-1	$R_z$

Продолжение группы $D_{3h}$	E	$2C_3^{(z)}$	$3C_2$	$\sigma_h^{(xy)}$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	—
$A_2''$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	$z$
$E'$	+2	-1	0	+2	-1	0	$x, y, x^2-y^2, xy$
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0	$xz, yz, R_x, R_y$

Данные элементы симметрии имеются у молекулы трифторида бора  $BF_3$ , нитрат-аниона  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PCl_5$ .

Группа $D_{4h}$	E	$2C_4^{(z)}$	$C_2$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{1u}$	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	—
$A_{2g}$	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$A_{2u}$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$z$
$B_{1g}$	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	$x^2-y^2$
$B_{1u}$	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	—
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	$xy$
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	—
$E_g$	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	$xz, yz, R_x, R_y$
$E_u$	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	$x, y$

К группе относятся плоские комплексы  $MX_4$  с координацией лигандов по вершинам квадрата например  $[PtCl_4]^{2-}$ . Другим примером является дихлоротетрамминкобальт(II)  $[CoCl_2(NH_3)_4]$ , в октаэдрической структуре которого молекулы аммиака располагаются по вершинам квадрата.

Группа $D_{3h}$	E	$2C_3^{(z)}$	$2C_2$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$2S_3^3$	$5\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1'$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, z^2$
$A_1''$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	—
$A_2'$	+1	+1	+1	-1	+1	+1	+1	-1	$R_z$

Продолжение группы $D_{5h}$	E	$2C_5^{(a)}$	$2C_5^2$	$5C_2$	$\sigma_h$	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A_2''$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	$z$
$E_1'$	+2	$+\alpha$	$+\beta$	0	+2	$+\alpha$	$+\beta$	0	$x, y$
$E_1''$	+2	$+\alpha$	$+\beta$	0	-2	$+\alpha$	$-\beta$	0	$xz, yz, R_x, R_y$
$E_2'$	+2	$+\beta$	$+\alpha$	0	+2	$+\beta$	$+\alpha$	0	$x^2-y^2, xy$
$E_2''$	+2	$+\beta$	$+\alpha$	0	-2	$+\beta$	$-\alpha$	0	

$$\alpha = 2\cos(2\pi/5), \beta = 2\cos(4\pi/5).$$

К данной группе относятся плоская структура цикlopentaдиенид-иона  $C_5H_5^-$ , сэндвичеобразная молекула ди(циклопентадиенил)рутения  $Ru(C_5H_5)_2$  и др. Однако подобная молекула ферроцена — ди(циклопентадиенил)железа  $Fe(C_5H_5)_2$  к данной группе не относится, так как в устойчивой конформации атомы углерода верхнего кольца находятся не над атомами углерода нижнего кольца, а между двумя его углеродными атомами. Ферроцен принадлежит к группе  $D_{5d}$ .

Группа $D_{6h}$	E	$2C_6^{(z)}$	$2C_3$	$C_2$	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6^5$	$\sigma_h^{(xy)}$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$f(x, y, z), R_i$
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{1u}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	—
$A_{2g}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	$R_z$
$A_{2u}$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$z$
$B_{1g}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	—
$B_{1u}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	—
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	—
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	—
$E_{1g}$	+2	+1	-1	-2	0	0	+2	+1	-1	-2	0	0	$xz, yz, R_x, R_y$
$E_{1u}$	+2	+1	-1	-2	0	0	-2	-1	+1	+2	0	0	$x, y$
$E_{2g}$	+2	-1	-1	+2	0	0	+2	-1	-1	+2	0	0	$xz, yz, R_x, R_y$
$E_{2u}$	+2	-1	-1	+2	0	0	-2	+1	+1	-2	0	0	$x^2-y^2, xy$

Бензол обладает именно симметрией  $D_{6h}$ . К этой группе симметрии относятся: сэндвичеобразная по строению молекула дибензолхрома  $(C_6H_6)_2Cr$  и др.

Группа $T_d$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2+z^2$
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1	—
$E$	+2	-1	+2	0	0	$3z^2-r^2, x^2-y^2$
$T_1$	+3	0	-1	+1	+1	$R_x, R_y, R_z$
$T_2$	+3	0	-1	-1	-1	$x, y, z, xy, xz, yz$

К данной точечной группе могут быть отнесены многочисленные тетраэдрические гомоядерные кластеры химических элементов, а также молекулы и ионы с тетраэдрически расположенными атомами или лигандами Y вокруг центрального атома X состава  $XY_4$ :  $CH_4$ ,  $C(CH_3)_4$ ,  $SiCl_4$  и др.

Группа $O_h$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$f(x, y, z), R_i$
$A_{1g}$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	$x^2+y^2+z^2$
$A_{2g}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	—
$A_{1u}$	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	—
$A_{2u}$	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	—
$E_g$	+2	-1	0	0	+2	+2	0	+1	+2	0	$3z^2-r^2, x^2-y^2$
$E_u$	+2	-1	0	0	+2	-2	0	0	-2	0	—
$T_{1g}$	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	$R_x, R_y, R_z$
$T_{2g}$	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	$xy, xz, yz$
$T_{1u}$	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	$x, y, z$
$T_{2u}$	+3	0	+1	-1	-1	+3	+1	0	+1	-1	$xy, xz, yz$

К данной точечной группе принадлежат молекулярные системы и комплексные ионы с октаэдрически расположенными атомами или лигандами вокруг центрального атома состава  $XY_6$ , например  $SF_6$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ .

Группа $C_{\infty v}$	E	$2R(\varphi, z)$	$2R(2\varphi, z)$	...	$f(x, y, z), R_i$
$\Sigma^+$	+1	+1	+1	...	$x^2+y^2, z^2$
$\Sigma^-$	+1	+1	+1	...	$R_z$
$\Pi$	+2	$+2\cos\varphi$	$+2\cos2\varphi$	...	$x, y, xz, yz, R_x, R_y$
$\Delta$	+2	$+2\cos2\varphi$	$+2\cos3\varphi$	...	$xy, x^2-y^2$
$\Phi$	+2	$+2\cos3\varphi$	$+2\cos4\varphi$	...	—
...	...	...	...	...	...
$\Gamma_j$	+2	$+2\cos j\varphi$	$+2\cos(j+1)\varphi$	...	—

Симметрией  $C_{\infty v}$  обладают все гетероядерные двухатомные молекулы типа CO, HF; причем ось  $C_{\infty}$  выбирается вдоль линии, соединяющей ядра молекулы.

Группа $D_{\infty h}$	E	$2R(\varphi, z)$	$\infty\sigma_v$	i	$2S(\varphi, z)$	...	$\infty C_2$	$f(x, y, z), R_i$
$\Sigma_g^+$	+1	+1	+1	+1	+1	...	+1	$x^2+y^2+z^2$
$\Sigma_g^-$	+1	+1	-1	+1	+1	...	-1	$R_z$
$\Sigma_u^+$	+1	+1	+1	-1	-1	...	-1	$z$
$\Sigma_u^-$	+1	+1	-1	-1	-1	...	+1	—
$\Pi_g$	+2	$+2\cos\varphi$	0	+2	$+2\cos\varphi$	...	0	$xz, yz, R_x, R_y$
$\Pi_u$	+2	$+2\cos\varphi$	0	-2	$-2\cos\varphi$	...	0	$x, y$
$\Delta_g$	+2	$+2\cos2\varphi$	0	+2	$+2\cos2\varphi$	...	0	$xy, x^2-y^2$
$\Delta_u$	+2	$+2\cos2\varphi$	0	-2	$-2\cos2\varphi$	...	0	—
...	...	...	...	...	...	...	...	...
$\Gamma_{g\sigma}$	+2	$+2\cos j\varphi$	0	+2	$+2\cos j\varphi$	...	0	—
$\Gamma_{gu}$	+2	$+2\cos2\varphi$	0	-2	$-2\cos j\varphi$	...	—	—

К этой группе принадлежат все гомоядерные двухатомные молекулы, а также линейные трехатомные молекулы типа HAX.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\hbar$  — квант действия

$\frac{1}{\sqrt{S_{mm}}}$  — коэффициент нормировки, например функции  $f_m$

$\mathbf{C} = i(\mathbf{x}\mathbf{p}_x - \mathbf{p}_x\mathbf{x})$  — оператор<sup>1</sup>

$\nabla_{\theta,\varphi}^2 = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$  — оператор

$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z}$  — оператор «набла»

$\mathbf{M}^2 = - \left[ \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right]$  — опе-

ратор квадрата момента импульса

$\Delta = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$  — оператор Лапласа, «дельта»

$M_l^2 = l(l+1)$  — собственные значения оператора квадрата момента импульса

$\mathbf{M}_x = -i \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$ , или  $\mathbf{M}_x = -i \left( \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{ctg}\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$  —

оператор проекции момента импульса на ось  $x$

$\mathbf{M}_y = -i \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$ , или  $\mathbf{M}_y = -i \left( \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$  —

оператор проекции момента импульса на ось  $y$

$\mathbf{M}_z = -i \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$ , или  $\mathbf{M}_z = -i \frac{\partial}{\partial\varphi}$  — оператор проекции

момента импульса на ось  $z$

$\phi_m$  — индексированная функция

$H_{mn} = \int \phi_m^*(\tau) \mathbf{H} \phi_n(\tau) d\tau$  — матричный элемент гамильтониана

---

<sup>1</sup> Все операторы в книге даются полужирным прямым, а все векторы — полужирным курсивным шрифтом.

- $\nu$  — частота  
 $\bar{\nu}$  — волновое число  
 $\beta_{\mu\nu}$  — резонансный интеграл  
 $(\mu\nu|\mu\nu)$  — обменный интеграл межэлектронного взаимодействия, выраженный через базисные функции  
 $(\mu\mu|\nu\nu)$  — кулоновский интеграл межэлектронного взаимодействия, выраженный через базисные функции  
 $\delta_{mn}$  — символ Кронекера  
 $\psi_n(R)$  — ядерная волновая функция  
 $\Delta H$  — термодимическое изменение энтальпии (энтальпия реакции)  
 $\Delta H_e$  — изменение энтальпии между минимумами потенциальных кривых  
 $*$  — указывает на комплексную сопряженность функции или оператора  
 $\{A, B\}$  — коммутатор операторов  $A$  и  $B$   
 $A$  — оператор  
 $a$  — ускорение  
 $a_0$  — атомная единица длины  
 $AB$  — произведение операторов  
 $B$  — оператор  
 $c$  — индекс остова  
 $c$  — скорость света  
 $C_v$  — точечная группа симметрии  
 $C_v$  — изохорная молярная теплоемкость  
 $C_p$  — изобарная молярная теплоемкость  
 $D$  — коэффициент прохождения потенциального барьера  
 $d$  — порядок группы  
 $d$  — тип электрона  
 $D$  — реакционная вероятность  
 $D$  — энергия диссоциации двухатомной молекулы  
 $D$  — эффективная диэлектрическая проницаемость среды  
 $dV$  — элементарный объем  
 $e$  — элементарный заряд  
 $E$  — энергия  
 $E_A$  — энергия изолированного атома  
 $E_b$  — энергия связывания  
 $E_{cor}$  — энергия электронной корреляции  
 $E_{ct}$  — энергия переноса заряда  
 $E_{disp}$  — энергия дисперсионного взаимодействия  
 $Ee$  — сродство к электрону

$E_e$  — формальная энергия активации в параболической модели переходного состояния

$E_{el}$  — энергия электронная

$E_{es}$  — энергия электростатического взаимодействия

$E_{ex}$  — энергия обменного взаимодействия

$E_i$  — энергия ионизации

$E_i^a$  — адиабатическая энергия ионизации

$E_i^v$  — вертикальная энергия ионизации

$E_N$  — энергия  $N$ -й частицы

$E_n$  — энергия  $n$ -го электронного уровня

$E_0$  — атомная единица энергии

$E_{pol}$  — энергия поляризационного взаимодействия

$E_{rep}$  — энергия отталкивания ядер между собой

$E_{rot}$  — энергия вращательного движения ядер

$E_{tot}$  — энергия полная

$E_{trans}$  — энергия поступательного движения

$E_{vib}$  — энергия колебательного движения ядер

$\mathbf{F}$  — фокиан

$F$  — модуль напряженности электрического поля

$\mathbf{F}$  — вектор напряженности электрического поля

$F$  — сила

$f$  — тип электрона

$f, f(x)$  — функция, функция от аргумента  $x$

$F_{\mu\nu}$  — матричный элемент матрицы Фока

$\mathbf{G}$  — оператор энергии отталкивания электронов

$\mathbf{H}$  — вектор напряженности магнитного поля

$H$  — модуль напряженности магнитного поля

$\hat{\mathbf{H}}$  — оператор

$\mathbf{H}$  — оператор Гамильтона (гамильтониан)

$\mathbf{h}$  — оператор, являющийся малым возмущением оператора  $\mathbf{H}$

$h$  — постоянная Планка

$\mathbf{H}_D$  — гамильтониан Дирака

$\mathbf{H}_{el}$  — электронный гамильтониан

$\mathbf{H}^{HF}$  — гамильтониан метода Хартри — Фока

$\mathbf{I}$  — единичная матрица или оператор

$i$  — мнимая единица

$\mathbf{i}$  — единичный вектор (орт) вдоль оси  $x$

$\mathbf{j} = -\frac{i}{2m} (\Phi^* \nabla \Phi - \Phi \nabla \Phi^*) = \frac{i}{2m} (\Phi \nabla \Phi^* - \Phi^* \nabla \Phi)$  — вектор плотности тока вероятности

$j$  — внутреннее квантовое число

$\mathbf{j}$  — единичный вектор (орт) вдоль оси  $y$

$\mathbf{J}$  — оператор полного момента



$J^2$  — собственные значения оператора квадрата полного момента

$J_{mn}$  — кулоновский интеграл межэлектронного взаимодействия

$J_z$  — собственные значения оператора проекции полного момента

$\mathbf{k}$  — единичный вектор (орт) вдоль оси  $z$

$K_{mn}$  — обменный интеграл межэлектронного взаимодействия

$\mathbf{L}$  — оператор

$l$  — орбитальное квантовое число

$\mathbf{L}^*$  — оператор, комплексно-сопряженный оператору  $\mathbf{L}$

$L: L_1, L_2, \dots$  — собственные значения оператора  $\mathbf{L}$

$L$  — полное орбитальное квантовое число

$L_{mn}$  — матричный элемент оператора  $\mathbf{L}$

$m$  — магнитное квантовое число

$m$  — масса

$m$  — текущий индекс в индексированной функции например  $\phi_m$

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  — собственные значения оператора  $\mathbf{M}_z$

$\mathbf{M}$  — матрица или оператор

$\|M_{mn}\|$  — матрица

$\mathbf{M}^\circ$  — самосопряженная матрица или оператор

$\mathbf{M}^*$  — комплексно-сопряженная матрица или оператор

$\mathbf{M}'$  — транспонированная матрица или оператор

$M_n$  — масса ядра

$m_0$  — масса покоя электрона

$N$  — количество микрочастиц

$n$  — индекс ядра атома

$n$  — текущий индекс в индексированной функции, например  $\phi_n$

$N_A$  — постоянная Авогадро

$N_e$  — количество электронов

$N_n$  — количество атомных ядер

$p$  — вероятность нахождения электрона

$p$  — тип электрона

$p$  — индекс перестановки

$\mathbf{p}$  — оператор вектора импульса

$\mathbf{p}_x$  — оператор проекции импульса

$\mathbf{P}$  — обозначение терма

$\mathbf{P}$  — оператор парной перестановки многих частиц

$\mathbf{P}_+$  — оператор проектирования на электронные состояния

$\mathbf{P}_{km}$  — оператор перестановки частиц  $k$  и  $m$

$P_{nl}(r)$  — радиальная функция распределения

- $P_{nm}$  — вероятность перехода  
 $P_{\mu\nu}$  — матричный элемент матрицы плотности  
 $q$  — заряд, плотность заряда, электронная плотность  
 $\mathbf{Q}$  — вектор момента перехода  
 $Q$  — сумма по состояниям молекулы  
 $Q$  — эффективный заряд атома  
 $q_i$  — внутренняя (естественная) координата  
 $q_{\mu\nu}$  — составляющая момента перехода, определенная на базисных функциях  
 $r$  — расстояние  
 $\mathbf{r}$  — радиус-вектор  
 $R$  — коэффициент отражения от потенциального барьера  
 $R$  — межъядерное расстояние, длина связи  
 $R$  — молекула реагента  
 $R$  — радиальная составляющая волновой функции  
 $R$  — углеводородный радикал (заместитель)  
 $R$  — универсальная газовая постоянная  
 $r^{TS}$  — расстояние смещения атома при достижении переходного состояния в параболической модели переходного состояния  
 $r_e$  — равновесное межъядерное расстояние  
 $r_e$  — расстояние смещения атома в ходе реакции в параболической модели переходного состояния  
 $R_x, R_y, R_z$  — аксиальные векторы  
 $S$  — обозначение термина  
 $\mathbf{S}$  — оператор спина  
 $S$  — поверхность  
 $S$  — суммарный спин электронов  
 $S$  — полный спиновый угловой момент  
 $s$  — спиновая координата микрочастицы  
 $s$  — тип электрона  
 $\mathbf{S}^2$  — оператор квадрата спина  
 $s_i(k)$  —  $i$ -я спиновая функция  $k$ -го электрона  
 $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$  — операторы проекций спина  
 $s_z$  — спиновое квантовое число  
 $S_{\mu\nu}$  — матричный элемент матрицы интегралов перекрывания  
 $\text{Sh}$  — гиперболический синус  
 $T$  — абсолютная температура  
 $t$  — время  
 $\mathbf{T}$  — оператор кинетической энергии  
 $\mathbf{T}$  — тетраэдрическая группа симметрии  
 $U$  — потенциальная энергия  
 $v$  — индекс колебательной формы движения  
 $v$  — валентная орбиталь  
 $v$  — валентность

- $v$  — индекс вертикальной плоскости  
 $v$  — индекс вертикальной энергии  
 $V$  — объем  
 $V$  — оператор энергии притяжения электронов к ядрам молекулярной системы  
 $v$  — скорость частицы  
 $v_c$  — ковалентность  
 $v_e$  — электровалентность  
 $W$  — оператор преобразования симметрии  
 $x, y, z$  — пространственные координаты микрочастицы  
 $Y$  — угловая составляющая волновой функции водородоподобного атома  
 $Z$  — заряд ядра, порядковый номер элемента  
 $\alpha$  — показатель экспоненты функции гауссова типа  
 $\alpha$ -лучи — поток двукратно заряженных катионов гелия  
 $\beta$ -лучи — поток электронов  
 $\gamma$ -лучи — жесткое электромагнитное излучение  
 $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды  
 $\varepsilon$  — модуль напряженности переменного электрического поля  
 $\varepsilon$  — напряженность переменного электрического поля  
 $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума  
 $\zeta$  — показатель экспоненты слэтеровской функции  
 $\Theta$  — двухкомпонентный спинор  
 $\theta$  — полярный угол сферической системы координат  
 $\Theta$  — составляющая волновой функции водородоподобного атома, зависящая от сферической координаты  $\theta$   
 $\lambda$  — длина волны де Бройля  
 $\lambda$  — произвольный вещественный коэффициент  
 $\Lambda$  — характеристический размер области движения частицы  
 $\mu$  — индекс атомной орбитали или базисной функции  
 $\mu$  — приведенная масса  
 $\mu_0$  — бор-электрон, атомная единица дипольного момента  
 $v$  — индекс атомной орбитали или базисной функции  
 $\tau$  — обобщенная координата  
 $\varphi$  — азимутальный угол сферической системы координат  
 $\Phi$  — составляющая волновой функции водородоподобного атома, зависящая от сферической координаты  $\varphi$   
 $\varphi$  — угол, валентный угол  
 $\Phi$  — двухкомпонентный спинор  
 $\phi^{KS}$  — орбиталь Кона — Шэма  
 $\phi_n$  —  $n$ -я орбиталь  
 $\chi$  — пространственно-спиновая координата  
 $\Psi$  — волновая функция  
 $\omega$  — частота

Д — дебай, внесистемная единица измерения дипольного момента

Дж — джоуль, единица энергии в СИ

Кл — кулон, единица количества электричества в СИ

м — метр, единица длины в СИ

с — секунда, единица времени в СИ

Алкильные группы:

Me — метил

Et — этил

Pr — пропил

Bu — бутил

*i*-Bu — изобутил

*s*-Bu — *втор*-бутил

*t*-Bu — *трет*-бутил

## СОКРАЩЕНИЯ

- а.е.** — атомная единица  
**АО** — атомная орбиталь  
**БН** — базисный набор  
**БФ** — базисная функция  
**ИК** — инфракрасный (спектр)  
**КР** — комбинационного рассеяния (спектр)  
**КОС** — кремнийорганические соединения  
**ЛКАО** — линейная комбинация атомных орбиталей  
**ЛО** — локализованная орбиталь  
**ММВ** — межмолекулярное взаимодействие  
**МО** — молекулярная орбиталь  
**ОС** — орбиталь симметрии  
**ППЭ** — поверхность потенциальной энергии  
**РО** — релаксация орбиталей  
**РЭС** — рентгеноэлектронный спектр, рентгеноэлектронная спектроскопия  
**ТЭС** — трансмиссионный электронный спектр, трансмиссионная электронная спектроскопия  
**УФС** — ультрафиолетовый спектр, ультрафиолетовая спектроскопия  
**ФЭС** — фотоэлектронный спектр, фотоэлектронная спектроскопия  
**ХС** — химическая связь  
**ADF** — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов  
**AIM** — *Atoms In Molecules* / анализ заселенностей по Бейдеру — атомы в молекулах  
**AM1** — *Austin model 1* / вторая система параметризации метода MNDO  
**AMBER** — *Assisted Model Building and Energy Refinement* / вариант силового поля метода молекулярной механики  
**aug-cc-pVDZ** — *augmented correlation-consistent* — *pVDZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный двухэкспоненциальный (базисный набор)  
**aug-cc-pVQZ** — *augmented correlation-consistent* — *pVQZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный четырехэкспоненциальный (базисный набор)  
**aug-cc-pVTZ** — *augmented correlation-consistent* — *pVTZ* (basis set) / дополненный корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный (базисный набор)

**BIO+** — вариант силового поля метода молекулярной механики для биологических молекул

**BLYP** — *Becke-Lee-Yang-Parr* / вид обменно-корреляционного функционала в теории функционала плотности

**BSSE** — *Basis-Set Superposition Error* / суперпозиционная ошибка базисного набора

**CC** — *Coupled-Cluster (methods)* / методы теории связанных кластеров

**cc-pVDZ** — *correlation-consistent — pVDZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный двух-экспоненциальный (базисный набор)

**cc-pVQZ** — *correlation-consistent — pVQZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный четырехэкспоненциальный (базисный набор)

**cc-pVTZ** — *correlation-consistent — pVTZ (basis set)* / корреляционно-согласованный поляризованный валентный трех-экспоненциальный (базисный набор)

**CCSD** — *Coupled Cluster method with Single and Double excitations* / методы теории связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями

**CCSD(T)** — *Coupled Cluster method with Single, Double and correction for Triple excitations* / методы теории связанных кластеров с одно-, двукратными возбуждениями и с поправкой на тройные возбуждения

**CCSDT** — *Coupled Cluster method with Single, Double and Triple excitations* / методы теории связанных кластеров с одно-, дву- и трехкратными возбуждениями

**CFF** — *Consistent Force Field* / согласованное силовое поле — вариант силового поля молекулярной механики

**CHARMM** — *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics* / вариант силового поля метода молекулярной механики

**CI** — *Configuration Interaction* / конфигурационное взаимодействие

**CIS** — *Configuration Interaction with Single excitations* / взаимодействие однократно возбужденных конфигураций

**CISD** — *Configuration Interaction with Single and Double excitations* / взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций

**CISD(Q)** — *Configuration Interaction with Single and Double excitations and — Davidson Correction* / взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций с поправкой Дэвидсона

**CISDT** — *Configuration Interaction with Single, Double and Triple excitations* / взаимодействие одно-, двух- и трехкратно возбужденных конфигураций

**CISDTQ** — *Configuration Interaction with Single, Double, Triple and Quadruple excitations* / взаимодействие одно-, двух-, трех- и четырехкратно возбужденных конфигураций

**CMX** — *Connected-Moments Expansion* / разложение связанных моментов

**CNDO** — *Complete Neglect of Differential Overlap* / полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием — начальная аббревиатура многих вариантов одного из полуэмпирических методов

**DC** — *Davidson Correction* / поправка Дэвидсона для учета квадруплетных конфигураций

**DF** — *Dirac* — *Fock* / Метод Дирака — Фока

**DFT** — *Density Functional Theory* / теория функционала плотности

**DQMC** — *Diffusion Quantum Monte-Carlo (method)* / диффузионный квантовый метод Монте-Карло

**DZ** — *Double Zeta (basis set)* / двухэкспоненциальный или расщепленный (базисный набор)

**DZV** — *Double Zeta Valence (basis set)* / валентный двухэкспоненциальный (базисный набор)

**ECP** — *Effective Core Potential* / эффективный потенциал остова

**EFP** — *Effective Fragment Potentials (method)* / метод эффективных фрагментных потенциалов

**EHT** — *Extended Huckel Theory* / расширенный метод Хюккеля

**FCI** — *Full Configuration Interaction* / полное конфигурационное взаимодействие

**GAMESS** — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

**GAUSSIAN** — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

**G2, G3** — *Gaussian-2, 3* / гауссиан — 2, 3-варианты теории *Gaussian-M*, включающей комбинацию квантово-химических методов и подходов для точного расчета энергии молекулярных систем

**Gaussian-M** (*G-1, G-2, G-3*) — комбинированная схема квантово-химических расчетов

**GEA** — *Gradient Expansion Approximation* / градиентное приближение

**GFQMC** — *Green function quantum Monte-Carlo (method)* / квантовый метод Монте-Карло с использованием функций Грина

**GGA** — *General Gradient Approximation* / приближение обобщенных градиентов

**GTF** — *Gaussian-Type Function* / функция гауссова типа

**GTO** — *Gaussian-Type Orbital* / орбиталь гауссова типа

**HF** — *Hartree* — *Fock* / метод Хартри — Фока

**HOMO** — *Highest Occupied Molecular Orbital* / высшая занятая молекулярная орбиталь

**HYPERCHEM** — компьютерная программа для построения, редактирования и расчетов геометрической и электронной структуры молекулярных систем

**INDO** — *Intermediate Neglect of Differential Overlap* / частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

**LCAO** — *Linear Combination of Atomic Orbitals* / линейная комбинация атомных орбиталей

**LDA** — *Local Density Approximation* / приближение локальной плотности

**LPA** — *Löwdin Population Analysis* / анализ заселенностей по Лёвдину

**LUMO** — *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* / НСМО — низшая незанятая молекулярная орбиталь

**MC SCF** — *MultiConfigurational SCF (interaction)* / многоконфигурационное взаимодействие самосогласованного поля

**MINDO** — *Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap* / модифицированное частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием

**MM** — *Molecular Mechanics* / молекулярная механика

**MNDO** — *Modified Neglect of Diatomic Overlap* / модифицированное пренебрежение двухатомным перекрыванием

**MP** — *Model Potentials* / модельный потенциал

**MP** — *Möller — Plesset perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе

**MP<sub>n</sub>** — *Möller — Plesset n-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе *n*-го порядка

**MP<sub>0</sub>** — *Möller — Plesset 0-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 0-го порядка

**MP<sub>1</sub>** — *Möller — Plesset 1-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 1-го порядка

**MP<sub>2</sub>** — *Möller — Plesset 2-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 2-го порядка

**MP<sub>3</sub>** — *Möller — Plesset 3-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 3-го порядка

**MP<sub>4</sub>** — *Möller — Plesset 4-order perturbation theory* / теория возмущений Мёллера — Плессе 4-го порядка

**MPA** — *Mulliken population analysis* / анализ заселенностей по Малликену

**MRCI** — *Multi-Reference Configuration Interaction* / многоссылочный метод конфигурационного взаимодействия

**NBO** — *Natural Bond Order analysis* / анализ заселенностей натуральных порядков связей

**NDDO** — *Neglect of Diatomic Differential Overlap* / пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием

**NPA** — *Natural Population Analysis* / анализ заселенностей натуральных орбиталей

**OPLS** — *Optimized Potentials for Liquid Simulations* / вариант силового поля метода молекулярной механики

**PCM** — *Polarizable Continuum Model* / модель поляризованного континуума

**PM3** — *Parameterization Method 3* / третья система параметризации метода MNDO

**PM3/tm** — *Parameterization Method 3/transition metals* / распространенная на переходные элементы версия метода PM3

**post HF** — *post Hartree — Fock (methods)* / методы учета электронной корреляции, опирающиеся на результаты расчетов методом Хартри — Фока



**PP** — *PseudoPotential* / приближение псевдопотенциала

**PT** — *Perturbation Theory* / теория возмущений

**PRIRODA (ПРИРОДА)** — компьютерная программа для осуществления квантово-химических расчетов

**QCISD** — *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations* / квадратичное взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций

**QCISD(T)** — *Quadratic Configuration Interaction with Single and Double excitations and correction for Triple excitations* / квадратичное взаимодействие одно- и двукратно возбужденных конфигураций с поправкой на тройные возбуждения

**QM/MM** — *Quantum Mechanics / Molecular Mechanics* — гибридный метод, использующий методы квантовой и молекулярной механики

**QMC** — *Quantum Monte Carlo* / квантовые методы Монте-Карло

**QZ** — *Quadruple Zeta (basis set)* / четырехэкспоненциальный (базисный набор)

**RHF** — *Restricted Hartree — Fock* / ограниченный метод Хартри — Фока

**ROHF** — *Restricted Open-Shell Hartree — Fock* / ограниченный метод Хартри — Фока для открытых оболочек

**SCF** — *Self Consistent Field* / самосогласованное поле

**SCRf** — *Self-Consistent Reaction Field* / самосогласованное реакционное поле

**SHM** — *Simple Huckel method* / простой метод Хюккеля

**STF** — *Slater Type Function* / функция слэтеровского типа

**STO** — *Slater Type Orbital* / орбиталь слэтеровского типа

**SV** — *Split-Valence (basis set)* / валентно-расщепленный (базисный набор)

**SVP** — *Split-Valence plus Polarization (basis set)* — валентно-расщепленный с поляризационной функцией (базисный) набор

**SZ** — *Single Zeta (basis set)* / одноэкспоненциальный, или минимальный (базисный набор)

**TS** — *Transition State* / переходное состояние

**TZ** — *Triple Zeta (basis set)* / трехэкспоненциальный расширенный (базисный) набор

**TZDP** — *Triple Zeta plus Double Polarization Zeta (basis set)* / трехэкспоненциальный с двумя поляризационными функциями (базисный) набор

**UFF** — *Universal Force Field* / универсальное силовое поле метода молекулярной механики

**UHF** — *Unrestricted Hartree — Fock* / неограниченный метод Хартри — Фока

**VQMC** — *Variational Quantum Monte-Carlo (method)* / вариационный квантовый метод Монте-Карло

**ZDO** — *Zero Differential Overlap* / нулевое дифференциальное перекрывание

## Предметный указатель

- Аксиальный вектор 154, 380  
Аллил 122  
Аммиак 100, 171, 177, 269, 273, 367, 372  
Анализ заселенностей 246  
— по Бейдеру 251  
— по Киословски 251  
— по Лёвдину 250  
— по Маликену 247  
— натуральных орбиталей 250  
Анализ натуральных порядков связей 251  
Аннулены 125, 130  
Атом 16, 78, 213  
— H 69, 74, 192, 207, 222, 224, 293  
— He 74, 76, 192, 222, 224  
— Li 74, 76, 222, 224  
— Be 46, 51, 74, 76, 218, 222, 224, 226, 227  
— B 46, 69, 74, 76, 218, 222, 224, 226, 227, 293  
— C 74, 76, 222, 224, 293  
— N 74, 76, 222, 224, 293  
— O 74, 76, 222, 224, 294  
— F 74, 76, 222, 224, 294  
— Ne 74, 76, 222, 224  
— Na 74, 76, 222, 224  
— Mg 74, 76, 222, 224  
— Al 74, 76, 222, 224  
— Si 74, 76, 222, 224, 294  
— P 74, 76, 222, 224, 294  
— S 74, 76, 222, 224, 294  
— Cl 74, 76, 222, 224, 294  
— Ar 74, 76, 222, 224  
— K 222, 224  
— Ca 222, 224  
— Sc 222, 224  
— Ti 222, 224  
— V 222, 224  
— Cr 222, 224  
— Mn 222, 224  
— Fe 222, 224  
— Co 222, 224  
— Ni 222, 224  
— Cu 222, 224  
— Zn 222, 224  
— Br 116, 227, 350, 294  
— I 294  
— Xe 207  
— валентность 194, 246, 253, 257  
— изолированный 213, 234, 259, 280, 309  
— ковалентность 121, 130, 254  
— свободная 121, 130, 255, 342  
— стандартная 256  
— объединенный 230  
— полный момент количества движения электронов 212, 216  
— самополяризуемость 342  
— состояние гипервалентное 256  
— состояние субвалентное 256  
— заряд 53, 72, 117, 130, 136, 249, 252, 259, 325  
— — формальный 246  
— — чистый 156  
— — эффективный 156, 183, 202, 258, 340  
— характеристики состояния в молекуле 245  
— электровалентность 258  
— энергетический индекс 260  
Атомная орбиталь 43  
Атомы  
— ионизированные, энергия 226  
— разъединенные 230  
Базисные наборы 57, 65, 83, 100, 139, 321  
— валентно-расщепленные 68, 73, 177

- двухэкспоненциальные 67, 73
- классификация 65
- корреляционно-согласованные 71
- минимальные 65, 73, 100, 105, 177
- несгруппированные 63
- одноэкспоненциальные 67
- расширенные 69, 71, 73, 177
- сгруппированные 63
- трехэкспоненциальные 69
- Базисные функции 57
  - гауссова типа 61
  - неприводимого представления группы симметрии 153
  - слэтеровского типа 60
- Базисный набор
  - группировка 63
  - широта 58, 78, 88, 176, 322
  - гибкость 58, 68, 78, 88, 176, 322
  - полнота 54, 225
  - качество 54
  - контракция 63
  - общая группировка 64
  - ридберговских орбиталей 81
  - сегментная группировка 64
  - спектроскопический 293
  - усеченный 321
- Бензол 119, 127, 130, 156, 172, 199, 291, 333, 373
- Больцмановский фактор распределения 330
- Бутадиен 119, 123
- Валентность атома полная 258**
- Вариационный принцип 83, 95
- Вещества
  - исходные 333, 336, 343, 344
  - конечные 333, 336
- Взаимодействие
  - спин-орбитальное 138, 215
- Выражение
  - Полинга для ионности связи 55
  - Шомакера — Стивенсона 55
- Вырождение 126, 131
- Гамильтониан 13, 15, 16, 20, 31, 40, 85, 89, 94, 146, 261, 325
- Дирака 37
- Дирака — Кулона 38
- Дирака — Кулона — Брейта 38
- Дирака — Кулона — Гонта 38
- нерелятивистский модельный 140
- Хартри — Фока 20
- Гессиан 264, 337, 351
- Группа
  - $C_1$  365
  - $C_{1h}$  369
  - $C_2$  365
  - $C_{2h}$  369
  - $C_{2v}$  366
  - $C_3$  366
  - $C_{3h}$  369, 370
  - $C_{3v}$  367
  - $C_{4v}$  367
  - $C_6$  366
  - $C_{6v}$  367, 368
  - $C_n$  364
  - $C_s$  364
  - $C_{\infty v}$  375
  - $D_2$  370
  - $D_{2d}$  370
  - $D_{2h}$  371
  - $D_{3d}$  371
  - $D_{3h}$  371, 372
  - $D_{4h}$  372
  - $D_{5h}$  372, 373
  - $D_{6h}$  373
  - $D_{\infty h}$  375
  - $O_h$  374
  - $S_2$  368
  - $S_4$  368
  - $S_6$  368, 369
  - $T_d$  374
  - абстрактная 151
  - порядок 159
- Группы
  - точечные 151, 365
- Движение
  - вращательное 10, 311, 314, 319
- Диаграмма
  - корреляционная 233
  - молекулярная 124

— соответствия 233, 234, 236, 239  
— энергетическая 124, 126, 167, 232  
Диборан 253, 371  
Диэлектрическая постоянная 203, 327  
Диэлектрическая проницаемость  
— среды 136  
— растворителя 325  
Дырка  
— Кулона 81, 101  
— Ферми 24, 39

**Заселенность**

— полная или общая 249  
— чистая 248  
— перекрывания 248  
— орбитали 44, 246  
— орбитали 96, 118

**Изолинии 335**

Импульс, сопряженный координате 263

**Инвариантность**

— к гибридизации орбиталей 109  
— ротационная 47, 109

**Индекс(ы)**

— атома, энергетический 260  
— Виберга 253  
— свободы электрона 257  
— реакционной способности 339  
— динамические 343  
— Клопмана 342  
— статические 339

**Интеграл**

— взаимодействия 31, 90  
— кулоновский  
— — межэлектронного отталкивания 21, 221  
— — в простом методе *МО* Хюккеля 118, 130  
— обменный 22, 221  
— остовный 30  
— резонансный 110, 113, 118, 130

**Интенсивность**

— поглощения интегральная 265, 277, 282

— полос  
— — ионизации 306  
— — колебательного спектра 180, 261, 265—272  
— электронного перехода 277  
Интермедиат 332  
Интерпретация  
— кинетики и механизма реакций 344  
— спектров  
— — фотоэлектронных 287, 293, 296, 300—303  
— — электронных 274, 275  
Ионность химической связи 56, 259

**Касповое условие 72**

**Квантовая химия**

— экспериментальные методы 287  
— эмпирические методы 42

**Квантовое число**

— главное 44  
— эффективное 44  
— орбитальное 62  
— орбитальное полное 214  
— проекции орбитального момента на молекулярную ось 230  
— спинное полное 214

**Квантово-химическая программа**

— ADF 186  
— GAMESS 186, 189—192, 228, 244, 273  
— GAUSSIAN 186—189, 228, 244, 273, 286  
— HYPERCHEM 183, 186, 187, 192—206, 228, 244, 245, 273, 286, 318, 350  
— PC GAMESS / FIREFLY 190  
— PRIRODA (ПРИРОДА) 186, 206—211, 228, 245, 273, 319

**Квантово-химические расчеты**

— воспроизводимость 177  
— информативность 176  
— проблемы осуществления 184  
— точность 176—184, 276

**Квантово-химический расчет**

— размерно-согласованный 79, 89, 91

- размерно-экстенсивный 88, 91
- схема и номенклатура 212
- усеченный 329
- Классификация
  - базисных наборов 41
  - квантово-химических методов 41
- Ковалентность
  - атома 121, 130, 253, 254, 256, 258, 260
  - модифицированная 255, 256, 260
  - молекулярная 257, 260
  - молекулярной орбитали 257
  - относительная 256
  - свободная 121, 130, 255, 342
  - стандартная 256
- Комплекс(ы)
  - послереакционный 334, 336, 338, 343, 350, 352
  - предреакционный 334, 335, 343, 350–352
  - донорно-акцепторные 322, 331
  - — классификация 323, 324
- Константа экранирования
  - Слэтера 44
  - Бёрнса 45
- Континуум 325
- Континуумные теории сольватации 324
- Конфигурации
  - распределения электронов 84–93, 101
- Конфигурационное взаимодействие 71, 83, 84, 85
  - квадратичное, *QCI* 87
  - квадратичное, *QCISD(T)* 87
  - количество конфигураций 86, 101, 276
  - минимальное 88
  - возбужденных состояний
  - — одно-, двух-, трех- и четырехкратно, *CISDTQ* 87
  - — одно-, двух- и трехкратно, *CISDT* 87
  - — одно- и двухкратно, *CISD* 71, 87
  - — одно- и двухкратно, *CISD(Q)* 87
  - — однократно, расширенный *XCIS*, 276
  - — однократно, *CIS* 86, 275, 286
  - полное 86
  - трудности использования 88
- Конфигурационное пространство
  - ограниченное 86
- Координата реакции 332, 335
- Координаты
  - внутренние 190, 207, 210, 262, 263, 264, 272, 328, 332, 334, 338, 339
  - декартовы 107, 145, 186, 187, 190, 207, 209, 364
  - естественные 262
  - колебательные 264
  - нормальные 264, 265, 336, 337
  - сфероидальные 229
- Координационное число 253
- Корреляционная
  - таблица 292
- Корреляционные эффекты
  - типы 80
  - значение 78
- Корреляция электронов
  - внутрь-наружу 80
  - динамическая 81
  - кулоновская 25
  - нединамическая 81
  - радиальная 80
  - слева-справа 80
  - статическая 81
  - структурная 81
  - обменная 25
  - угловая 80
- Квантовые методы Монте-Карло 98
- Коррелированные методы 83, 92, 93
- Коэффициент
  - группировки 66
  - контракции 66
  - прохождения 344
  - — Вигнера 345, 350
  - разложения представления 158
  - экстинкции 265
- Коэффициенты
  - динамических свойств связей 347
  - кинематические 263

— Кондона — Шортли 221

**Линейная комбинация**

— атомных орбиталей 29

— базисных функций 29, 30, 67

**Матрица**

— Гессе, гессиана 190, 207, 336, 337, 351

— динамических коэффициентов 264

— единичная 37

— интегралов перекрывания 30, 252, 261

— кинематических коэффициентов 264

— плотности 31, 34, 83, 116, 250—258, 261

— порядков связей 31

— силовых постоянных 337

— спиновой плотности 342

— Фока 30, 31, 93, 113, 116, 306

**Матричный(е) элемент(ы)**

— гамильтониана 19, 85, 106, 109, 116, 117, 293

— гессиана 264, 336

— дипольного перехода 284

— матрицы плотности 31—34, 254

— матрицы спиновой плотности 342

— фокиана 28, 32, 34, 109, 113, 116

Межмолекулярное взаимодействие 70, 79, 286, 319, 324

— расчет 114, 130, 133, 136, 177, 185, 202, 203, 285, 321, 322, 330

— составляющие 319, 320, 326, 329

**Метод(ы)**

— *ab initio* 41, 42, 78, 102, 290

— *CC* 83, 91

— *CCSD* 91, 101

— *CCSD(T)* 92, 101

— *CCSDT* 92

— *CI* 83, 84, 101

— *CIS* 86, 101, 275

— *CISD* 86, 101

— *CISD(Q)* 87, 101

— *CISDT* 87, 101

— *CISDTQ* 87

— *CMX* 83

— *DF* 139

— *DFT* 83, 94, 101, 102, 180—183

— *DQMC* 99

— *ECP* 140

— *FCI* 86

— *GFQMC* 99

— *HF* 29, 42, 72, 79, 80, 102, 177, 243, 273, 299, 307

— *MC SCF* 83, 93, 101

— *MM* 132—137

— *MP* 89

— *MP0* 89

— *MP2* 90, 101, 102, 243, 273

— *MP4* 90, 101

— *MRCI* 93, 101

— *post HF* 83, 101

— *QCISD* 87, 101

— *QCISD(T)* 87, 101

— *QM* 138

— *QM/MM* 137, 138, 329

— *QMC* 98

— *RHF* 32, 260

— *ROHF* 33

— *SCF* 28

— *SCRf* 327

— *UHF* 34

— *VQMC* 99

— *XCIS* 276

—  $X_\alpha$  97

—  $\Delta E_{SCF}$  225

— *PЭC* 287

— *TЭC* 287

— *ФЭC* 287, 290, 291

— вариационный 17

— — Ритца 85

— высокой точности 180

— гибридные 138, 329

— Дирака — Фока 37—40, 139, 143

— интерпретации *PЭC* и *ФЭC* 287

— исследования 175

— квантовый Монте-Карло 98

— — вариационный 99

— — диффузионный 99

— — с функциями Грина 99

- Кона — Шэма 95
  - конфигурационного взаимодействия 84, 101
  - — нескольких исходных конфигураций 93
  - коррелированные 83, 92
  - — односсылочные 92
  - матричного исчисления 154
  - микроволновой спектроскопии 267, 268, 271
  - многоконфигурационного взаимодействия 92
  - многоуровневые 102
  - молекулярной механики 43, 132—137
  - молекулярных орбиталей 29, 30, 168
  - Монте-Карло 97, 329
  - неопределенных множителей Лагранжа 27
  - неэмпирические 41, 42, 61, 100, 139
  - поверхностей потенциальных энергий 332
  - поиска нормального колебания с мнимой частотой 337, 350
  - полуэмпирические 42, 43, 100, 104, 130, 139
  - — *AM1* 114, 129, 182, 260
  - — *CNDO* 109—111, 129, 252, 258, 290, 297, 299, 302—305
  - — *EHT* 116, 129, 290
  - — *INDO* 112, 129, 255, 290, 299
  - — *MINDO* 112, 129
  - — *MNDO* 112, 129, 182
  - — *MNDO/d* 182, 183
  - — *PM3* 115, 129, 130, 182, 243, 244, 260, 285, 307, 331
  - — *PM3/tm* 115, 129
  - — *PM5* 115
  - — *PM6* 116, 129
  - — *SHM* 117, 130, 131
  - — нулевого дифференциального перекрывания 42, 47, 106
  - — параметризация 57
  - — Хюккеля
    - — — простой 56, 117—129, 293
    - — — расширенный 116, 117
    - прямой *SCF* 277
    - реакционного поля 325
    - рентгеновской спектроскопии 45
    - самосогласованного поля 17, 28
    - самосогласованного реакционного поля 327
    - силового поля 132
    - синхронного транзита 338, 351
    - спектроскопические 268
    - теории возмущений Мёллера — Плессе 89
    - теории связанных кластеров 91
    - теории симметрии 293
    - трансмиссионной электронной спектроскопии 287
    - уравнивания 321
    - учета релаксации орбиталей 55—57, 68, 69
    - учета электронной корреляции 82—93
    - функционала плотности 42, 57, 94—98, 237, 238, 342
    - Хартри — Фока 17, 20, 22, 25, 28, 70, 71, 77, 79, 83, 92, 143, 180, 237, 238, 342
    - — неограниченный 33—35, 40
    - — ограниченный 32, 33, 40
    - Хартри — Фока — Роотхана 29, 34, 57, 221—227
    - электронной дифракции 271
    - электронографический 266, 267
    - эмпирические 42, 43, 55, 100, 132
    - эффективных фрагментов 328
- Механика
- молекулярная 132—138, 183, 193, 201, 205, 206, 322
- Микросостояния 218—221
- Множитель
- корректирующий 178, 180, 182, 183, 272, 311
  - масштабный 203
  - нормирующий 44, 60, 61, 160, 162
  - постоянный 144
  - момента перехода

- радиальный 278
- угловой 279
- экспоненциальный 91
- Модель
  - экранирования, электропроводящая 327
  - поляризационного континуума 327
  - расчетно-экспериментальная 306
  - растворителя 203, 285, 324–331
  - самосогласованная, поляризационной среды с учетом изоплотности 327
  - статической поверхности изоплотности 327
- Молекулы и ионы
  - $(C_2H_5)_2O$  331
  - $(C_2H_5)_2S$  331
  - $(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3$  308
  - $(CH_3)_2CH_2$  346, 350
  - $(CH_3)_2CH_2ClSiOSiCH_2Cl(CH_3)_2$  308
  - $(CH_3)_2ClSiOSiCl(CH_3)_3$  308
  - $(CH_3)_2S$  331
  - $(CH_3)_3CH$  346, 350
  - $(CH_3)_3SiO(Si(CH_3)_2O)_nSi(CH_3)_3$  308
  - $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$  308
  - $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  308
  - $(HMe_2SiO)_2SiMe_2$  301
  - $(Me_3SiO)_2SiMe_2$  301
  - $(Me_3SiO)_2SiMePh$  301
  - $(Me_3SiO)_2SiMeVi$  301
  - $(Me_3SiOSiMe_2)_2O$  301
  - $(t-Bu)_2S$  285
  - $(CH_3)_3SiOSiH_3$  308
  - $[(CH_3)_2SiO]_2$  308
  - $[(CH_3)_2SiO]_3$  308
  - $[(CH_3)_2SiO]_4$  308
  - $[(CH_3)_2SiO]_n$  308
  - $[F_2SiO]_2$  308
  - $Al(C_2H_5)_3$  331
  - $Al(CH_3)_3$  331
  - $Al_2$  242, 243
  - $Al_2^+$  243
  - $AlBr_3$  331
  - $AlCl_3$  331
  - $AlF_3$  331
  - $AlH_3$  261
  - $AlI_3$  331
  - $AlO$  242
  - $ArH$  324
  - $B_2$  234, 242, 243
  - $B_2^+$  243
  - $B_2H_6$  или  $H_2BH_2BH_2$  253
  - $Be_2$  234, 236, 241, 243
  - $Be_2^+$  243
  - $BeCl_2$  315
  - $BeH$  241
  - $BeH_2$  261
  - $BeO$  241, 318
  - $BF_3$  331
  - $BH$  242
  - $BH(CH_3)_2$  331
  - $BH_3$  261, 331
  - $BO$  242
  - $Br_2$  323
  - $BuSBu$  285
  - $BX_3$  324
  - $C(CH_3)_4$  308
  - $C_2$  242, 243
  - $C_2^-$  242
  - $C_2^+$  242, 243
  - $C_2H_2$  291, 308, 318
  - $C_2H_4$  266, 308
  - $C_2H_4O$  291
  - $C_2H_6$  291, 308, 346, 350
  - $C_3H_6$  291, 308
  - $C_6H_6$  291, 308
  - $Ca_2$  241
  - $CaO$  261
  - $CF_4$  318
  - $CH$  242
  - $CH^-$  242
  - $CH^+$  242
  - $CH_3$  350
  - $CH_3Cl$  291
  - $CH_3F$  267
  - $CH_3OCH_3$  308
  - $CH_3OH$  269
  - $CH_3OSiH_3$  308
  - $CH_3SiH_3$  271



- $\text{CH}_4$  265, 290, 308, 346, 350
- $\text{CHCl}_3$  267, 308
- $\text{Cl}_2$  243
- $\text{Cl}_2^-$  243
- $\text{ClO}$  243
- $\text{CN}$  242
- $\text{CO}$  242, 243, 261, 290, 308, 318
- $\text{CO}^+$  242
- $\text{CO}_2$  318
- $\text{Cu}_2$  242
- $\text{Cu}_2\text{O}$  258
- $\text{CuH}$  242
- $\text{CuO}$  242, 258
- $\text{EtSEt}$  285
- $\text{F}_2$  242, 243, 318
- $\text{F}_2^+$  243
- $\text{F}_3\text{SiOSiF}_3$  308
- $\text{FO}$  243
- $\text{GaBr}_3$  331
- $\text{GaCl}_3$  331
- $\text{H}_2$  79, 234, 236, 241, 290
- $\text{H}_2^+$  229, 230, 241
- $\text{H}_2\text{CO}$  318
- $\text{H}_2\text{O}$  179, 261, 290, 305, 308, 318
- $\text{H}_2\text{O}_2$  268, 318
- $\text{H}_2\text{S}$  100, 261, 290, 308
- $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  297, 305, 308
- $\text{HCl}$  261, 318
- $\text{HCN}$  318
- $\text{He}_2$  234
- $\text{HF}$  242, 261, 290, 308, 318
- $\text{I}_2$  323, 324, 331
- $\text{ICl}$  323
- $\text{KCuO}_2$  258
- $\text{Li}_2$  234, 241, 243, 261
- $\text{Li}_2^+$  243
- $\text{LiF}$  79, 318
- $\text{LiH}$  241, 318
- $\text{LiO}$  241
- $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OSiMe}_2)_n\text{OSiMe}$  304
- $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  305
- $\text{MeCOMe}$  291
- $\text{MeNH}_2$  291, 308
- $\text{MeOMe}$  305, 308
- $\text{MeOSiH}_3$  305
- $\text{MeS}(i\text{-Bu})$  285
- $\text{MeSBu}$  285
- $\text{MeSEt}$  285
- $\text{MeSMe}$  285, 291, 308
- $\text{MeSPr}$  285
- $\text{Mg}_2$  241, 243
- $\text{Mg}_2^+$  243
- $\text{MgH}$  241
- $\text{MgO}$  242, 261
- $\text{N}_2$  79, 234, 242, 243, 290, 308
- $\text{N}_2^+$  243
- $\text{N}_2\text{H}_4$  271
- $\text{Na}_2$  241
- $\text{NaH}$  241, 261
- $\text{NaO}$  241
- $\text{NH}$  242
- $\text{NH}_3$  261, 269, 290, 308, 318
- $\text{NO}$  243
- $\text{O}_2$  234, 242, 243
- $\text{O}_2^+$  243
- $\text{O}_3$  268
- $\text{OH}$  242
- $\text{P}_2$  243
- $\text{P}_2^+$  243
- $\text{PH}_3$  261
- $\text{PN}$  243
- $\text{PrSPr}$  285
- $\text{R}_2\text{O}$  323, 324
- $\text{R}_2\text{S}$  281, 323
- $\text{R}_3\text{N}$  323
- $\text{RSR}'$  282
- $\text{RX}$  324
- $\text{S}_2$  243
- $\text{S}_2^+$  243
- $\text{ScO}$  242
- $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  308
- $\text{Si}_2$  242, 243
- $\text{Si}_2^+$  243
- $\text{SiH}$  242
- $\text{SiH}^-$  242
- $\text{SiH}^+$  242
- $\text{SiH}_4$  261, 318
- $\text{SiO}$  242, 243
- $\text{SiO}^+$  242
- $\text{SO}$  261
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  258
- азот 79, 101, 234, 237, 238, 249,

250, 293  
— аммиак 100, 171, 177, 269, 273,  
367, 372  
— ацетилен 291  
— ацетон 283, 291  
— бензол 119, 127, 128, 130, 131, 156,  
172, 199, 291, 308, 333, 368, 373  
— водород 14, 16, 38, 60, 64, 66, 70,  
74–76, 81, 82, 102, 115, 124, 130, 142,  
146, 157, 166, 167, 171, 194, 195, 198,  
199, 201, 209, 212, 229, 230, 233, 249,  
251, 253, 268, 298, 299, 300, 333, 344,  
345, 346, 349, 365  
— гексаметилдисилоксан 300, 301  
— гексаметилциклотрисилоксан 302  
— гексаэтилдисилоксан 300  
— гидразин 271, 273  
— ди-трет-бутилсульфид 280, 281  
— диалкилсульфид 280–284  
— диборан 253, 371  
— диметилсульфид 280  
— дисилоксан 296–299, 305  
— диэтилсульфид 280  
— метан 265, 266, 273, 315, 346  
— метанол 265, 269, 270, 273  
— метиламин 291  
— метилсилан 271, 272  
— озон 255, 268, 269, 273  
— октаметилциклотетрасилоксан  
303  
— перметилполисилоксан 304  
— пероксид водорода 150, 265, 268,  
273  
— симдихлортетраметилдисилоксан  
300  
— фторметан 267  
— хлорметан 171, 196, 291, 367  
— хлороформ 267  
— этан 135, 150, 177, 179, 195, 196,  
197, 199, 201, 205, 291, 346, 371  
— этеноксид 291  
— этилен 119, 121, 122, 124, 125, 171,  
266, 273, 370, 371  
Молекулы  
— гетероядерные 74, 238, 239, 240,  
259, 314, 315, 375

— гомоядерные 74, 148, 230–240,  
314, 315, 374, 375  
Момент  
— дипольный 43, 72, 87, 92, 111, 115,  
133, 136, 176, 178, 180, 182, 183, 190,  
246, 251, 259, 265, 306, 326, 327  
— инерции 314, 315  
— квадрупольный 190  
— мультипольный 327  
— октапольный 190  
— перехода 277–279  
Момент количества движения (им-  
пульса)  
— орбитальный (угловой) электрона  
78, 81, 142  
— полный 213, 215, 216  
— — спиновый 214, 217, 220  
— — орбитальный 54, 214, 217  
— проекция 230, 235, 240

Номенклатура квантово-химическо-  
го расчета 212

Номенклатура Шенфлиса 151

Обеспеченность электрона функци-  
ями 72–76

Оболочки 64

— сольватные 185, 328, 330

— функций 64, 66

Объем элементарный 48

Окно программы HYPERCHEM 193

— иконки работы с файлом 193

— иконки редактирования 193

— — вращения 200

— — выделения 196, 197

— — перемещения 200

— — поворота 201

— — размерности 196

— — рисования 194

— рабочее пространство 193

— строка имени 193

— строка меню 193

Оператор

— Гамильтона 12, 13, 16, 18

— интегральный 27

— квантово-химических программ

- 188—192, 210, 211  
— кинетической энергии 94, 140  
— кластерный 91  
— линейного преобразования 262  
— потенциальной энергии 94, 110  
— проектирования 35  
— проектор 160  
— эффективного заряда ядра 50  
Операции симметрии 146, 147, 171, 365  
— вращение вокруг оси 147, 148  
— единичная 149  
— отражения в плоскости 149  
— зеркально-поворотное преобразование 149, 150  
— инверсия 150, 233, 238  
Орбиталь(и) 17, 20, 43, 65—69, 73, 86, 105  
— «замороженная» 36, 58, 329  
— *d*-типа 111, 144, 182, 223, 305  
— *f*-типа 144  
— *n*-типа 295  
— *p*-типа 144  
— *s*-типа 144, 223  
—  $\pi$ -типа 230, 323  
—  $\sigma$ -типа 230, 295, 323  
— атома водорода 50, 60  
— атомная 29, 43, 60—64, 100, 231, 232  
— виртуальная 84, 274, 276  
— гауссова типа 62  
— гетероядерных двухатомных молекул 238—240  
— гибридизация 59, 109  
— гомоядерных двухатомных молекул 231—238  
— граничная 341  
— занятая (заселенная, заполненная) 188, 84, 90, 274, 286, 323, 339  
— заселенность 246, 248, 250  
— ковалентность 254, 257, 342  
— Кона — Шэма 94, 96  
— локализованная 288, 293, 296, 329  
— модификация 58, 59, 100  
— молекулярная 29, 32, 231, 232, 287  
— натуральная 250  
— объединенного атома 233  
— поляризация 59  
— поляризация валентная 59  
— поляризация кулоновская 59  
— разрыхляющая (анти-, несвязывающая) 82, 349  
— релаксация 53—57, 59, 60, 69, 100, 111, 225, 307, 322, 330  
— реорганизации 307  
— ридберговская 81, 283  
— свободная (незанятая, вакантная) 36, 90, 275, 286, 323, 333, 339, 340  
— связывающая 82, 349  
— симметрии 154, 164, 171, 172, 233, 284, 294, 296, 298, 302  
— слэтеровского типа 43, 100  
— Хартри — Фока 27, 28, 50, 60, 93  
— экранирующая 44  
Орбитальная энергия 25, 26, 35, 36, 40, 89, 96, 97, 125, 223, 224, 231—240, 243, 288, 289  
Орбитальный показатель экспоненты 44, 58  
Ортогонализация по Шмидту 163  
Осциллятор  
— сила 277  
Переход(ы)  
— конформационный 178, 308  
— электронный 273, 306  
— —  $n \rightarrow \pi^*$  183, 274  
— —  $\pi \rightarrow \pi^*$  274  
— —  $\sigma \rightarrow \pi^*$  183  
— — в диалкилсульфидах 280—285  
— — вероятность 190  
— — запрещенный 170  
— — интенсивность 277  
— — правила отбора 170, 172  
— — разрешенный 170  
— — синглет-синглетный 274, 275  
— — синглет-триплетный 274, 275  
Переходное состояние 16, 191, 210, 332—336  
— количество частот 338  
— параболическая модель 345—349  
— поиск 337, 338, 350—352  
— раннее 339

- энергия 332–336, 338
- Плотность
- вероятности 67, 68
- заряда 246
- неспаренного электрона 342
- спиновая 114, 190, 208, 342
- электронная 45–50, 53, 54, 72, 94–97, 120, 121, 130, 180, 188, 190, 206, 246, 247, 249, 251–253, 305, 327, 341
- — граничной орбитали 340, 341
- Поверхность
- потенциальной энергии 12, 15, 16, 104, 111, 133, 264, 309, 332–491
- узловая 124, 166, 190, 231
- Подход бимолекулярный 322
- Показатель экспоненты орбитальный 44, 46, 47, 54, 57, 58, 61, 63, 64, 66, 70, 71, 72, 109, 113, 237
- Полиены циклические 125, 126
- Полином
- Лежандра 326
- Полярность химической связи 252, 259
- Поправка(и)
- Дэвидсона 87
- релятивистская 143
- по теории возмущений
- — к энергии 90
- Порядок
- группы 159
- оси симметрии 148
- связи 32, 120, 121, 124, 130, 183, 246, 251–253, 328
- седловой точки 338
- Постоянная
- Авогадро 317, 347
- Больцмана 314
- диэлектрическая 136, 203, 327
- силовая 178, 180, 264, 337, 347, 348
- стерическая 283
- универсальная газовая 313, 347
- тонкой структуры 37
- Потенциал модельный 140
- Правила(o)
- Бёрнса 44, 45, 46, 51, 100
- Вигнера — Неймана 233, 238
- Ключковского 223
- пересечения профилей энергии 343
- отбора 170, 172
- Слэтера 44, 45, 100
- сумм 221
- Хунда 25, 48, 100, 217, 220
- Хюккеля ( $4n + 2$ ) 127, 128
- Представление
- точечной группы симметрии 151
- неприводимое 153–155, 296, 298, 365
- приводимое 158, 296
- полносимметричное 168
- прямое произведение характеров 168–170
- Преобразование(я)
- координат 145, 152, 253, 254
- базисных орбиталей 158, 159, 171
- тождественное 146
- точечные 146
- зеркально-поворотное 149, 150
- Приближение, см. также Метод(ы)
- «замороженных» МО 36
- МО LCAO 29, 30, 34, 40, 42
- MP, MP2, MP3, MP4, MP6 89–91, 181
- адиабатическое 10, 17
- Борна — Оппенгеймера 15, 132, 335
- — грубое 15, 41
- валентное 86, 105, 140
- виртуальных орбиталей 274
- гармонического осциллятора 263
- градиентное 98
- конфигурационного взаимодействия 275, 286
- локальной плотности 97
- Малликена 111
- модельного потенциала 140
- не взаимодействующих электронов 95
- нулевого дифференциального перекрывания 47, 106, 130
- обобщенных градиентов 98

- одноэлектронное 77
- орбитальное 26
- псевдопотенциала 140
- Хартри 20, 39
- Хартри — Фока 17
- эффективного потенциала остова 140
- Прикладная квантовая химия 173, 175, 184, 213, 354
- Примитивные функции 62
- Принцип
  - максимальной валентности 257
  - минимума энергии 233
  - Паули 25
- Продукты реакции 334
- Проектирование на электронные состояния 38
- Произведение
  - прямое 168
- Промотирование электронов 234
- Путь химической реакции 206, 332
  
- Разделение электронного и ядерного движений 14
- Размер
  - базисного набора 58
  - орбитали 68, 120
- Растворитель, учет влияния 190, 203, 285
  - гибридный метод 329
  - метод эффективных фрагментов 328
  - неявный учет молекул 328
  - супермолекулярный подход 322, 331
  - явный учет молекул 329
- Растворителя модели
  - виртуального заряда 325
  - изоплотности 327
  - континуумные 324, 328
  - Онзагера 327
  - поляризационного континуума 327
  - реакционного поля 325
  - — самосогласованного 327
  - сольватная Клопмана 325
  - статической поверхности 327
  - экранирования электропроводящая 327
- Расчет
  - размерно-несогласованный 79, 87, 88, 91, 185
  - размерно-неэкстенсивный 88, 91
  - размерно-согласованный 79, 87, 89, 91
  - размерно-экстенсивный 91
- Реагенты в реакции 333—335
- Реакции
  - анизодесмические 178, 179
  - гомодесмические 178, 179
  - изодесмические 178, 179
  - неадиабатические 334
  - радикального отрыва водорода 345, 346, 348
  - электрофильного замещения 333
- Реакционная вероятность 344
- Реакционная способность 121, 255, 256, 332—352
- Релаксация орбиталей 53—57, 59, 67, 68, 100, 111, 129, 225, 227, 288
  - эмпирическая модель 56
- Релятивизм
  - учет 139
- Релятивистские эффекты 139, 142
  - не прямые 144
  - прямые 144
- Реорганизация электронов (орбиталей) 288, 289, 307
- Ряд
  - Тейлора 98, 134, 263
- Самосогласование
  - зарядов 55, 246, 328
  - процедура 31, 40, 116, 277, 327, 328
- Связь электронов в атоме
  - $j$ - $j$ -связь 216
  - $LS$  Рассела — Саундерса 215
  - нормальная 216
- Сила осциллятора 277
- Силовое поле 133
- Силовые постоянные 178, 180, 264, 337, 347, 348
- Симметрия 145

Система

— с закрытой оболочкой 25, 26, 30, 31, 35, 40, 46, 51, 81, 84, 168, 190, 214, 218, 223, 243, 252, 254, 274, 276

— с открытой оболочкой 32, 34, 47, 112, 256, 276

Система координат, см. Координаты

— валентно-силовая 264

Согласованность размерная 185

Соединения

— гипервалентные 183

— диалкилсульфиды 280

— кремнийорганические 292

— металлоорганические 323

— неорганические 181, 182, 183

— органические 182, 183, 250, 252, 291

— элементоорганические 181

Сольватон 325

Состояние

— атома или иона 213—229

— основное 78, 80, 84, 88, 91, 92, 93, 94, 126, 168, 237, 241, 242

— возбужденное 88, 169—171, 78, 84, 88, 92, 93, 169, 172, 241, 242

— объединенного атома 230, 233, 234

— разьединенных атомов 230

Состояния молекул

— вращательные 10—12

— колебательные 10—12, 103

— многократно возбужденные 84

— позитронные 38

— электронные 10—12, 38

Спектроскопия

— в ближней ультрафиолетовой области 10

— в видимой области 10

— инфракрасная 10

— микроволновая 10

— рентгеновская 45

— рентгеноэлектронная 286, 287

— трансмиссионная электронная 287

— фотоэлектронная 286, 287

Спектры

— вращательные 12

— колебательно-вращательные 12

— колебательные 178, 180, 206, 210, 261—273, 315, 317, 318, 337, 338, 351, 352

— рентгеноэлектронные 286, 287

— инфракрасные 187, 190

— комбинационного рассеяния 187

— фотоэлектронные 36, 57, 111, 286, 287, 289—308

— электронно-колебательно-вращательные 11

— электронные поглощения 86, 170, 180, 182, 273—286, 317

— электронные трансмиссионные 286

— ядерного магнитного резонанса 90, 180, 182, 188

Спиновая примесь 35

Спино́р 38, 139

— двухкомпонентный 39

Спин-орбиталь 17

Сродство к электрону 36, 40, 43, 70, 71, 78, 102, 110, 114, 181, 188, 225, 227, 243, 288, 348

Стандартная сумма по состояниям 314

— вращательного движения 314, 315

— колебательного движения 315

— поступательного движения 314

— электронным 315

— ядерных спинов молекулы 316

Суперпозиционная ошибка 321, 322, 330

Теорема

— Бриллюэна 85

— вириала 14

— Купманса 35, 36, 40

— Хоэнберга — Кона 94

Теоремы

— парности 125

Теория

— Gaussian-M 102

— возмущений

— — Мёллера — Плессе (MP) 89

— групп 154

— переходного состояния 332

— связанных кластеров 91  
— симметрии 145  
— сольватации континуумные 324  
— функционала электронной плотности 94  
— химического строения 79  
Тепловой эффект 178, 179  
Теплоемкость 313  
— изобарная 316  
— изохорная 316  
Термодинамика статистическая 313  
Термодинамические  
— свойства 309  
— функции состояния 313–319  
Терм(ы) 15  
— атомов 216  
— — энергия 217–227  
— двухатомных молекул 235, 241  
— — классификация 235–241  
Точка  
— седловая 190, 210, 332, 336, 338  
— стационарная 72, 332–334, 336  
Туннельный эффект 344  
— константа скорости 345  
— коэффициент Вигнера 345  
  
**Уравнение**  
— диффузии Фика 99  
Уровень виртуальный 32  
Уровень расчета 180  
— геометрических параметров 212  
— энергии 212  
Условие  
— стационарности  
— — точек *ППЭ* 336  
Усредненное кулоновское поле 20  
  
**Фокиан** 27  
**Формула**  
— Вольфсберга — Гельмгольца 117  
— Кирквуда 326  
— Джинса 136  
Фотоионизация 301  
Функция(и)  
— антисимметричные 147  
— базисная 29, 30, 55, 57–65, 69–71

— гауссовы 58, 61–63  
— — общая группировка 64  
— — сегментная группировка 64  
— диффузные 70  
— первичная 62  
— поляризационные 69, 70  
— примитивная 62  
— простейшая 62  
— симметричные 147  
— слэтеровская 60, 61  
Функционал(ы) 94  
— градиентные 98  
— кинетической энергии 95  
— локальные 97  
— нелокальные 98  
— обменно-корреляционной энергии 95  
— потенциальной энергии 95  
— электронной энергии 95  
— энергии в методе Хартри — Фока 27

**Характер(ы)**  
— представления  
— — неприводимого 154–160, 168–171, 298, 364–375  
— — приводимого 158, 171  
Характеристичность полос 293  
Хартри-фоковский предел 78  
Химическая точность 102, 179

**Центральное поле** 38, 142, 146

**Число конфигураций** 86, 101  
— минимальное 88  
— сокращение 86

**Шум информационный** 105

Экранирование электронов 47–53  
Электровалентность 258  
Электрон(ы)  
— внутренние 68, 139, 140, 287  
— валентные 68–71, 103, 105, 115, 139–141, 144  
— типы связи 213–216

Электроотрицательность 43, 55, 56, 137, 305, 308, 342, 349  
Энергетические уровни  
— двухатомных гетероядерных молекул элементов второго периода 240  
— двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода 236  
— иона  $\text{H}_2^+$  230  
— электронной конфигурации  $np_2$  220  
Энергия  
— активации 114, 115, 132, 179, 335, 338, 339, 344–350  
— внутренняя 310, 311, 316, 318, 319  
— возбужденных состояний 274, 311, 315  
— вращательная 10  
— Гиббса 309, 310, 316, 318  
— диссоциации 79, 181, 241, 311  
— кванта 11  
— кинетическая 16, 95  
— колебаний 10  
— комплексообразования 115, 285, 330, 350  
— напряжения 133, 205  
— обменная 23  
— обменно-корреляционная 95, 97, 181  
— общая 11  
— орбитальная 25, 40  
— отталкивания ядер 10  
— поступательного движения 10  
— потенциальная 16, 95  
— полная 11, 16, 42  
— реорганизации молекулы 288, 289,

307  
— связывания 79, 92, 124–126, 130, 143, 181, 205, 245, 310, 311, 313, 331  
— электронная 10, 12, 17, 95, 97  
— ионизации 35, 36, 56, 78, 96, 102, 110, 113, 116, 118, 166, 178, 181, 183, 225, 243, 280, 284, 288, 289, 292, 293, 294, 301, 305, 306, 307, 341  
— фотоионизации 289, 290, 292, 305  
— — адиабатическая 289, 290  
— — вертикальная 289, 290  
— — таблица интервалов 292  
— микросостояния 221  
Энтальпия 187, 244, 245, 310  
— образования 103, 111, 112, 114, 115, 132, 133, 182, 183, 313  
— расчет 317–319  
Энтропия 316, 317–319  
Эффективные потенциалы 139  
Эффективный заряд  
— атома 53, 56, 58, 130, 136, 137, 187, 202, 246, 249, 261, 325, 328, 340  
— реакционного центра 341  
— ядра орбитали 44, 46, 100, 144  
— — по Бёрнсу 45, 46, 51, 52  
— — по Гомбашу и Зонди 51, 52  
— — по Слэтеру 44  
— — по физической модели экранирования 47–53  
— — по Фитцпатрику и Мёрфи 46, 51, 52

## Ящик

— черный 185