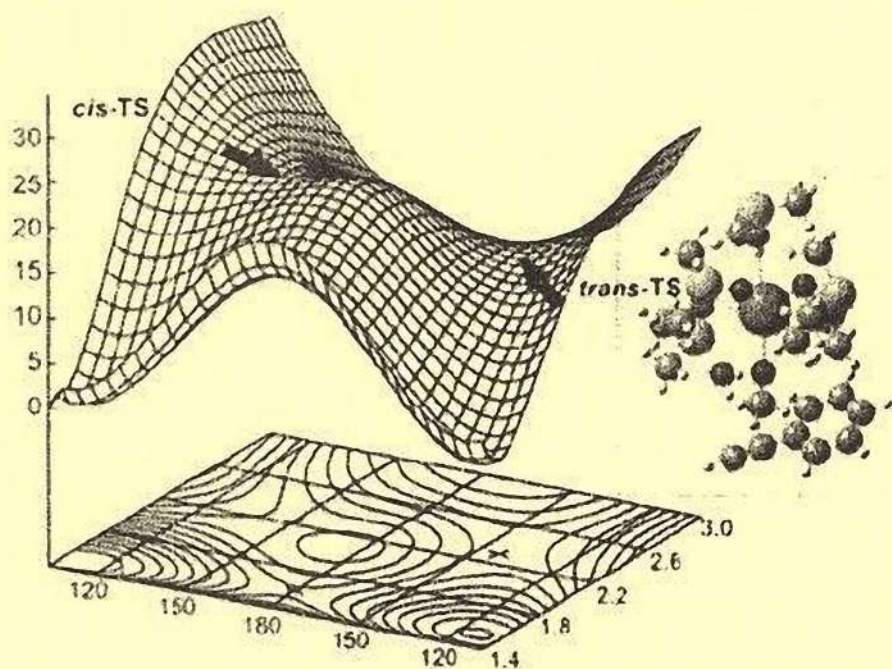




А. Г. Сафиулина, Р. Г. Тагашева

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие



2018

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»

А. Г. Сафиулина, Р. Г. Тагашева

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Учебное пособие

Казань  
Издательство КНИТУ  
2018

УДК 661.7.001.5(075)

ББК 35.50я7

С21

*Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Казанского национального исследовательского технологического университета*

*Рецензенты:*

*канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Р. З. Мусин*

*канд. техн. наук, доц. Г. Ш. Зиганишин*

**Сафиулина А. Г.**

**С21** Теоретические методы исследования продуктов органического синтеза : учебное пособие / А. Г. Сафиулина, Р. Г. Тагашева; Мин-обнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2018. – 88 с.

ISBN 978-5-7882-2406-0

Представлен обзор современных теоретических методов исследования и применяемых в настоящее время пакетов прикладных программ для выполнения квантовохимических расчетов и визуализации результатов моделирования и оптимизации.

Предназначено для магистров очной формы обучения по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология», изучающих дисциплину «Теоретические и экспериментальные методы исследования в химии».

Подготовлено на кафедре «Технология основного органического и нефтехимического синтеза».

**УДК 661.7.001.5(075)**

**ББК 35.50я7**

ISBN 978-5-7882-2406-0

© Сафиулина А. Г., Тагашева Р. Г., 2018

© Казанский национальный исследовательский  
технологический университет, 2018

## ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии представлен обзор современных теоретических методов исследования молекулярной структуры, физико-химических свойств соединений и их реакционной способности.

Теоретическими методами можно моделировать не только стабильные молекулы, но и короткоживущие, нестабильные промежуточные продукты, и даже переходные состояния. Такие расчеты дают информацию, которую сложно получить с помощью экспериментов и наблюдений. Таким образом, компьютерную теоретическую химию можно рассматривать в качестве важнейшего приложения к экспериментальным исследованиям.

Существует множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур. Они разделяются на четыре класса: методы *ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические и эмпирические методы. Методы *ab initio* — это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Эти методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции. При описании электронной подсистемы метод функционала плотности заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Полуэмпирические методы, также относящиеся к методам квантовой химии, учитывают параметры, взятые из эксперимента. Эмпирические методы расчета полной энергии структуры основаны на уравнениях классической механики и включают большое количество экспериментальных параметров. К таким методам относится, например, методы молекулярного моделирования [1].

Согласно другой классификации, вычислительные методы делятся на две категории. В первом случае строится механическая модель атомно-молекулярной системы. Атомы и молекулы относят к объектам классической физики, их движение и взаимодействия рассчитывают по законам классической, а не квантовой физики. Отсюда следует ограничение — мы не можем учесть химические взаимодействия, реакции в исследуемой системе. Взаимодействия в системе описывают с помощью искусственно созданного силового поля — набора атомно-атомных потенциалов. Благодаря таким упрощениям становится возможным проведение расчетов сложной атомно-молекулярной системы

на общедоступных компьютерах. Можно выделить три метода, основанные на классической модели: молекулярная механика (ММ), целью которой является нахождение минимумов энергии исследуемой системы; молекулярная динамика (МД), где эволюция системы рассчитывается по законам Ньютона; Монте-Карло (МК) – метод статистического моделирования, позволяющий с помощью датчика случайных чисел генерировать молекулярные конфигурации с заданным статистическим распределением, соответствующим термодинамическому ансамблю.

Вторая группа вычислительных методов базируется на квантовой теории. Здесь атомно-молекулярная система рассматривается как совокупность ядер электронов, чье положение и временная эволюция рассчитываются путем решения уравнения Шредингера в той или иной аппроксимации [2].

# 1. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

## 1.1. Молекулярная механика

Методы молекулярной механики и динамики основаны на приближении Борна – Оппенгеймера, согласно которому потенциальную энергию системы можно записать как функцию координат атомных ядер. Приближение справедливо в том случае, если характерные времена изменения состояния электронов и ядер существенно различаются. В молекуле выделяют центры взаимодействия, как правило, это ядра атомов или ядра тяжелых атомов. Так, часто центр взаимодействия групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  помещают на ядро атома углерода, а атомы водорода учитывают при построении силового поля этих структурных групп. Параметры потенциала межцентровых взаимодействий задаются специальным образом. Здесь важен тип атома, его состояние, положение в молекуле. Таким образом, взаимодействие, например, атома углерода, может описываться разными потенциалами в зависимости от его валентного состояния, соседних атомов. Центр взаимодействия не обязательно помещать на атом молекулы. Это может быть специально выбранная точка или точки вблизи атомов. Наиболее характерный пример – вода, для описания взаимодействий молекул которой было предложено несколько сотен потенциалов. В некоторых случаях заряды, которые служат центрами электростатических взаимодействий, помещают на значительном удалении от атомов О и Н.

Базовый принцип метода молекулярной механики – представление молекулы в виде набора атомов, взаимодействующих посредством силового поля. Упрощенно говоря, атомы представляют шариками, а химические связи – пружинами, геометрию молекулы определяют угловые и торсионные составляющие силового поля. Как правило, используют гармоническое приближение – энергия связи возрастает пропорционально квадрату величины растяжения связи. Экспериментальные длины связей, углов, диэдральных углов целого ряда, набора веществ, выступают в качестве величин, по которым подбирают параметры потенциалов взаимодействия. При построении потенциала учи-



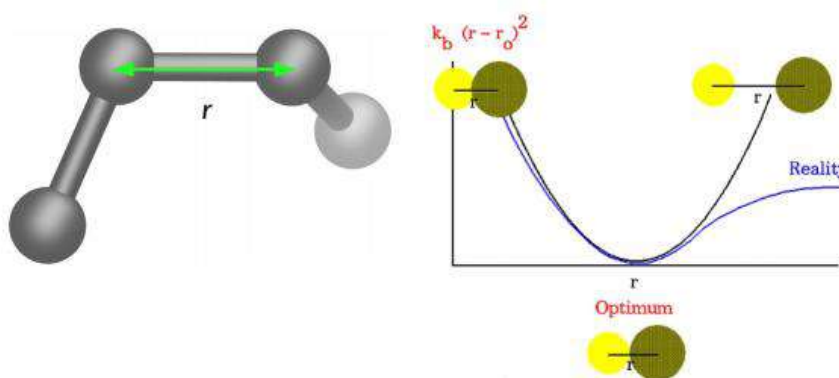
тывают и электростатические взаимодействия. Минимизация энергии, выполненная по той или иной математической процедуре, должна давать относительную энергию и геометрию молекулы как можно более близко к экспериментальным данным. Имеются особенности в описании внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Так, например, часто не учитывают электростатические и Ван-дер-Ваальсовы 1-3 взаимодействия, т.е. взаимодействие атома как с ближайшими, так и со вторыми по связям соседями. Эти условия оговариваются при использовании силовых полей. В общем случае полную энергию взаимодействий в системе можно представить в виде ряда:

$$V = V_b + V_\theta + V_\tau + V_{vdw} + V_{el} + \dots, \quad (1.1)$$

где  $V_b$  – энергия растяжения связей (рис. 1.1);  $V_\theta$  – энергия изгиба валентных углов (рис. 1.2);  $V_\tau$  – торсионный потенциал (рис. 1.3);  $V_{vdw}$  – энергия взаимодействия между несвязанными атомами - Ван-дер-Ваальсово взаимодействие (рис. 1.4);  $V_{el}$  – энергия электростатического взаимодействия (закон Кулона).

*Энергия растяжения связей (Закон Гука)*

$$V_b = \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2 \quad (1.2)$$



*Рис. 1.1. Зависимость энергии растяжения связей от расстояния*

### Энергия изгиба валентных углов (Закон Гука)

$$V_{\theta} = \sum_{\text{angles}} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (1.3)$$

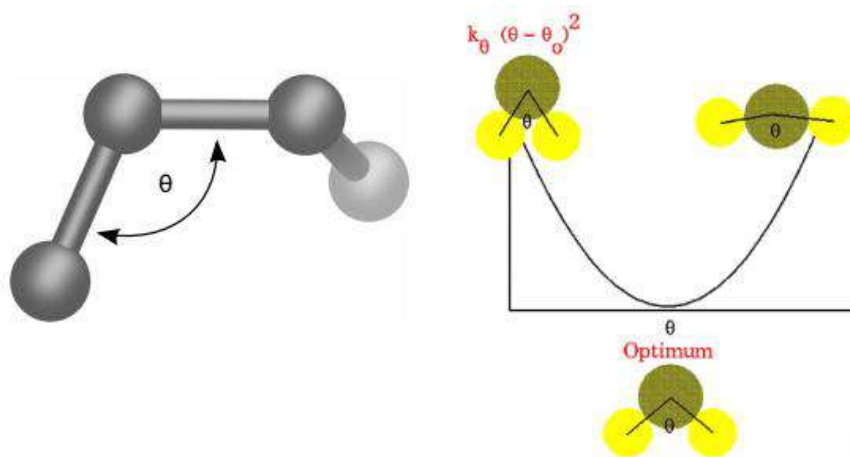


Рис. 1.2. Зависимость энергии изгиба валентных углов от величины угла

### Торсионная энергия

$$V_{\tau} = \sum_{\text{torsions}} A [1 + \cos (n \cdot \tau - \varphi)] \quad (1.4)$$

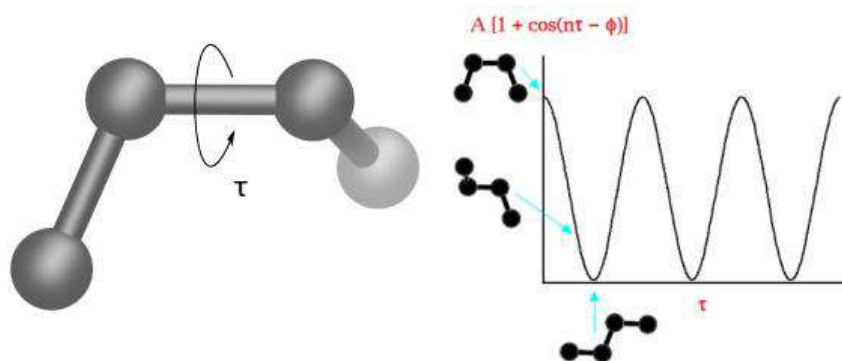


Рис. 1.3. Зависимость торсионной энергии от величины торсионного угла



### Энергия взаимодействия между несвязанными атомами

$$V_{vdw} = \sum_{i,j} \left( -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1.5)$$

где  $\sum_{i,j} \left( -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right)$  – потенциал Леннарда-Джонса,  $\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$  – электростатический потенциал.

### Электростатический потенциал (закон Кулона)

$$V_{el} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij} \cdot \epsilon_{ij}}, \quad (1.6)$$

где  $q_i$  и  $q_j$  – эффективные заряды,  $r_{ij}$  – межатомное расстояние;  $\epsilon_{ij}$  – диэлектрическая проницаемость.

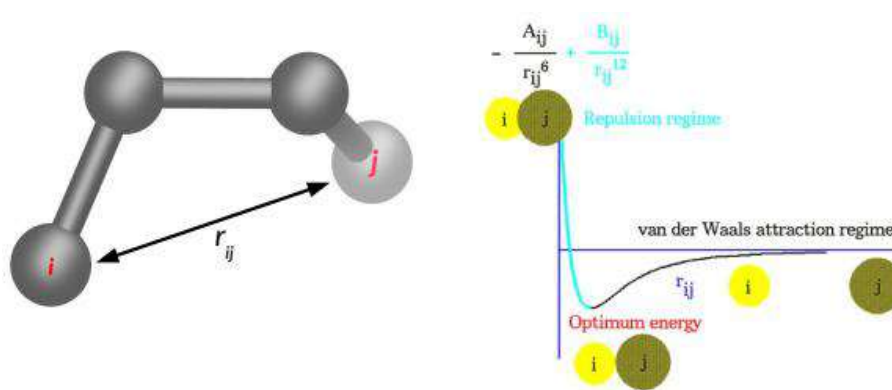


Рис. 1.4. Зависимость Ван-дер-Ваальсова взаимодействия от расстояния

Наиболее распространенные силовые поля:

- Для малых молекул (MM2/MM3/MM4, Tinker, Momc, Cosmos, GAFF и т.д.)
- Для биологических макромолекул (AMBER, GROMOS, CHARMM, OPLS, ECEPP, CVFF/CFF и пр.)
- Универсальные (Tripos, MMFF, UFF)
- «Крупнозернистые» (MARTINI) [3].

Для электростатических взаимодействий характерно дальное действие. Энергия спадает пропорционально обратной степени расстояния. В настоящее время в большинстве случаев мы можем моделировать системы, размер которых не превышает несколько десятков нанометров. В столь малых отдельно взятых системах поверхностные эффекты существенно влияют на значения рассчитываемых средних величин. Для сопоставления свойств модели со свойствами реального макроскопического кристалла или реальной жидкости используют специальный прием – проводят моделирования в специальных ячейках, противоположные грани которых замыкают, склеивают. Система становится безграничной, квазibesконечной. Это так называемые периодические граничные условия. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия быстро спадают с расстоянием, и их можно просто ограничить наперед заданной величиной (обрезка потенциала). С электростатическими взаимодействиями все гораздо сложнее. Метод суммирования по Эвальду основан на представлении энергии в виде вклада от энергии, рассчитанной в реальном пространстве до определенного радиуса обрезания, и энергии, определенной в обратном пространстве, суммированной по обратной решетке. Эта математическая процедура обеспечивает сходимость и высокую точность расчета электростатической энергии, однако она требует значительных компьютерных ресурсов [2].

Сущность любого метода сводится к оптимизации геометрии, т.е. расчету оптимизированной структуры, которая соответствует наименьшему значению энергии. Оптимизация главным образом определяется градиентом энергии – первой производной от энергии с учетом положения атома [4]. Для поиска оптимальной структуры осуществляют процедуру минимизации энергии.

Сущность метода заключается в следующем (рис. 1.5):

$$x_{new} = x_{old} + \text{коррекция} \quad (1.7)$$

Выделяют три метода минимизации энергии:

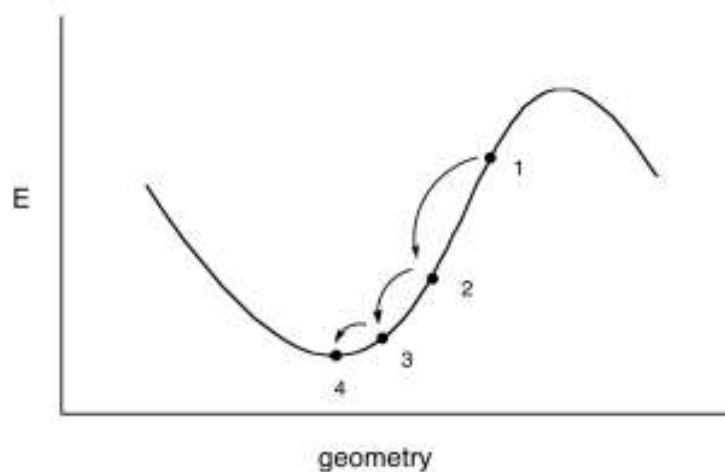


Рис. 1.5. Зависимость энергии от конфигурации (геометрии) молекулы

1. Метод Ньютона-Рафсона, который характеризуется медленной сходимостью:

$$x_{new} = x_{old} - \frac{E'(x_{old})}{E''(x_{old})} \quad (1.8)$$

2. Метод наискорейшего спуска, который медленно сходится в окрестности минимума:

$$x_{new} = x_{old} - \gamma \cdot E'(x_{old}) \quad (1.9)$$

3. Метод сопряженных градиентов. Метод быстро сходится в окрестности минимума и применяется в паре с методом наискорейшего спуска.

## 1.2. Молекулярная динамика

В основе метода молекулярной динамики лежит приближенное численное решение уравнений Ньютона. Силовое поле молекулярной

механики позволяет рассчитать силы, а следовательно, и ускорения для каждого атома молекулы вещества. Положение каждой частицы в динамической системе можно рассчитать, взяв первые члены разложения функции  $r(t)$  в ряд Тейлора.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \cdot \Delta t^2, \quad (1.10)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \cdot \Delta t^2, \quad (1.11)$$

где  $r(t)$ ,  $v(t)$ ,  $a(t)$  – положение, скорость и ускорение, соответственно, в данный момент времени  $t$ , а  $\Delta t$  – шаг по времени. Это конечная величина, поскольку компьютер оперирует лишь конечными числами. Сложив эти два уравнения, получим;

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t) \cdot \Delta t^2, \quad (1.12)$$

где  $a(t) = \frac{F(t)}{m}$ .

Масса частицы ( $m$ ) нам известна, а силу, действующую на частицу со стороны других частиц  $F(t)$ , можно рассчитать как производную от потенциальной энергии по расстоянию. Последовательно, итерационно, решая уравнения, получают траекторию движения частицы  $r(t)$ . Шаг по времени обычно измеряется фемто секундами ( $10^{-15}$  с), а общая продолжительность наблюдения траектории достигает наносекундных интервалов ( $10^{-9}$  с) и в редких случаях составляет микросекунду. Поскольку расчетные формулы только аппроксимируют формулы точные, то с каждым шагом накапливается ошибка. В результате расхождение между аналитическим и численным решением может быть очень большим. Есть вполне определенный горизонт событий, в пределах которого ошибками вычислений можно пренебречь.

Однако в большинстве интересных случаев, необходимо рассчитывать характеристики системы не в микроканоническом (NVE) термодинамическом ансамбле, где сохраняется полная энергия системы, а в каноническом (NVT, NPT) или большом каноническом ансамблях ( $\mu VT$ ), в которых система обменивается энергией, энергией и веществом с окружением. Здесь при обозначении ансамбля указываются

фиксированные параметры: энергия ( $E$ ), объем ( $V$ ) или давление ( $P$ ), химический потенциал ( $\mu$ ). В каноническом ансамбле на смену требования постоянства энергии приходит требование постоянства температуры, объема (давления). Система обменивается энергией с термостатом. Существуют специальные математические процедуры, моделирующие такой энерго- и массообмен [2].

### 1.3. Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло основан на специальной математической технике, позволяющей получать заданные статистические распределения параметров системы, основываясь на использовании генераторов последовательностей псевдослучайных чисел. Для каждого термодинамического ансамбля характерен свой вид статистического распределения параметров, в частности, энергии системы. Каждая молекулярная конфигурация соответствует точке в конфигурационном пространстве. Если мы решаем уравнения Ньютона для каждой частицы, то точки составляют траекторию движения, которая покрывает доступные области конфигурационного пространства с различной плотностью. В каких-то областях система будет находиться долгое время, а какие-то области будет посещать очень редко. Можно определить распределение плотности вероятностей нахождения системы в различных областях конфигурационного пространства, что и было сделано в рамках статистической физики. Согласно эргодической гипотезе, не имеет принципиального значения способ расчета термодинамических характеристик системы – усреднение по траектории системы должно совпадать со средним по термодинамическому ансамблю. Таким образом, если нас не интересуют закономерности эволюции системы, течение процессов, то для расчета можно выбирать метод молекулярной динамики или Монте-Карло. Они должны давать одинаковые значения термодинамических величин.

В основе метода Монте-Карло, применяемого для расчета термодинамических характеристик систем, лежит алгоритм Метрополиса – специальная математическая процедура, позволяющая эффективно отбирать генерируемые случайным образом молекулярные конфигурации. Простейшая реализация алгоритма выглядит так. В системе, состоящей

из  $N$  частиц, случайным образом выбирается одна частица, которая смещается в произвольном направлении. Определяют потенциальную энергию частицы до и после смещения. Если энергия понижается, то частицу оставляют в этом новом положении. Если же энергия возрастает, то для определения положения частицы генерируют случайное число в интервале от 0 до 1. Это число сравнивают с величиной  $\exp(-\Delta E/kT)$ , где  $\Delta E$  – изменение энергии (положительная величина по построению),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Если случайное число меньше значения этой экспоненты, то новое положение частицы принимается, если больше – частица возвращается в исходное положение. Этот цикл повторяют миллионы раз. Таким способом генерируют цепь Маркова – последовательность случайных событий, которая в пределе ведет к заданному распределению энергий – распределению Больцмана, характерному для канонического термодинамического ансамбля.

После начального периода моделирования, в течение которого система выходит на равновесие, начинается отрезок цепи Маркова, где отбирают конфигурации для расчета усредненных по ансамблю характеристик системы. На основе алгоритма Метрополиса работают и всевозможные модификации метода, призванные достичь равновесного состояния за более короткое время моделирования. Их использование определяется как химической природой системы, так и ее физическими особенностями. Так, отдельные области конфигурационного пространства могут быть отделены «бутылочными горлами», и вероятность их достижения в коротком моделировании крайне мала. Для этих целей и применяют специальные техники преодоления высоких энергетических барьеров. Другой тип модификации приведенной схемы относится к моделированию системы в NPT и  $\mu VT$  термодинамических ансамблях [2].

## 2. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

### 2.1. Основы квантовой механики и химии. Основные положения

Согласно основным положениям квантовой механики для расчета строения и свойств молекул достаточно найти волновую функцию системы – функцию состояния:

$$\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N, t), \quad (2.1)$$

где  $R_i$  – координата  $i$ -ого ядра;  $\vec{r}_i$  – координата  $i$ -ого электрона;  $s_i$  – проекция спина  $i$ -ого электрона на ось  $z$ ;  $t$  – время.

Волновая функция удовлетворяет временному уравнению Шредингера, которое имеет вид:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi, \quad (2.2)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона. Оператор предписывает действие, которое должно быть произведено над функцией, чтобы перевести ее в другую функцию.

Гамильтониан не содержит операторов спина, поэтому волновую функцию удобно представить в виде произведения двух функций – координатной и спиновой:

$$\begin{aligned} \Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s_1, s_2, \dots, s_N, t) = \\ = \Phi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) \cdot S(s_1, s_2, \dots, s_N) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Для описания систем при решении химических задач практически всегда используются стационарные состояния (потенциальная энергия



системы сохраняется постоянной в течение определенного промежутка времени), поэтому волновую функцию представляют как:

$$\begin{aligned}\Phi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) &= \\ &= \Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot f(t) = \\ &= \Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right),\end{aligned}\quad (2.4)$$

причем функция  $\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  зависит только от координат ядер и электронов и не зависит от времени.

Произведение представляет плотность вероятности обнаружения частицы в заданной точке пространства:

$$\begin{aligned}|\Phi|^2 &= \Phi \cdot \Phi^* = \Psi^2(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot \\ &\cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right) \times \exp\left(\frac{i}{\hbar}Et\right) = \\ &= \Psi^2(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\end{aligned}\quad (2.5)$$

Как следует из уравнения,  $|\Phi|^2 = \Psi^2$  не зависит от времени. Это значит, что вероятность обнаружить частицу в некоторой области пространства не меняется во времени.

Вероятность пребывания частицы в некоторой замкнутой области пространства определяется интегралом  $\int_V |\Psi|^2 dV$ , взятым по всему объему, отвечающему этой области.

Во всех случаях считают, что функции  $\Psi$  нормированы. Это значит, что  $\int_V |\Psi|^2 dV = 1$ . Физический смысл нормированности функции заключается в том, что электрон находится в пределах заданной области пространства, описываемой волновой функцией, с вероятностью, равной 1.

Собственным значением стационарного уравнения Шредингера является параметр  $E$ :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

В результате решения данного уравнения находят возможные значения параметра  $E$  – собственные значения и соответствующие им собственные функции ( $\Psi$ ). Физический смысл параметра  $E$  заключается в том, что он отражает допустимые для данной системы значения полной энергии.

Удовлетворяющие уравнению Шредингера волновые функции для разных собственных значений  $E_n$  и  $E_m$  при  $n \neq m$  ортогональны. Это значит, что  $\int \Psi_n^* \cdot \Psi_m dV = 0$ . Физический смысл свойства ортогональности заключается в том, что система может находиться в стационарном состоянии либо с энергией  $E_n$ , либо  $E_m$ , но не в двух состояниях одновременно [5].

Ортогональные и одновременно нормированные функции называются ортонормированными.

Если система может находиться в нескольких состояниях  $\Phi_i$  ( $i = 1, 2, 3...$ ), то она может находиться в любом состоянии, являющемся их наложением (принцип суперпозиции):

$$\Phi = \sum c_i \cdot \Phi_i \quad (2.7)$$

Множество собственных значений оператора называется его спектром. Если собственному значению оператора отвечает  $k$  разных собственных функций, то это собственное значение называется вырожденным, а  $k$  – кратность вырождения.

Основой современного математического аппарата квантовой механики являются матрицы.

## **2.2. Основные приближения квантовой химии**

Известно, что решение уравнения Шредингера в аналитическом виде можно получить лишь для систем, содержащих только один электрон, т.е. для водородоподобных атомов. Проведение расчетов для всех более сложных систем неизбежно связано с введением ряда приближений. Рассмотрим наиболее важные из них.

### Адиабатическое приближение

Согласно адиабатическому приближению полную волновую функцию системы  $\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  представляют в виде произведения функций  $\Psi_{\text{я}}(R_1, R_2, \dots, R_M)$ , зависящей только от координат и спинов ядер, и  $\Psi_{\text{э}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, R)$ , зависящей от координат и спинов электронов:

$$\Psi(R_1, R_2, \dots, R_M, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_{\text{э}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, R) \cdot \Psi_{\text{я}}(R_1, R_2, \dots, R_M), \quad (2.8)$$

где координаты ядер входят в  $\Psi_{\text{э}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, R)$  в качестве параметра  $R$ . Здесь и далее  $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i, s_i) = \vec{i}$  – пространственные и спиновые координаты, а  $\vec{r}_i(x_i, y_i, z_i) = \vec{i}$  – пространственные координаты электрона. Данное приближение значительно упрощает задачу: теперь она сводится к отысканию волновой функции, зависящей только от координат электронов при фиксированном положении ядер. Полная энергия молекулы рассматривается как сумма электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер.

Электронное уравнение Шредингера для функции  $\Psi_{\text{э}}(r_n)$ , зависящей от координат электронов, имеет вид:

$$-\frac{\hbar}{2\mu} \sum_n \nabla_n^2 \Psi_{\text{э}}(r_n) - naZa \cdot e2rnda\Psi_{\text{э}}rn+m>ne2rmn\Psi_{\text{э}}rn=W(R1, R2, \dots, R_a)\Psi_{\text{э}}(r_n), \quad (2.9)$$

где  $W(R_1, R_2, \dots, R_a)$  – некоторый потенциал, представляющий энергию электрона при определенной конфигурации ядер;  $a$  – номера ядер;  $n, m$  – номера электронов [5].

Иными словами, при описании квантовых систем, выделяют «быструю» и «медленную» подсистемы. Исходная задача решается в два этапа: сначала рассматривается движение быстрой подсистемы при фиксированных координатах медленной подсистемы, а затем учитывается движение последней.

Если  $r$  и  $R$  – соответственно координаты быстрой и медленной подсистем, то полный гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_{\text{медл}}(R) + \hat{T}_{\text{быстр}}(r) + \hat{V}(r, R) \quad (2.10)$$

$\hat{T}_{\text{медл}}$ ,  $\hat{T}_{\text{быстр}}$  – операторы кинетической энергии быстрой и медленной подсистем, а  $\hat{V}(r, R)$  – оператор потенциальной энергии всей системы.

$$\{\hat{T}_{\text{быстр}}(r) + \hat{V}(r, R)\} \cdot \varphi_i(r, R) = \varepsilon_i(R) \cdot \Psi_i(r, R) \quad (2.11)$$

#### *Одноэлектронное приближение*

Для многоэлектронной системы оператор Гамильтона отвечает выражению:

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j U_{ij} \quad (2.12)$$

или в явном виде  $U_{ij}$  :

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i(i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.13)$$

где первое слагаемое – сумма оператора кинетической энергии электронов и оператора потенциальной энергии взаимодействия  $N$  электронов с ядром, второе слагаемое – оператор энергии межэлектронного отталкивания. Последняя сумма зависит от координат двух электронов ( $r_{ij}$  – расстояние между электронами  $i$  и  $j$ ), что не позволяет представить оператор Гамильтона для многоэлектронной системы как сумму одноэлектронных операторов Гамильтона.

Одноэлектронное приближение (приближение Хартри) предполагает взаимодействие каждого электрона со всеми остальными заменить взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и остальными электронами. Для этого при описании состояния системы

многих электронов каждому из них приписывается своя волновая функция. Полная волновая функция записывается в виде произведения волновых функций отдельных электронов, зависящих от пространственных и спиновых координат:

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_n(r_n) \quad (2.14)$$

Использование одноэлектронного приближения позволяет заменить потенциал  $U_{ij}$  выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию пространственных координат каждого отдельного электрона.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_n \nabla_i^2 \Psi_i(i) + [\sum_a^M U_a(i)] \Psi_i(i) + \left[ \sum_j^N e^2 \int \frac{|\Psi_j(j)|^2}{r_{ij}} dV_j \right] \Psi_i(i) = E_i \Psi_i(i), \quad (2.15)$$

где  $a$  – номера ядер,  $i = 1, 2, \dots, N$ .

Эти уравнения называют уравнениями Хартри.

Для расчета энергии многоэлектронных систем в одно электронном приближении используется метод самосогласованного поля (ССП). Изначально выбирается набор пробных волновых функций для всех электронов системы. Затем выбирается один электрон и рассчитывается потенциал, в котором он движется, в предположении, что распределение всех остальных электронов системы «заморожено». После этого находится уравнение Шредингера для электрона, движущегося в поле с таким потенциалом, и, следовательно, определяется новая волновая функция этого электрона. В результате получается набор волновых функций для всех электронов системы; как правило, эти орбитали отличаются от исходного пробного набора. В результате последующих циклов получают новые наборы усовершенствованных функций. Эта последовательность действий (итерационная процедура) продолжается до тех пор, пока после очередной итерации не получится тот же (или почти тот же) набор волновых функций. Такие волновые функции называются самосогласованными, а подход к решению

методом самосогласованного поля (ССП). Решением уравнений Хартри является функция вида:

$$\Psi = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (2.16)$$

Однако, многоэлектронная функция  $\Psi$  должна удовлетворять принципу Паули, согласно которому два электрона не могут описываться одинаковыми одноэлектронными функциями. Этому условию удовлетворяет детерминант Слейтера, поэтому для системы, описываемой в рамках одноэлектронного приближения, окончательным решением является функция:

$$\begin{aligned} \Psi &= (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} = \\ &= (N!)^{-\frac{1}{2}} |\varphi_1(1)\varphi_2(2) \dots \varphi_n(n)|, \end{aligned} \quad (2.17)$$

где  $\varphi_i(i) = \Psi_i(\vec{r})S_i$  – спин-орбиталь,  $(N!)^{-\frac{1}{2}}$  – нормировочный множитель.

Антисимметризованное произведение не удовлетворяет уравнениям Хартри. Используя вариационный принцип и метод самосогласованного поля В.А. Фок построил другую систему уравнений, которая получила название уравнений Хартри-Фока.

Для системы N-электронов эти уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned} &-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 \varphi_i(1) + [\sum_a^M U_a(1)] \varphi_i(1) + \\ &+ \left[ \sum_j^N \frac{e^2}{r_{12}} |\varphi_j(2)|^2 dV_2 \right] \varphi_i(1) - \\ &- \left[ \sum_j^N \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) dV_2 \right] \varphi_j(1) = E_i \Psi_i(1) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Этим уравнениям удовлетворяет функция вида:

$$\Psi = (N!)^{-\frac{1}{2}} |\varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n)| \quad (2.19)$$

Построенная из решений уравнений  $\varphi_i(i)$  многоэлектронная волновая функция  $\Psi$  называется функцией Хартри-Фока.

Если функции  $\varphi_i(i)$  и  $\varphi_j(j)$  строятся из разных спиновых функций, которые ортогональны, то:

$$\begin{aligned} \sum_j^N \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j^*(2) \varphi_j(2) dV_2 = \\ = \sum_j^N \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_j^*(\vec{2}) \Psi_j(\vec{2}) dV_2 \sum_{s_2} S_i^*(s_2) S_j(s_2) = 0 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Тогда система уравнений Хартри-Фока несколько упростится. Например, первое уравнение будет иметь вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \Psi_1(\vec{1}) S_1(s_1) + \\ + \left[ \sum_i^N \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{2})|^2 dV_2 \sum_{s_2} |S_i(s_2)|^2 \right] \Psi_1(\vec{1}) S_1(s_1) - \\ - \left[ \sum_i^N \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i^*(\vec{2}) \Psi_1(\vec{2}) dV_2 \sum_{s_2} |S_i(s_2)|^2 \right] \Psi_i(\vec{1}) S_1(s_1) = \\ = E_1 \Psi_1(\vec{1}) S_1(s_1) \end{aligned} \quad (2.21)$$

где  $\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + \sum_a^M U_a(1)$ . Так как  $\sum_s |S_s|^2 = 1$ , а  $S_1(s_1)$  входит во все члены уравнения и на нее можно сократить, то уравнение имеет вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \Psi_1(\vec{1}) + \left[ \sum_i^N \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{2})|^2 dV_2 \right] \Psi_1(\vec{1}) - \\ - \left[ \sum_i^N \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i^*(\vec{2}) \Psi_1(\vec{2}) dV_2 \right] \Psi_i(\vec{1}) = E_1 \Psi_1(\vec{1}) \end{aligned} \quad (2.22)$$

Аналогично преобразуются все остальные уравнения.



Для упрощения записи удобно ввести операторы кулоновский  $\hat{J}_i$  и обменный  $\hat{K}_i$  операторы, действие которых на функцию  $\Psi_k(1)$  дает следующие результаты:

$$\hat{J}_i \Psi_k(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} |\Psi_i(2)|^2 dV_2 \Psi_k(1) \quad (2.23)$$

$$\hat{K}_i \Psi_k(1) = \int \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_i^*(2) \Psi_k(2) dV_2 \Psi_i(1) \quad (2.24)$$

Важным является случай, когда в системе при четном числе электронов ( $N=2n$ )  $n$ -электронов имеют спин одного направления. Таковыми системами являются молекулы с замкнутыми оболочками (все электроны спарены). Вид уравнений Хартри-Фока для таких систем:

$$\hat{H}_1 \Psi_k + \sum_i^N (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (2.25)$$

или

$$\hat{F} \Psi_k = E_k \Psi_k, \quad (2.26)$$

где  $\hat{F} = \hat{H}_1 + \sum_i^N (2\hat{J}_i - \hat{K}_i)$  – оператор Фока.

Решение уравнений Хартри-Фока представляет собой сложную математическую задачу, которая требует приближенных подходов.

### *Приближение МО ЛКАО*

Из различных приближений, которые можно применить для построения молекулярной волновой функции (молекулярной орбитали – МО) наилучшим является приближение линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО). В этом приближении каждая МО, охватывающая несколько ядер, представляется в виде суммы атомных орбиталей с центрами на каждом ядре, т.е. как суперпозиция АО:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i \quad (2.27)$$

Метод ЛКАО можно было бы считать точным, если бы для построения истинной молекулярной орбитали использовались все возможные атомные орбитали. Но, учитывая сложность такой задачи, обычно в качестве атомного базисного набора выбирают небольшое число атомных орбиталей, что делает метод ЛКАО приближенным. Это позволяет получить вполне удовлетворительное описание химической связи в молекулах, которое затем можно уточнить дополнительным включением в базис других орбиталей.

Приближение ЛКАО для поиска вида МО и представление полной волновой функции молекулы в виде определителя Слэйтера ведет в рамках метода Хартри-Фока к уравнениям Рутаана. Эти уравнения лежат в основе почти всех современных неэмпирических методов расчета сложных молекулярных систем.

В общем виде уравнения Хартри-Фока-Рутаана для молекул с закрытыми оболочками имеют вид:

$$\sum_a^n c_a (F_{ab} - ES_{ab}) = 0 \quad (2.28)$$

Для решения уравнений Хартри-Фока-Рутаана обычно используется вариационный метод.

#### *Вариационный метод*

Одним из подходов к получению приближенных решений является вариационный метод, состоящий в том, что вначале выбирается так называемая пробная функция заранее заданного вида, зависящая от некоторого набора величин. Для сложных систем волновую функцию пытаются задать либо похожей на волновую функцию более простой системы, либо составляют ее из волновых функций фрагментов, например атомных функций.

Наиболее часто пробная волновая функция берется в виде линейной комбинации независимых функций (вариационный метод):

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i, \quad (2.29)$$

где  $c_i$  – варьируемые параметры. Параметры подбирают из условия минимизации среднего значения энергии:

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi dV}{\int \Psi \Psi dV} \quad (2.30)$$

Для нахождения минимального значения энергии приравнивают ее частные производные по всем переменным параметрам  $c_1, c_2 \dots c_m$  к нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_2} = 0, \frac{\partial E}{\partial c_n} = 0 \quad (2.31)$$

Такой подход позволяет определить энергию электронных уровней системы и варьируемые параметры.

#### *Метод Молекулярных Орбиталей Хюккеля*

Метод молекулярных орбиталей Хюккеля (МОХ) основан на чрезвычайно простом приближении. Первоначально предложен Хюккелем в 1931 году для ненасыщенных сопряженных углеводородов. В этом методе используются следующие основные допущения:

1. Вводится  $\pi$ -электронное приближение, которое состоит в следующем. Для плоских молекул все валентные АО можно разбить на две группы. Одна из них содержит орбитали, лежащие в плоскости молекулы ( $\sigma$ -АО), другая – орбитали, перпендикулярные ей ( $\pi$ -АО).  $\pi$ -электроны слабее связаны с остовом молекулы, более подвижны, легче ионизируются и более активны в химических взаимодействиях.

Свойства ненасыщенных и ароматических систем – реакционная способность, влияние донорных и акцепторных заместителей, спектральные характеристики и т.д. – определяются, в основном, именно электронами  $\pi$ -орбиталей.  $\sigma$ -АО считают неполяризованными и включают в атомный остов. Неявно  $\sigma$ -электроны учитываются, так как в значительной степени они определяют форму молекулы. Взаимодействием  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов пренебрегают, а движение  $\pi$ -электронов рассматривают в потенциальном поле атомного остова. При этом каждый атом углерода поставляет в систему по одному  $\pi$ -электрону. В результате количество АО в линейной комбинации сильно сокращается: например, для этилена вместо 12 валентных электронов учитываются только 2  $\pi$ -электрона.

2. В элементарном методе Хюккеля предполагается выполнение условия  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , т.е. считают, что АО ортонормированны, таким образом перекрывание АО не учитывается.

3. Все интегралы, относящиеся к одному атому полагают равными кулоновским интегралам ( $\alpha$ ). Численно  $\alpha$  принимается равной энергии электрона на соответствующей орбитали свободного атома, т.е. потенциалу ионизации с обратным знаком.

4. Межэлектронными взаимодействиями (т.е. всеми двухэлектронными интегралами) пренебрегают.

5. Интегралы, относящиеся к соседним атомам, полагаются равными величине резонансного интеграла ( $\beta_{ij}$ ). Принимается, что  $\beta_{ij} = 0$ , если атомные орбитали  $i$  и  $j$  не принадлежат соседним (связанным) атомам.

6. МОХ не использует метод самосогласованного поля (ССП)

Чтобы определить наилучшую линейную комбинацию атомных  $\pi$ -орбиталей применяют вариационный метод. Вариационный метод приводит к вековому определителю, корни которого дают энергии орбиталей. После того, как решено вековое уравнение и найдены энергии молекулярных орбиталей, можно определить коэффициенты при атомных орбиталях. В этом и состоит решение задачи в приближении Хюккеля, после чего можно оценить некоторые свойства молекулы.

Метод Хюккеля, безусловно, является лишь качественным: он ограничен предсказанием энергетики МО сопряженных систем и не способен дать информацию о геометрии молекул. Однако за счет удачной параметризации этот метод может давать хорошие относительные орбитальные энергии для рядов  $\pi$ -электронных сопряженных систем. Это позволяет, в частности, идентифицировать полосы в электронных спектрах поглощения, отождествляя разности орбитальных энергий с энергиями переходов.

Метод МОХ дает относительную качественную оценку многих физических (потенциал ионизации, сродство к электрону, спектры ЭПР) и химических (термодинамическая устойчивость и реакционная способность) свойств органических сопряженных соединений. Кроме того, среди последних существует класс соединений, так называемые альтернантные углеводороды, для которых метод МОХ столь же строг, как и более сложные методы СПП.

*Расчет электронной структуры молекул методом МОХ*

1. Полная энергия ( $E_{\text{полн}}$ ) рассчитывается как сумма орбитальных энергий:

$$E_{\text{полн}} = \sum_i N_i \varepsilon_i \quad (2.32)$$

где  $N_i$  – число электронов на  $i$ -МО ( $N_i = 0, 1$  или  $2$ ).

2. Энергия перехода в возбужденное состояние ( $\Delta E$ ) определяется как разница энергий МО, между которыми осуществляется переход электрона:

$$\Delta E = h\nu = E_i - E_j, \quad (2.33)$$

где  $E_i$  и  $E_j$  – энергия конечной и исходной молекулярных орбиталей, соответственно.

3. Энергия делокализации или резонанса  $DE_\pi$  отражает понижение энергии в результате делокализации  $\pi$ -электронной плотности:

$$DE_\pi = E_{\text{полн}} - E_{\text{лок}} \quad (2.34)$$

Для углеродных систем энергия  $\pi$ -электронов молекулы с локализованными связями рассчитывается по формуле:

$$E_{\text{лок}} = 2n(\alpha + \beta), \quad (2.35)$$

где  $n$  – количество двойных связей. При наличии гетероатомов энергию локализации молекулы рассчитывают по следующим формулам:

$$E_{\text{лок}}^{C-X} = 2\alpha + 2h\beta, \quad (2.36)$$

$$E_{\text{лок}}^{C-X} = 2\alpha + \beta \left[ h + 2\sqrt{\frac{h^2}{4+k^2}} \right] \quad (2.37)$$

При этом полная энергия молекулы с локализованными связями определяется как сумма энергии локализованных связей углерод-углерод и углерод-гетероатом.

4. Остаточные заряды на атомах ( $q_a$ ) характеризуют электронную плотность вокруг ядра и рассчитываются по следующей формуле:

$$q_a = 1 - \sum^{\Psi_{\text{занят}}} N_i c_{ia}^2 \quad (2.38)$$

Если атом предоставляет в систему 2  $\pi$ -электрона, заряд на атоме рассчитывается как:

$$q_a = 2 - \sum^{\Psi_{\text{занят}}} N_i c_{ia}^2, \quad (2.39)$$

где  $a$  – номер атома,  $N_i$  – число электронов на данной  $i$ -орбитали,  $c_{ia}$  – коэффициенты при  $i$ -АО в нормированной молекулярной орбитали. Суммирование проводится по всем занятым орбиталиям.

5. Порядок  $\pi$ -связи ( $p_{ab}$ ) позволяет оценить прочность и длину  $\pi$ -связи между соседними атомами. Если принять коэффициент при  $i$ -АО атома  $a$  за  $c_{ia}$ , а коэффициент при  $j$ -АО за  $c_{jb}$ , то вклад образующейся МО в связь пропорционален произведению  $c_{ia}c_{jb}$ . Переменный порядок связи между атомами  $a$  и  $b$  определяется как сумма произведений  $c_{ia}c_{jb}$  по всем занятым молекулярным орбиталиям с учетом их заселенности:

$$p_{ab} = \sum^{\Psi_{\text{занят}}} N_i c_{ia} c_{jb} \quad (2.40)$$

Если для некоторой МО  $c_{ia}$  и  $c_{jb}$  имеют одинаковый знак, то данная МО является связывающей для атомов  $i$  и  $j$ . В том случае, когда знак разный, МО - разрыхляющая.

Переменный порядок связи связан с длиной связи формулой Коулсона-Голебиевского линейной зависимостью типа:

$$R_{ab} = A - B p_{ab}, \quad (2.41)$$

где для углеводородов  $A=1,517$ ,  $B=0,18$ . Уравнения подобного типа существуют и для соединений с гетероатомами.

Удвоенная сумма переменных порядков всех  $\pi$ -связей в молекуле углеводорода равна энергии в единицах  $\beta$ :

$$E_{\text{полн}} = 2\beta \sum p_{ab} \quad (2.42)$$

6. Индекс свободной валентности ( $F_a$ ) характеризует степень использования максимальной теоретически возможной способности атома в молекуле образовывать  $\pi$ -связи с соседними атомами. Реакционноспособными являются такие атомы, которые имеют значительное количество «свободной валентности».

Для атома углерода теоретический максимум в единицах порядков связи равен 1,732 (реализуется для центрального атома триметиленметана). Для нахождения индекса свободной валентности из этой величины вычитают сумму порядков связей, образованных данным атомом. Для атома углерода  $F_a = 1,732 - \sum p_{ab}$ , для атома азота  $F_a = 1,414 - \sum p_{ab}$ , для атомов кислорода и галогенов  $F_a = 1,000 - \sum p_{ab}$ .

### 2.3. Современные полуэмпирические методы расчета

Практическое осуществление решения уравнения Шредингера применительно к многоэлектронным системам невозможно и требует введения ряда рассмотренных выше приближений: адиабатическое приближение, одноэлектронное приближение и приближение МО ЛКАО.

В основе большинства полуэмпирических методов расчета молекул лежит схема, основанная на решении уравнений Хартри-Фока-Рутаана с использованием метода самосогласованного поля и приближенных атомных орбиталей в качестве базисных функций.



Уравнения Хартри-Фока-Рутаана для молекул с закрытыми оболочками имеют вид

$$\sum_{a=1}^n c_a (F_{ab} - ES_{ab}) = 0, \quad (2.43)$$

где  $b=1, 2 \dots m$ ;  $c_a$  – коэффициенты разложения МО  $\Psi_k$  в ряд по базисным функциям  $\Psi_k(x, y, z) = \sum_1^m c_a^0 f_a(x, y, z)$ ;  $S_{ab}$  – интеграл перекрывания;  $F_{ab}$  – матричный элемент оператора Фока:

если  $a=b$ ,

$$F_{aa} = H_{aa}^0 + \sum_j^{\text{занят}} \sum_a \sum_b c_{ja}^0 c_{jb}^0 [2(aa|bd) - (ad|ba)]; \quad (2.44)$$

если  $a \neq b$ ,

$$F_{ab} = H_{ab}^0 + \sum_j^{\text{занят}} \sum_d \sum_k c_{jd}^0 c_{jk}^0 [2(ab|dk) - (ak|db)] = \\ = H_{ab}^0 + dk P_{dk} abdk - 12(ak|db), \quad (2.45)$$

где  $P_{dk} = 2 \sum_j^{\text{занят}} c_{jd}^0 c_{jk}^0$  – недиагональный элемент матрицы плотности, где  $a, b, d, k$  – индексы атомных орбиталей,  $j$  – нумерует молекулярные орбитали и их энергии.

Реализация уравнений Хартри-Фока-Рутаана требует вычисления интегралов следующих типов:

- одноэлектронных:

$$H_{aa} = \alpha_a^0 = \int f_a^*(1) \hat{H}_1 f_a(1) dV_1 - \text{одноцентровый кулоновский,} \\ H_{ab} = \beta_{ab}^0 = \int f_a^*(1) \hat{H}_1 f_b(1) dV_1 - \text{двухцентровый резонансный,} \\ S_{ab} = \int f_a^*(1) f_b(1) dV_1 - \text{двухцентровый перекрывания,}$$

- двухэлектронных:

$$\int \int f_a^*(1) f_b(1) \frac{1}{r^2} \int \int f_d^*(2) f_k(2) dV_1 dV_2 \equiv (ab|dk)$$

Двухэлектронные интегралы относятся к одно-, двух-, трех- и четырехцентровым в зависимости от числа атомов, которым принадлежат атомные орбитали  $f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_d$  и  $f_k$ .

Применение квантовохимических методов к многоэлектронным системам требует введения упрощений в уравнениях Хартри-Фока-Рутаана и использования приближенного оператора Фока. Элементы последнего получают из эмпирических данных, используя набор специально подобранных параметров, значения которых определяются из условия совпадения расчетных и экспериментальных характеристик для определенных групп молекул (параметризация). Экспериментальные параметры устраняют необходимость расчета ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений, учитывая неявно кулоновскую корреляцию электронов. Это достигается за счет специально подобранных параметров, справедливых лишь в пределах узкого ряда соединений. Кроме того, параметры расчета подбираются таким образом, чтобы воспроизводить те или иные молекулярные свойства. Полуэмпирические методы обычно на много порядков быстрее, чем неэмпирические, и применимы к большим (часто к очень большим, например биологическим) системам.

Среди полуэмпирических методов наибольшее распространение получила группа методов, разработанных Дж. Поплом с сотрудниками, объединенных общей идеей нулевого дифференциального перекрывания (НДП):

$$\int f_a^*(1)f_b(1)dV_1 = 0 \quad (2.46)$$

Приближение НДП заключается в том, что интегралы  $(ab|dk)$  представляются в виде  $(aa|kk)\delta_{ab}\delta_{dk}$  и равны нулю, если  $a \neq b$  и  $d \neq k$ . Интегралы перекрывания  $S_{ab} = \int f_a^*(1)f_b(1)dV_1$ , входящие в уравнение Рутаана, также полагаются равными нулю для  $a \neq b$ . В зависимости от того, к каким интегралам применяется приближение НДП, выделяют три типа расчетных схем:

1. Полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (ППДП) - CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) - наиболее грубая схема. В этом методе приближение НДП принимается ко всем интегралам, в результате сохраняются только интегралы вида  $(aa|aa)$  и  $(aa|bb)$  ( $f_a$  и  $f_b$  принадлежат одному атому).

2. Частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием (ЧПДП) - INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap). Одноцентровые двухэлектронные интегралы остаются без изменения, а ко всем двухцентровым интегралам применяется приближение НДП. В результате сохраняются только интегралы (aa|aa), (aa|bb) и (ab|ab) при условии, что  $f_a$  и  $f_b$  принадлежат одному атому.

3. Пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием (ПДП) - NDDO (Neglecting of Diatomic Differential Overlap) – наиболее строгая схема. Приближение НДП относится только к таким двухэлектронным интегралам, в которых функции  $f_a$  и  $f_b$  ( $f_d$  и  $f_k$ ) принадлежат разным атомам. В этом случае из двухэлектронных интегралов остаются (aa|aa), (aa|bb), а также (ab|ab), (ab|dd) и (ab|dk) .

### *Метод Паризера-Парра-Попла (ППП)*

Метод предложен Дж. Поплом (1953 г.) и основан на  $\pi$ -приближении, т.е. для построения молекулярных орбиталей используются только атомные р-орбитали. Это позволяет значительно упростить уравнения метода ППДП. Матричный элемент оператора Фока в этом случае выглядит так:

$$F_{aa} = H_{aa} + \frac{1}{2}P_{aa}\gamma_{aa} + \sum_{a \neq b}(P_{bb} - Z_b)\gamma_{ab} \quad (2.47)$$

$$F_{ab} = H_{ab} - \frac{1}{2}P_{ab}\gamma_{ab} \quad (2.48)$$

Одноэлектронные кулоновские интегралы ( $H_{aa} \equiv \alpha_a^0$ ) определяются как потенциал ионизации, взятый с обратным знаком:

$$\alpha_a^0 = -U_a \quad (2.49)$$

Резонансный интеграл  $H_{ab} = \beta_{ab}^0$  является основным подгоночным параметром. Наиболее часто применяются и дают неплохие результаты, следующие формулы для оценки  $\beta_{ab}^0$ :

- спектральная формула  $\beta_{ab} = a_0 + a_1 p_{ab}$

- формула Линдерберга  $\beta_{ab} = \frac{\hbar^2}{\mu_e} \frac{1}{r^2} \frac{dS_{ab}}{dr_{ab}}$
- формула Дьюара  $\beta_{ab} = K_{ab} S_{ab}$ ,

где  $p_{ab}$  –  $\pi$ -электронный порядок связи между атомами а и b, константы  $a_0$ ,  $a_1$  и  $K_{ab}$  подбирают таким образом, чтобы лучше всего воспроизвести спектральные свойства.

Одноцентровые двухэлектронные кулоновские интегралы ( $\gamma_{aa}$ ) для атомов, вносящих в систему один электрон, рассчитываются по формуле:

$$\gamma_{aa} = U_a - A_a, \quad (2.50)$$

где  $U_a$  – потенциал ионизации валентного состояния  $\pi$ -электрона, взятый с обратным знаком (эВ),  $A_a$  – сродство к электрону.

Для атома, вносящего 2  $\pi$ -электрона, значение  $\gamma_{aa}$  вычисляется как:

$$\gamma_{aa} = U_a^{(2)} - A_a^{(1)}, \quad (2.51)$$

где  $U_a^{(2)}$  и  $A_a^{(1)}$  – второй и первый потенциалы ионизации (эВ) соответственно, взятые с обратными знаками.

Двухцентровые двухэлектронные кулоновские интегралы  $\gamma_{ab}$  рассчитываются по соотношениям:

- Матага-Нашимото  $\gamma_{ab} = \frac{1}{r_{ab} + a_{ab}}$
- Оно  $\gamma_{ab} = \frac{1}{\sqrt{r_{ab}^2 + a_{ab}^2}}$ ,

где  $r_{ab}$  – межатомное расстояние, а  $a_{ab} = \frac{2}{\gamma_{aa} + \gamma_{bb}}$ . Все величины берутся в атомных единицах.

Расчет проводится с использованием метода самосогласованного поля (ССП), причем вначале определяют МО для основного состояния.

Метод ППП использует метод конфигурационного взаимодействия (КВ). Конфигурация дает сведения о том, как электроны распределены по имеющимся атомным или молекулярным орбиталям. Простейшее описание электронного строения атома или молекулы сводится к указанию их конфигурации. Однако для точного описания молекулы необходимо учесть, кроме конфигурации основного состояния, еще и конфигурации возбужденных состояний. Принимают, что волновая функция молекулы описывается линейной комбинацией волновых функций, отвечающих основному  $\Psi_0$  и возбужденным состояниям  $\Psi_{i \rightarrow k}$ :

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum c_{i \rightarrow k} \Psi_{i \rightarrow k} \quad (2.52)$$

Обычно учитывают несколько однократно возбужденных электронных конфигураций заданной мультиплетности и ищут коэффициенты  $c_{i \rightarrow k}$  вариационным методом.

Метод ППП очень хорошо зарекомендовал себя как для расчета геометрии молекул, потенциалов ионизации и сродства к электрону, так и расчета электронных спектров поглощения сопряженных органических молекул.

### *Метод ППДП (CNDO)*

Ознакомление с последовательностью приближений в схеме ППДП позволит ориентироваться в остальных всевалентных полуэмпирических методах. Уравнения схемы ППДП получают из выражений, характеризующих общий метод МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутаана в результате следующей последовательности приближений.

1. В полной электронной системе молекулы явно учитываются лишь электроны валентной оболочки каждого атома. Такое предположение позволяет исключить из рассмотрения  $\bar{e}$  внутренних оболочек, для которых предполагается, что они лишь электростатически экранируют атомные ядра. Атомный остов, под которым понимается, например, атом А, лишенный  $n_a$  валентных  $\bar{e}$ , как правило, представляют как положительный точечный заряд величиной  $n_a e$ , где  $e$  – заряд протона.

2. Для уменьшения числа 2-х электронных интегралов типа  $(ab|dk)$  вводится приближение НДП, в соответствии с которым  $\int f_a^*(1)f_b(1)dV_1 = 0$ , если  $a \neq b$

С учетом этого, выражение для матричных элементов оператора Фока приобретает вид:

$$F_{aa} = H_{aa} - \frac{1}{2} P_{aa} \gamma_{AA} \sum_{B \neq A} P_{BB} \gamma_{AB}, a \in A, \quad (2.53)$$

$$F_{ab} = H_{ab} - \frac{1}{2} P_{ab} \gamma_{AB}, a \in A, b \in B, \quad (2.54)$$

где  $A$  и  $B$  – тип атома,  $P_{BB} = \sum_{a \in B} P_{aa}$  – полная электронная заселенность валентных АО атома  $B$ ;  $\gamma_{AB} = (aa|bb) \begin{cases} a \in A \\ b \in B \end{cases}$ , а вековой детерминант записывается как:

$$\begin{aligned} \sum_a^m c_a (F_{ab} - E S_{ab}) &= 0 \\ \det\{F_{ab} - E \delta_{ab}\} &= 0, b = 1, 2, 3 \dots m \end{aligned} \quad (2.55)$$

3. Решение физической задачи не должно зависеть от выбора системы координат, поскольку выбор ее может быть произвольным. Однако расчеты различных молекул в приближении НДП показали, что результаты оказываются неинвариантными по отношению к выбору местных осей координат на атомах. Для преодоления этой весьма существенной трудности Поплом, Сантри и Сегалом было предложено все интегралы, зависящие от ориентации атомных функций, выбирать на данном атоме одинаковыми и считать, что распределение заряда, соответствующее любой АО, можно рассматривать как сферически симметричное. Так что отталкивание между ними и распределение заряда, соответствующим какой-либо другой АО, не зависит от взаимной ориентации этих АО в пространстве. В этом предположении интегралы межэлектронного отталкивания  $\gamma_{AB}$  не зависят от атомного состояния, а только от типа атома, так что, например, для отличных от нуля двухэлектронных интегралов атомов  $A$  и  $B$   $\gamma_{AB} = \gamma_{ab}$  для всех  $a$  и  $b$ .

4. В зависимости от выбора эмпирических параметров известны варианты метода ППДП/1, ППДП/2, ППДП/С (таблица 2.1).

Одноэлектронный интеграл  $\alpha_a^0$  принят равным отрицательной величине потенциала ионизации  $\bar{\epsilon}$  в валентном состоянии  $f_a$  (где  $A$  – атом, на котором локализована орбиталь  $f_a$ ):

$$\alpha_a^0 = -U_a \quad (2.56)$$

Такой тип параметризации использован в методе ППДП/1.

Однако оказалось, что можно получить лучшие численные результаты, если величину  $\alpha_a^0$  определить как среднее из потенциала ионизации  $U_a$  и сродства к электрону  $A_a$ , причем обе величины должны относиться к валентному состоянию  $f_a$  (1s или 2p и т.д.):

$$\alpha_a^0 = \frac{U_a + A_a}{2} \quad (2.57)$$

Таблица 2.1

### Вычислительные схемы расчета методом ППДП

Типы матричных элементов	Типы интегралов	Вычислительные схемы		
		ППДП/1	ППДП/2	ППДП/С
Одно-электронные	Одноцентровые кулоновские $H_{aa}$	$-U_a$	$-\frac{U_a + A_a}{2}$	
	Двухцентровые резонансные $H_{ab} = \beta_{ab} S_{ab}$	$\beta_{AB} = \frac{1}{2}(\beta_A^0 - \beta_B^0)$ $\beta_{AB} = \frac{S_{ab}}{2}(\beta_A^0 - \beta_B^0)$		$\beta_{ab}^\sigma = \frac{S_{ab}}{2}(\beta_A^0 - \beta_B^0)$ $\beta_{ab}^\pi = 0,585 \frac{S_{ab}}{2}(\beta_A^0 - \beta_B^0)$
Двух-электронные	$aa aa)$	$(S_a S_a   S_a S_a)$	$U_a - A_a$	
	Двухцентровые $\gamma_{AB} = (aa bb)$	$(S_a S_a   S_b S_b)$	$U_a - A_a$	



	дноцен- тровые $\gamma_{AA} = 0$		
Интегралы перекрывания $S_{ab}$ вычисляются в базисе STO			

Такой способ параметризации использован в методе ППДП/2.

В отношении недиагональных элементов оператора  $\hat{H}_1 - \beta_{ab}^0$  в методе ППДП делается предположение, что

$$\beta_{ab}^0 = \int f_a^*(1) \hat{H}_1 f_b(1) dV_1 = \beta_{ab} S_{ab}, \quad (2.58)$$

$$\beta_{ab} = \frac{1}{2}(\beta_a^0 + \beta_b^0), \quad (2.59)$$

где  $S_{ab}$  - интеграл перекрывания, а  $\beta_a^0$  и  $\beta_b^0$  - атомные параметры, зависящие от атомов А и В, на которых локализованы атомные орбитали  $f_a$  и  $f_b$  соответственно. Вычислять их имеет смысл только при  $A \neq B$ , поскольку атомные орбитали валентной оболочки, локализованной на одном атоме, всегда ортогональны и соответствующие им матричные элементы равны нулю.

Методы на основе ППДП используются для расчета геометрии, спектров, силовых постоянных и энергии связей молекул. Областью, где метод ППДП/2 дает наиболее надежные результаты, является расчет электронного распределения и свойств, которые ими определяются, например, дипольных моментов. Однако расчеты электронных спектров приводят к плохому согласию с наблюдаемыми величинами энергии переходов.

Для расчета электронных спектров в методе ППДП/С (CNDO/S) используется спектроскопическая параметризация, в основе которой лежит иной способ расчета резонансных интегралов  $\beta_{ab}^0$  [5].

### *Методы MINDO*

С конца 60-х годов и по настоящее время основной вклад в развитие полуэмпирических методов вносит группа ученых, основанная профессором М. Дьюаром. Именно благодаря созданной Дьюаром группе методов MINDO полуэмпирические методы превратились в универсальный инструмент исследователя, пригодный для изучения различных свойств разнообразных классов органических соединений.

Само название методов этой группы говорит о том, что они представляют собой лишь модификацию метода INDO.

В методах MINDO не вводится никаких принципиальных изменений и дополнений в основные приближения, однако схема параметризации существенно модифицируется.

Основные особенности схемы параметризации в методах MINDO:

1. Кулоновский интегралы не вычисляют непосредственно, а оценивают по формуле Оно-Клопмана:

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0,25 \left( \frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}} \right)^2}}, \quad (2.60)$$

где  $R_{MN}^2$  – межатомное расстояние,  $\gamma_{MM}$  и  $\gamma_{NN}$  – параметры

2. Одноэлектронные резонансные интегралы рассчитывают по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})\beta_{MN}, \quad (2.61)$$

где  $\beta_{MN}$  — параметр.

3. Энергию отталкивания атомных остовов оценивают по формуле

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z'_I Z'_J \left[ \gamma_{IJ} + \left( \frac{1}{R_{IJ}} - \gamma_{IJ} \right) e^{-\alpha_{IJ} R_{IJ}} \right], \quad (2.62)$$

а не по закону Кулона для точечных зарядов, как в CNDO и INDO:

$$E_{rep} = \sum_{I < J} \frac{Z'_I Z'_J}{R_{IJ}}, \quad (2.63)$$

учитывая, что при больших межатомных расстояниях  $R_{IJ}$  отталкивание остовов правильнее аппроксимируется зависимостью

$$E_{rep} = \sum_{I < J} Z'_I Z'_J \gamma_{IJ} \quad (2.64)$$

в которой кулоновский интеграл  $\gamma_{IJ}$  отвечает энергии отталкивания двух электронных облаков, в данном случае формально имеющих заряды остовов  $Z'_I$  и  $Z'_J$ . Нетрудно видеть, что при  $R_{IJ} \rightarrow 0$  зависимость 2.62 переходит в 2.63, а при  $R_{IJ} \rightarrow \infty$  — в (15). Таким образом появляется еще один набор параметров  $\alpha_{IJ}$ , зависящих от типа взаимодействующих атомов

Вообще схема параметризации метода MINDO/3 является самой сложной из всех полуэмпирических методов. Она содержит 102 различных параметра для элементов 1-го и 2-го периодов. Несмотря на ряд недостатков методы MINDO были первыми полуэмпирическими методами, которые позволяли получать не оценочные (полуколичественные) значения молекулярных характеристик, а достичь точности, сравнимой с точностью их экспериментального определения. Наиболее удачная схема параметризации MINDO/3 используется в расчетах до сих пор.

### *Метод MNDO*

Метод MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap — Модифицированное Пренебрежение Двухатомным Перекрыванием (русская аббревиатура — МПДП), созданный в 1977 г., является следующим шагом на пути постепенного сближения полуэмпирических и неэмпирических методов.

Ключевое приближение НДП является основным источником как преимуществ, так и недостатков полуэмпирических методов. Любая попытка кардинально повысить точность полуэмпирического расчета связана с полным или частичным отказом от этого приближения.

Полный отказ фактически означает возвращение к методам *ab initio* в валентном приближении, так как все двухэлектронные интегралы при этом будет необходимо рассчитывать, а параметризация одноэлектронных интегралов вызвана не требованиями экономии машинного времени, а необходимостью компенсировать ошибки, вносимые приближением НДП. Частичный отказ означает расчет не всех интегралов, а только их части, включая некоторые из тех, которые в соответствии со строгим приближением НДП должны быть равны нулю.

Несмотря на отход от приближения НДП для части одноцентровых двухэлектронных интегралов в методах INDO и MINDO, пренебрежение остальными одноцентровыми интегралами приводит к тому, что в этих методах неудовлетворительно описываются особенности молекул, связанные с наличием в них неподеленных электронных пар. В методе MNDO делается еще один шаг в направлении постепенного отказа от приближения НДП — оно заменяется на приближение нулевого двухатомного дифференциального перекрывания (НДДП).

Принципиальные отличия приближений метода MNDO:

1. Согласно приближению НДДП не перекрываются только орбитали разных атомов. Для любой пары АО одного и того же атома перекрывание учитывается. В результате расчету подлежат все одноцентровые интегралы, а не только кулоновские и обменные интегралы, как в методах INDO и MINDO. Тем самым устраняется упомянутый выше недостаток этих методов.

2. Кулоновские интегралы рассчитываются в зависимости от типа орбиталей. В результате метод MNDO точнее метода MINDO/3 рассчитывает значения валентных углов, так как они зависят в том числе и от типа гибридизации АО.

Схема параметризации метода MNDO претерпела одно существенное изменение по сравнению с методом MINDO/3 — при расчете одноэлектронных резонансных интегралов исключена параметризация по связевому типу (параметр заменен на функцию, зависящую только от межатомного расстояния):

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})f(R_{MN}) \quad (2.65)$$

В результате количество используемых параметров для атомов 1-го и 2-го периодов уменьшается со 102 до 41.

### *Методы AM1 и PM3*

Последние удачные попытки группы М. Дьюара по модификации методов рассматриваемой серии относятся к концу 80-х годов. В 1985г. ими был предложен метод AM1, являющийся в настоящее время наиболее популярным полуэмпирическим методом.

По сравнению с методом MNDO в этом методе устранена некоторая переоценка дальнего взаимодействия между атомами, приводя-

щая, в частности, к переоценке барьеров внутреннего вращения в молекулах. В результате были преодолены основные недостатки метода MNDO и стал возможен корректный расчет водородных связей, который раньше проводился только в рамках специальных модификаций рассмотренных выше методов.

Возможности практического применения полуэмпирических методов показаны в таблице 2.2 [6].

#### *Расчет молекулярных характеристик полуэмпирическими методами*

Рассмотренные выше методы позволяют рассчитывать большой спектр молекулярных характеристик.

##### А) Энергия молекулы

Любой полуэмпирический метод позволяет рассчитать несколько энергетических характеристик молекулы.

1) Электронная энергия ( $E_{el}$ ), соответствующая энергии всех электронов в молекуле.

2) Энергия отталкивания атомных остовов ( $E_{rep}$ ).

3) Полная энергия молекулы  $E_{tot} = E_{el} + E_{rep}$

4) Энтальпия образования при нормальных условиях  $\Delta H_f^0$ , рассчитываемая по формуле

$$\Delta H_f^0 = \sum_I \Delta H_f^0(I) + (E_{tot} - \sum_I E(I)), \quad (2.66)$$

где  $\Delta H_f^0(I)$  и  $E(I)$  – соответственно стандартная теплота образования и полная энергия I-го атома. Выражение, стоящее в скобках, называется энергией связывания. Формула (2.65) не учитывает колебательной составляющей энтальпии. Этот недостаток частично компенсируется надлежащей параметризацией метода.

##### Б) Геометрия молекулы

Геометрические параметры молекулы включают длины связей, валентные и двугранные (торсионные) углы. Так, в методе AM1 ошибка при расчете длин связей составляет в среднем 0.01 ангстрем, валентные углы рассчитываются с точностью до нескольких градусов. Эти значения имеют тот же порядок, что и типичные ошибки в данных, полученных экспериментальным путем.

Таблица 2.2

**Достоинства и недостатки полуэмпирических методов**

Метод	Оптимальные объекты для расчета	Преимущества	Недостатки
CNDO	Большие молекулы, не содержащие неспаренных электронов в основном состоянии	Расчет электронного распределения, дипольных моментов, геометрии молекулы	Неточно оцениваются теплоты образования, потенциалы ионизации, спиновая плотность
INDO	Большие молекулы с неспаренными электронами, в том числе в возбужденном состоянии	То же, что и для CNDO + спиновая плотность	То же, что и для CNDO, кроме спиновой плотности
MINDO/3	Карбакаатионы, полинитро-соединения, силаны	Расчет большинства стандартных характеристик молекул	Расчет водородных связей неточен, стабильность трехцентровых связей переоценивается, стабильность ароматических соединений, а также отталкивание неподеленных электронных пар недооценивается. Значение валентных углов завышены на 6-8°

MNDO	Фосфор- и борсодержащие молекулы	Устранены недостатки MNDO/3, кроме неточного расчета водородных связей	Результаты расчета карбакатионов и полинитросоединений хуже, чем в MNDO/3; расчет водородных связей и барьеров внутреннего вращения неточен, отталкивание между атомами на больших расстояниях переоценивается, энергия трехцентровых связей недооценивается.
AM1, PM3	Прочие органические соединений, в том числе с водородными связями	Устранены основные недостатки метода MNDO	Результаты расчета фосфор- и борсодержащих молекул хуже, чем в MNDO, карбакатионы и полинитросоединения рассчитываются хуже, чем в MNDO/3

Очень часто на практике требуется найти зависимость между геометрическими параметрами и энергией молекулы. Например, при расчете барьеров внутреннего вращения в алканах и поиске их оптимальных конформаций требуется найти зависимость  $E_{tot} = f(\varphi_{ХССХ})$ , где  $\varphi_{ХССХ}$  – торсионный угол, включающий связь С-С, вокруг которой происходит вращение.

В более сложных случаях функциональная зависимость может включать много независимых переменных (до  $3N-6$  для молекулы, состоящей из  $N$  атомов). В этом случае говорят о расчете поверхностей потенциальной энергии (ППЭ). Задача расчета ППЭ является одной из основных задач компьютерной химии, так как позволяет сделать важные выводы относительно химических и динамических свойств молекулы, изучить механизмы химических реакций. В частности, расчет профиля ППЭ вдоль координаты реакции позволяет найти основные термодинамические характеристики переходного состояния.

#### В) Энергия и форма МО

Энергии МО в полуэмпирических методах, как и в методах *ab initio*, непосредственно получают как собственные значения одноэлектронных операторов Фока. Наибольший интерес представляют высшая занятая и низшая свободная МО (ВЗМО и НСМО), так как многие



свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. В частности, используя теорему Купманса, по значениям энергии ВЗМО и НСМО можно оценить первый потенциал ионизации ( $I_M = -E_{\text{ВЗМО}}$ ) сродство к электрону ( $A_M = E_{\text{НСМО}}$ ) и энергетическую щель  $E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}$  для молекулы, отражающие ее донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства. Форма указанных граничных МО позволяет делать выводы о механизмах органических реакций, так как электрофильная атака часто идет в области наибольших значений ВЗМО, а нуклеофильная – по месту наибольших значений НСМО. Кроме того, две молекулы предпочитают реагировать по месту наибольшего перекрывания их ВЗМО и НСМО.

#### Г) Заряды на атомах

Рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах в молекуле являются важнейшей информацией, используемой в теоретической органической химии для предсказания химических свойств молекул и механизмов реакций. Вместе с тем необходимо помнить, что абсолютные значения эффективных зарядов сильно зависят от выбранного метода расчета и могут быть использованы только в сравнительном анализе нескольких молекул (или нескольких атомов в одной и той же молекуле).

#### Д) Распределение электростатического потенциала

По определению электростатический потенциал в данной точке  $r$  равен работе, которую необходимо совершить, чтобы переместить единичный положительный заряд из бесконечности в  $r$ . Таким образом, отрицательные и положительные области его распределения в молекуле указывают на возможные пути соответственно электрофильной и нуклеофильной атаки. При этом максимальные значения потенциала не всегда совпадают с положениями центров положительных и отрицательных зарядов в молекуле. Поэтому распределение электростатического потенциала может быть более информативным при анализе химических свойств молекулы и механизмов реакций, чем заряды на атомах.

#### Е) Дипольный момент

Дипольный момент  $\bar{\mu}^1$  определен только для электронейтральной системы как вектор, проведенный из центра тяжести отрицательного заряда в центр тяжести положительного заряда. Для молекулы

дипольный момент в полуэмпирических методах рассчитывают по формуле:

$$\bar{\mu} = \sum_I Z'_I \bar{R}_I - \int \rho(\bar{r}) dV, \quad (2.67)$$

где  $\bar{R}_I$  — радиус-вектор центра тяжести I-го атомного остова,  $\rho$  — электронная плотность, а интегрирование ведется по всему пространству. Для молекулярных ионов понятие дипольного момента не применимо и попытки его расчета могут привести к физически бессмысленным результатам [6].

## **2.4. Общая характеристика неэмпирических квантовохимических методов расчета**

Неэмпирические методы отличаются от полуэмпирических методикой вычисления матричных элементов, описывающих взаимодействие электронов между собой и электронов и атомных ядер. В полуэмпирических методах для этой цели используются приближенные эмпирические формулы и известные из эксперимента параметры молекул. В неэмпирических методах проводится непосредственный аналитический расчет матричных элементов (одноэлектронные интегралы: кулоновский интеграл  $H_{aa}$ , резонансный интеграл  $H_{ab}$ , интеграл перекрывания  $S_{ab}$  и двухэлектронные интегралы ( $ab / dk$ )). Термин *ab initio* означает строгое неэмпирическое (непараметрическое) рассмотрение молекулярных орбиталей на базе основных физических и математических законов. Однако в действительности дело обстоит не совсем так. Методы *ab initio* также содержат ряд допущений, облегчающих решение многоэлектронных уравнений (адиабатическое приближение, одноэлектронное приближение и приближение МО ЛКАО).

Большинство неэмпирических расчетов проводят в атомных базисах небольшого и среднего размеров. Это вносит существенную ошибку в результаты расчета, так как такие базисные наборы не могут передать некоторые особенности распределения электронной плотности в молекулах. В результате все без исключения параметры молекул

вычисляются с некоторой ошибкой. Было бы желательно использовать достаточно большие базисы, которые обеспечивают выход на так называемый хартри-фоковский предел, когда дальнейшее увеличение числа базисных орбиталей не влияет на полученные результаты. Однако на практике это сделать очень трудно из-за больших затрат машинного времени.

В неэмпирических методах все матричные элементы взаимодействия электронов и атомных ядер и электронов между собой вычисляются с помощью аналитического расчета необходимых интегралов в некотором базисе атомных орбиталей (АО). Наиболее точно распределение электронной плотности в атомах можно передать с помощью слейтеровских АО. Однако со слейтеровскими орбиталями очень трудно вычислить интегралы, которые входят в формулы для молекул. Поэтому в качестве базисных АО обычно берут гауссовы функции. С ними относительно легко вычислять матричные элементы, но, когда их мало, они плохо воспроизводят распределение электронной плотности в атомах и молекулах вблизи и на больших расстояниях от атомного ядра. В связи с этим гауссовых орбиталей приходится брать намного больше, чем слейтеровских. Обычно используют так называемые сгруппированные базисы, в которых каждая базисная орбиталь представляет собой линейную комбинацию из нескольких примитивных гауссовых функций.

В настоящее время для изучения реакционной способности и строения органических соединений наиболее широко используются базисы, предложенные Поплом с сотрудниками: минимальный базис STO-3G, валентно-расщепленные базисы 3-21G; 4-31G; 6-31G, валентно-расщепленные базисы с поляризационными орбиталями 6-31 G\*, 6-31 G\*\*.

Наиболее простой тип базисных наборов – это наборы STO-nG. (атомная орбиталь слейтеровского типа, аппроксимируемая  $n$  функциями гауссова типа). Это означает, что каждая атомная орбиталь состоит из суммы  $n$  функций гауссова типа, причем коэффициенты гауссовых функций подобраны таким образом, чтобы их линейные комбинации приближенно описывали поведение орбиталей слейтеровского типа. Из этих базисных наборов наиболее известен STO-3G – минимальный базис, в котором каждая слейтеровская орбиталь аппроксимирована линейной комбинацией из трех гауссовых функций.

Самый важный недостаток любого минимального базиса – отсутствие возможности изменения размеров орбиталей в зависимости от строения молекулы. Увеличение гибкости АО достигается использованием валентно-расщепленных базисных наборов. В этих базисах АО составлены из двух частей – внутренней более компактной и внешней более диффузной. При построении МО в процедуре ССП коэффициенты каждой из орбиталей можно варьировать независимо. В валентно-расщепленных базисных наборах, как следует из названия, на компактную и диффузную составляющие разделены только валентные орбитали.

Среди валентно-расщепленных базисных наборов широкое распространение получили базисы 3-21G, 4-31G и 6-31G – валентно-расщепленные базисы, в которых каждая слейтеровская орбиталь для электронов внутренних оболочек аппроксимирована линейной комбинацией соответственно из 3, 4 и 6 гауссовых функций, а валентные орбитали разделены на две составляющие – компактную, состоящую из двух (базис 3-21G) и трех (базисы 4-31G и 6-31G) гауссовых функций, и диффузную, которая представлена одной гауссовой функцией.

Следующим шагом в улучшении базисного набора обычно является добавление d-орбиталей для всех тяжелых атомов и добавление р-функций на всех атомах водорода. Например, 6-31G\* и 6-31G\*\* – валентно-расщепленные базисы с поляризационными d-орбиталями. В базис 6-31G\* включены поляризационные d-орбитали на р-элементах, т.е. на атомах углерода, азота и т.д., а в базис 6-31G\*\* – d-орбитали на р-элементах и р-орбитали на атомах водорода. Включение в базис поляризационных орбиталей существенно повышает точность расчета, но, к сожалению, при этом очень сильно возрастают затраты машинного времени.

Очевидно, что все неэмпирические квантово-химические методы являются в большей или меньшей степени приближенными и их результаты очень сильно зависят от выбора базиса. Увеличение числа базисных функций обычно позволяет точнее передать распределение электронной плотности в молекулах и его изменение в ходе химических реакций. Вообще говоря, желательно расширять базис до выхода на хартри-фоковский предел. Однако сделать это удастся лишь для простейших молекул. Для более сложных соединений приходится ид-

ти на компромисс между точностью расчета, с одной стороны, и затратами машинного времени - с другой [5].

## 2.5. Методы, основанные на теории возмущений

Один из наиболее удобных и часто используемых методов учета электронной корреляции – подход, основанный на теории возмущений. В основе этого подхода лежит поиск поправок к волновой функции, найденной на основе приближенного метода (например, метода Хартри-Фока), которые учитывают корреляцию электронов. Наиболее часто используется вариант теории, называемый теорией возмущения Рэлея-Шредингера. В этом методе предполагается, что гамильтониан системы можно представить в виде суммы двух частей:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.68)$$

где  $H_0$  – приближенный оператор, волновые функции которого известны (или их легко найти), а  $V$  – оператор возмущения. Возмущением может быть любой физический процесс, характерная энергия которого мала по сравнению с энергией основного приближения. Например, это может быть слабое электростатическое поле, наложенное на систему, или влияние электронной корреляции, накладываемое на гамильтониан метода Хартри-Фока. Множитель  $\lambda$  ( $\lambda < 1$ ) – так называемый порядок малости, т.е. малая по абсолютной величине константа, гарантирующая, что влияние возмущения невелико.

Точная волновая функция гамильтониана  $H$  есть:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.69)$$

а волновая функция приближенного гамильтониана:

$$H_0\Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\Psi_i^{(0)} \quad (2.70)$$

Разложим  $\Psi_i$  и  $E_i$  в ряд Тейлора по  $\lambda$  вблизи  $\lambda=0$ :

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + O(\lambda^3) \quad (2.71)$$

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + O(\lambda^3), \quad (2.72)$$

где  $\Psi_i^{(k)} = \frac{1}{k!} \left( \frac{d^k \Psi_i}{d\lambda^k} \right)_{\lambda=0}$  – поправка  $k$ -того порядка к волновой функции нулевого приближения, а  $E_i^{(k)} = \frac{1}{k!} \left( \frac{d^k E_i}{d\lambda^k} \right)_{\lambda=0}$  – поправка  $k$ -того порядка к энергии нулевого приближения.

Подставим (2.72) и (2.71) в (2.69) с учетом (2.68):

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) [\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + O(\lambda^3)] = \\ = [E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + O(\lambda^3)] [\Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \\ + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + O(\lambda^3)] \end{aligned} \quad (2.73)$$

Выражение (2.73) может быть переписано в виде:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_i^{(0)}) \Psi_i^{(0)} + \lambda [H_0 \Psi_i^{(1)} + V \Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} - \\ - E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)}] + \lambda^2 [H_0 \Psi_i^{(2)} + V \Psi_i^{(1)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(2)} \Psi_i^{(0)}] + \\ + O(\lambda^3) = 0 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Т.к.  $\lambda$  – независимая переменная, то выражение (2.74) должно выполняться при любых  $\lambda$ . Это требование будет выполнено, только если члены с одинаковыми степенями  $\lambda$  будут равны между собой, т.е. одновременно должны быть равны нулю все коэффициенты при любых степенях  $\lambda$ :

$$(H_0 - E_i^{(0)}) \Psi_i^{(0)} = 0 \quad (2.75)$$

$$H_0 \Psi_i^{(1)} + V \Psi_i^{(0)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(0)} = 0 \quad (2.76)$$

$$H_0 \Psi_i^{(2)} + V \Psi_i^{(1)} - E_i^{(0)} \Psi_i^{(2)} - E_i^{(1)} \Psi_i^{(1)} - E_i^{(2)} \Psi_i^{(0)} = 0 \quad (2.77)$$



Из уравнения (2.75) следует, что функция нулевого приближения является решением уравнения (2.70). Уравнение (2.76) дает возможность вычислить поправки  $\Psi_i^{(1)}$  и  $E_i^{(1)}$ , если известны  $\Psi_i^{(0)}$  и  $E_i^{(0)}$ . Аналогично, уравнение (2.77) позволяет вычислить поправки  $\Psi_i^{(2)}$  и  $E_i^{(2)}$ . Если приравнять нулю коэффициенты с другими степенями  $\lambda$ , будут найдены и высшие поправки к волновой функции  $\Psi_i^{(0)}$ . В принципе, такой процесс можно продолжать и далее, получая сколь угодно точные значения  $\Psi_i$ .

Однако на практике этот процесс ограничен тем, что ряд (2.71) сходиться только в определенном радиусе значений  $\lambda$  (т.е. при небольших степенях), поэтому уточнение волновой функции удастся добиться только при использовании нескольких первых поправок (обычно, не выше 4-5 степени для энергии).

Особенность данной схемы в том, что для определения поправки к энергии степени  $(2n+1)$  достаточно знания поправки к волновой функции только  $n$ -ной степени. Таким образом, чтобы определить поправку к энергии 2 и 3 порядков, достаточно знать поправку к волновой функции только 1 порядка  $\Psi_i^{(1)}$ , причем она определяется как разложение по волновой функции нулевого приближения:

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_k c_{ik} \Psi_i^{(0)} \quad (2.78)$$

Можно показать, что в этом случае поправки к энергии определяются в соответствии со следующими выражениями:

$$E^{(1)} = 0 \quad (2.79)$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (2.80)$$

Как было сказано выше, начальным приближением может быть любая волновая функция, достаточно точно описывающая рассматриваемую систему. В качестве такого «хорошего» приближения  $\Psi_i^{(0)}$  удобно выбрать самосогласованную волновую функцию, получаемую методом Хартри-Фока. Теория возмущений, основанная на таком выборе  $\Psi_i^{(0)}$  называется теорией возмущений Меллера-Плессета (MPn, где  $n$  – число, указывающее порядок поправки, учитываемой в расче-



те). Наибольшее применение имеют методы второго и четвертого порядка: MP2, MP4. Метод MP3 оказывается неудобным, поскольку поправка третьего порядка требует примерно таких же затрат, что и поправка четвертого порядка, однако без учета последней часто дает значительно худший результат. Поскольку расчет четвертой поправки проще расчета третьей, часто используется метод MP4(SDQ), в котором учитываются поправки только первого, второго и четвертого порядка.

Отметим важную особенность методов, основанных на теории возмущений: получаемые в этом методе волновые функции не являются вариационными. Это приводит к очень существенному недостатку: строго говоря, нельзя оценивать качество получаемой волновой функции по тому, насколько низка энергия системы. Если в методе Хартри-Фока меньшая энергия всегда соответствует лучшему приближению, в методах MP<sub>n</sub> это свойство может не выполняться и уточнение расчета может приводить к более высокой энергии. Кроме того, это означает, что нельзя сравнивать абсолютные значения энергии молекулы, полученные на разных уровнях теории возмущений.

Несмотря на вышеуказанный недостаток, теория возмущений является в настоящее время одним из наиболее точных и удобных инструментов квантовохимического исследования. Особенно это касается метода MP2, который требует значительно меньших вычислительных ресурсов, чем MP4, а его точность при определении молекулярной геометрии, энергии и колебательных частот во многих случаях вполне сравнима с этими прецизионными методами. В случае молекул среднего размера (10-20 атомов) с замкнутыми оболочками и вблизи положения равновесия типичная точность оценки длин связей составляют порядка 0.001 Å, энергии реакций воспроизводятся с точностью 5-10 кДж/моль, что гораздо лучше точности метода Хартри-Фока. Точность воспроизведения колебательных частот обычно в пределах 5-10% от экспериментальных, и несколько уступает точности метода DFT (теории функционала плотности) в том же базисе. Для метода MP2 разработаны весьма эффективные программы оценки градиента энергии, геометрической оптимизации и расчета частот.

## 2.6. Метод связанных кластеров

Можно показать, что полная корреляционная энергия многоэлектронной системы может быть представлена как

$$E_c = \sum_{b>a} \sum_{s>r} C_{ab}^{rs} \int \Psi^{(0)} \hat{H} \Psi_{ab}^{rs} dr \quad (2.81)$$

Интеграл берется по координатам всех электронов. Это выражение можно интерпретировать следующим образом: если внутреннее суммирование представить как вклады от пар электронов  $a$  и  $b$ , то корреляционная энергия есть сумма вкладов всех пар. Поэтому можно аппроксимировать корреляционную энергию каждой пары независимо от других электронов и затем сложить все вклады. Такое приближение обычно называется приближением независимых электронных пар (independent electron pair approximation, IEPA). Для того, чтобы оценить вклад каждой пары, вариационный принцип применяется к парной функции вида:

$$\Psi_{ab} = \Psi^{(0)} + \sum_{s>r} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} \quad (2.82)$$

Это выражение включает в себя вклад от всех возбужденных детерминантов, построенных из  $\Psi^{(0)}$  путем переноса электронов с орбиталей  $a$  и  $b$  на  $b$  и  $s$ . Минимизация энергии такой функции дает набор энергий пары, и сумма этих энергий является приближением энергии корреляции. К сожалению, такой метод не является истинно вариационным (при минимизации пренебрегаются важные члены гамильтониана), хотя и сохраняет размерную согласованность. Кроме того, он не является инвариантным относительно пространственных вращений. Эти недостатки являются следствием того, что учитываются только парные взаимодействия электронов и их можно обойти, включив в рассмотрение дополнительные взаимодействия между электронами. Например, можно рассмотреть аналогичное разложение в ряд конфигурационного взаимодействия, учтя взаимодействие между парами, четверками, шестерками и т.п. кластерами электронов. Полное конфигурационное разложение было бы чрезвычайно трудоемким, из-за огромного числа коэффициентов  $C_{abcd}^{rtsu}$ . Однако, можно предполо-

жить, что эти коэффициенты в действительности не являются независимыми. Например, можно предположить, что коэффициенты четвертичных возбуждений являются комбинациями коэффициентов двойных возбуждений:

$$C_{abcd}^{rtsu} = \sum_{i=1}^{N_{perm}} (-1)^i C_{ij}^{mn} C_{kl}^{op} \quad (2.83)$$

Эта идея является основой так называемого метода связанных кластеров с двойными возбуждениями (Coupled Cluster method with Double excitations, CCD). Суммирование в (2.82) содержит все возможные перестановки индексов. Это соотношение позволяет получить более точное приближение многоэлектронной волновой функции. Получающийся метод является одновременно размерно согласованным и инвариантным относительно унитарных преобразований. Он, однако, остается невариационным.

Идея, изложенная выше, может быть обобщена на произвольные кластеры. Для этого вводится кластерный оператор  $T$ :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N, \quad (2.84)$$

где действие оператора  $T_i$  обозначает получение всех  $i$ -кратно возбужденных детерминантов, действующих на референсную многоэлектронную функцию:

$$T_1 \Psi_0 = \sum_{s>r} C_a^r \Psi_a^r \quad (2.85)$$

Соответствующие коэффициенты  $C_a^r$ ,  $C_{ab}^{rt}$  обычно называются амплитудами. Многоэлектронная ВФ может быть записана как

$$\Phi_{cc} = e^T \Psi_0 = (I + T + \frac{1}{2} T^2 + \dots) \Psi_0 \quad (2.86)$$

Это разложение можно подставить в электронное уравнение Шредингера чтобы получить значения кластерных амплитуд.

Чаще всего ряд (2.84) ограничивают только несколькими первыми слагаемыми, например,  $T = T_1 + T_2$ , что соответствует одно- и двукратным возбуждениям. Это соответствует методу связанных кластеров с одно- и двукратными возбуждениями (Coupled Cluster method with Single and Double excitations, CCSD), причем  $\Psi_0$  -референсная волновая функция, получаемая методом Хартри-Фока.

С целью ускорения расчета можно комбинировать методы связанных кластеров и теории возмущений. Например, вклады тройных возбуждений, явный учет которых в методе связанных кластеров приводит к значительному усложнению расчета, можно учитывать методом MP4 и затем прибавлять к энергии CCSD. Такой метод, называемый CCSD(T), является сегодня одним из наиболее часто используемых.

Метод связанных кластеров оценивает корреляционную энергию очень точно и сегодня рассматривается как один из наиболее точных подходов квантовой химии. Точность расчета энергий реакций в большинстве случаев сравнима с точностью лучших экспериментальных методов.

Следует, однако, помнить, что точность метода связанных кластеров сильно зависит от выбора базиса атомных орбиталей и корректный учет корреляционной энергии не может быть проведен в базисах малого и среднего размера. Как правило, для этих целей используются специальные корреляционно-согласованные базисы и базисы с поляризационными функциями высших угловых моментов.

Недостатком метода связанных кластеров является его очень высокая трудоемкость. Время вычисления в методах CCD и CCSD растет как  $N^6$  ( $N$  – число электронов), а в варианте CCSD(T) – как  $N^8$ . Такие затраты приводят к тому, что расчеты методом связанных кластеров на персональных компьютерах возможны пока только для молекул небольшого размера (до 10 атомов), для расчетов больших молекул требуется использование высокопроизводительных компьютерных систем. Отметим также, что расчет требует не только длительного времени, но и большого объема оперативной памяти и дискового пространства.

Еще одним недостатком метода CCSD является частое проявление в расчетах размерной несогласованности. Хотя метод, в целом является размерно-согласованным, численные ошибки и вычислительные приемы, вводимые для упрощения расчетов нередко приводят к

тому, что энергия диссоциирующей системы «заваливается», приобретаемая нереалистично низкие значения (иногда ниже, чем энергия исходной системы).

Кроме того, следует всегда помнить, что методы связанных кластеров являются примером односсылочного метода. Поэтому, хотя динамическая корреляция учитывается на том уровне весьма точно, результаты расчета для любой системы с электронным вырождением будут неправильными. Это относится и к расчету вырожденных электронно-возбужденных состояний, для которых энергии переходов могут завышаться в несколько раз. В настоящее время ведутся интенсивные разработки многоссылочных вариантов CCSD, но до настоящего времени такого рода программы не являются стандартными инструментами квантовохимического исследования.

В качестве разновидности метода связанных кластеров можно рассматривать метод квадратичного конфигурационного взаимодействия (quadratic configuration interaction method, QCI), в его вариантах с двухкратными и неявными трехкратными возбуждениями QCISD, QCISD(T), а также метод бракнеровских пар (BDSD) [7].

## 2.7. Теория функционала плотности

### *Общие положения*

Функция - это соответствие одного числового ряда другому, т.е. функция «берет» число и «возвращает» сопоставленное ему число:  $y = f(x)$ . Функционал же ставит в соответствие число и функцию, которая, равным образом, сопоставляется другому числу, иначе говоря  $y = F[f(x)]$  или очевидно  $y = F[f]$ . С функционалом выполняются аналогичные операции, что и с функцией, например, дифференцирование и многое другое.

Электронная плотность  $\rho$  есть определяющая физическая величина теории функционала плотности (ТФП), является функцией координат всех электронов, образующих систему. Для одного электрона в методе Хартри-Фока электронная плотность эквивалентна

$$\rho_i(r) = |\varphi_i(r)|^2, \quad (2.87)$$

а электронная плотность, образованная всеми электронами молекулы равняется

$$\rho_{total}(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.88)$$

Применение электронной плотности для описания квантовой системы являлось отчасти бессознательным, нежели аргументированным. Наибольший интерес представляет электронная плотность, в сравнении с волновой функцией. Различие волновой функции, не обладающей физическим смыслом и электронной плотности в том, что последняя физически определена и измеряема. А также, волновая функция  $N$ -электронной системы зависит от  $3N$  координат электронов (иногда  $4N$ , если обращать внимание на спин), в то время как электронная плотность – это всегда функция от трех координат и не зависит от количества электронов в молекуле. Возникла проблема установления взаимосвязи между энергией и электронной плотностью, и если да, то какой она принимает вид [8].

#### *Модель Томаса - Ферми*

Методу ТФП предшествовала модель Томаса - Ферми, развитая Л. Томасом и Э. Ферми в 1927 г. По их расчетам энергия атома представляет собой сумму потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом и его кинетической энергии, предложенной в виде функционала электронной плотности; энергия взаимодействия в свою очередь была сформулирована через электронную плотность.

Согласно теории Томаса - Ферми (ТФ), любая молекулярная или кристаллическая структура представлялась в виде электронной жидкости с включенными в нее ядрами атомов. При этом считается, что электроны являются полностью делокализованными, т. е. их волновые функции являются комбинацией плоских волн. Также постулируется принцип, что все уравнения, применимые для случая однородного распределения, т. е. случая, когда электроны движутся на фоне однородно размазанного положительного заряда (модель желе), остаются справедливыми и для случая, когда однородный положительный фон заменяется потенциалами ядер в виде  $\delta$ -функций. Для однородного распределения и для обеспечения принципа минимума энергии при



выполнении принципа Паули электроны в импульсном пространстве должны заполнить все состояния, вплоть до квазиимпульса Ферми  $k_F$  [9, 10].

Плотность однородного электронного газа имеет следующий вид:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} (2\varepsilon_F)^{3/2} \quad (2.89)$$

Плотность кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов можно получить из следующего выражения:

$$t[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} k^2 d^3k = \frac{3}{5} \rho \varepsilon_F, \quad (2.90)$$

где  $\rho(\vec{r})$  – электронная плотность.

Таким образом, кинетическая энергия в теории ТФ может быть заменена:

$$T[\rho(\vec{r})] = \int t[\rho(\vec{r})] d^3r = C \int [\rho(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r} \quad (2.91)$$

где  $C = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$ .

Функционал энергии, связанный с межэлектронным взаимодействием, т. е. вклад электростатического кулоновского взаимодействия (вклад Хартри), будет иметь следующий вид:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.92)$$

Пусть теперь взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале  $V_{ex}(\vec{r})$ . Энергия, связанная с внешним потенциалом, может быть записана следующим образом:

$$E_{ex} = \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.93)$$



Минимизируем функционал полной энергии системы  $E[\rho]$  при условии, что число электронов сохраняется:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.94)$$

Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, требуем, чтобы выражение имело минимум. Таким образом, получаем известное уравнение Томаса-Ферми:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ex}(\vec{r}) d^3r + \lambda(N - \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}) \quad (2.95)$$

$$\frac{5}{3} C \rho(\vec{r})^{2/3} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ex}(\vec{r}) - \lambda = 0, \quad (2.96)$$

где  $\lambda$  можно ассоциировать с химическим потенциалом системы.

Невзирая на значительную роль, которую сыграла в эволюции квантовой механики модель Томаса - Ферми, её достоверность была неудовлетворительной, так как не принималось во внимание обменное взаимодействие, в отличие от метода Хартри - Фока. В 1928 году Поль Дирак дополнил функционал энергии в модели Томаса - Ферми, добавив к нему слагаемое, дающее представление об обменном взаимодействии (это слагаемое тоже имело вид функционала электронной плотности).

Вопреки этому, для ряда применений модель Томаса – Ферми-Дирака не давала достаточного результата. Главным источником погрешности было выражение кинетической энергии, которое провоцировало погрешности в расчете обменной энергии. Вместе с тем, не учитывалась энергия электронной корреляции.

### *Теоремы Хоэнберга - Кона*

Несмотря на то, что ТФП основывается на классической модели Томаса - Ферми, проверенное теоретическое обоснование под неё было заложено только с формулировкой теорем Хоэнберга – Кона.

Любое свойство основного состояния данной системы описывается только электронной плотностью  $\rho(r)$  и, соответственно, не настаивает на знании волновой функции, так гласит первая теорема. Важно отметить, что она доказана лишь для основного состояния мо-

лекулы и, грубо говоря, не является точной для возбужденных состояний.

Вариационный принцип в ТФП утверждает вторая теорема: предположим, что  $E_0$  - точная энергия основного состояния, тогда для любой другой электронной плотности  $\rho$ , которая может быть и приближением к истинной электронной плотности основного состояния, выполняется соотношение  $E[\rho] > E_0$ . С помощью данного утверждения предоставляется возможность нахождения  $E_0$  плотности  $\rho$ , которая ей соответствует.

Если любое свойство основного состояния молекулы может быть выражено через  $\rho$ , то электронная энергия в ТФП есть:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.97)$$

где  $T[\rho]$  – кинетическая энергия,  $V_{en}[\rho]$  – потенциальная энергия электронно-ядерных взаимодействий,  $V_{ee}[\rho]$  – энергия межэлектронных взаимодействий, которую можно представить как:

$$V_{ee}[\rho] = V_{coul}[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (2.98)$$

где  $V_{coul}[\rho]$  – энергия кулоновского взаимодействия электронов, а  $V_{xc}[\rho]$  – обменно-корреляционная энергия, а именно, та часть потенциальной энергии взаимодействия электронов между собой, которая учитывает обменный член в методе Хартри-Фока и корреляционную энергию.

Функционалы  $T[\rho]$ ,  $V_{en}[\rho]$  и  $V_{coul}[\rho]$  могут быть конкретно найдены, аналогично методу ХФ [7]. В этом методе  $\rho$  представляется как сумма вкладов отдельных электронов, описываемых некоторыми вспомогательными самосогласованными орбиталями Кона-Шэма.

Изначально теоремы Хоэнберга-Кона были определены лишь для основного состояния электронной подсистемы в отсутствие магнитного поля. Они могут быть суммированы путём установления зависимости от времени, что допускает использование этой формальности для расчета состояний возбуждённых электронов.

Не смотря на то, что теорема Хоэнберга-Кона дает строгое доказательство взаимосвязи  $E_{total}$  и  $\rho$ , она не дает такого правила, которое

позволяет построить этот функционал. Полная энергия квантовой системы равна:

$$E_{total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn} \quad (2.99)$$

Используя приближения Борна-Оппенгеймера энергия межъядерного отталкивания постоянна,  $E_{nn} = const$ . Энергия притяжения электронов к ядрам  $E_{ne}$  и кулоновская энергия отталкивания электронов  $J$  можно выразить через электронную плотность таким же образом, как и в теории Хартри-Фока:

$$\begin{aligned} E_{ne}[\rho(r)] &= - \sum_{\alpha}^N \sum_i^M \int \varphi_i(r) \frac{Z_{\alpha}}{r} \varphi_i(r) dr = \\ &= - \sum_{\alpha}^N \int \frac{Z_{\alpha}}{r} \rho(r) dr \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} J_{ij}[\rho(r)] &= \frac{1}{2} \iint |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{|r_1 - r_2|} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 = \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (2.101)$$

В модели Томаса-Ферми-Дирака систему электронов рассматривали как однородный электронный газ, чтобы вывести функционалы для кинетической (Т) и обменной (К) энергий:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \quad (2.102)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad (2.103)$$

$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr, \quad (2.104)$$

$$C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.105)$$

Данные уравнения нашли применение в физике твердого тела, но для химических систем они не подошли: модель Томаса-Ферми-

Дирака не предсказывала химического связывания, фактически молекулы в рамках этой теории просто не существовали. Чтобы исправить ситуацию, использовался непосредственно подход градиентной коррекции, согласно которому  $T$  и  $K$  зависят от производных плотности  $\rho$ , а не только от нее самой.

### *Описание метода*

При помощи многоэлектронной волновой функции система описывается обычными методами определения электронной структуры (методы ХФ и его производные).

Замена многоэлектронной волновой функции электронной плотностью при описании электронной подсистемы и есть главная цель теории функционала плотности. Поскольку волновая функция зависит от  $3N$  переменных – по 3 пространственным координатам на каждый из  $N$  электронов, а наряду с этим плотность – функция только трёх пространственных координат, все это приводит к значительному облегчению задачи.

Обычно метод ТФП применяется непосредственно с формализмом Кона-Шэма, в ходе которого первостепенная задача в описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к упрощенной задаче о независимых электронах, движущихся в некотором эффективном потенциале. Данный эффективный потенциал учитывает статический потенциал атомных ядер, вдобавок он включает в себя кулоновские эффекты, а именно, обменное взаимодействие и электронную корреляцию.

Главная трудность метода ТФП в интерпретации Кона-Шэма – это изображение двух последних взаимодействий. Наиболее простым приближением тут является приближение локальной плотности, которое основано на точном вычислении обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, которое выполняется в условиях модели Томаса-Ферми, а также из которого можно получить корреляционную энергию электронного газа[11].

Внедрение в расчетную схему орбиталей по теории Кона-Шэма положило начало применению методов ТФП в вычислительной химии.

Главная идея теории заключается в разделении функционала кинетической энергии на пару частей. Первая часть вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, которые отвеча-

ют системе невзаимодействующих электронов  $T_S$ . Вторая часть представляет собой поправочный член - коррекцию,  $T_C$ :

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] \quad (2.106)$$

$$T_S[\rho] = \sum_i^M \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.107)$$

Преимуществом предложенного подхода является то, что описание молекулярной системы практически полностью совпадает с хартри-фоковским, а именно:

- для построения орбиталей используется метод ЛКАО;
- описание атомных орбиталей осуществляется такими же базисными наборами;
- орбитали и их энергии находятся итерационным путем, используя процедуру самосогласования.

Уравнения Кона-Шэма являются аналогами уравнений Хартри-Фока-Рутаана в ТФП:

$$\sum_{v=1}^N (K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}) c_{iv} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (2.108)$$

Матрица  $K_{\mu v}$  в приближениях ТФП идентична матрице Фока. Энергии орбиталей Кона-Шэма находят из уравнения:

$$|K_{\mu v} - \varepsilon_i S_{\mu v}| = 0 \quad (2.109)$$

Орбитали Кона-Шэма (КШ) и их энергии не имеют такого значения, как орбитали ХФ  $\varepsilon_i$ . Такие орбитали сконструированы для того, чтобы давать наилучшее описание электронной плотности  $\rho$ , а энергии орбиталей КШ позволяют вычислить  $E_{\text{total}}$  как функционал электронной плотности.

Несмотря на это, практика использования методов ТФП показала, что орбитали КШ в большинстве случаев очень близки к орбиталям ХФ, что находит оправдание их использования в качестве пробной волновой функции даже в таких сложных методах как CASSCF [8].

### *Приближения*

Точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии, известные для частного случая газа свободных электронов – это основная проблема, которая связана с методом ТФП. Вопреки этому данные приближения помогают довольно точно вычислить ряд физических величин.

В физических приложениях часто встречается приближение локальной плотности (LDA), в котором принято, что функционал, который рассчитывается для какой-либо точки пространства, зависит лишь от плотности в данной точке:

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(r)d^3r \quad (2.110)$$

Например, кулоновская энергия локальна, т.к. ее величина зависит только от координат электронов в данной точке, а обменная энергия в методе Хартри-Фока – не локальна, т.к. зависит от плотности электронов во всем пространстве.

Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) является напрямую обобщением приближения локальной плотности, которое учитывает спин электрона:

$$E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(r)d^3r \quad (2.111)$$

При вычислении газа свободных электронов, используя квантовый метод Монте-Карло, было выведено довольно точное выражение для плотности обменно-корреляционной энергии  $\varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ .

Метода локальной плотности, как и метод обобщённого градиентного приближения (GGA) является локальным, различие заключается в том, что последний принимает во внимание градиент плотности в рассматриваемой точке:

$$E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r)d^3r \quad (2.112)$$

При расчете энергии и геометрии основного состояния молекул, используя данное приближение можно получить хорошие результаты[7].

Точность GGA намного выше, чем LDA, поскольку градиент частично учитывает нелокальность электронных взаимодействий. Вычислительные затраты, однако, остаются практически прежними, поскольку зависимость от градиента вводится в предопределенную величину - обменно-корреляционную энергию. По этой причине большинство современных вариантов ТФП основаны именно на приближении GGA.

#### *Вычислительные особенности DFT методов*

Орбитали КШ находятся в виде линейной комбинации АО как и в методе Хартри-Фока-Рутаана

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^N c_{\alpha i} \chi_{\alpha} \quad (2.113)$$

Коэффициенты разложения  $c_{\alpha i}$  определяются по уравнениям, идентичным уравнениям Хартри-Фока-Рутаана, но в этом случае матрицу Фока заменяют матрицей Кона-Шэма:

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne} + J + V_{XC} \quad (2.114)$$

Элемент матрицы:

$$H_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha} H_{KS} \chi_{\beta} dr \quad (2.115)$$

Расчеты подобны методу Хартри-Фока помимо обменно-корреляционной части:

$$E_{XC} = \int \chi_{\alpha} V_{XC} \chi_{\beta} dr = \int \chi_{\alpha} V_{XC} [\rho(r), \nabla\rho(r)] \chi_{\beta} dr \quad (2.116)$$

Для численного нахождения интеграла выбирают пространственную сетку интегрирования, поскольку функционал  $V_{XC}$  через электронную плотность сильно зависит от переменной интегрирования.



Часто используют 1000 - 30000 точек интегрирования на каждый отдельный атом.

Энергия молекулы в методе ТФП, в частности, зависит от выбранной сетки, а сравнивать энергии разных систем следует лишь при одинаковых сетках. [8].

#### *Обобщение на случай магнитного поля*

Формальность метода ТФП нарушается при наличии векторного потенциала, а именно, когда присутствует магнитное поле. В данном случае между внешним потенциалом атомных ядер и электронной плотностью нет однозначно взаимного соответствия.

Из-за необходимости учёта эффектов, которые связаны с магнитным полем, попытки обобщения формализма вылились в две различные теории. Функционал обменно-корреляционной энергии обобщается в обоих случаях и теперь зависит не только от электронной плотности. В первом аргумент – это плотность тока. Во втором случае дополнительным аргументом функционала является магнитное поле от которого зависит и его вид.

В обоих подходах расчет обменно-корреляционной энергии вне рамок приближения локальной плотности получился довольно-таки сложным.

#### *Достоинства и недостатки теории функционала плотности*

Наибольшим преимуществом в вычислительной эффективности обладают методы ТФП, поскольку они не требуют расчета обменных интегралов и индивидуальных методов для уточнения корреляционной энергии.

Использование теории функционала плотности помогает рассчитать большие молекулярные системы с затратами, которые можно сравнить с методом Хартри-Фока, но значительно превосходящей его по точности.

Точность теории функционала плотности в варианте B3LYP при расчетах энергии реакций, электронных моментов, колебательных частот, структуры молекул можно сравнить с точностью метода MP2. Что касается времени, то его требуется для расчета, практически, на порядок меньше. В ряде случаев, точность функционала B3LYP опережает абсолютно все неэмпирические методы. B3LYP – функционал, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-

Фоковский обменный оператор, функционал Бекке и функционал Слейтера, а корреляционная часть представляет собой комбинацию функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско-ВилкаНусара (VWN)). Особенностью этого подхода является то, что три обменные компоненты берутся с весовыми коэффициентами, подобранными на основе сравнения с экспериментальными данными. В результате подход приобретает черты полуэмпирического метода, за что часто подвергается критике.

В настоящее время появилось большое число новых функционалов, точность которых приближается к точности B3LYP, а в ряде случаев и превосходит его. Следует упомянуть функционал OLYP (комбинация обменного функционала OPTX и корреляционного LYP), функционал Хампрехта-Козна-Тозера-Хэнди (HCTH) и функционал PBE.

Один из недостатков ТФП метода - это ориентированность лишь на расчет свойств систем с невырожденными оболочками и основного состояния молекул.

Для расчета возбужденных состояний существует особый вариант ТФП, к примеру, зависящая от времени теория возмущений (*TD-DFT, time-dependent DFT*), рассматриваемый в данное время как один из более успешных методов оценки энергий возбуждения.

Не маловажным недостатком ТФП при расчетах основного состояния является то, что теория принимает во внимание энергию корреляции лишь для небольшого диапазона возбуждений. Это достаточное условие для описания свойств свободных молекул, но в случае описания слабовзаимодействующих комплексов (основным вкладом в энергию связи которых является дисперсионное взаимодействие) ТФП выдает грубую ошибку. В таких случаях для описания слабосвязанных систем используют теории MPn или CCSD.

Стоит отметить, что свойства комплексов с водородными связями воспроизводятся ТФП очень хорошо. Причина кроется в том, что водородная связь прежде всего является электростатическим эффектом, а не корреляционным. Огромная часть энергии связывания в водородно-связанных системах составляет энергия электростатических мультipoльных взаимодействий.

Так как теория функционала плотности неплохо описывает распределение электронной плотности в основном состоянии, она кор-

ректно определяет ИК-спектроскопические, структурные и энергетические характеристики водородно-связанных систем.

Теория функционала плотности, по большей части, занижает значение энергии переходных состояний слабополярных молекул, включая органических.

Также стоит отметить, что переходные состояния нередко содержат состояния, которые не могут быть описаны ковалентно-связанной волновой функцией, а применение к ним теории функционала плотности совершает попытку описания вырожденных или возбужденных состояний. Ошибки, которые возникают при этом, часто принимают положительную величину, иногда значительно превышают понижение энергии переходного состояния за счет применения теории функционала плотности. В таких случаях DFT дает нереально высокие барьеры реакций [7].

#### *Применение метода теории функционала плотности*

Метод ТФП широко используется для расчётов в физике твёрдого тела с 70-х годов прошлого столетия.

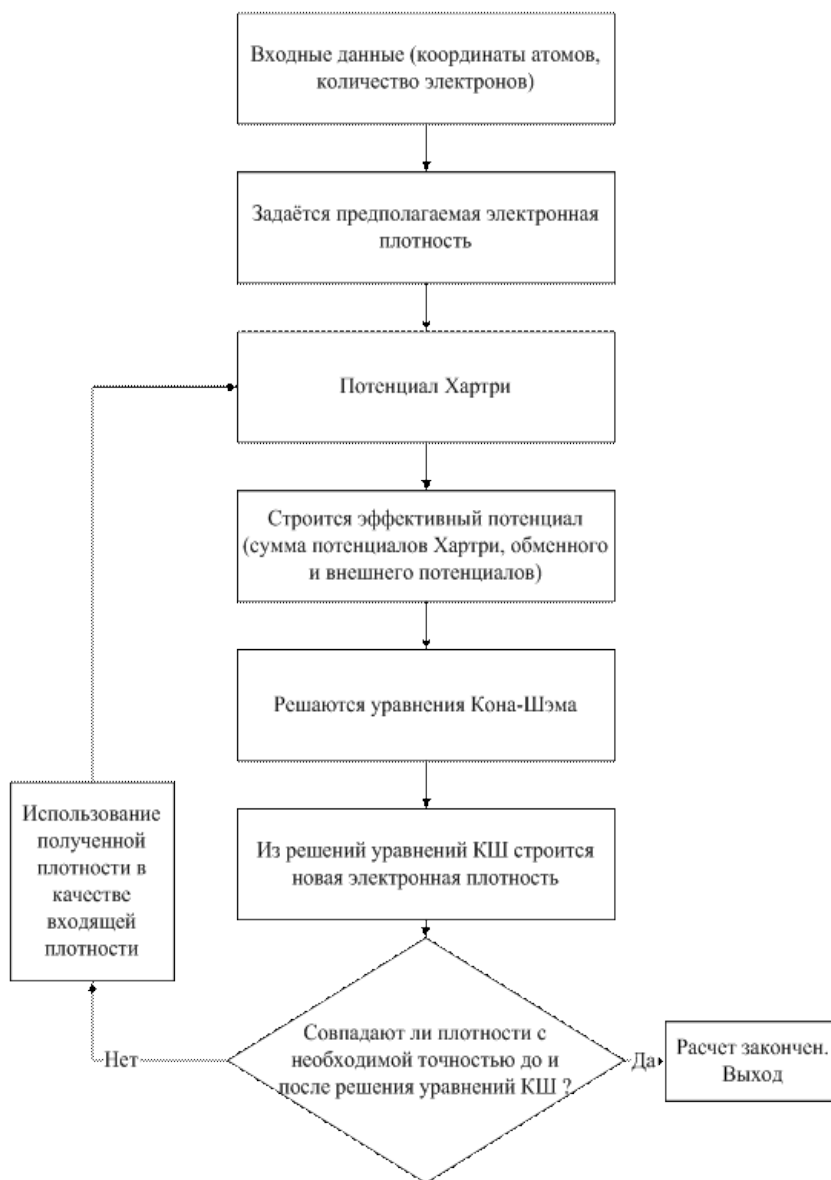
Во многих случаях одно только использование простого приближения локальной плотности дает приемлемые результаты, которые соответствуют эксперименту, вдобавок вычислительная трудность метода невысокая сравнительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Во всяком случае, продолжительное время метод был неудовлетворительным для вычислений в области квантовой химии, пока в 90-х годах не случился значительный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий.

В настоящий момент метод ТФП – это основной подход в обеих областях. Но, несмотря на прогресс в теории, все ещё существуют недочеты в приложении метода к описанию межмолекулярных сил, в частности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия и в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках.

Трудности с вычислением дисперсионного взаимодействия в рамках ТФП (когда этот метод не дополняется другими) делают метод ТФП малоприменимым для систем, в которых преобладающими являются дисперсионные силы или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия. Решение данной проблемы есть предмет современных исследований.

*Алгоритм расчета с помощью теории функционала локальной плотности, включающий самосогласованное определение электронных потенциалов и плотности*

На рис. 2.1 представлен алгоритм расчета с помощью метода теории функционала плотности.



*Рис. 2.1. Алгоритм расчета в теории функционала плотности*

В качестве входных данных задаются координаты атомов, заряды ядер, полное число электронов. В случае использования метода псевдопотенциалов задается также форма псевдопотенциала для всех различных типов атомов в системе.

Если в качестве базисных функций используются плоские волны, необходимо проверять результаты расчета, поскольку они зависят от многих параметров: энергии обрезания, числа  $k$ -точек при интегрировании зоны Бриллюэна и др. Задается первоначальная электронная плотность. Она может быть получена как сумма зарядов заданной первоначальной атомной конфигурации (нейтральные атомы и т. д.) или из предварительных полуэмпирических расчетов [9].

## 2.8. Топологические методы квантовой химии

### *Топологический метод AIM*

Согласно квантовой теории метода AIM структура многоэлектронной системы полностью определяется набором и типами критических точек электронной плотности  $\rho(r, R)$  ( $r$  и  $R$  – координаты электронов и ядер), в которых градиент электронной плотности  $\nabla^2 \rho(r, R)$  равен нулю. Вторые производные, вычисленные в этих точках, образуют действительную симметричную матрицу размером  $3 \times 3$ . Главные компоненты этой матрицы определяют ранг  $p$  и признак  $q$  критической точки  $\{p, q\}$ , где ранг есть число ненулевых собственных значений, а признак – алгебраическая сумма их знаков. Для невырожденных состояний с  $p = 3$  возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности:  $(3, -3)$ , или  $nsp$  – локальный максимум, соответствует позициям ядер;  $(3, -1)$ , или  $bcp$  – связующая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда в двух направлениях и уменьшением заряда в одном направлении;  $(3, 1)$  –  $rsp$  – круговая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда только в одном направлении и уменьшением в двух других;  $(3, 3)$  –  $ssp$  – локальный минимум появляется там, где электронная плотность возрастает во всех трех направлениях.

Число и тип критических точек в молекуле или молекулярном комплексе определяется соотношением Пуанкаре-Хопфа:

$$n - b + r - c = 1, \quad (2.117)$$

где  $n$  – число ядерных критических точек;  $b$  – число связующих критических точек;  $r$  – число круговых критических точек;  $c$  – число клеточных критических точек. Численные значения параметров критических точек, таких как электронная плотность  $\rho$ , лапласиан электронной плотности  $\nabla^2\rho$ , соотношение плотностей кинетической  $G$  и потенциальной  $U$  энергии электронов в критической точке определяют характер межатомных взаимодействий (ковалентность, ионность, металличность и др.) [12, 13].

*Топологический метод локализации электронной плотности ELF*

Другой подход к анализу электронной плотности реализуется в методе ELF [12]. В этом методе анализируется функция вида

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(r)}{D_h(r)}\right)^2} \quad (2.118)$$

$$D(r) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla \varphi_i(r)^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)} \quad (2.119)$$

$$D_h(r) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(r)^{\frac{5}{3}} \quad (2.120)$$

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2.121)$$

Суммирование  $j$  проводится по всем  $N$  молекулярным орбиталям  $\varphi_i$ ;  $\rho(r)$  – плотность электронов;  $D_h(r)$  – плотность кинетической энергии Томаса-Ферми для однородного электронного газа, которая выступает в качестве нормирующего множителя;  $D(r)$  интерпретируется как избыток плотности локальной кинетической энергии электронов (фермионов) за счет отталкивания по принципу Паули относительно плотности локальной кинетической энергии бозонов. В конечной формулировке ELF исследует бозонное поведение электронной плотности [12]. Принято, что функция ELF близка к 1 в областях пространства, которые характерны для максимальной локализации электронных пар с антипараллельными спинами или бозонами. Значение  $ELF \sim 0,5$  относится к областям с электронной плотностью, близкой к однородному электронному газу и  $ELF \sim 0$  в участках с делокализацией.

ванными электронами. О характере межатомного связывания можно судить по организации бассейнов ELF, которые состоят из совокупности всех градиентных линий функции ELF, заканчивающихся в точке ее локального максимума. Моносинаптические бассейны  $V(X)$  ассоциируются с неподеленными парами, дисинаптические  $V(X1, X2)$  – с двухцентровыми связями, полисинаптические  $V(X1, X2...Xn)$  – с многоцентровыми связями.



### 3. СОВРЕМЕННОЕ ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

#### 3.1. Программы для выполнения квантовохимических расчетов

##### *Программа GAMESS*

Аббревиатура названия программы расшифровывается как General Atomic and Molecular Electronic Structure System – система общего назначения для расчетов атомных и молекулярных структур. Разработчики программы – группа Марка Гордона, Университет штата Айова, США. За время использования (с 1992 года) программа завоевала популярность в нашей стране и за рубежом.

GAMESS на данный момент существует в виде трех разновидностей, версии программы поддерживаются и обновляются в США (US), Великобритании (UK) и России (PC).

Наибольший интерес для практических вычислений представляет GAMESS-PC, оптимизированный Александром Грановским (сотрудником лаборатории химической кибернетики МГУ) для работы на персональных компьютерах (платформы Intel и AMD, операционные системы семейства Windows и Linux). Это некоммерческое программное обеспечение, которое его создатели распространяют в виде бинарных кодов при условии регистрации и заполнения специальной анкеты. Основным достоинством GAMESS-PC является высокая скорость работы по сравнению с другими квантово-химическими программами, что немаловажно при исследованиях сложных молекулярных систем.

Однако на данный момент более функциональной (но и более медленной) является версия GAMESS-US. Некоторые из возможностей программы GAMESS представлены ниже:

1. Возможность расчета молекулярных волновых функций методом самосогласованного поля в приближении RHF, UHF, ROHF, GVB и MCSCF;

2. Учет энергии электронной корреляции на основе теории возмущений, конфигурационного взаимодействия, связанных кластеров и функционала плотности;
3. Возможность выполнения полуэмпирических расчетов методами MNDO, AM1 и PM3;
4. Автоматическая оптимизация геометрии, поиск переходных состояний с использованием аналитических градиентов;
5. Решение колебательной задачи – расчет частот валентных колебаний ИК- и спектров комбинационного рассеяния;
6. Вычисление молекулярных свойств, таких как дипольный момент, электростатический потенциал, электронная и спиновая плотность, анализ заселенностей по Малликену и Лёвдину;
7. Возможность моделирования влияния растворителя.

### *Программа Gaussian*

Программные комплексы Gaussian на данный момент являются наиболее популярным средством выполнения неэмпирических квантово-химических расчетов. Основными причинами этого являются широкий спектр реализованных квантово-химических методик, высокая эффективность и удобный интерфейс пользователя. Недавно появившаяся версия Gaussian-2003 (G03) отличается от Gaussian-98 (G98) в первую очередь расширением спектра поддерживаемых квантово-химических методов и их модификаций. Существуют версии комплексов Gaussian практически для всех аппаратных платформ и операционных систем.

Основные возможности пакетов программ G98 и G03:

1. Расчеты энергий и оптимизация структур исследуемых систем методами молекулярной механики, полуэмпирическими приближениями, ограниченным и неограниченным методом Хартри-Фока;
2. Широко реализованы методы учета корреляционной энергии – возможен расчет энергии и оптимизация с аналитическими градиентами для методов теории возмущений, связанных кластеров, конфигурационного взаимодействия, функционала плотности, многоконфигурационного метода самосогласованного поля;
3. Возможность моделирования сверхбольших молекулярных систем благодаря методике парционирования молекул ONIOM, развитой проф. Морокумой и др., в которой молекулярная система разбива-

ется на 3 области, которые рассматриваются с разной степенью точности;

4. Аналитическое вычисление силовых констант для методов RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 и CASSCF;

5. Возможность расчета обширного спектра свойств молекул, в т.ч. прецизионное определение термодинамических параметров и химических сдвигов ЯМР.

6. Учет влияния растворителя на свойства исследуемых систем.

К недостаткам комплексов Gaussian можно отнести относительно медленную скорость работы, а также высокие предъявляемые требования к аппаратному обеспечению.

Программа распространяется на коммерческой основе.

#### *Программные комплексы Dalton и NWChem*

Данные программные комплексы для Unix-систем (Linux, Mac OS и т.д.) в последнее время активно завоевывают популярность среди научных работников. Одной из причин, наряду с отменной функциональностью, является свободное распространение.

Отличительными чертами программы Dalton являются:

1. Распространение в виде исходных текстов;
2. Поддержка 64-битных процессоров и операционных систем;
3. Хорошая масштабируемость расчетов, эффективное параллеливание;
4. Вычисление релятивистских эффектов;
5. Специализация на расчетах свойств молекул с интенсивным учетом электронной корреляции, в особенности с помощью теории связанных кластеров и многодетерминантного подхода.

#### *Программа HyperChem*

Программный комплекс HyperChem достаточно популярен среди начинающих химиков-исследователей, в основном благодаря интуитивно-понятному и дружелюбному графическому интерфейсу. Он содержит в себе как функции визуализатора 3D-структуры соединений, так и возможности выполнения квантово-химических расчетов.

Наряду с молекулярной динамикой и полуэмпирическими методами реализован учет электронной корреляции методами теории возмущений второго порядка и функционала плотности.

К несомненным достоинствам данной программы можно отнести обширный каталог молекулярных фрагментов, облегчающих задание исходной геометрии, а также возможность ее контроля по мере выполнения расчета (все изменения в ходе оптимизации незамедлительно отражаются на экране).

Однако ряд недостатков не позволяет рекомендовать данную программу в качестве основного инструмента исследователя. А именно:

1. Неэффективное использование ресурсов компьютера, в том числе организация процедуры оптимизации геометрии, приводящая к значительным временным потерям;
2. Ограниченный выбор базисных наборов и методов учета электронной корреляции;
3. Учет симметрии возможен только при задании исходной геометрии в виде *Z*-матрицы, что значительно снижает ценность интерактивного построения молекулярной структуры;

Основной интерес HyperChem может представлять для биохимиков, т.к. особенности реализации программы (легкость построения самых сложных молекул и кластеров, использование методов молекулярной механики и т.д.) позволяют в наглядной форме исследовать свойства биомолекул и их систем.

Программа распространяется на коммерческой основе.

### *Программа ПРИРОДА*

Данная квантово-химическая программа, разработанная в МГУ Д.Н. Лайковым и Ю.А. Устынюком, является примером реализации оригинального подхода к решению ресурсоемких задач молекулярного моделирования. С помощью метода функционала плотности в сочетании с трехэкспоненциальным базисным набором становится возможным снизить затратность расчетов до  $N^1$  вместо  $N^4$ . Наряду с DFT реализованы методы теории возмущений и связанных кластеров, существует возможность использовать корреляционно-согласованные базисы Даннинга и базисы с псевдопотенциалом, учитывающие релятивистские поправки.

К недостаткам можно отнести «негибкость» используемых расчетных методик – в частности, невозможность включения в базисный набор диффузных оболочек или дополнительных поляризационных функций.

В данный момент программа находится в стадии тестирования и отсутствует в свободном доступе.

### 3.2. Программы-интерпретаторы

Результаты квантово-химических расчетов представляют собой файл с обширной численной информацией о строении исследуемой молекулы (положения ядер в пространстве), распределении электронной плотности по молекуле, рассчитываемом как сумма плотностей вероятности каждого электрона. Выводятся сведения о полной энергии молекулы и ее составляющих: электронной энергии и энергии отталкивания ядер, а также величины остоной, кулоновской и обменной энергий. Волновая функция молекулы представляется в виде матрицы собственных векторов (eigenvectors) - коэффициентов разложения  $T$  по выбранному базисному набору, здесь же приводятся собственные значения (eigenvalues)., т.е. энергии молекулярных орбиталей  $\psi_i$ . Кроме того, при необходимости рассчитываются и выводятся в виде значений, таблиц или матриц другие физико-химические характеристики исследуемой молекулы, однозначно определяемые через  $n$ -ые производные энергии по координатам ядер  $R$  и электрическому полю молекулы  $F$ .

Также могут быть рассчитаны важные характеристики молекулы (константы СТВ, химсдвиги ЯМР и др.) с помощью ее магнитных свойств.

Таким образом, ориентироваться в результатах расчетов, грамотно их использовать – непростая задача, особенно для начинающих исследователей. Для удобства работы с большим массивом данных, содержащемся в выходном файле расчета, используют специальные программы – интерпретаторы результатов квантово-химического расчета. Эти программы в удобной и наглядной форме с использованием трехмерной графики обеспечивают доступ к результатам расчета требуемого свойства молекулы, позволяют проводить первичную обработку результатов, а также при необходимости подготовить исходный файл для последующих расчетов.

Ниже приведены краткие сведения о наиболее известных программах - визуализаторах и интерпретаторах расчетных данных.

### ChemCraft

Интерпретатор ChemCraft сочетает в себе как классические графические инструменты для подготовки исходной структуры, так и широкие возможности визуализация результатов расчетов программ GAMESS и Gaussian94-Gaussian03.

Рабочее окно программы представлено на рис. 3.1.

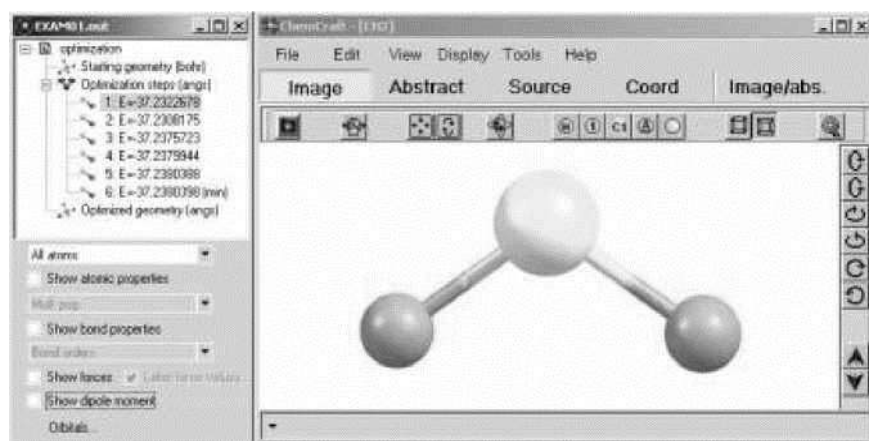


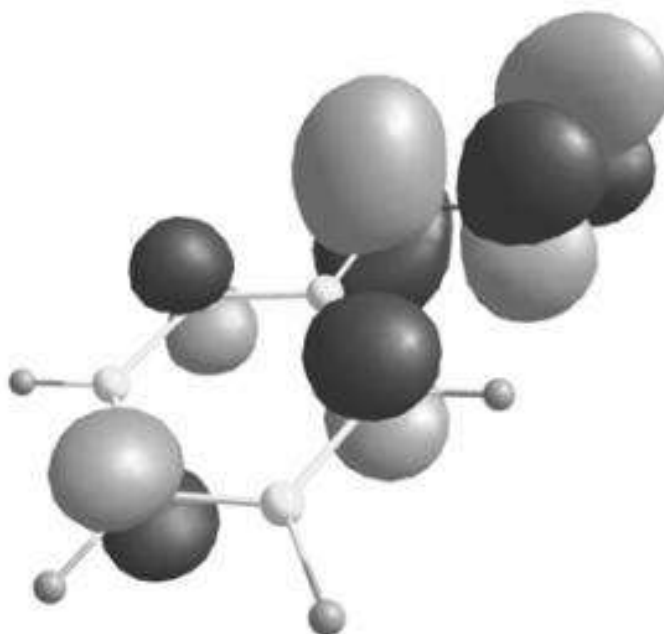
Рис. 3.1. Рабочее окно программы ChemCraft

Несомненным удобством является возможность пошаговой визуализации рассчитываемой молекулы (например, можно отследить ход оптимизации или сканирование поверхности потенциальной энергии вдоль какой-либо из координат). Все этапы расчета представлены иерархически в левой части рабочего окна программы.

Также в виде графической информации могут быть представлены градиенты энергии на каждом шаге оптимизации, анализ заселенностей, заряды на атомах, спиновая плотность, валентность, порядки связей, дипольный момент, химические сдвиги ЯМР. Частоты валентных колебаний могут быть представлены в анимированном виде.

Широкие возможности программа предоставляет в области отображения молекулярных орбиталей. Существует возможность варьировать качество получаемых трехмерных моделей для экономии вычислительных затрат. На рис. 3. изображена одна из молекулярных орбиталей фенилнитрозооксида.





*Рис. 3.2. 3D молекулярная орбиталь фенилнитрозооксида*

К недостаткам можно отнести отсутствие портированной в Linux версии ChemCraft. Программа распространяется на коммерческой основе.

### *ViewMol3D*

ViewMol3D – это Windows-ориентированная свободно распространяемая программа, разработанная Андреем Рыжковым и Аркадием Антипиным для визуализации результатов квантовохимических расчетов.

Рабочее окно программы показано на рис. 3.3.

К основным возможностям программы относятся визуализация частот валентных колебаний, сил, действующих на атомы, а также возможность пошаговой демонстрации хода оптимизации или сканирования поверхности потенциальной энергии.

ViewMol3D отличается высокой скоростью работы и нетребовательностью к аппаратным ресурсам. Запуск приложения в среде Linux возможен с помощью эмулятора Wine.



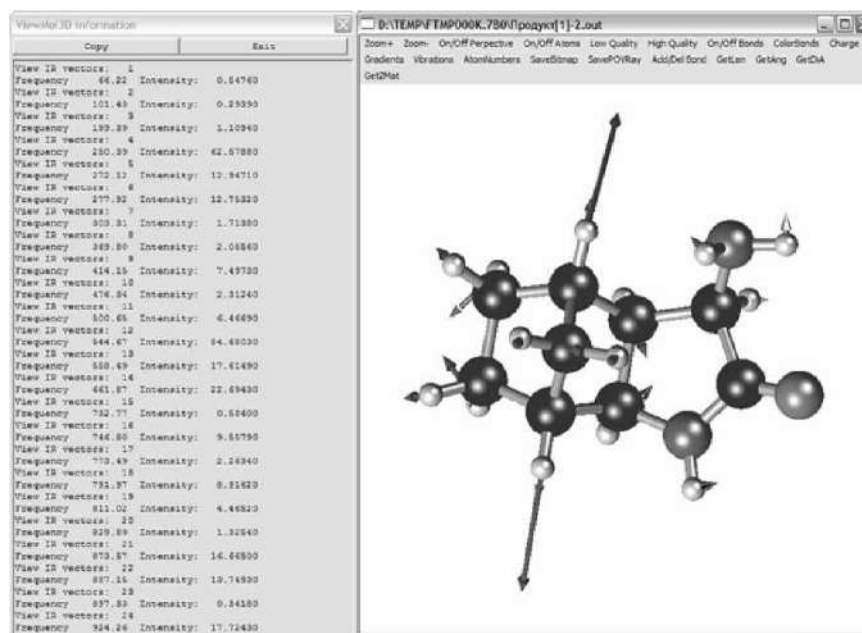


Рис. 3.3. Рабочее окно программы ViewMol3D

### Molekel

Визуализатор Molekel существует в виде Windows и Linux-версий. Возможности этой программы аналогичны рассмотренным выше, в т.ч. анимация частот валентных колебаний и рендеринг молекулярных орбиталей. Также возможно сохранение серии последовательных рисунков для создания анимации.

Главное окно программы представлено на рис. 3.4.

Molekel является свободно распространяемой программой.

### Molden.

Данный визуализатор представлен свободно распространяемой Linux-версией (впрочем, есть возможность запустить его в среде Windows посредством эмулятора).

Основными достоинствами Molden являются высокая скорость работы и совместимость с множеством форматов выходных файлов квантово-химических программ. Также присутствует стандартный функциональный набор программы-визуализатора: отображение частот валентных колебаний, зарядов, спиновой плотности, анимация оптимизационной процедуры и т.д.

Главное окно программы показано на рис.3.5.

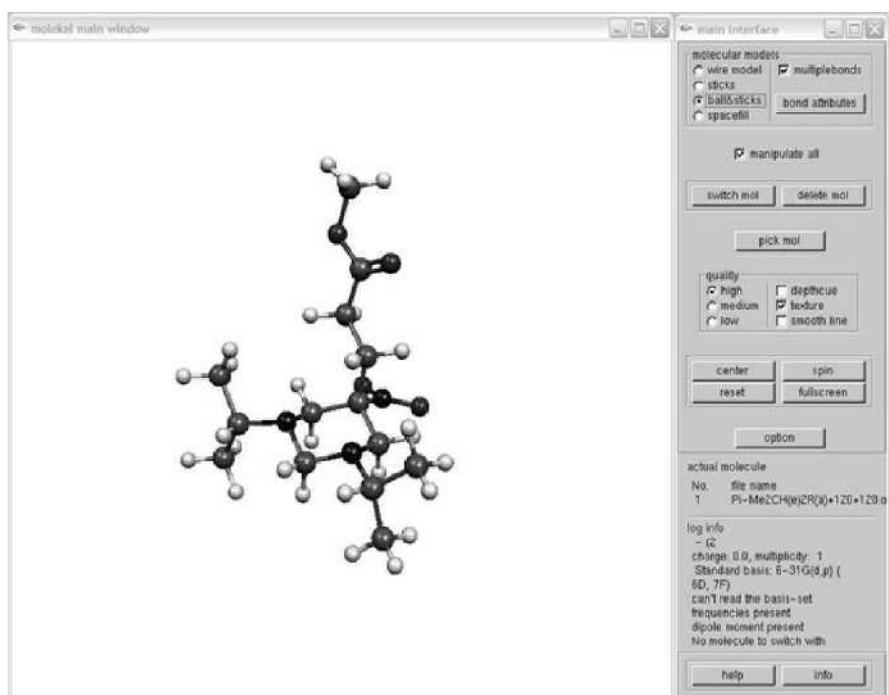


Рис. 3.4. Рабочее окно Molekel

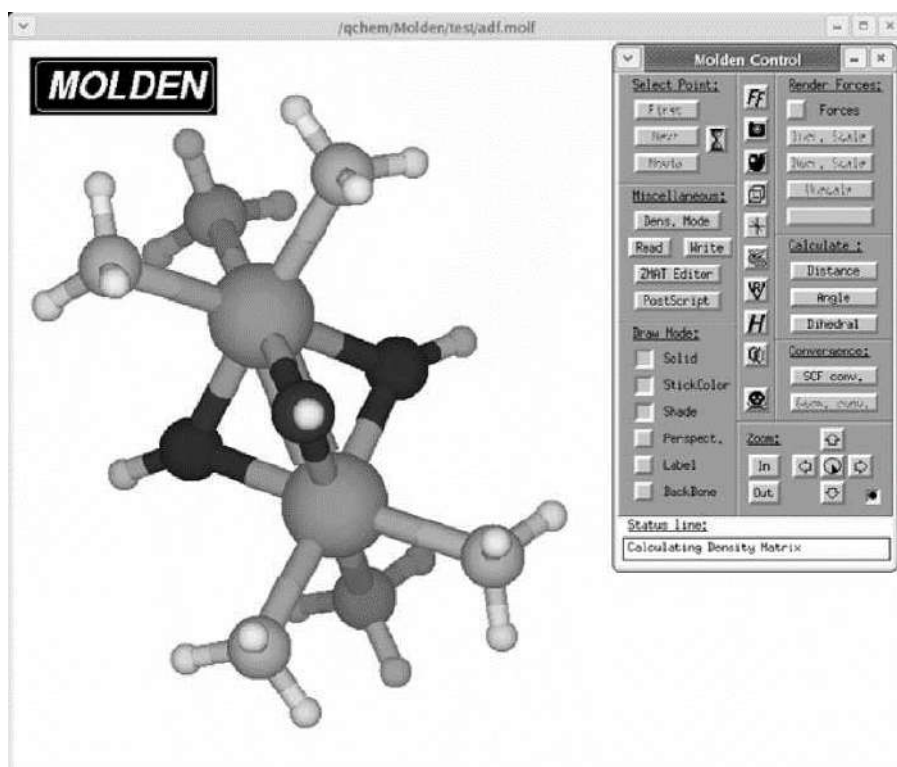


Рис. 3.5. Рабочее окно Molden

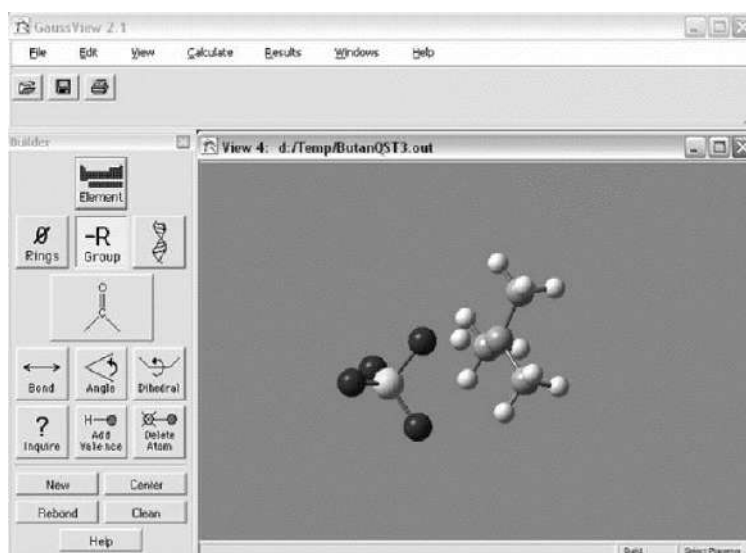


Рис. 3.6. Рабочее окно GaussView

### 3.3. Алгоритм работы программы

Все квантово-химические программы характеризуются собственным набором «эксплуатационных» возможностей и особенностей. Они различаются по:

- ориентированности на ту или иную вычислительную платформу, включая тип операционной системы, компьютера, возможность проведения параллельных вычислений и т.д.;
- набору квантово-химических методов учета корреляционной энергии;
- возможности конструирования базисных наборов;
- средствам интерпретации результатов вычисления, анализа волновой функции и вычисления различных свойств молекул;
- математическим методам реализации основных алгоритмов, таких как оптимизация решения, диагонализация матриц и т.д.;
- способам хранения и использования больших объемов промежуточной информации;
- интерфейсу.

Вместе с тем, все программы расчетов по методу самосогласованного поля МО ЛКАО используют одинаковые подходы для поиска волновой функции молекулы, поскольку решение этой задачи требует

проведение двух обязательных процедур. Одна из этих процедур состоит в нахождении наилучшей волновой функции для фиксированного набора геометрических параметров молекулы. Для этого с использованием вариационного метода Ритца осуществляется процедура самосогласования, т.е. нахождения коэффициентов разложения  $c_{iv}$  молекулярных орбиталей по выбранному базисному набору решением уравнений Хартри-Фока-Рутаана. Результатом этого этапа вычислений является электронная волновая функция  $\Psi_\epsilon$ , соответствующая ей электронная энергия  $E_\epsilon$ , являющаяся одним из слагаемых в выражении для полной энергии молекулы:  $E_{\text{total}} = E_\epsilon + E_{\text{я}}$ , где  $E_{\text{я}}$  - энергия отталкивания ядер:

$$E_{\text{я}} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (3.1)$$

Отметим, что ни  $\Psi_\epsilon$ , ни  $E_\epsilon$  и, следовательно,  $E_{\text{total}}$ , не являются наилучшими для данной молекулы, т.к. они рассчитаны для некоторой произвольной (а значит не самой оптимальной) расстановки атомов, составляющих молекулу.

Вторая обязательная процедура как раз и состоит в поиске наилучшего взаимного расположения атомов, т.е. в оптимизации строения молекулы – нахождении оптимальных геометрических параметров: межатомных расстояний (длин химических связей), плоских (валентных) и двугранных углов между атомами. Отметим, что обе обязательные процедуры являются оптимизационными и заключаются в поиске стационарных решений, отвечающих условию равенства нулю первых производных (или градиентов) по энергии:  $\frac{\partial E}{\partial c_{iv}}$  для процедуры самосогласования и  $\frac{\partial E}{\partial q_{3N-6}}$  для процедуры оптимизации строения N-атомной нелинейной молекулы. Обе задачи решаются циклическим путем. Поиск оптимального строения молекулы заключается в обоснованном изменении геометрических параметров молекулы расчетом направляющего градиента (или вектора спуска) вплоть до достижения минимума на поверхности потенциальной энергии.

Следовательно, для решения обеих задач необходим выбор начального приближения: пробной геометрической структуры  $q_{3N-6}^{(0)}$  и

пробной волновой функции  $\Psi^{(0)}$ , зависящей от пробного набора коэффициентов  $c_{iv}^{(0)}$

Таким образом, решение двух главных задач составляет основу алгоритма любой квантово-химической программы, последовательность действий при работе программ можно представить блок-схемой.

В блок-схеме (рис. 3.7) пунктирным прямоугольником выделена часть алгоритма, отвечающая за проведение процедуры самосогласования, волнистыми линиями отмечена последовательность действий при проведении оптимизации строения рассчитываемого соединения. Видно, что процедура нахождения ССП-решения является вложенным циклом для оптимизационной процедуры. Поэтому неудачный выбор начальных коэффициентов  $c_{iv}^{(0)}$  (плохая пробная волновая функция) приведет к увеличению времени расчета вследствие более долгой сходимости итерационной процедуры, а непродуманное задание исходного строения молекулы  $q_{3N-6}^{(0)}$  увеличит число циклов оптимизации, что также отразится на временных затратах.

В случае выбора крайне неудачных начальных условий возможны аварийные ситуации, когда программа не сможет найти решения: либо вследствие отсутствия сходимости итерационной процедуры, либо вследствие значительных искажений геометрического строения молекулы, приводящего к распаду исследуемой молекулы на фрагменты или недопустимой перестановке атомов в пространстве.

Из блок-схемы следует, что для расчета по методу МО пользователю квантово-химической программы необходимо подготовить набор управляющих команд (файл), содержащей следующую информацию:

- заряд, мультиплетность и симметрию молекулы;
- выбранный метод расчета и его ключевые параметры;
- условия проведения оптимизационной процедуры;
- начальное строение молекулы;
- пробная волновая функция и пробная матрица Гесса (не обязательно).



## Блок-схема

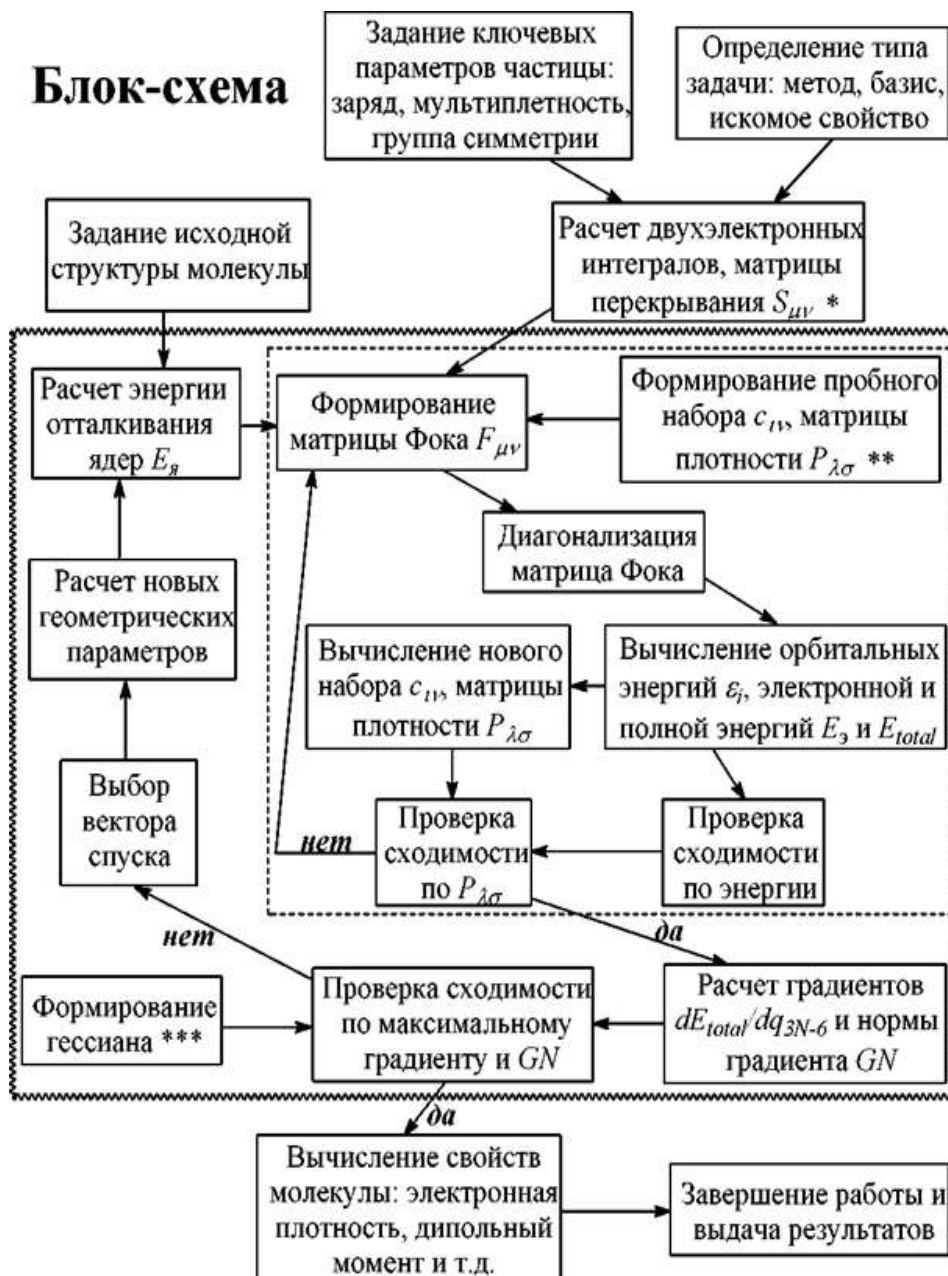


Рис. 3.7. Блок-схема работы программы

Некоторым командам присваиваются значения по умолчанию (default), отвечающие наиболее часто используемым или надежным подходам. Например, при мультиплетности частицы, равной 1, по умолчанию используется более простой и надежный ограниченный метод Хартри-Фока (RHF). Пробный набор коэффициентов  $c_{iv}^{(0)}$  выбирается с помощью стандартной процедуры PMX в программе GAMESS или методом Харриса в программе Gaussian-03. Использование значений по умолчанию во многих случаях заметно упрощает ввод исходных данных. Изменять значения по умолчанию можно лишь в строгом соответствии с особенностями конкретной задачи.

Например, расчеты систем с открытой оболочкой (свободные радикалы, триплетные состояния) принципиально невозможны методом RHF, пользователю в этом случае необходимо указать выбранный им метод (UHF или ROHF). В расчетах методом MCSCF крайне важным является выбор пробной волновой функции, и методы PMX или Харриса часто оказываются непригодными для этой цели, и здесь пользователю необходимо изменить значения по умолчанию. [4 пр о].

В заключение сделаем несколько замечаний к стандартному алгоритму квантово-химических программ (см. звездочки на блок-схеме).

\* В данной блок-схеме расчет двухэлектронных интегралов осуществляется единожды, результаты расчета хранятся в буфере и считываются оттуда при каждом самосогласовании. Такой подход соответствует обычному (conventional) методу ССП, который выгоден для расчета малых и средних молекулярных систем и используется по умолчанию в программе GAMESS. Альтернативный подход – прямой (direct) метод ССП, двухэлектронные интегралы заново рассчитываются при каждом самосогласовании, но при этом отпадает необходимость записи на диск и считывания с диска больших объемов информации, что приводит к экономии времени при расчете больших молекулярных систем. Этот метод используется по умолчанию в программе Gaussian.

\*\* Начальный набор коэффициентов  $c_{iv}$  выбирается либо с помощью используемой по умолчанию программы (например, методом PMX в программе GAMESS), либо пользователем.

\*\*\* В некоторых оптимизационных алгоритмах матрица Гесса не используется (например, Steep в программе Gaussian). В противном случае начальный гессиан либо вычисляется приближенно методом силового поля (по умолчанию), либо задается пользователем. В процессе оптимизации с помощью подходов на основе метода Ньютона-Рафсона гессиан алгоритмически корректируется (в блок-схеме это не отражено) для улучшения качества выбора вектора спуска [14].



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глухова О. Е., Теоретические методы исследования наноструктур / О.Е. Глухова [и др.] // Вестник СамГУ-Естественнонаучная серия. – 2012. – №8. – С.106-117.
2. Бушуев Ю. Г., Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов / Ю. Г. Бушуев. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2011. – 104 с.
3. Хёльте Х. Д., Молекулярное моделирование: теория и практика./ Х.Д. Хёльте [и др.]. – 3-е изд. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 322 с.
4. Полещук О. Х., Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: Учебное пособие / О.Х. Полещук, Д.М. Кижнер. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. – 146 с.
5. Муштакова С. П., Основы квантовой механики и квантовой химии. Методы расчета электронной структуры и свойств молекул: учеб. пособие для студентов хим. фак. / С.П. Муштакова [и др.].– Саратов: Изд-во «Новый ветер», 2009. – 107 с.
6. Блатов В. А., Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие./ В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. – 2-е изд. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.
7. Игнатов С. К., Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. (Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности) / С.К. Игнатов. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2006. - 82 с.
8. Хурсан С. Л., Квантовая механика и квантовая химия. Конспекты лекций / С.Л. Хурсан. - Уфа: ЧП Раянов, 2005 . - 164 с.
9. Теория функционала плотности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter\\_1\\_3.htm](http://test.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter_1_3.htm), свободный.

10. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности/ В. Кон// УФН. – 2002. – Т.172. – № 3. – С. 336.
11. Метод теории функционала плотности [Электронный ресурс].: – Режим доступа: [http://physic.kemsu.ru/pub/library/learn\\_pos/Udin\\_ModelChemSoed/HTML/soder/5\\_18.htm](http://physic.kemsu.ru/pub/library/learn_pos/Udin_ModelChemSoed/HTML/soder/5_18.htm), свободный.
12. Рыжиков, М.Р. Напряженные связи в кластерных комплексах  $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te; X = F, CN<sup>-</sup>) по данным AIM и ELF.
13. Bader, R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory / R.F. Bader. – N. Y.: Clarendon, 1994. – 456 с.
14. Программное обеспечение расчетов по методу МО [Электронный ресурс].: – Режим доступа : [http://physic.kemsu.ru/pub/library/learn\\_pos/Udin\\_ModelChemSoed/HTML/lec/lek/lecture-19.pdf](http://physic.kemsu.ru/pub/library/learn_pos/Udin_ModelChemSoed/HTML/lec/lek/lecture-19.pdf), свободный.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	5
1.1 Молекулярная механика .....	5
1.2 Молекулярная динамика.....	10
1.3 Метод Монте-Карло .....	12
2. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.....	14
2.1 Основы квантовой механики и химии. Основные положения .....	14
2.2 Основные приближения квантовой химии .....	16
2.3 Современные полуэмпирические методы расчета .....	28
2.4 Общая характеристика неэмпирических квантовохимических методов расчета.....	44
2.5 Методы, основанные на методе возмущений .....	47
2.6 Метод связанных кластеров .....	51
2.7 Теория функционала плотности .....	54
2.8 Топологические методы квантовой химии .....	68
3. СОВРЕМЕННОЕ ПРОГРАМНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ .....	71
3.1 Программы для квантовохимических расчетов .....	71
3.2 Программы-интерпретаторы .....	75
3.3 Алгоритм работы программы .....	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	85

## УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

*Алия Габделфаязовна Сафиулина  
Роза Геннадьевна Тагашева*

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Ответственный за выпуск Ф. Р. Гариева*

*Компьютерный макет П. П. Павлушина*

Подписано в печать 06.07.2018

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

5,12 усл. печ. л.

5,5 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ 107/18

Издательство Казанского национального исследовательского  
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68